دراسة الخواص الكيميائية لمخلفات المونة الحرارية الناتجة من معمل سمنت بادوش ومحاولة استثمارها

سرى سالم حامد

شعبة العلوم الأساسية، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(تاريخ الاستلام: ٣١ / ١٠ / ٢٠٠٧ ، تاريخ القبول: ١٥ / ٤ / ٢٠٠٨)

الملخص

شملت الدراسة تحليل مكونات مخلفات المونة الحرارية المستعملة في بناء الافران من معمل سمنت بادوش. وشملت الدراسة ايضاً فصل المغنسيوم عن الكالسيوم فضلاً عن الألمنيوم وباستخدام الطرق الكيميائية (كالطرق الترسيبية والفصل الكروماتوغرافي) وبالاعتماد على التباين في الذوبانية مع درجة الحرارة دون اللجوء الى الطرق الحرارية (التعدينية) الشائعة الاستخدام، فقد تم التوصل الى نقاوة ٨٧% من هيدروكسيد المغنيسيوم، اما الالمنيوم فقد تم استخدام عمود الفصل المحتوى على فلوريد الصوديوم (NaF) والحصول على نقاوة ٨٤% من اوكسيد الالمنيوم (Al_2O_3).

المقدمة

الدولومايت خام ذو لون ابيض مائل للاخضرار كثافته النوعية ٢,٨ وشفاف القواعد وذو صلادة تتراوح ٣,٥-٤,٠ وتكون نسبة المغنسيوم فيه ١٣,١٨% والكالسيوم ٢١,٧[١]. حيث يتواد المغنسيوم في كل من الخامات: الماغنيسايت MgCO3 Magnesite والبروسايت $Mg(OH)_2$ Brusite. ويمثل المغنسيوم حوالي ٢,٥% من القشرة الارضية ويتواجد في التربة، الماء الطبيعي، المواد البايولوجية وماء البحر[٥].

يدخل اوكسيد المغنسيوم (MgO) في صناعة العوازل الحرارية، السمنت الحراري، مواد صيدلانية، صناعة المطاط، وصناعة الورق وتنقية السكر.

استخلاص المغنسيوم

عملية استخلاص المغنيسيوم تتم من خلال معاملة الدولومايت حرارياً للحصول على اوكسيد المغنسيوم والكالسيوم وهذا المزيج يتفاعل مع الفيروسيليكون لانتاج فلز المغنسيوم[٢، ٣]. لقد تمكنت المانيا في سنة ١٨٨٦م من انتاجه صناعياً بوساطة التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد المغنسيوم[٤].

يحضر اوكسيد المغنسيوم من كلسنة كاربونات او هيدروكسيد المغنسيوم عند درجة حرارة اكثر من ٣٥٠ °م او من اختزال كبريتات او كلوريد الفلز بمعزل عن الهواء (في جو من H_2 ، CO)[٢]. ويمكن استخلاص هيدروكسيد المغنسيوم $Mg(OH)_2$ من ماء البحر باضافة الكلس الحي ومن ثم اجراء عملية الترسيب والترشيح وتحويله الى كلوريد الفلز وبعدها اجراء عملية التحلل الكهربائي للحصول على الفلز[٦]. من خلال الأدبيات[٢] لوحظ بان عملية الترسيب تتم كما يلي:

أولاً: الطريقة اللاعضوية

١. بوساطة محلول الأمونيا – كلوريد الامونيوم للحصول على راسب جيد ويدخل هنا فعل الايون المشترك.
٢. بوساطة كبريتيد الامونيوم مع اضافة كلوريد الامونيوم ايضاً.

ثانياً: الطريقة الكهربائية وباستخدام الاختزال الكاثودي.

ثالثاً: الطريقة العضوية وباستخدام الكواشف العضوية المرسبة.

رابعاً: التسامي.

خامساً: الكروماتوغرافي.

أما الألمنيوم فيدخل في تصنيع الشب وفي تصبيت بعض المواد في التربة كالفوسفات ويدخل الالمنيوم كمادة ممتزة في علم الكروماتوكرفي بشكل الومينا او اطيان البنتونايت[٧] كما يدخل الألمنيوم في صناعة الاسلاك الكهربائية، العوازل الحرارية، مساحيق التجميل، الفخار وصناعة الأواني. ومن خلال البحوث الحديثة المبكرة لحموضة التربة بأن الالمنيوم يدخل في المبادلات الايونية. ومن هذه الخاصية بأن الالمنيوم بالتربة يعطي الصفة الحامضية وهي تتعادل مع الكمية المضافة من الاسمدة النتروجينية[٨] فضلاً عن ذلك تستخدم ايونات الالمنيوم من محاليله على شكل معقد مخلبي مستقر[١٠].

