

تحضير الالومينا المنشطة من أطيان الكاؤولين العراقية كحامل للعوامل المساعدة

جهاد عبد طعيس* وليد علي محمود**

استلام البحث 10، تشرين الثاني، 2008

قبول النشر 16، كانون الاول، 2009

الخلاصة:

في هذا البحث تم استخلاص الالومينا المنشطة من خام الكاؤولين العراقي بطريقة التليد بالجير الحي كمرحلة أولى لإنتاج المسحوق المفتت ثم استخدام هذا المسحوق لإنتاج اوكسيد الالمنيوم نوع كاما عالي النقاوة ($99\% \text{Al}_2\text{O}_3$) وبمساحة سطحية ($205 \text{m}^2/\text{gm}$) والذي يستخدم في صناعة النفط والبتروكيمياويات كحامل للعوامل المساعدة لإزالة الكبريت وامتصاص الغازات الحامضية في محسنات الكبريت. أن طرائق التحضير وعمليات الغسل وازالة الشوائب وتأثير درجة الحرارة وزمن الحرق تم دراستها بشكل مفصل.

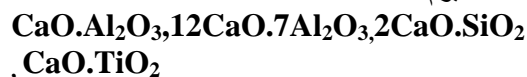
الكلمات مفتاحية: كاما الومينا، المساحة السطحية، الغازات الحامضية

المقدمة:

اوكسيد الكالسيوم شركة فلوكا نقاوة 98 %، بيروكسيد الهيدروجين شركة فلوكا نقاوة 99 %، وبتريكز 30%. غاز ثاني اوكسيد الكربون شركة المنصور العراقية بنقاوة 99,9 %، حامض النترك شركة فلوكا بنقاوة 98 %، حامض الهيدروكلوريك شركة فلوكا بنقاوة 99%، هيدروكسيد الامونيوم منتج عراقي في مدينة بيجي العراقية بنقاوة 97%. اما الاجهزة والمعدات فهي مطحنة كروية سعة 2كغم ذات كرات سيراميكية محلية الصنع، فرن دوار انكليزي الصنع 1200 م⁰ بطول 2م وقطر 10سم يستند الى قاعدة حديدية متحرك هيدروليكي بشكل مائل وميرمج مع الزمن وبطاقة 5 كغم كل 8 ساعات، خلاط ميكانيكي محلي الصنع 3000 دورة لكل دقيقة

المراحل العملية

أ- عملية التكسير والطحن والخلط والتليد . تم تكسير خام الكاؤولين وحجر الكلس على انفراد في معمل اسمنت الفلوجة الى حجوم (10-20) ملم ثم اجراء عمليات الطحن والحصول على مساحيق (65 0,0 ملم) ثم خلط مساحيق الكاؤولين وحجر الكلس على التوالي وبعد تجانس المساحيق تم حرق المزيج في الفرن الدوار الخاص بانتاج السمنت بدرجة حرارة 1550 م⁰ ولمدة ساعة واحدة وينتج عن الحرق كتل ملبدة تحتوي على ثنائي سليكات الكالسيوم والومينات الكالسيوم .



يعد خام البوكسايت المحتوي على نسبة عالية من اوكسيد الالمنيوم ونسبة واطئة من السلكيا المصدر الرئيسي لإنتاج اكاسيد الالومينا النقية بنوعيهما إلفا وكاما المطلوبة لانتاج الألمنيوم والعوازل الكهربائية والطابوق الالوميني وحوامل للعوامل المساعدة اذ تستخدم طريقة باير لانتاج مسحوق اوكسيد الالمنيوم نوع الفا بعد حرق هيدروكسيد الألمنيوم بدرجات حرارة عالية (أعلى من 1200 م) والحصول على مساحات سطحية لاتزيد عن (40م/غم) [2,1]

ان عمليات انتاج اوكسيد الالمنيوم المنشطة نوع كاما تختلف بشكل كبير عن نوع الفا من حيث المواصفات الفيزيائية والاستخدامات الصناعية وطرائق التحضير اذ تمتاز الالومينا المنشطة بكونها بيضاء اللون ويكون ايون الالمنيوم موزع بشكل عشوائي ما بين هرم رباعي السطوح وثمانى السطوح ولهذا التركيب له القابلية على امتصاص الرطوبة والغازات دون ان يحدث تغيرا في الخواص الفيزيائية له مقارنة بالالومينا نوع الفا الذي يكون فيه ايون الالمنيوم موزع بشكل هرم ثماني السطوح المنتظم [3-6] وفي هذا البحث تم استخدام خام الكاؤولين المتوفر بكميات كبيرة في المنطقة الغربية من العراق .

