تحضير كاما -الومينا كمادة محفزة ودراسة خواصها واستخدامها في ادمصاص الكروم السداسي من مياه الصرف الصحي

م. افراح عيسى رمضان
معهد التكنلوجيا / قسم الصناعات الكيماوية

الخلاصة

يهدف هذا البحث الى دراسة وتحضير مادة محفزة شديدة الفعالية (كاما – الومينا) لما لها من اهمية في الصناعة ، من مواد اولية متوفرة رخيصة الثمن نوعا ما, حيث تم أخذ بقايا او مخلفات معامل الالمنيوم كمادة اولية لتحضيرالطور الفعال للالومينا وهو γ- Al_2O_3.

وكذلك اشتمل البحث على دراسة افضل درجات حرارة للحصول على طور الالومينا حيث اظهرت النتائج ان افضل درجة حرارة كانت مابين (700C°–800C°) للحصول على طور كاما – الومينا .

ان النماذج المحضرة تم تحليلها باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction) التي اظهرت نتائج الحصول على طور γ–Al_2O_3 . واشتمل البحث ايضا على دراسة مدى فاعلية كاما – الومينا باستخدامها في إدمصاص الكروم السداسي بفعالية من مياه الصرف الصناعي حيث اظهرت نتائج جيدة باستخدام جهاز الطيف المرئي فوق البنفسجي (UV-Visible spectrophotometer عند موجة 540 نانوميتر).

1- الجزء النظري

1-1 أوكسيد الألومنيوم Al_2O_3(الالومينا)

أوكسيد الألومنيوم (الالومينا)هو أوكسيد أمفوتيري للألومنيوم، صيغته الكيميائية Al_2O_3.ويشيع الإشارة إليه بأسماء الألومينا أو الزفير أو ألوكسيت aloxite

http://www.marefa.org/index.php/%D8%A3%D9%83%D8%B3%D9%8A%D8%AF_%D8%A7%D9%84%D8%A3%D9%84%D9%88%D9%85%D9%86%D9%8A%D9%88%D9%85 - cite_note-CI14835-5

في أوساط التعدين والسيراميك و علم المواد .ويتم انتاجها عبر عملية باير من البوكسيت. [1,2]

توجد الألومينا في أشكال بلورية متعددة. ولهذه الأشكال الصيغة الكيميائية نفسها، ولكنها تختلف في انتظام ذرات الألومنيوم والأكسجين. ويمكن تغيير هذه الأشكال المتنوعة من شكل إلى آخر عن طريق تسخينها لدرجة حرارة معينة . يوجد على شكل نمطين يختلفان عن بعضهما في البنية البلورية , وبالتالي يختلفان أيضاً في الخصائص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى التطبيقات, وهما النمط ألفاα والنمط كاما γ.[3]

ان عمليات انتاج اوكسيد الالمنيوم المنشطة نوع كاما تختلف بشكل كبير عن نوع الفا من حيث المواصفات الفيزياوية والاستخدامات الصناعية وطرائق التحضير اذ تمتاز الالومنيا المنشطة بكونها بيضاء اللون ويكون ايون الالمنيوم موزع بشكل عشوائي مابين هرم رباعي السطوح وثماني السطوح ولهذا التركيب له القابلية على امتصاص الرطوبة والغازات دون ان يحدث تغيرا في الخواص الفيزياوية له مقارنة بالالومينا نوع الفا الذي يكون فيه ايون الالمنيوم موزع بشكل هرم.[4]

- الومينا, الذي يتشكل من تسخين هيدروكسيد الالمنيوم الى α نظرا لصلابة مركب درجة حرارة فوق 1100 درجة مئوية , فإنه يستخدم في معدات صقل وتلميع المعادن. كما يستخدم المركب في صنع الأجهزة المخبرية المعدة لتحمل درجات حرارة عالية مثل البواتق.

