Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

العمليات الكيميائية الصناعية

SHREV ‘ S CHEMICAL PROCESS INDUSTRIES

تعديل

GEORGE T . AUSTIN

ترجمة

طارق إسماعيل كاخيا

رئيس الجمعية الكيميائية السورية

مراجعة

الدكتور فؤاد عطا الله

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المحتويات

1- العمليات الكيميائية
2- العمليات الكيميائية وعمل المهندس الكيميائي
3- تهيئة المياه وحماية البيئة
4- الطاقة، والوقود، وتكييف الهواء، والتبريد
5- كيمياء الكربون
6- الوقود الغازي
7- الغازات الصناعية
8- الكربون الصناعي
9- الصناعات الخزفية
10- الإسمنت البورتلاندي ، ومركبات الكالسيوم والمغنزيوم
11- الصناعات الزجاجية
12- الملح وبعض مركبات الصوديوم
13- صناعات الكلور- القلوي: كربونات الصوديوم ، الصود الكاوي ، الكلور
14- صناعات التحليل الكهربائي
15- الصناعات الكهراحرارية
16- الصناعات الفوسفورية
17- الصناعات البوتاسيومية
18- الصناعات النتروجينية
19- الكبريت وحمض الكبريت
20- حمض كلور الماء والمواد الكيميائية اللاعضوية المتعددة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

21- الصناعات النووية

22- المواد المتفجرة ، والوقود الدفعي ، والكيماويات السامة

23- صناعات منتجات التصوير الفوتوغرافي

24- صناعات الطلاء السطحي

25- الصناعات الغذائية والمنتجات الغذائية الثانوية

26- الصناعات الكيميائية الزراعية

27- العطور، والمنكهات ، والمواد المضافة إلى الطعام

28- الزيوت ، والدُّسُم ، والشموع

29- الصابون والمنظفات الصناعية

30- صناعة السكر والنشا

31- الصناعات التخميرية

32- المواد الكيميائية المشتقة من الخشب

33- صناعات العجينة الورقية والورق

34- صناعات اللدائن

35- صناعات الألياف والأفلام

36- الصناعات المطاطية

37- معالجة النفط

38- المواد البتروكيميائية

39- المواد البينية الحلقية والأصباغ

40- الصناعات الصيدلانية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مقدمة

لإخراج هذا الكتاب قصة طريفة

حيث أنه عند قيامي بتدريس مادة الكيمياء اللاعضوية لطلاب السنة الأولى في كلية الهندسة الكيميائية والبترولية للعام الدراسي 1974 – 1975 وكان اسم الكلية آنذاك المعهد العالي للهندسة الكيميائية والبترولية ، ثم تبدل لاسم كلية عند إنشاء جامعة البعث في حمص عام 1979

قمت بتكليف الطلاب والذين أثبت أسماءهم لاحقاً عسى أن يتذكر كل واحد منهم ما قد ترجمه من هذا الكتاب ، حيث قمت بتكليفهم بترجمة كتاب

SHREV ‘ S CHEMICAL PROCESS INDUSTRIES

وهو من كتب المراجع الأمريكية المشهور

بحيث كلفت كل طالبين أو أكثر بترجمة فصل من فصول الكتاب وعندما أعادوا إلي البحث مترجماً قمت بمراجعة الترجمة وتنقيحها واخترت فصولاً منها قمت بطابعتها آنذاك وتدريسها وهذه الفصول المختارة كانت بما يهم الطالب العربي بصورة عامة والسوري بصورة خاصة معرفته .

وعند إقامتي بالسويد خلال الأعوام 1993 – 1996 قمت بمراجعة هذه الترجمات ثانية و تنقيحها بالاعتماد على الطبعات الحديثة للكتاب و غيره من كتب الكيمياء الصناعية بحيث صار هذا الكتاب مرجعا جامعيا .

وكانت غايتي من ذلك :

1ً – تعويد الطلاب أمل المستقبل بالعودة للمراجع العالمية كلما سنحت لهم الفرصة أو احتاجوا إلى بحث ما

2ً – أن يشعر الطلبة أنهم هم الذين قاموا بوضع الكتاب الذي يدرسونه وذلك ترغيباً لهم بعلم الكيمياء حيث أن معظمهم كان قد دخل الكلية مرغماً عنه بحسب ما يسمح به مجموع علاماته في الثانوية العامة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أما وقد أصبح طلبة الكلية للعام الدراسي 1974 –1975 أساتذة ودكاترة الآن في نفس الكلية فقد سرني أن يقوم الدكتور المهندس السيد **فؤاد عطا الله** وهو من كان طالباً آن ذلك ودكتوراً الآن بمراجعة الكتاب ليكون أقرب للكمال وبما يتناسب مع ماجد في هذا العلم وقد مضى على ترجمته الأولى 24 عاماً ونيف آمل بهذه الفكرة لإخراج هذا الكتاب أن تكون حافزاً للزملاء المدرسين في كافة الكليات أن ينهجوا هذا النهج و بذلك يساعدوا طلابهم على سهولة فهم المادة التي يترجمونها من جهة و ينقلوا علوم الآخرين إلى العربية من جهة ثانية و تعويدهم على المراجعة و المطالعة و الترجمة من جهة ثالثة .

و أمل أن أكون قد قدمت خدمة لأمتنا العربية المتطلعة إلى فجر علّمي مشرق جميل نعيد فيه مجدنا العلمي الغابر ، والله من وراء القصد .