استخلاص الالمنيوم

بدأت عملية استخلاص الالمنيوم على الصعيد الصناعي في فرنسا بالطرق الكيميائية. بدأ انتاج الالمنيوم بشكل كبير بحاجة الصناعة له وذلك بعام ١٨٩٥ وتتضمن:

١. طريقة Bayer

تتضمن تحضير الالومينا وذلك بإذابة البوكسايت في محلول الصودا الكاوية (٣٠%) وبدرجة (١٥٠ °م) في افران تحت ضغط عالي مكوناً الومينات الصوديوم الذائب.

٢. استخلاص الالمنيوم كهربائياً

تعتمد الطريقة على تفكك الالومينا باستخدام تيار كهربائي مستمر تحتوي على مادة الالومينا المذابة.

وقد استخدمت مادة فلوريد الصوديوم باستخلاص مادة الالمنيوم في عمود الفصل حيث ان مادة فلوريد الصوديوم استخدمت في مجال طب الاسنان للوقاية من تسوس الاسنان وتكون على عدة اشكال:

١. يضاف الى كافة انواع معاجين الاسنان.
٢. يستخدم على شكل مادة جيلاتينية او مستحلب يضاف الى الاسنان مباشرة في عدة زيارات.
٣. يستخدم على شكل حبوب (Zyma Flour) بوزن 1 mg حيث يكون على شكل جرعات (حبة واحدة او نصف حبة منها) للطفل الى حد عمر سبع سنوات[٩].

١,١ جمع النماذج

تم جمع نماذج خام المونة المستخدمة في الافران من معمل سمنت بادوش التي استخدمت في هذه الدراسة من منطقة بادوش الواقعة شمال مدينة الموصل، ونظفت النماذج وسحقت سحقاً هيناً وقد وقع اختيارنا على هذه المنطقة وذلك لاحتوائها على كميات لا بأس بها من الألمنيوم والكالسيوم والمغنسيوم فضلاً عن وجود دراسات سابقة على الطبقات المرافقة لها وقد شملت السليكا المحلية (Ninvite).

الكالسيت (Calcite)، الدولومايت (Dolomite)، المنتمورلونايت (Montmorillonite)، الجاروسايت (Jarosite) والجبسوم (Gypsum) خلال المنشأ الجيولوجي لهذه المنطقة[١١].

١,٢ التحليل الكيميائي لخام المونة المستخدمة في افران من معمل سمنت بادوش

لقد وجد من الضروري التعرف على المكونات الرئيسة المتواجدة في المونة لغرض الاستفادة منها في دراسة الصفات المختلفة وقابليتها على الامتزاز او جعلها مادة اولية ذات تطبيقات صناعية مفيدة علماً بأن المعمل يخلف مئات الاطنان من هذه المادة سنوياً، لقد تم الاستعانة بالعديد من الأدبيات والمصادر العلمية لغرض اجراء التحليل الكيميائي[١٠] من اذابة النموذج (الهضم والصهر) وتحويله الى محلول ذا حجم محدد والخطوة الثانية هي طريقة التحليل.

أولاً: اذابة النموذج (الهضم الحامضي)

ان التحليل الكيميائي الحجمي او الوزني لأي مادة كيميائية او خام من الطبيعة يستوجب اجراء دراسة بشأن امكان تحويل المادة من هيئتها المعدنية غير الذائبة الى هيئة ايونية ذائبة في الماء. ومن الاساليب المستخدمة لتحليل الصخور قاطبة عملية تحويلها عن حالة معدنية لا تذوب في الماء الى هيئة ايونية ذائبة في الماء ويتم ذلك عن طريق اذابة الخام المونة المستخدمة في الافران بحامش الكبريتيك او النتريك او حامض الفسفوريك اخذين بنظر الاعتبار ان السليكا البلورية وغير البلورية تكون غير ذائبة وتفصل على هيئة راسب ابيض، وهناك مجموعة من الصخور لا تذوب مع الحوامض قاطبة ويتم اذابتها باستخدام القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم وكاربونات البوتاسيوم وفي حالة عجز الحالات في اعلاه فقد استخدم البيرسلفيت او حامض الكبريتيك الداخن لغرض التحويل الكامل، اما في الدراسة الحالية فقد تم اذابة النموذج بكاربونات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم.