-الومينا, الذي يتشكل من تسخين هيدروكسيد الالمنيوم الى درجة حرارة γ اما المركب (400-700) درجة مئوية، فنحصل على مسحوق أبيض ناعم شغوف للرطوبة و بالتسخين فوق 950°س يتحول ينحل في كل من الحوامض والقواعد

- اوكسيد الالمنيوم.α-أكسيد الألمنيوم الى النمط γ[5,6,7]

γ–الومينا هي واحدة من أكاسيد المعادن المستخدمة على نطاق واسع في معظم الحفز غير المتجانس . الأشكال التقليدية من هذا ألاوكسيد تظهر عادة على مساحة سطحية ($250\ m^2/g$) وحجم المسام ($0.5\ cm^3/g$). [8,9]

وتقسم الاطوار حسب درجة حرارة للتبلور او حرارة التكوين الى :-

أ- **ألومينا ذات درجة حرارة واطئة :**

تتضمن (x, ρ, η and γ-Alumina) وتسمى ايضاً مجموعة كاما (γ-group) حيث تتواجد عند التسخين لأقل من (300 – 800)°C وتسمى هذه المجموعة ب (الالومينا الفعالة)التي لها استخدامات كبيرة كعوامل مساعدة .

ب- **ألومينا ذات درجة حرارة عالية :**

تتضمن (k, θ, δ and α-Alumina) وتسمى ايضاً مجموعة دلتا (δ group) يمكن الحصول عليها عند التسخين في درجة حرارة (800-1000) °C وهذه الاصناف او الاطوار تكون تقريباً اوكسيد الألمنيوم الغير المائي . [10]

1-2 الادمصاص Adsorption :

هو ظاهرة تجمع مادة غازية او سائلة بشكل جزيئات او ذرات او ايونات لمادة معينة يطلق عليها المادة الممتزة (adsorbate) على سطح مادة اخرى صلبة مسامية يطلق عليها المادة المازة (adsorbent) ، ويكون الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمواقع الفعالة للسطح الماز اما من خلال قوى فاندرفالز (Vander waals) الضعيفة فيسمى امتزازا فيزيائيا او من خلال تكوين اواصر كيميائية مع المواقع الفعالة على السطح ، فيطلق عليه امتزازا كيميائيا . [11,12,19]

1-3 استخدام γ-Al_2O_3 في الادمصاص في مياه الصرف الصحي

تستخدم المعالجة بأوكسيد الألومنيوم المنشط لجذب وإزالة الملوثات ويحفظ أوكسيد الألومنيوم المنشط (γ-Al_2O_3) عادة في علب تمر فيها مياه المصدر لمعالجتها. ويمكن ربط سلسلة من هذه العلب معا لتتمشى مع متطلبات حجم المياه في أي نظام معالجة خاص. وتتأثر قدرة أوكسيد الألومنيوم بدرجة كبيرة أيضا بدرجة أو رقم الحموضة pH في المياه وكلما قل رقم الحموضة كان ذلك أفضل .[13,14]

يعتبر الكروم السداسي أكثر أهمية من الكروم الثلاثي لأنه يتميز بقدرة أعلى للتنقل

والسمية من الكروم الثلاثي ، لذلك فإنه يولى أهمية كبيرة في مجال مكافحة تلوث المياه , وطبقا لمنظمة الصحة العالمية في الدليل الموجز لها عن مياه الشرب أن الحدود القصوى المسموح بها للكروم السداسي ولجميع أشكاله بما فيها (الكروم الثلاثي ، السداسي ، والأشكال الأخرى) هي من (0.05 – 2 ملغم/ لتر) , لذا فمن الضروري إزالة الكروم السداسي من مياه الصرف الصحي قبل التخلص منها , لذلك فقد انصبت البحوث على طرق جديدة تقوم بعملية الإدمصاص بكفاءة وفعالية كبيرة. [15,16]

2-الجزء العملي

2-1 تحضير الالومينا من معدن الالمنيوم[17]

1-في دورق دائري القعر 250 مل (Round Bottom Flask) يوضع 50 مل من حامض الهيدروكلوريك HCl بتركيز 25 % و 50 غم من معدن الألمنيوم(الاجزاء الصغيرة لمخلفات معامل الالمنيوم) .

يسخن المزيج لمدة 10 ساعات باستخدام مكثف عاكس (Reflex Condenser)مع التحريك المستمر وعلى مسخن كهرومغناطيسي (Electromagnetic Heater). في درجة حرارة من ˚C (110 – 100) .

2-بعد ذلك يفصل الألمنيوم الغير متفاعل بالترشيح .

3- تجفيف الراشح في فرن كهربائي للتجفيف بتدريج˚C (100) (Oven).

4-يحضر النموذج لعملية الحرق في درجات الحرارة المختلفة للحصول على بلورات الالومينا .