طارق إسماعيل كاخيا

رئيس الجمعية الكيميائية السورية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أسماء الطلاب المسجلين 1974 . 1975 :

1. إبراهيم إبراهيم	21. جرجس عطية
2. إبراهيم يوسف	22. جرجس فضة
3. أحمد الجاروشة	23. جهاد رومية
4. أحمد الحسن	24. جوزيف عيد
5. أحمد الشيخ حمود	25. حسان ضيا نصبو
6. أحمد الصالح	26. حسان هدبت
7. أحمد العلي	27. حسن العشفة
8. أحمد خرما	28. حسن نقرش
9. أحمد كدالم	29. حسين جمعة
10. أحمد محمد	30. حسين حجوز
11. أديب فارس	31. حسين شنو
12. آصف الشيخ	32. حكمت الشيخ صالح
13. آمال عباس	33. حيدر خليل
14. أميرة إدريس	34. خالد العبيس
15. إياد شلب الشام	35. خضر علوش
16. إيمان الريس	36. خلدون الأزهري
17. الهام الحسن	37. رضوان السقا
18. الهام بلان	38. رفعت الخليل
19. الياس كاسوحة	39. روميو جاموس
20. بديع سلوم	40. زهير بشور

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

41. بسام سباعي	61. سامي اليوسف
42. بهيج سطحة	62. سرور سليمان
43. توفيق أحمد	63. سعاد الأسود
44. سعيد الحامد	64. عدنان الابراهيم
45. سلامة سلامة	65. عدنان الطعمة
46. سليمان إبراهيم	66. عدنان عمران
47. سمعان الديب	67. عز الدين العشي
48. سمير الديب	68. علي أحمد
49. سهام حشيمة	69. علي دخيل
50. صالح الخليفة	70. علي ديب
51. صفوان بسمان	71. علي صالح
52. صفوة القاري	72. عمران السلامة
53. عبد الباري العبد الله	73. غسان ربز
54. عبد الحفيظ المنلا	74. غسان سلوطة
55. عبد الحق الحصرية	**75. فؤاد عطا الله**
56. عبد الحميد الرستم	76. فايز الحسن
57. عبد الرحمن عبدو	77. فهد شحادة معلا
58. عبد الصمد الزهري اليافي	78. فيصل السموع
59. عبد العزيز عكلا	79. قتيبة بيطار
60. عبد القادر خواص	80. مائسة الشلبي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

81. عبد اللطيف عمران	101. ماجد حمشو
82. عبد المؤمن عيون السود	102. ماهر سعادة
83. عبد المحسن نيصافي	103. مبارك العبيد
84. عبد المطلب مطيع ناصر	104. محسن فارس حسين
85. عبد المنعم السليمان	105. محمد الجندي
86. عبد الناصر هلال	106. محمد الكيلاني
87. عدنان الأحمد	107. محمد حاج موسى
88. محمد حسام النيفاوي	108. نبيل منصوراني
89. محمد سعيد درويش	109. نبيه جر جس
90. محمد سلمان كعكه	110. نجاح سلوم
91. محمد سموني	111. نجوى علوظي
92. محمد ظافر بوطه	112. ندى الأزهري
93. محمد عبدو الحسين	113. نديم صهيوني
94. محمد عفيفة	114. نرجس أتاسي
95. محمد محمود	115. نزار استانبولي
96. محمد منيب منزلجي	116. نزار جديد
97. محمود إبراهيم	117. نزار جراح
98. محمود الرجب	118. نصر ديوب
99. مرهج نونو	119. نهاد أحمد
100. مروان الانصاري	120. هيثم المصري

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

121. مروان حريتاني	131. هيثم عازار
122. مسلم النجار	132. هيثم عباس
123. مصباح الهاشمي	133. هيثم غانم
124. مصطفى شيخة	134. وحيد نادر
125. مطانيوس سلوم	135. وفاء شريف الحداد
126. معتز القصير	136. يحيى الواد
127. منادى ابراهيم	137. يحيى هلال
128. منير حسن	138. يوسف علي
129. مها بربر	139. يوسف البياع
130. ميادة سكاف	

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 1

العمليات الكيميائية

يُراعى في هذا الكتاب العمليات الكيميائية للمواد الخام بهدف تحويلها إلى منتجات مربحة ومفيدة لاستخدامها كسلع استهلاكية أو مركبات وسطية يمكن تعديلها كيميائياً وفيزيائياً للحصول على منتجات استهلاكية أيضاً. حيث يستخدم حوالي ربع إجمالي الإنتاج الكيميائي في تصنيع مواد كيميائية أخرى وبذلك تكون الصناعة الكيميائية مميزة في كونها أفضل مستهلك لتلك المواد .

تساعد هذه اللمحة العامة كل من الكيميائيين والمهندسين الكيميائيين والمدراء ورجال الأعمال الذين يعملون في مجال الصناعات الكيميائية على فهم الحالة الفنية الراهنة لها. يجب أن تهتم الهندسة الكيميائية والكيمياء الصناعية أساساً بالربح، فبدونه لا يمكن تشغيل المشروع. كما يتميز العمل الكيميائي بالتبدلات السريعة في الأساليب، ونشير في الوقت الحاضر إلى التغيرات الكبيرة في تكاليف الطاقة؛ ولكن عندما تزداد كلفة الإنتاج الكيميائي ولو بمقدار 10 % فإن هذا العمل يتعرض في معظم الحالات إلى خطر الاستبدال كما لو كان مادة جديدة .

عُرفت الهندسة الكيميائية كفرع مستقل في عام 1910، عندما أدرك علماء الصناعة الكيميائية أن علم الهندسة الميكانيكية وعلم الكيمياء لم يقدما مقاربات سليمة لتصميم مصانع كيميائية . فوصفوا العمليات الفيزيائية الضرورية لتصنيع المواد الكيميائية على أنها " عمليات موحدة unit operations " (انتقال الحرارة ، جريان السائل ، التقطير ، الترشيح ، إلخ) . ومع أن ***العمليات الموحدة*** تلك كانت في أكثرها وصفية أصلاً، فإنها أصبحت موضوعاً لدراسة نشطة ويمكن استخدامها في الوقت الحاضر بوصفها رياضياً للتنبؤ بتصميم المصانع . وفي عام 193 اقترح غروغنز P.H Groggins مقاربة مشابهة تقريباً لتصنيف العمليات الكيميائية كـ " **معالجات موحدة** ". وتتضمن هذه المعالجات : النترجة ، والسلفنة ، والأكسدة ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الكلورة ، إلخ. ولكن هذا المفهوم لم تثبت فائدته كفكرة العمليات الموحدة ، ولم تتحول مفاهيمه إلى طرق رياضية، ومع ذلك فإن استخدامه مفيد أحيانا .