المواد وطرائق العمل:

أن خام الكاؤولين العراقي / مصدره منطقة الصحراء الغربية / والجدول (1) يبين نسب الشوائب المرافقة له. أما حجر الكلس فمصدره غرب محافظة الانبار ونقاوته تتراوح (96-98) % ولم يتم معرفة الشوائب المرافقة له، كاربونات الصوديوم مستورد شركة فلوكا نقاوة 98%، ثاني

* جامعة الانبار – كلية التربية – قسم الكيمياء

** جامعة بغداد – كلية العلوم للبنات – قسم الكيمياء

ثاني اوكسيد الكربون ببطء مع التدوير المستمر (20 دورة لكل دقيقة) ولمدة 12 ساعة لترسيب 20 لتر من الومينات الصوديوم الى هيدروكسيد الالمنيوم على شكل حبيبات ناعمة و بعد اكمال الترسيب يفصل الراسب بالترشيح و يغسل بماء ساخن حرارته 70م⁵. ولعدة مرات لأزالة الأملاح العالقة

ثانيا : الترسيب بأستخدام حامض النتريك المركز . يضاف حجم مكافئ من حامض النتريك المركز الى محلول الومينات الصوديوم مع التدوير المستمر بدرجة حرارة الغرفة و بشكل تدريجي الى حين الحصول على محلول متعادل يترسيب هيدروكسيد الالمنيوم على شكل راسب جيلا تيني يفصل بالترشيح و يغسل بماء ساخن بدرجة حرارة 70 م⁵ لإزالة الشوائب العالقة .

ثالثا : الترسيب بأستخدام حامض الهيدروكلوريك المركز . تستخدم الطريقة المذكورة نفسها في ثانيا بأستخدام حامض الهيدروكلوريك .

رابعا : الترسيب بمحلول هيدروكسيد الامونيوم . يتم ترسيب محلول نترات الالمنيوم بأضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم و بشكل تدريجي مكونا راسبا جيلا تيني يتم فصله بالترشيح مع الغسل المستمر بالماء الساخن أذ تم تحضير نترات الالمنيوم من اذابة الالمنيوم بحامض النتريك.



هـ- مرحلة التجفيف و الكلسنة لهيدروكسيد الالمنيوم :

يجفف هيدروكسيد الالمنيوم المحضر في الفقرة (د) في فرن درجة حرارته 150 م⁵ و لمدة 8 ساعات بأستخدام صواني من الحديد المقاوم للصدأ ثم تتبعها عمليات الطحن و النخل أذ تشير التحاليل الأولية الى أن نقاوة الهيدروكسيد 99 % .

ثم يؤخذ وزن 2 كغم من هيدروكسيد الالمنيوم الجاف و يحرق في فرن دوار و على مرحلتين الاولى درجة حرارة الحرق 300 م⁵ و لمدة 3 ساعات اما المرحلة الثانية بدرجة حرارة 650 م⁵ و لمدة 3 ساعات ايضا وهذه هي الظروف التشغيلية المثلى المستنبطة من التجارب العملية.

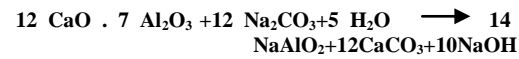
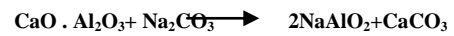
النتائج و المناقشة:

أجريت العديد من التجارب المختبرية لتحضير الألومينا المنشطة من خام الكاؤولين العراقي المثبتة مواصفاته الكيميائية في جدول (1) أذ تمت دراسة

وعند تبريد الفرن الى درجة 675 م⁰ تبدأ عملية التفتت الذاتي نتيجة حدوث تغير من نوع طور (بيتا) B الى طور (كاما) δ لمركب ثنائي سليكات الكالسيوم مكونا مسحوقا ناعما جدا و هذه العملية تستغرق نحو نصف ساعة .