2 -2عملية الحرق (Firing Process)

تتم عمليات الحرق على مرحلتين باستخدام فرن كهربائي للحرق بتدرج ˚C (100-1200)(Muffle Furnace)وكما ياتي :

المرحلة الأولى : ترفع درجة حرارة الفرن بمعدل 200˚C لمدة ساعتين وذلك للتخلص من الأبخرة و الغازات الموجودة في النماذج المحضرة للحرق .

المرحلة الثانية : استمرار رفع درجة حرارة الفرن بمعدل 100˚C لكل نصف ساعة الى حين الوصول الى800˚C وتم دراسة تاثير درجة الحرارة مع الفترات الزمنية على كيفية تبلور مادة الالومينا وظهور الطور . كما مبين في الجدول (3-1).

2 –3 تحليل النماذج بعد الحرق

اخذت عينات من النماذج المحضرة وعند كل درجة حرارة وكل زمن وتم القياس بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية (x-ray diffraction)وقد تبين ظهورطور كاما الومينا (γ-Al_2O_3) عند درجة حرارة 700˚C وزمن 180 دقيقة وكما مبين في الشكل (3 –1).

2–4 تحضير وتحليل محلول معدن الكروم

تم تحضير محلول مركز من الكروم السداسي (1000 ملغم/ لتر عن طريق إذابة 2.8287غراما من ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ 99.99٪ في 1000 مل من الماء المقطر , وتستخدم حمض الهيدروكلوريك 0.1 N وهيدروكسيد الصوديوم 0.1 N لضبط درجة الحموضة المحلول (2–3) وبعدها تم تخفيفه حسب التراكيز المطلوبة المراد دراستها. تم دراسة الإدمصاص في دوارق زجاجية سعتها 100 مل، حيث غسلت بـ HNO_3 لإزالة أي معدن موجود على جدار الزجاج , تم إضافة كاما–الومينا المحضرة, مجففة موزونة مسبقاً لكل دورق، وحركت باستمرار عند درجة حرارة (25 – 27ْم) حتى تم التوصل إلى التوازن , وفي نهاية الإدمصاص، تم أخذ 1 مل وطردها مركزياً في جهاز الطرد المركزي (centrifuge) عند 1500 دورة/ دقيقة لمدة 10 دقائق,وتحليلها لتحديد تركيز الكروم السداسي المتبقي في سائل الإدمصاص بواسطة مطياف الاشعة المرئية فوق البنفسجية UV-Visible spectrophotometer عند موجة 540 نانوميتر .قبل تحديد الكمية الكلية للكروم السداسي في السائل، تم تحويل الكروم الثنائي والثلاثي إلى كروم سداسي باستخدام $KMnO_4$.

3–مناقشة النتائج العملية

3–1 تأثير درجة الحرارة

تبين اعتماد هذا الطور على درجة حرارة التسخين اثناء اجراء التجربة مختبريا ودرجة الحرارة التي اجريت بها عملية الحرق حيث كان له تاثير في

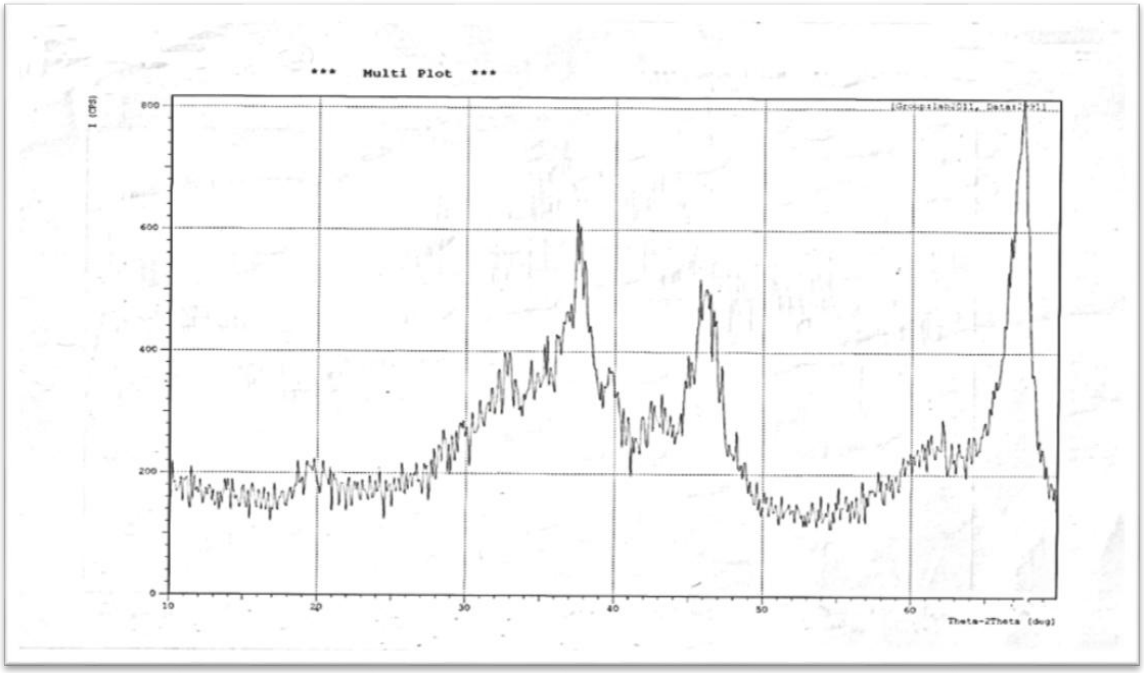
كيفية تشكيل المادة للحصول على طور كاما – الومينا الذي يعتبر مادة شديدة الفعالية لعدة استخدامات صناعية. واجريت عملية الحرق في درجات حرارة وازمان مختلفة وكانت أحسن درجة حرارة هي ما بين (700˚C-800˚C) , حسب الجدول (3–1).