توسع مؤخراً حقل العمليات الموحدة ليشمل العديد من أنواع العمليات الجديدة . وقد يكون أفضل تصنيف لها في الحالة الراهنة الكتاب الذي وضعه بيري تحت اسم Perry's chemical Engineer's Handbook في طبعاته المتعددة .

يؤكد هذا الكتاب على ***التحولات الكيميائية*** ، التي يمكن تعريفها بأنها تفاعلات كيميائية تنطبق على العمليات الصناعية (الجدول 1-1) . انتشر علم الكيمياء الأساسي بدراسة المعدات التي تحدث فيها التفاعلات وكذلك تكاليف التفاعلات والطاقة المستخدمة في العمليات وأثر المردود واختصار العمل للوصول إلى عملية فعالة ومربحة . ولكن هذه العملية لم توصف طبعاً بصورة علمية وكمية كالعمليات الموحدة التي لم تشرح هنا .

هناك جماعة كبيرة تعتقد بأن دراسات هذا النموذج قليلة الأهمية ، لأن طبيعة العمليات الكيميائية تتغير باستمرار ، ولهذا السبب بالذات ، تحتاج العمليات الكيميائية إلى دراسة واسعة جداً، لأن التغيرات في قطاع واحد للصناعات الكيميائية ، سوف تؤثر بسرعة على جميع القطاعات الأخرى فيها . فتطور جديد يحدث اليوم في صناعة الصابون مثلاً، قد يغير تماما صيغة الدهان غداً .

وبسبب التنوع والتعقيد في العمليات الكيميائية، تهيء الدراسة الواسعة مقاربة فعالة، تنطوي على فائدة كبيرة في تصميم طرق جديدة للتصنيع .

يمكن إيجاز خواص التحولات الكيميائية الرئيسية ، التي تطبق في تصنيع المواد الكيميائية في الجدول 1 – 1 التالي :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأستلة Acylation	تفاعل فيشر – تروبش Fischer - Tropsch reaction
التحلل الكحولي Alcoholysis	(تفاعلات) فريدل وكرافتس Friedel - crafts (reactions)
الألكلة Alkylation	الهلجنة Halogenationالنمللة بالهيدروجين
الأمينة بالاختزال Amination by reduction	(الخلونة) Hydroformilation (oxo)الهدرجة
التحلل الأمونيومي Ammonolysis	Hydrogenationالتحلل
التحويل العطري أو الحلقي Aromatization or cyclization	الهيدروجيني Hydrogenolysis
التكليس Calcination	الحلمأة والإماهة Hydrolysis and hydration
الكربكسلة Carboxylation	التصبن ، الانصهار القلوي Saponification , Alkalifusion
التحويل الكاوي Causticization	تبادل أيوني Ion exchange
الاحتراق (تأكسد غير موجه) Combustion (Un controlled oxidation)	التشابه (الأزمرة)Isomerization
التكثيف Condensation	التعادل Neutralization
إزالة الماء Dehydration	النترجة Nitration
تشكل السليكات Silicat formation	الأكسدة Oxidation
نزع الهيدروجين Dehydrogenation	البلمرة polymerization
الديأزة والربط Diazotization and coupling الانحلال	الانحلال الحراري أو التكسير Pyrolysis or cracking
المزدوج Double decomposition	الاختزال Reduction
التحليل الكهربي Electrolysis	السلفنة والسلفتة
الأسترة Esterification	
التخمر Fermentation	

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

1- كل تحول كيميائي ، هو واحد من مجموعة متجانسة من التفاعلات المستقلة ، التي تتماثل في تغير الطاقة ، و/ أو ضغط التفاعل ، و/ أو درجة الحرارة ، و/ أو زمن التفاعل أو التوازن ، أو المواد الخام .

2- كثيراً مايكون هناك فصل في المصنع ، حيث يخصص بناء أو قطاع لتصنيع كثير من المنتجات بواسطة نمط واحد من التحويلات الكيميائية كالهدرجة أو النترجة أوالديأزة Diazotization . وبهذه الإجراءات ، يمكن غالباً تأمين الحماية ضد مخاطر مماثلة بالنسبة لعوامل السلامة أو السمّية .

3- كثيراً ما تكون هناك علاقة وثيقة بين نماذج المعدات المستخدمة لتصنيع العديد من المنتجات بواسطة نموذج وحيد من التحويلات الكيميائية فعلى سبيل المثال:

يستخدم عادة المفاعل المزجي ذي وشيعة تبريد في عملية النترجة بمزيج من حمض الكبريت وحمض النتريك (الآزوت) ويدعى عادة بـ المنترج Nitrator . ويمكن استخدام المعدات نفسها لنترجة البنزين ، أو التولوين Toluene ، أو النفثالين Naphthalene أو المركبات العطرية الأخرى للحصول على المنتجات المطلوبة (المركبات الوسيطة) مثل :

نترو البنزين ، أو ثلاثي نترو التولوين ، أو النترو نفثالينات ، أو كلورونتروبيفينيلات Chloro Nitro Biphenyls .

4-عند إنتاج كميات قليلة أو متغيرة يمكن تحويل ***المعدات*** على نحو مناسب واقتصادي ، من تصنيع مادة كيميائية إلى أخرى على أساس التحويل الكيميائي نفسه .

يهدف مدير الإنتاج إلى إبقاء كافة المعدات قيد الاستخدام . ولتحقيق ذلك يتم أولاً تصنيع إحدى المواد ثم تصنيع المادة الأخرى في المفاعل العام نفسه ، كالمسلفن Sulfonator مثلاً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن بسهولة كبيرة إدارة ***الاستخدام المتعددللجهاز*** عن طريق عزل التحولات الكيميائية . يلتزم كثير من المصانع المتخصصة على نطاق واسع تماماً بناتج واحد ، لأن الاستخدام المضاعف غير ممكن اقتصادياً .