ب- مرحلة الاستخلاص :

يعامل المسحوق المفتت بمحلول كربونات الصوديوم بتركيز (5-6) % ودرجة حرارة (60 م⁰ - 65 م⁰) ولمدة نصف ساعة مع التدوير المستمر ينتج عنه تفاعل الومينات الكالسيوم مع كربونات الصوديوم الذائبة في محلول الكربونات كما هو موضح في المعادلة الآتية :



أن المواد غير الذائبة مثل مادة الكلنكر و المحتوى بشكل رئيسي على ثنائي سليكات الكالسيوم و كربونات الكالسيوم يتم فصلها بعملية الترييد كمرحلة أولى ثم يرشح المحلول لفصل المواد العالقة و الراشح يحتوي على الومينات الصوديوم المطلوبة .

ج- مرحلة ازالة السليكا و الحديد :

يضاف مستحلب من هيدروكسيد الكالسيوم بتركيز 3 غم لكل لتر الى محلول الومينات الصوديوم الراشح مع الخلط المستمر و التسخين بدرجة حرارة 100 م⁵ ولمدة 5 دقائق لغرض ترسيب السليكا الذائبة على شكل سليكات الكالسيوم التي يتم فصلها بالترشيح ثم يضاف للراشح محلول بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 20 % لترسيب ايونات الحديد الذائبة على شكل اوكسيد الحديد و تفصل بالترشيح (2 مل لكل لتر) من بيروكسيد الهيدروجين بعدها يغسل الراسب بمحلول مخفف 0,5 عياري من حامض الهيدروكلوريك لازالة الاكاسيد المتبقية .

د- مرحلة تحضير هيدروكسيد الالمنيوم من الراشح:

يتم استخدام عدة عوامل مرسبة لهيدروكسيد الالمنيوم و بظروف ترسيب جديدة من حيث المواد المستخدمة و درجات الحرارة و زمن الترسيب و هي كما يأتي :-

اولا : الترسيب باستخدام غاز CO₂ .

يؤخذ الراشح الحاوي على 11.3 غم / لتر من الومينات الصوديوم و تسخينه لدرجة 70 م⁵ في خزان معدني مقاوم للتآكل و يضخ اليه غاز

دراسة تأثير درجة حرارة الحرق للمرحلة الثانية في نسبة التحول والمساحة السطحية باستخدام غاز ثاني اوكسيد الكربون كمرسب لايون الالمنيوم في وسط قاعدي كما هو مبين في جدول (4) أذ تشير النتائج المستحصلة الى ان جميع النماذج المحضرة بهذه الطريقة تميزت بمساحات سطحية عالية تتراوح ما بين (150-256) م²/غم. ونسبة تحول تزداد بزيادة درجة حرارة الحرق من (52-99) % بينما تنخفض المساحة السطحية قليلا بزيادة درجة الحرارة نتيجة لتحول كاما الومنيا الى الفا الومينا. وزيادة زمن الحرق للمرحلة الثانية للمرسب نفسه تؤدي الى زيادة نسبة التحول من 91% الى 99% عند زيادة الزمن ساعة ونصف وبمساحة سطحية محصورة ما بين (198-217) م²/غم. كما هو مبين في جدول(5) وهذه النتائج تعد أنموذجية مقارنة بالمنتج العالمي الذي لا تزيد فيه نسبة التحول الى اكثر من 92 % ومساحة سطحية اقل من 200 م²/غم. تم فحص أنموذج 2كغم من الالومينا المنشطة المحضرة بنسبة تحول 99% ومساحة سطحية 205 م²/غم في مصنع يبجي كحامل لعامل مساعد لامتصاص الغازات الحامضية من الهيدروجين وكان مطابقا للمواصفة المطلوبة. ولذلك فان افضل الظروف التشغيلية وطريقة التحضير هي زمن الحرق للمرحلة الاولى 3 ساعات بدرجة حرارة 300 م⁵ وزمن الحرق للمرحلة الثانية (3.5-4) ساعات بدرجة حرارة 650 م⁵ وباستخدام CO₂ كمرسب بحيث تكون سرعة التدفق بطيئة (20 لتر الومينات الصوديوم ترسب في 12 ساعة زمن تدفق غاز ثاني اوكسيد الكربون) كل لتر من الومينات الصوديوم يحوي 11,3 غم ودرجة حرارة الترسيب 70 م⁵ ثم ازالة الشوائب الذائبة مثل السليكا والحديد باستخدام هيدروكسيد الكالسيوم وبيروكسيد الهيدروجين على التوالي .