جدول (3–1) التحولات الحرارية لظهور طور كاما– الومينا

درجة الحرق ˚C	طور الالومينا	زمن الحرق .min
300	غير متبلور	30
400	غير متبلور	60
500	غير متبلور	90
600	غير متبلور	120
700	γ-Al_2O_3	150
800	γ-Al_2O_3	180

3–2 تحليل النماذج بواسطة حيود الأشعة السينية :

اخذت عينات واجري تحليلها بواسطة جهاز الأشعة السينية من نوع (830/pm Philips) خلال فحوصات الأشعة السينية للنماذج أمكن تميز الطور المستحصل الذي ميز بواسطة القمم ، المادة التي أظهرتها هذه الأشعة كما هو مبين في الشكل (3–1) ، وكان الطور هو كاما – الومينا (γ-Al_2O_3) وذلك بمطابقة النتائج مع الجداول لحيود الأشعة السينية المعتمدة دولياً . وهذه الفحوصات اجريت وتم تفسيرها في مختبرات الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين.



شكل(3-1)حيود الاشعة السينية للطور كاما-الومينا (γ-Al_2O_3)

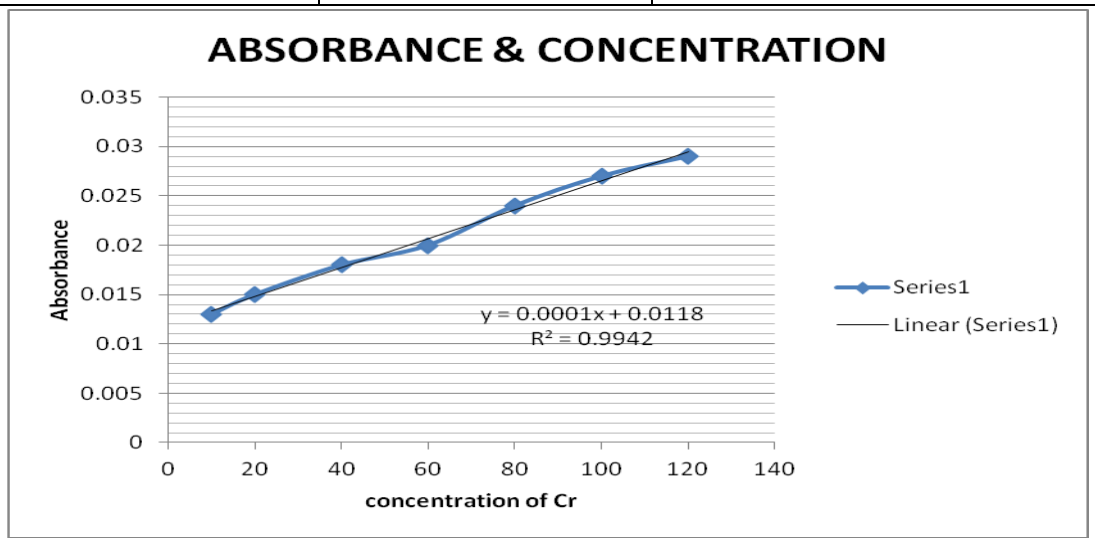
3-4 دراسة تاثير γ-Al_2O_3 في ادمصاص الكروم