5- إن تصنيف التحويل الكيميائي ، يمكّن المصنعين الكيميائيين من الانتقال من أداء المجموعة إلى أداء كيميائي جديد مستقل في الصنف إياه . ومن المهم أساساً أن نعرف ونتذكر المبادئ الأساسية أكثر من الأداءات النوعية . هذه الطريقة للمقاربة ، التي قلما يشدد عليها ، في سياقات الكيمياء العضوية واللاعضوية ، تسهل إلى حد كبير تصنيع أي مادة كيميائية بالاعتماد على المعلومات القديمة المعممة حول التحويل النوعي. ويجنبنا هذا الإجراء استظهار الملاحظات الفردية .

و أدرجت التحولات الرئيسية المهمة في الجدول 1-1.

6- بما أن تصنيف التحويل الكيميائي يقوم على أساس كيميائي ، لذلك شددنا على ***التفاعل الكيميائي*** . ومع أن تكاليف الطاقة كبيرة ، تبقى المواد أساساً أكثر كلفة منها ، ومن هنا ، يساعد إدخال تحسينات طفيفة في المردود الكيميائي على رفع الربح في ناتج التصنيع . وربما كان التوفير في الطاقة أو القدرة أقل فائدة .

7- يمكن غالباً تبسيط تصميم المعدات عن طريق المبادىء العامة ، التي تنشأ من تنظيم التحويل الكيميائي ، أكثر مما يمكن تبسيطها من دراسة كل تفاعل لوحده . إن تلك التجربة التى أشارت إلى عدد من التفاعلات المتحالفة بمقتضى تحول كيميائي ، هي دليل ممتاز على تفاعل جديد في هذا التصنيف بالذات . وفي معالجة التحولات الكيميائية .

كلما كان فهمنا أكبر للكيمياء الفيزيائية والحركية ، كلما تحسن مفهوم المصنع . وعموماً ، إن الظروف التي تزيد من سرعة التفاعل ، تقلل من توازن التحويل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وكثيراً ماتشكل هذه العلاقة بين التوازن والسرعة المعضلة الرئيسية في التصميم . فمثلاً :

في تحضير حمض الكبريت بطريقة التلامس ، يتألف محوِّل convertor ثاني أكسيد الكبريت من جزأين (وأحياناً أكثر) ، جزء حار صغير الحجم ، يحصل فيه التفاعل بسرعة ، ويقترب من توازن غير مؤات ، يؤدي إلى تحول غير تام يخلف قسماً غير متفاعل من SO_2 . يلي هذا الجزء ، قطاع أكبر وأبرد يتواصل فيه التفاعل ببطء ، ولكن يتحول تقريباً كل الباقي من SO_2 إلى SO_3 . ولولا انخفاض درجة الحرارة في هذا القطاع ، لكانت تكاليف المادة عالية ولكان تلوث الهواء غير مقبول ، نظراً لفقدان كمية كبيرة من المادة غير المتحولة .

استخدمنا في هذا الكتاب ***مخططات الإنتاج*** على نطاق واسع ، لأنها تتيح جمع قدر كبير من المعلومات وفحصها في حيّز صغير. وتستخدم نماذج عديدة من تلك المخططات : تبين بعضها الإنتاج البسيط ، وبعضها الآخر توازنات المواد ، والقلة منها كاملة جداً ، حيث تتضمن المصارف ، وخطوط الحريق ، وخطوط البدء . كما عملنا على تبسيط هذه المخططات إلى أدنى درجة ، ورسمناها لكي تبين المبادئ الرئيسية أكثر من التفاصيل . وسنركز في هذا الكتاب على المبادئ الأساسية العامة لهذه المجموعات أكثر من تركيزنا على التفاصيل . وستكون هذه المبادئ جزءاً من معرفة التشغيل لدى الكيميائيين ، والمهندسين ، ولكل العاملين في التصنيع ، وحتى الاختصاصيين ، لأنه يمكن غالباً تحويل هذه الإجراءات من حقل إلى آخر .

ونظراً لتنامي عدد المهندسين الكيميائيين ، الذين يدخلون أسواق البيع ، أو يشغلون مراكز تنفيذية أو إدارية ، يصبح ضرورياً بالنسبة لهم الحصول على معرفة أوسع بالصناعة الكيميائية . وستهيأ مخططات الإنتاج ، بطريقة منطقية مترابطة ، لكل من المختص ، والبائع ، والمدير وجهة نظر إجمالية حول كثير من العمليات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كما ينبغي على كافة المصنّعين الكيميائيين أن يطلعوا بشكل جيد على أسعار البيع الجارية للمواد الكيميائية الرئيسية ، التي يهتمون بها . تعرض الأسعار أسبوعياً عن طريق مراسل التسويق ، ونجد المعلومات المحددة ، بين معلومات أخرى ، في مجلة ***الأسبوع الكيميائي*** أو مجلة ***الأخبار الكيميائية والهندسية*** .

سيكتشف الطلاب الذين يستخدمون مخططات الإنتاج لأول مرة ، أنه يمكن تصور سلسلة من المراحل المترابطة بخصوص العملية ، التي تقلل إلى حد كبير من الاستظهار ، والتي كثيراً ماتحتاج إليها الدراسة الأكاديمية للتفاعل الكيميائي . وهنا تبذل محاولة للتأكيد على ***سبب*** الإجراءات الصناعية أكثر من ***كيفيتها*** .