ثانياً: الصهر القاعدي

يوزن ٠,٢ غم من النموذج بدقة ويضاف اليه ١ غم من كاربونات الصوديوم ويمزج الخليط جيداً ثم ينقل الى جفنة بلاتينية ومغطى بـ١ غم من بيكاربونات الصوديوم، اذ توضع في فرن درجة حرارته ١٠٠٠-١١٠٠°مدة ساعة واحدة ويتم اخراج النموذج بين حين وآخر للتأكد من اكمال الاذابة يؤخذ النموذج الى خارج الفرن ويترك ليتصلب ثم تنقل الجفنة مع محتوياتها الى بيكر حجم ١٠٠ مل ويحتوي على ٢٥ مل من الماء المقطر ويضاف اليه ٢٥ مل من حامض الهيدروكلوريك المركز و ٥ مل من حامض النتريك ويسخن النموذج على حرارة هينة في حمام مائي مدة ساعتين لاذابة المعادن المتحولة الى ايونات وفصل المواد غير الذائبة التي تشمل في الغالب السليكا البلورية وغير البلورية، يبرد المحلول الى درجة حرارة الغرفة ويرشح من خلال ورقة ترشيح عديمة الرماد (No. 42)، اذ يتم الحصول على السليكا بنوعيها بوصفها مادة غير ذائبة، أما الجزء الذائب فينتقل الى قنينة حجمية سعة ١٠٠ مل ويكمل الحجم بالماء المقطر لغرض الاستفادة منه بوصفه مادة اولية stock solution في تحليل العناصر المتواجدة في النموذج.

عملية فصل الكالسيوم عن المغنسيوم

المواد وطرائق العمل

١. محلول اثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك – ثنائي الصوديوم $EDTA\text{-}Na_2$ (٠,٠١ مولاري) ويعتبر ملح مستقر وذائب في الماء وانتقائي ويعطي نقطة تعادل واضحة. يحضر من اذابة ٣,٧٢ غم من الملح في الماء ويكمل الى لتر بالماء المقطر (٠,٠١ m).
٢. المحلول المنظم (١٠ pH): يحضر باذابة ٦,٧ غم من كلوريد الامونيوم في ٥٧ مل من محلول الامونيا المركزة ثم يخفف المحلول الناتج الى ١٠٠ مل بالماء المقطر.
٣. دليل ايروكروم بلاك تي E.B.T: يحضر باذابة ٠,٥ غم من الدليل الى ٤,٥ غم من هيدروكسيل امين هيدروكلورايد وتتم الاذابة في ١٠٠ مل من كحول اثيلي نقي.
٤. محلول دالته الحامضية ١٢ pH يتكون من NaOH (4N): ويحضر من اذابة ١٦ غم من هيدروكسيد الصوديوم في ١٠٠ مل ماء مقطر.
٥. دليل الميروكسيد: يحضر من اضافة ٠,٥ غم من دليل Ammonium purpurate مع ١٠٠ غم من كبريتات البوتاسيوم مسحوقة بشكل دقيق.

عملية فصل الكالسيوم عن المغنسيوم

بعد الحصول على الخام المونة المستخدمة في الافران من مخلفات معمل سمنت بادوش، فقد تم اذابة ٥ غم من الخام في حامض الهيدروكلوريك بتركيز ٦ عياري مع التسخين لمدة نصف ساعة ومن ثم رشح النموذج للتخلص من المواد غير الذائبة ومن ثم اجراء الخطوات الاتية:

الراشح الاصلي:

تم اضافة كمية مكافئة من محلول هيدروكسيد الصوديوم 4N لحين الحصول على ١٢ pH، والغاية من ذلك لترسيب المغنسيوم وفصله عن الكالسيوم، وكانت الاضفة بطيئة مع مراعاة درجة الحرارة لحين اكمال عملية الترسيب والتركيد خلال ٢٤ ساعة مع التحريك ومن ثم رشح النموذج.