ان الطور (كاما- الومينا) له فعالية للتحفيز عالية نسبة الى الطور (الفا - الومينا) حيث ان هذه الفعالية نشأت من المساحة السطحية العالية له مقارنة مع المساحة السطحية للمادة (الفا – الومينا) وهي غالباً ما تكون صغيرة لذلك تقل له فعالية التحفيز, لذلك فان (كاما – الومينا) التي حصلت عليها تكون ذات فعالية عالية مطابقة مع الادبيات من حيث المساحة السطحية العالية [18].

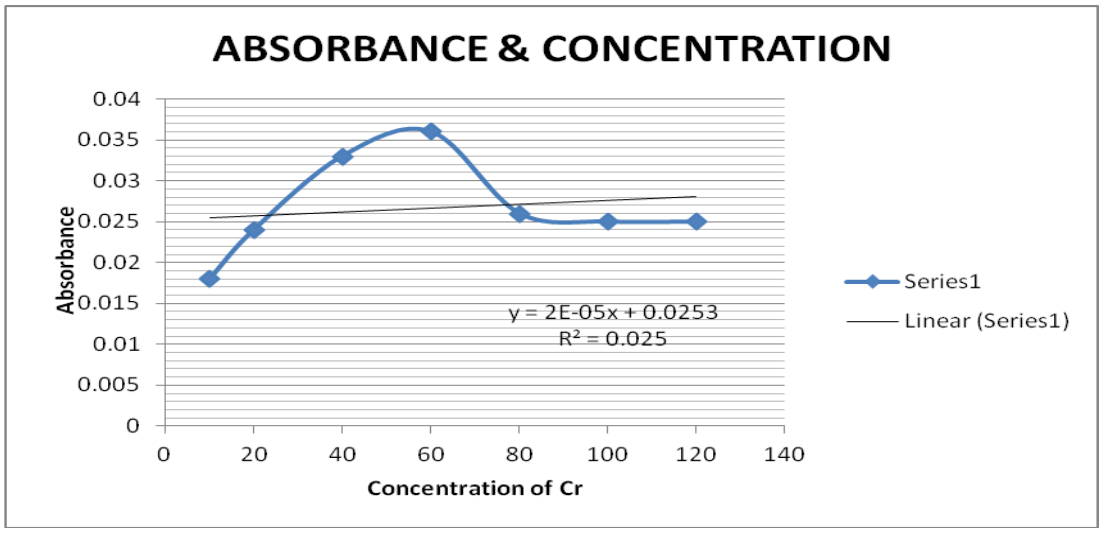
تم تحديد تركيز الكروم في مياه الصرف الخام والمعالجة. بواسطة الأشعة فوق البنفسجية UV/VIS Spectrophotometer (Model UV – 9200) [UK] photometer وباستخدام الطول الموجي 540 نانومتر. لهذا الغرض، تم إعداد المحلول $K_2Cr_2O_7$ بتركيزات مختلفة وسجلت الامتصاصية الخاصة بهم باستخدام الأشعة فوق البنفسجية . وحسب الجدول (3-2)

جدول (3-2) يبين الامتصاص والتركيزقبل وبعد اضافة المادة المازة (كاما – الومينا)

التركيز الابتدائي للكروم السداسي mg/L	الامتصاص A قبل اضافة المادة المازة	الامتصاص A بعد اضافة المادة المازة
10	0.013	0.018
20	0.015	0.025
40	0.018	0.033
60	0.02	0.036
80	0.024	0.026
100	0.027	0.025
120	0.029	0.025