في هذه الأعمال النشطة ، يصبح استخدام الصحف الحالية ضروري لدراسة تتجاوز المواد الموجودة في الكتب . لذا يجب الرجوع إلى نصوص وصفحات الإعلان في الصحف التالية : ***الهندسة الكيميائية ، تقدم الهندسة الكيميائية ، الأسبوع الكيميائي ، الأخبار الكيميائية والهندسية ، معالجة الهيدرو كربون ،*** وكثير من الصحف المتخصصة الأخرى كالمواد اللاصقة والسكر واللدائن الحديثة .

مصادر المعلومات :

المكتبات : هي أفضل مصدر للمعلومات بالنسبة لمن يلتمسون دراسة العمليات الكيميائية . ومع الأسف يميل معظم المهندسين بشكل خاص إلى تجاهل هذا المصدر الهام ويحاولون الحصول على المعلومات من خلال الاتصالات الشخصية ، في حين يتجاهلون المصدر الأفضل وهو المعلومات المكتوبة .

يتضمن الميدان الكيميائي أفضل فهرس لمراجعه في كل العلوم . فمصلحة الخلاصات الكيميائية ، هي ثمرة الفهرس العام والملخص للمراجع الكيميائية ، ومجلة ***الخلاصات الكيميائية ،*** التي تنشرها الجمعية الكيميائية الأمريكية ، تقدم خلاصات قصيرة لكل المراجع العالمية المتصلة بالكيمياء ، بما فيها البعيدة منها ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كما تنشر في حوالي 40000 صحيفة . يمكن الوصول إلى المادة عن طريق فهارس سنوية وعقدية حول الموضوع والمؤلف وبراءة الاختراع والصيغة ، إلخ . ويمكن البحث بسرعة بواسطة الحاسوب عن المنشورات . حيث تحفظ المعلومات فيما يدعى بـ ***قاعدة المعلومات*** ، وهي مجرد أنظمة حافظة للسجلات أساسها الحاسوب . ويمكن تقريباً الكشف عن أية معلومات حسب الرغبة ، في خطوطها الموجزة ، أو عناوينها فقط ، أو خلاصاتها الكاملة ، وفي بعض الحالات عن مقالات كاملة . تمكّن أجهزة الحاسوب التبادلية الفعل من إجراء بحث تقريبي (ومن ثم قليل الكلفة) ، ومن ثم تنقيحه للكشف عن التفاصيل ذات العلاقة . طريقة البحث هذه تخفض الكلفة ، وتختصر الوقت . وليس من الضروري التعرف على الحاسوب ، نظراً لوجود المشرفين على المكتبات الذين يقدمون المساعدة ، وبذلك يمكن الحصول بسرعة على التسهيلات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 2

العمليات الكيميائية وعمل المهندس الكيميائي

في عام 1980 كان 60000 مهندس كيميائي و25000 كيميائي يكسبون رزقهم في الولايات المتحدة . وكان هناك عدد بسيط من الأشخاص المدربين ذاتياً ، والمنقولين من حقول أخرى علمية وهندسية ، ممن دخلوا حقل التصنيع الكيميائي بطريقة ما ، وربما بلغ عددهم 200000 مهنياً . يعمل معظم المهندسين الكيميائيين في حقل الصناعة الخاصة Private . وأظهر استطلاع أجري في عام 1981 من قبل المعهد الأمريكي للمهندسين الكيميائيين أن أكثر من 90 % من هؤلاء المهندسين ، يعملون في المجالات الوظيفية التالية :

المجال الوظيفي	%
العمليات	23.4
البحث والتطوير	23
الإدارة	9.3
الإنتاج	7.7
التصميم	5
المشورة	4.9
إدارة المشاريع والإنشاء	4.5
الهندسة البيئية	4.1
الثقافة (التعليم)	4.8
هندسة الإنتاج	1.3
الصيانة	0.9
مراقبة الجودة	0.7
أخرى	4.6

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يظهر هذا المجال الواسع للتطبيق ، أنه يجب تدريب المهندسين الكيميائيين للعمل في أي مرحلة من مراحل التصنيع الكيميائي .

ولنجاح العمليات الكيميائية تجارياً لابد من الخبرة في عمليات ***التحويل الكيميائي*** و ***العمليات الفيزيائية*** ، والاستخدام الأفضل لمعدات القياس ، والخبرة بالهندسة الكيميائية . كما يجب اختيار مواد البناء المقاومة، للمحافظة على المصنع من التآكل . ولتشغيله بشكل فعال ، يحتاج المصنع إلى أجهزة لتسجيل وضبط مختلف أشكال العمليات . يجب التحكم بالشوائب الضارة في المواد الخام ، كما يجب أيضاً مراقبة الشوائب في الإنتاج . وقد حلت الأجهزة التي تؤدي هذه الوظائف محل المحللين الكيميائيين ، بسبب خفض الكلفة وسرعة الإنجاز .

المعطيات الكيميائية الأساسية :

علم الكيمياء علم أساسي ، ترتكز عليه الصناعات الكيميائية . وترتكز مهمة المهندس الكيميائي في تطبيق هذا العلم في معالجة معينة ، من خلال استخدام المبادئ الرئيسية المنسقة ، العلمية والهندسية . ولكي يقوم بهذه المهمة بشكل فعال ، يجب على المهندس أن يطور نتائج البحث المخبري التي يقوم بها الكيميائي إلى معالجة كيميائية اقتصادية .

والعامل الوحيد الذي يتميز بأهمية بالغة في هذا المجال هو **المردود** الذي يجب تمييزه بدقة عن ***التحويل*** . فالمردود هو ذلك الجزء من المادة الخام ***الذي يستخرج*** كناتج رئيسي (أو مرغوب) . أما التحويل فهو ذلك الجزء الذي يتحول إلى شيء آخر ، أي إلى نواتج ثانوية بالإضافة إلى النواتج الرئيسية .