استخلاص الالمنيوم باستخدام عمود الفصل الكروماتوغرافي:

عملية الفصل او التجزئة [١٠]

يتم تحضير عمود للفصل الكروماتوغرافي (٢ × ٥ سم) بوزن (٤ غم) من فلوريد الصوديوم بدقة ويوضع بالعمود ويضاف اليه (١٠ مل) من الماء المقطر الى ان يتشبع محلول فلوريد الصوديوم بالماء ويهمل المحلول النازل من العمود وتمرر العينة (١٠ مل) من المحلول (الراشح الاصلي) ويتم بعد ذلك الغسل بحامض النتريك (4N) وبمعدل جريان معين ٢ مل/دقيقة ويجمع المحلول النازل من العمود والتي على هيئة نترات

الالمنيوم ويتم تجفيفها وحرقها وتحويلها الى اوكسيد الالمنيوم ومن ثم اذابة عينة معينة منها في حامض النتريك وناخذ (٢ مل) من المحلول ويضاف اليه (١٠ مل) من EDTA (٠,٠١ m) ونسحح رجعياً مع ايونات المغنسيوم (٠,٠١ m).

خطوات العمل:

أولاً: تقدير الكالسيوم فقط [١٢]

تم تقدير الكالسيوم حسب الطريقة المثبتة في الادبيات:

١. يؤخذ ٢ مل من الراشح الاصلي في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ويخفف الى ١٠ مل بالماء المقطر.
٢. تضبط الدالة الحامضية الى ١٢ باستخدام NaOH.
٣. يضاف ٥ ملغم من دليل الميروكسيد.
٤. يسحح مع EDTA-Na_2 0.01 m الى ان يتغير اللون من الاحمر الوردي الى البنفسجي وهذا يمثل الحجم المكافئ للكالسيوم.

القانون المطبق لحساب النسبة المئوية لفلز الكالسيوم

$$\%Ca = \frac{\text{حجم EDTA} \times \text{عياريته} \times \text{الوزن الذري لـCa} \times \text{حجم الاذابة} \times ١٠٠}{\text{الحجم المأخوذ للتقدير} \times \text{وزن النموذج} \times ١٠٠٠}$$

ثانياً: تقدير الكالسيوم والمغنسيوم معاً:

١. يؤخذ ٢ مل من الراشح الاصلي في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ويخفف الى ١٠ مل بالماء المقطر.
٢. ترفع الدالة الحامضية الى ١٠ pH باستخدام المحلول المنظم.
٣. يضاف ثلاثة قطرات من دليل EBT.
٤. يسحح مع محلول EDTA الى ان يتغير اللون من الاحمر الى الازرق المخضر وهذا يمثل الحجم الكلي المكافئ للكالسيوم والمغنسيوم.

حجم EDTA المكافئ للمغنسيوم = (الحجم الكلي – الحجم المكافئ للكالسيوم).

$$\%Mg = \frac{\text{حجم EDTA} \times \text{عياريته} \times \text{الوزن الذري لـMg} \times \text{حجم الاذابة} \times ١٠٠}{}$$

ثالثاً: تقدير الالمنيوم

١. يؤخذ ٢ مل من الراشح الاصلي في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ويخفف الى حد ١٠ مل بالماء المقطر.
٢. نضيف ٥٠ مل من EDTA ونسخن الى حد الغليان لاكمال التفاعل مع Al الموجود في الراشح الاصلي.
٣. ترفع الدالة الحامضية الى ١٠ pH باستخدام المحلول المنظم.
٤. يضاف ثلاث قطرات من دليل EBT.
٥. يسحح رجعياً مع محلول قياسي من كلوريد المغنسيوم $MhCl_2$ (0.01 m) الى ان يتغير اللون من الازرق الى اللون الاحمر.

ويتم حساب النسبة المئوية للالمنيوم كما يلي:

$$\%Al = \frac{\text{حجم EDTA المكافئ للـ Al} \times \text{عياريته} \times \text{الوزن الذري لـAl} \times \text{حجم الاذابة} \times ١٠٠}{}$$

النتائج والمناقشة

في بادئ الامر تم تحليل مكونات خام المونة الحرارية المستخدمة في الافران من معمل سمت بادوش بعد اذابته بالحوامض اللاعضوية[١٠، ١٣]. وطريقة الصهر وكانت النتائج متطابقة في الحالتين لأن هنالك بعض العينات الصخرية تحتوي على سليكا لا يمكن اذابتها الا بالصهر والمكونات مبينة في الجدول (١).