شكل (3-2) علاقة الادمصاص مع تركيز الكروم السداسي قبل اضافة المادة المازة



شكل (3-3) علاقة الادمصاص مع تركيز الكروم السداسي بعد اضافة المادة المازة

ويتضح من الرسم أن نسبة إمتصاص المعدن في البداية تكون عالية في كلا الحالتين، وبعدها تبدأ بالتناقص بشكل بطيء حتى تصل إلى مرحلة الإشباع الكاملة عند نقطة التوازن. ويعود الإرتفاع في الإمتصاص في البداية نتيجة وجود إمتصاص فيزيائي طبيعي . أما تناقصه فذلك بسبب وجود عدة ميكانيكيات مثل: حدوث تفاعلات بين الأيونات والجزيئات على سطح γ-Al_2O_3 وحدوث ترسب للجزيئات الصغيرة، أو حدوث إشباع لأماكن الإرتباط , يشير الرسم أنه عند استخدام γ-Al_2O_3 هنالك زيادة ملحوظة في الإمتصاص , ونستنتج من هنا أنه يتحكم بعملية الإمتصاص العديد من العوامل مثل: الخصائص التركيبية للمادة المدمصة ، كثافة الشحنة على السطح، تركيز المعدن، كمية المادة المازة، ووجود أيونات أخرى التي قد تؤدي إلى حدوث تنافس على مراكز الإرتباط,كما مبين في الشكلين (3-2)و(3-3).

ركز في هذا البحث على دراسة مدى فاعلية المادة المحضرة في عملية الادمصاص، وكانت جيدة, ولكن في البحوث المستقبلية سوف تدرس بشكل مفصل.

المصادر

1- Geoffry Webb , Brain C. Webster , and John M. Winfield , 29 Catalytic properties of δ – alumina , Chem. Soc. Faraday Trans. (1995) , 91 (1) , 155-161 .
2- Shackelford,J.F.;Doremus,R.H. Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and processing Springer: New York,NY,USA,2008.
3- P. Patnaik (2002). *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hi
4- Zefang, 2008, Preparation of α- alumina, J. Microelectronic Engineering. 85(4):714-720
5- Zumdahl, Steven S. (2009). *Chemical Principles 6th Ed.*. Houghton Mifflin Company.
6- Suchanek, W.L. Hydrothermal synthesis of alpha alumina (á-Al_2O_3) powders: Study of the processing variables and growth mechanisms. J. Am. Ceram. Soc 2010, 93, 399–412.
7- Khamirul Amin Matori, Phase Transformations of α-Alumina Made from Waste Aluminum via a Precipitation Technique, *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*(12), 16812-16821
8- Randall W. Hicks , Mesostructured Forms of γ-Al_2O_3, J. *Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (8), pp 1592–1593.
9- Lowels , S. and Shields , J, E. (1984) " Power surface Area and Porosity " second edition. Champ man and Hall Ltd, New yourk.

10- AL-Mashta , F.AL-Derzi " Properties of Alumina's , the effect of heat treatment on properties of Alumina " , J . of thermal analysis , Vol .34 No. 1 , Jan. Feb. 1998.
11- F. S. Stane , in Chemistry and chemical Engineering of Catalytic process , edition R.prins and G. A. Schuit , Nato adv. Study E 39 , 1980.
12-جلال محمد صالح,"كيمياء السطح والعوامل المساعدة" جامعة بغداد,كلية العلوم، 1980
13- http://www.drinking-water.org/html/ar/Treatment/Adsorption-and-Ion-Exchange- System –technologies.html
14- http://forum.stop55.com/248969.html
15- http://ghothimi.blogspot.com/2010/10/oedogonium-hatei.html
16- Michelson, L.D., Gideon, P.G., Pace, E.G., and Kutat, L.H. (1975).Removal of soluble mercury from wastewater by complexion technique, USD Office of Water Research and Technology, Bulleti No.74.
17- P.J. Skrdla and R.T. Robertson, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **194**, 255 (2003).
18- UK Patent Application, GB 2O40898 A , Gamma alumina and its production .
19- C.R.Nagendra RAO and J.Karthikeyan, Adsorption of fluoride by gamma alumina, Twelfth International water Technology Conference, IWTC12 2008, and Alexandria, Egypt.

and use in the adsorption of hexavalent chromium from wastewater

Abstract:

We reported on recycling project in which γ- Al_2O_3 was produced from remnants of aluminum because no such work has been reported in literature. And the research studies the best calcinations temperature to obtain γ- Al_2O_3 its (700C˚– 800C˚). The X-ray diffraction was used to investigate the phase changes at different temperature**,** which showed the (γ-alumina) that considered a good surface area depended on preview search. The search also included a study of the effectiveness of the γ- Al_2O_3 for use in adsorption of hexavalent chromium effectively from industrial wastewater, where results showed good. Using the visible spectrum and ultraviolet (UV-Visible spectrophotometer wave at 540).