وتستخدم أيضاً عبارة التحويل للإشارة إلى الكمية المتحولة من خلال مرور واحد في أحد الأجهزة عند استخدام التدوير المتعدد . ففي تشكيل الأمونيا مثلاً ، كثيراً ما يكون المردود أكثر من 98 % ، بينما يكون التحويل محدوداً بالتوازن إلى

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حوالي 14 % (في المرور الواحد) وهذا يعني أن 86 % من الشحنة لم تتفاعل ويجب أن تعاد إلى المفاعل من جديد . وهدف المهندس الكيميائي الذي يرتبط دائماً بالكلفة هو أن يحقق تحويلاً مساويا للمردود .

فبسبب انخفاض التحويلات ، تكون مصانع تخليق الميثانول والأمونيا أكبر بـ 4–5 أضعاف مما نتوقع إذا كان التحويل مساوياً للمردود .

ويمكن عن طريق تغيير ظروف التشغيل ، تبديل التوازن وتعزيز التحويل . فزيادة ضغط التشغيل ، يحسن مردود الأمونيا والميثانول ، في حين تزداد تكاليف التشغيل والمعدات . عادة يمكن الوصول إلى وضع التوازن بزيادة زمن التفاعل (ولكن ذلك يحتاج لمعدات كبيرة ومكلفة) ، ويمكن اختصار زمن التفاعل بتحسين المواد الحفازة ، ولكن التوازن لا يتأثر .

حركية التفاعل kinetics :

كرس كثير من الوقت لإجراء التجارب على حركية التفاعل ، وهي دراسة لسرعات التفاعلات . وهذه المعلومات أساسية لتصميم المصانع ، لأن سرعة التفاعلات تحدد حجم المعدات . والمواد الحفازة هي مواد تزيد من سرعة التفاعل . وهناك كثير من المنشورات عن حركية التفاعل والمواد الحفازة .

توازنات المادة ، وتبدلات الطاقة وتوازنها :

بما أن التكاليف تتأثر بشدة باستخدام المادة وتوزيعها، تصبح موازنتها – (وهي دراسة تبين الأصل والترتيب النهائي لكافة المواد المستخدمة) – أول خطوة مهمة في أية دراسة للمعالجة . ولكن استخدام الطاقة وتوزيعها أقل أهمية ، حتى في ظل ارتفاع تكاليفها في الوقت الحاضر ، لكن العمليات الكيميائية هي صناعة مستهلكة للطاقة ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لذلك تبذل حالياً جهود كبيرة للتقليل من استخدامها . وفي المستقبل ستصبح مسألة الاقتصاد في الطاقة أكثر حيوية مما هي عليه اليوم .

يستخدم علم الترموديناميك اليوم على نطاق واسع ، لتأمين معلومات مفيدة حول كل أطوار التفاعلات التقنية . وفي كامل هذا الكتاب سوف نلحق المصطلح ΔH (حرارة التفاعل) بكثير من التفاعلات . وسوف نستخدم الإشارة السالبة $-\Delta H$ عندما يولد النظام حرارة .

مقارنة العمليات المتقطعة والعمليات المستمرة :

كانت العمليات الكيميائية تجري قديماً على دفعات ولا تزال هذه الطريقة تتبع حتى الآن . حيث يمكن قياس كمية ووزن الدفعات والتحكم بها ولكن ضبط درجة الحرارة قد يكون غير ممكن .

وبالمقابل فإن معدات المعالجات المتواصلة ، بدون استثناء تقريباً ، تكون أصغر حجماً وأقل كلفة ، وتستوعب كمية أقل من المادة ، وبالتالي تكون الفرصة ضئيلة أمام تخريب كميات كبيرة منها ، كما أن ظروف تشغيلها أكثر انتظاماً مما هي عليه في المعالجات المتقطعة .

تحتاج العمليات المستمرة إلى مزيد من الضبط الموجز للتدفق والشروط ، الأمر الذي لا يمكن تحقيقه بدون أجهزة نوعية للضبط . وقد أثبتت عملية الضبط بالحاسوب أنها نافعة جداً .

ولإنتاج كميات بسيطة من المواد الكيميائية يفضل عادة استعمال العمليات المتقطعة ، ولكن عندما تتوسع الأسواق لابد من التحول إلى العمليات المستمرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن خفض كلفة تصنيع ***وحدة الإنتاج*** هي غالباً الدافع الرئيسي الذي يكمن وراء التغيير. وعندما يزداد حجم الإنتاج ، يقوم المهندس الكيميائي بحساب تلك النقطة ، حيث تبرر كلفة العمالة ، والبحث ، وأجهزة التحكم ، ومعدات التشغيل المتواصل ، ضرورة اللجوء إلى طريقة العمليات المستمرة ، التي تكون فيها كلفة الاستثمار والتشغيل أقل ، والنوعية أكثر انتظاماً .

مخططات الإنتاج flowcharts :

لمخططات الإنتاج عدة نماذج ، وتستخدم لأغراض عدة . تظهر المخططات البسيطة غالباً انسياب المادة والطاقة وحالات التشغيل فقط . أما المخططات الأكثر تعقيداً فتظهر كل شيء في العمليات وتصبح في غاية التعقيد . وتظهر المتخصصة منها تفاصيل أكثر كخطوط الحريق ، وأنظمة ومعدات التحكم ، وخطوط الهواء ، والمصارف إلخ . وأكثرها تنسق تتابع العمليات والمعالجات الموحدة . وهي تشير إلى نقطة دخول المواد الخام والطاقة الضرورية ، إضافة إلى نقاط إزالة الناتج الرئيسي والنواتج الثانوية . تعد أكثر المخططات مع الأخذ بعين الاعتبار إمكانية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 2–1. المخطط النقدي للإنتاج في المشروع. مخطط اقتصادي شبيه بمخطط إنتاج العمليات.

التعديل في حالة تطوير التصميم . ما من رسم آخر للمعالجة الكيميائية موجز أو واضح ، فيما يتعلق بالمعدات ، أو تفاصيل التشغيل ، والتفاعلات العامة كالذي يقدمه مخطط إنتاج مرسوم بمهارة ، والذي يجب أن يتضمن معلومات تغطي ليس المواد فقط ، بل أيضاً العمل والفوائد . لاحظ الصورة 2– 1، في الصفحة السابقة التي تمثل مخططاً اقتصادياً .