الجدول رقم (١) : مكونات المونة الحرارية

العناصر	النسبة المئوية
CaO	١٠,٣
MgO	٤٢,٠
Al_2O_3	٢٠,٧
SiO_2(I.R)	٢٧,٦
فقدان بالحرق	< ٠,٥
Total	١٠٠,٦ ± ٢,٠ *

* التفاوت بالقيمة العالية لاختلافها من عينة لأخرى فضلاً عن المتغيرات المثبتة في التحليل مثل المواد الغير ذائبة والفقدان بالحرق.

المواد غير الذائبة (I.R) Insoluble Residue تمثل المخلفات بعد الاذابة والترشيح والتي تجفف ومن ثم توزن على هيئة اوكسيد السليكون SiO_2.

فصل الكالسيوم عن المغنسيوم

تم الحصول على نقاوة ٤٨% من هيدروكسيد المغنسيوم قبل الترسيب، و ٨٧% بعد الترسيب بالاعتماد على الطرق انفة الذكر.

استخلاص الالمنيوم باستخدام عمود الفصل الكروماتوغرافي

تم الحصول على نقاوة ٨٥% من العمود المحتوي على NaF بعد امرار حامض النتريك تركيزه (4N) وتحويله الى نترات الالمنيوم ويتم تجفيفه وحرقه وتحويله الى اوكسيد الالمنيوم.

الاستنتاجات

نستنتج من ذلك بأنه يمكن الاستفادة من مخلفات الافران في معامل السمنت من خلال استرجاع مكوناته الاساسية مثل (Al_2O_3 ، MgO). والعملية اجريت بطرق كيمياوية سهلة مثل استخدام الوسط القاعدي المرسب للمغنسيوم وملح فلوريد الصوديوم لاستخلاص الالمنيوم ومن ثم انتزاعه بوساطة وسط حامضي.

يمكن تحويل هذا البحث الى تطبيق صناعي على مجال واسع في معامل السمنت.

.

المصادر

1. O. Donoghne, Phys. Prop. (Enc. of Minerals, 2nd ed., 1990), Optic Prop. (Ford 32).
2. J. C. Bailar, H. J. Emeleus and A. F. Trotman, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pickenson Pergamon Press Ltd., (1973), P. 591, 612.
3. D. A. Kramer, US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. January (2004).
٤. ع. ك. عجام و ع. فليح، كيمياء المعادن والخامات، (١٩٨٠)، جامعة بغداد، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، ص ٢٨٣.
5. the Columbia Encyclopedia, 6th ed., Copyright (2006), Columbia University Press.
6. I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Treaties on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 3, (1961), Interscience, New York.
7. R. A. Buker and K. A. Mabarak, J. Raf. Sci., (2001), 13 (2), 11.
٨. ب. أ. علي و س. ح. حسين و خ. ف. الشاهري، الكيمياء العضوية، (١٩٩٠)، جامعة الموصل، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، ص ٣٢٢.
9. J. J. Mullay and A. J. Rugg-Gum, Flurides in carries prevention, 2nd ed., Wright PSG: Bristol, UK, (1981).
10. P. G. Jeffery and D. Hutchison, Chemical Methods of Rock Analysis, 3rd ed., (1981), Pergamon Press, Oxford.
11. K. Corelis, Mineral Science, 22nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (2003).
12. A. I. Vogel, Text Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Analysis, 3rd ed., (1972), Richard Clay and Company, Ltd., London.
١٣. ث. س. الغبشة و م. ق. العباجي، أسس الكيمياء التحليلية، (١٩٨٢)، جامعة الموصل، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي.

Study the Chemical analysis and the Benefit of Padding Materials of the Klin in Badoosh Cement Industry

Sura Salim Hamid
Basic Scientific Branch, College of Agriculture and Forestry, University of Mosul , Mosul , IRAQ
(Received 31 / 10 / 2007 , Accepted 15 / 4 / 2008)

Abstract

The study was conducted to analyze chemically the padding materials of the klin and to separate Mg and Al from calcium using precipitation and chromatography separation methods depending on the degree of temperature and variation in solubility without using mineralization method. The results gave magnesium hydroxide with 87% purity. Separation method with NaF was used and Al with 84% purity was obtained