تم تحليل أنموذج محضر بهذه الطريقة من الالومينا في منظمة الطاقة الذرية قسم الكيمياء التحليلية وكانت النسب المئوية هي ، Na₂O 0.5% ، Al₂O₃ 99% ، Fe₂O₃ 0.03% ، SiO₂

الظروف التشغيلية المختلفة لغرض الوصول الى أفضل طريقة لتحضيره بمواصفات فنية مقبولة لصناعة العوامل المساعدة من حيث نسبة تحول هيدروكسيد الالمنيوم الى كاما الومنيا وبمساعدة سطحية ما بين (100-200) م²/غم وبنسبة تحول لا تقل عن 92% كمواصفة عالمية. وفي هذا البحث تمت دراسة تأثير زمن الحرق للمرحلة الثانية في نسبة التحول الى كاما الومنيا كما هو مبين في جدول (2) باستخدام الطرائق الحامضية والقاعدية في الترسيب ، فعند استخدام حامض النتريك نجد أن نسبة التحول الى كاما الومنيا تزداد بزيادة زمن الحرق بحيث تكون محصورة بين (44-65)% والمساحة السطحية محصورة بين (57-62) م²/غم وكذلك عند استخدام حامض الهيدروكلوريك في الترسيب فتحدث زيادة في نسبة التحول في مدى (50-60)% ومساحة سطحية ما بين (23-36) م²/غم عند زيادة زمن الحرق للمرحلة الثانية ويفسر هذا الأمر بأن الحوامض المستخدمة في الترسيب تؤدي الى تكوين هيدروكسيد الالمنيوم نوع ألفا وصعوبة تحويلة الى كاما الومينا من خلال ملاحظة المساحة السطحية القليلة لهما في الجدول المذكور ، وهذه النتائج لا تفي بالغرض للاستخدام المطلوب بينما عند استخدام هيدروكسيد الالمنيوم في الترسيب نجد أن هناك زيادة في نسبة التحول والمساحة السطحية للمسحوق بزيادة نسبة الحرق للمرحلة الثانية إذ تصل الى 79% ومساحة سطحية ضمن المواصفة المطلوبة (92-134) م²/غم. أن انخفاض نسبة التحول يعود الى درجة حرارة الحرق (600 م⁵) وهي غير كافية لتحويل جميع الهيدروكسيد الى الالومينا الفعالة. عند زيادة درجة حرارة الحرق للمرحلة الثانية باستخدام الطرائق الحامضية والقاعدية نجد ان نسبة التحول لاتزال ضمن المدى (55-62)% بالنسبة لحامض النتريك و(53-61)% بالنسبة لحامض الهيدروكلوريك ومساحة سطحية اقل من 61 م²/غم كما هو مبين في جدول (3) وعند استخدام هيدروكسيد الامونيوم كمرسب في وسط قاعدي نجد زيادة ملحوظة من (85-116) م²/غم عند زيادة درجة حرارة الحرق في المرحلة الثانية وكانت النماذج المحضرة (تجربة رقم 9) بالمواصفة المطلوبة كذلك تمت

جدول (1) يبين الفحوصات الكيميائية لخام الكاولين العراقي التي أجريت في مختبرات الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين .

المكونات	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	L.O.I
النسبة المئوية %	26.31	7.44	43.04	2.0	0.10	0.07	0.12	0.13	29.12

جول (2) يبين تأثير زمن الحرق للمرحلة الثانية في نسبة تحول هيدروكسيد الالمنيوم المحضر بالطرائق الحامضية والقاعدية الى الالومينا المنشطة (كاما) ونسب الشوائب المرافقة للنماذج علما بأن زمن الحرق للمرحلة الاولى هو 3 ساعات في درجة الحرارة 300 م⁵ ودرجة حرارة الحرق للمرحلة الثانية هي 600 م⁵. اجريت الفحوصات الكيميائية في مركز ابن سينا قسم الكيمياء التحليلية.