اختيار الطريقة الكيميائية ، التصميم والتشغيل :

من الضروري أن يكون التصميم المبدئي مناسباً ومرناً . وسنأتي في المقاطع التالية على دراسة بعض العوامل التي يجب اعتمادها عند التخطيط لإنشاء مصنع .

إن مهندس العمليات مختص بالجوانب الشائعة لتصميم الطريقة الكيميائية . والخبرة العملية ضرورية ، إذ يتوجب على مهندس التصميم الأقدم أن يتنبأ ويحل مشاكل المصنع العامة البسيطة كالصيانة والأمان والتوافق مع الضوابط الحكومية البيئية . وعلى المستشارين المدربين المتيسرين سواء كانوا مستقلين أو من شركات استشارية ممتهنة تقديم النصح و أو التصميم و/أو إنشاء مصانع العمليات الكيميائية.

الوحدات الصناعية التجريبية Pilot plants :

الوحدات الصناعية التجريبية ، هي مجموعات متكاملة صغيرة القياس تتيح إجراء التجارب للحصول على معلومات من أجل وحدات أكبر ، وأحياناً لإنتاج كميات من منتج جديد لتقييمه من قبل مستخدميه .

تجارب التطوير في هذه الوحدات مكلفة لكنها كثيراً ما تكون أساسية . لذلك يفضل إجراء الحسابات على استخدام الوحدات الصناعية التجريبية إن أمكن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويجب على مهندس التصميم أن يخطط مراحل التشغيل في هذه الوحدات بعناية مستخدماً ***التحليل الإحصائي*** للإجراءات الضرورية لتحديد المعلومات اللازمة من أجل التصميم . مع الأخذ بعين الاعتبار بناء الوحدات الصناعية التجريبية – خاصة لصناعات جديدة – بمعدات مماثلة في مادتها للمعدات التي ستستخدم في الوحدات الكبيرة وذلك للتحقق من تأثيرات التآكل و" ارتكاب الأخطاء الفاضحة في الوحدات الصغيرة لجني المكاسب في الوحدات الكبيرة " . وتصحيح الأخطاء بالمحاكمة العقلية عن طريق التجريب في الوحدات الصناعية التجريبية أقل كلفة بكثير أما معالجتها في المصنع فمكلفة جداً .

أضف إلى ذلك أن المعلومات التي نحصل عليها من الوحدات الصناعية التجريبية حول التآكل موثوقة أكثر من المعلومات التي نحصل عليها عن طريق الاختبارات ضيقة النطاق التي نجريها بالمواد الكيميائية الصرفة حيث تظهر مؤشرات التآكل من المواد المتفاعلة والمنتجات النهائية في مثل هذه الوحدات بشكل عام .

المعدات Equipment :

لايحتوي هذا الكتاب على فصول مستقلة حول المعدات . وقد أبرزنا المعدات مع وصف المعالجات المختلفة وفي المخططات التي تمثل هذه المعالجات . وعلى أي مهندس كيميائي أن يبدأ بصورة مبكرة لكي تتحسن معرفته بالمعدات الصناعية كالمضخات والمرشحات بالضغط وأبراج التقطير ووحدات النترجة ووحدات السلفنة . يتضمن ***كاتالوك الهندسة الكيميائية*** معلومات مناسبة تتعلق بالمعدات العملية التي يمكن التزود بها من عند مختلف المصنّعين . وتفيد بشكل خاص بهذا المجال الأعداد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجديدة من مجلات ***الهندسة الكيميائية*** و ***الأسبوع الكيميائي*** **وأخبار الهندسة الكيميائية .**

التآكل ومواد الإنشاء :

لا يعتمد التشغيل الناجح للمصانع الكيميائية فقط على المتانة الأصلية لمواد الإنشاء بل أيضاً على الاختيار المناسب للمادة المقاومة للتآكل . ونادراً ماتختبر الأعطال الميكانيكية ، إلا إذا كان هناك تأكل أو إضعاف سابق نتيجة لهجوم كيميائي. فالتآكل عامل مهم من عوامل إتلاف المعدات ويمكن تخفيف خطره عن طريق تفادي التغييرات المفاجئة في اتجاه الجريان والتدفق .

لا يمكن منع حدوث التآكل إنما يمكن تخفيفه فقط . ولقد هيأ التقدم في علم المواد كثيراً من المواد المقاومة للتآكل : كالفولاذ المغلف بالمطاط والكربون المرتبط بالراتينج والتنتالم tantalum لمقاومة حمض كلور الماء ، والستانلس ستيل لمقاومة تأثير حمض الآزوت الممدد والأحماض العضوية حتى عند الضغط ، والنيكل والفولاذ المغلف بالنيكل لمقاومة المحاليل القلوية الحارة أو الباردة . وزادت أهمية المواد العضوية البوليمرية في مقاومة التآكل .

ومن بين المواد الإنشائية التي يستخدمها المهندسون الكيميائيون مواد شائعة جداً وأخرى نادرة جداً كالآجر وحديد الصب والفولاذ والخشب والإسمنت والبلاتين والتيتانيوم والفضة .

يجب إجراء اختبار التآكل بالمواد الكيميائية التجارية أكثر من إجرائه بالمواد الكيميائية المخبرية النقية ، لأن المواد الكيميائية التجارية الخام تحتوي على كميات بسيطة من مواد ملوثة ، وهذه الملوثات تؤثر بشكل محسوس على التآكل . والمثل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

على ذلك هو تآكل الألومنيوم بحمض الآزوت المخفف الذي يحمل كمية قليلة جداً من الهالوجين Halogen .

وتساعد على اختيار المواد الاقتراحات التي تتضمنها الجداول الواردة في كتاب بيري للمهندسين الكيميائيين .