رقم النموذج	زمن الحرق للمرحلة الثانية (ساعة)	طريقة الترسيب	Al ₂ O ₃ %	Fe%	Ca %	Na%	Si%	B.D	المساحة السطحية م ² /غم
1	2.0	HNO ₃	44	0.1	0.14	7.5	0.15		57.08
2	2.5	HNO ₃	49.5		0.34	7.58	0.16	0.58	52.3
3	3.0	HNO ₃	52	0.15	0.31	7.2	0.14	0.51	55.5
4	4.0	HNO ₃	65	0.12	0.42	6.9	0.12	0.47	62.5
5	2.0	HCL	50	0.13	0.51	5.8	0.2	0.48	23
6	3.0	HCL	53	0.17	0.22	4.2	0.25	0.42	35.6
7	4.0	HCL	60	0.11	0.6	3.3	0.17	0.7	36.5
8	2.0	NH ₄ OH	66	-	-	-	-	-	92
9	3.0	NH ₄ OH	71	0.67	0.01	2.4	0.07	0.97	107.6
10	4.0	NH ₄ OH	79	-	-	-	-	-	134

جدول (4) يبين تأثير درجة حرارة الحرق للمرحلة الثانية في نسبة تحول الهيدروكسيد الى الالومينا الفعالة و المساحة السطحية باستخدام غاز ثاني اوكسيد الكربون كعامل مرسب . زمن الحرق للمرحلة الاولى 3 ساعات بدرجة حرارة 300 م⁰ ، زمن الحرق للمرحلة الثانية 3 ساعات . اجريت التحاليل الكيميائية بمختبرات مركز ابن سينا قسم الكيمياء التحليلية .

رقم النموذج	1	2	3	4	5	6	7
درجة حرارة الحرق للمرحلة الثانية م ⁰	500	500	550	550	600	650	700
Al ₂ O ₃ %	53.67	52.3	89.2	84	87	99	92
Fe %	0.06	0.1	0.14	0.15	0.14	0.13	
Ca %	0.96	0.71	0.21	0.15	0.26	0.06	
Na %	2.9	2.8	1.76	1.55	1.69	0.11	
Si %	0.2	0.2	1.16	-	1.16	0.66	
B . D	-	-	4.8	11.4	7.6	8.26	
المساحة السطحية م ² /غم	228	257	157	196.5	209.3	205.4	120

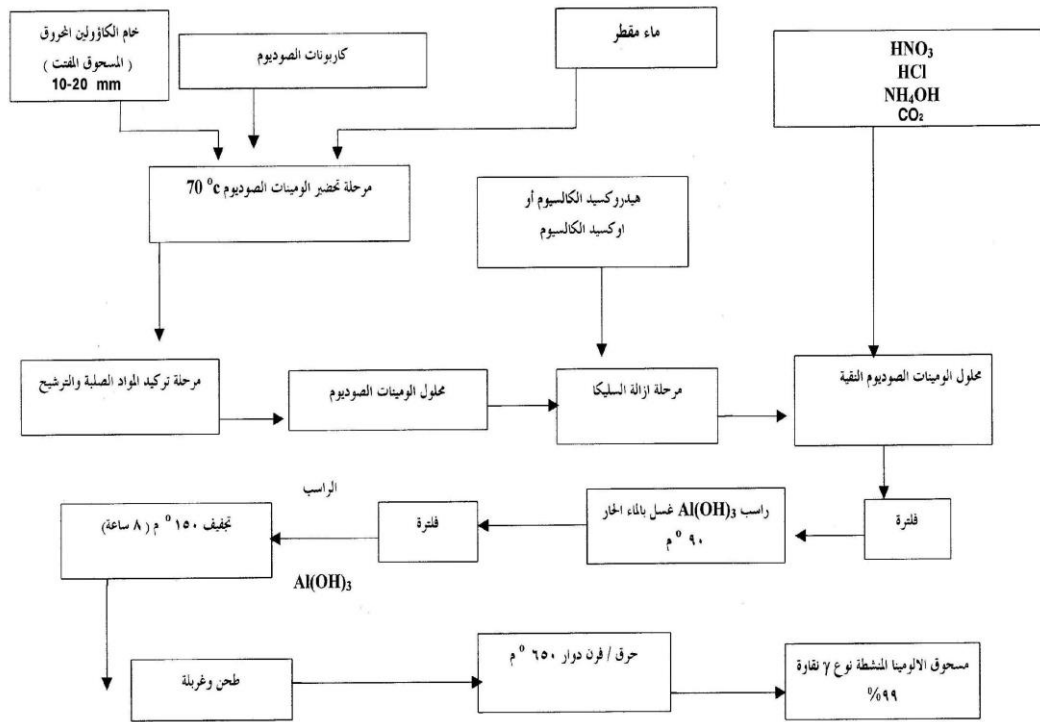
* مصدر رقم [8,7] استخدام خام البوكسائيت و الترسيب بغاز ثاني اوكسيد الكربون .

جدول (5) يبين تأثير زمن الحرق للمرحلة الثانية في نسبة تحول الهيدروكسيد الى اوكسيد الالمنيوم نوع كاما و المساحة السطحية و باستخدام غاز ثاني اوكسيد الكربون كعامل مرسب . زمن الحرق للمرحلة الاولى 3 ساعات في درجة 300 م⁰ ودرجة حرارة الحرق للمرحلة الثانية 650 م⁰ .

رقم النموذج	زمن الحرق للمرحلة الثانية ساعة	Al ₂ O ₃ %	المساحة السطحية م ² /غم
1.	2.0	91	198
2.	3.0	98.9	201
3.	3.5	99.1	210
4.	4.0	99.0	217

جدول (3) يبين تأثير درجة حرارة الحرق للمرحلة الثانية في نسبة تحول هيدروكسيد الالمنيوم المرسب بالطرائق الحامضية والقاعدية الى الالومينا الفعالة والمساحة السطحية مع ثبوت زمن الحرق للمرحلة الاولى 3 ساعات في درجة حرارة 300 م⁵ وزمن الحرق للمرحلة الثانية 3 ساعات ايضا . اجريت الفحوصات الكيميائية في مركز ابن سينا قسم الكيمياء التحليلية

رقم النموذج	درجة حرارة الحرق للمرحلة الثانية	العامل المرسب	Al ₂ O ₃ %	المساحة السطحية م ² /غم
1	500	HNO ₃	55	58
2	600	HNO ₃	60	61
3	700	HNO ₃	62	45
4	500	HCl	53	33
5	600	HCl	58	35
6	700	HCl	61	30
7	500	NH ₄ OH	65	85
8	600	NH ₄ OH	77	110
9	700	NH ₄ OH	93	116



مخطط (1) يوضح سير عملية تحضير الالومينا المنشطة

- Material Science and Eng. 1(2): 75-80.
5. Chou. Y.S. and Green. D.G. 1993. Structure of α -alumina, J. Am. Ceramic Soc. (76):985
6. Zefang, 2008, Preparation of α -alumin, J. Microelectronic Engineering. 85(4):714-720.
7. Travitzky. N.A. and Shlayan. A. 1998. Bauxite using for precipitation of carbon dioxide, J. Material Science and Engineering. 1(4): 154-160.
8. Basu. D., Mukherjee. S. and Phani. K.K. 1966, J. Mat. Sci., 4(3):1021-1026.

المصادر:

1. Pagil. G., 2004. Determination of the structure of γ -alumina using Empirical and first principles calculation combined with supporting experiments, J. Technology. 2(1): 1233.
2. Patrick, W.J. and Standley, 2008. Properties of α -alumina, J. electrochem. Soc. 138(6):1778-1784
3. Christopher. D.H. and West. T.S. 1966. Determination of the structure of α -alumina, Talanta. (13):507.
4. Kaya. C., Kaya. F. and Marsoglu. M. 1998. Structure of α -alumina, J.

Preparation of activated alumina From Iraqi-kaoline clays for Catalysts support

*Jehad.A .Taies**

*Waleed. A .Mahmood***

*Anbar University/ Education College/ Chemistry Department.

** Baghdad University/ College of science for Women/ Chemistry Department.

Abstract:

In this work the activated alumina was extracted from Iraqi- kaoline clays by sintering lime method as first stage to produce the fine powder and then using this powder to prepare high purity of an activated alumina (99%Al₂O₃)and surface area around 205m²/gm which used in the petrol and petro chemical industries to remove the sulfur and absorption acidic gasses and as benzene improvement The preparation mothed washing operation and remove the impunities , temperature effect and burning time were studied as well .