التحكم بالعمليات الكيميائية وأجهزة القياس :

العمليات الكيميائية الآلية والموجهة بالأجهزة شائعة وأساسية . ويعلن عن وحدات " صناعية آلية " للهيدروجين ، والأكسجين ، وحمض الكبريت ، وكثير من المواد الأخرى الكيميائية .

إن معالجة المعطيات والأجهزة الحاسبة تطلع عملياً بتشغيل أجهزة العمليات الكيميائية المعقدة . ويمكن لبعض الأجهزة أن تقرب الشروط في المصنع من الكمال لتلبية التبدل في ظروف التغذية . ولا يجب اختيار هذه الأجهزة لمجرد تسجيل متغيرات العمليات ولكن وظيفتها هي ضمان نوعية ثابتة عادة عن طريق التقدير والتحكم والتسجيل والمحافظة على شروط التشغيل المرغوبة . وظيفة العمال والمهندس الكيميائي في العمليات المستمرة الواسعة النطاق هي المحافظة على المصنع في حالة تشغيل مناسبة . وتعد أجهزة القياس أداة أساسية في العمليات الحديثة . وعلى العكس فإن طريقة العمليات المتقطعة تتطلب أجهزة قليلة الأمر الذي يتطلب مزيداً من الرقابة من قبل العمال والمهندس الكيميائي ، لأن الشروط أو الإجراءات تختلف عادة من البداية إلى النهاية. وحتى هذه المشاكل يمكن حلها عن طريق أجهزة مبرمجة، إذا كان هناك ما يبرر زيادة الكلفة .

ارتفعت أثمان هذه الأجهزة إلى 25 % في بعض الحالات ، ولكن استخدام أجهزة الحاسوب قلصت التكاليف في السنوات الأخيرة . وحشرت هذه الأجهزة في هذا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الموقع البارز نتيجة لتزايد استخدام الإجراءات المستمرة وارتفاع تكاليف العمل والمراقبة وعدم الموثوقية النسبية بالعمل الإنساني ووجود كثير من نماذج المعدات والمراقبة بأسعار منخفضة وموثوقية عالية . وتتضمن هذه الأجهزة :

1- أجهزة القياس ذات المؤشر - وتبين المعلومات الآنية أو قيمتها أو انحرافها عن المعيار .

2- أجهزة التسجيل - وتسمح بالدراسة والتحليل .

3- أجهزة التأشير/ التسجيل والتحكم - وتسمح بكل ما ورد أعلاه وتستخدم ضرباً من أنواع الإجابات على الانحرافات عن نقطة التحديد المختارة وتتحكم بالتشغيل . يشيع استخدام نموذجين من هذه الأجهزة :

النموذج النظير أو المماثل Analog Type والنموذج الرقمي Digital Type .

تبين الأجهزة النظيرة كمقاييس الحرارة النابضية ومقاييس بوردون للضغط Bourdon pressure gages النتائج بحركة ميكانيكية لنمط ما من أداة تتناسب مع الكمية المقاسة .

وتستخدم الأجهزة الرقمية عادة " محولاّ Transducer " ، وهي أداة تحول الكمية المقاسة إلى نمط ما من إشارة (كهربائية أو هوائية) ومجموعة دارات إلكترونية لتحويل هذه الإشارة إلى أرقام عددية (رقمية) ، التي تعرض أو تسجل.

يبدو الميل واضحاً نحو الأجهزة الرقمية ، ولكن الطلب مستمر على كثير من الأجهزة النظيرة . يمكن للحاسوب أن يراقب وينظم الحصيلة من كلا النموذجين وفقاً لبرنامج منظم سلفاً ، ويفضل عادة المداخيل الرقمية .

استخدم ضابط تحليلي كيميائي في عمليات المصنع لتحليل المادة الخام الداخلة والحصيلة الناتجة ولكن الأساليب التقليدية عموماً بطيئة جداً ومكلفة وكثيراً ما

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تكون منوطة بإجراءات مشكوك فيها لأخذ العينات . ومع ظهور الأساليب السريعة والموثوقة والحساسة الكفوءة للتشغيل الآلي ، أصبح الضابط الذي يقوم على أساس التحليل أثناء العمليات ملائماً من الناحية الاقتصادية . وأصبحت نوعية البضائع المنتجة تتمتع بثقة أكبر مما كانت عليه عند استخدام التحاليل الإنسانية من قبل الإنسان .

وقد جرت أتمتة أجهزة التحليل الكروماتوغرافي وأجهزة الـ H P وتحاليل الناقلية وحتى المطيافية الكتلية واستخدمت صناعياً .

اقتصاديات العمليات الكيميائية :

يتميز المهندسون عن العلماء بإدراكهم للتكاليف والأرباح . يتضمن كل قرار هندسي دراسات الكلفة . ويجب على المهندسين أن يستمروا في مواكبة التبدلات الاقتصادية التي قد تؤثر على إنتاجهم . كما يجب على المهندس أن يهدف بمساعيه إلى توصيل أفضل ناتج أو أكثر الخدمات فعالية لمستخدمه وللمستهلكين بأدنى كلفة وعلى نحو آمن .

المعالجات التنافسية :

بما أن التغيير هو الصفة البارزة في الأساليب الكيميائية ، فإن التبديل المحتمل في أي معالجة يتميز بالأهمية ، ليس فقط عند تصميم المصنع لأول مرة بل دوما . وتقضي إحدى مهام قسم البحث والتطوير (R & D) بالمحافظة على مواكبة التقدم وتوفير المعرفة بالتحسينات أو حتى بالتبدلات الأساسية التي تقود إلى صنع أي ناتج مفترض يهتم به التنظيم . ومكوِّن البحث والتطوير هذا يجب أن يبقى على دراية فيما يتعلق بالتطويرات في شركات أخرى ، وأن يكون في موضع يمكنه فيه تقديم المشورة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لإدارة الموقع التنافسي النسبي للمعالجات أو النواتج الفعلية أو المتوقعة. ويجب اتخاذ القرارات الحكيمة في المناقشات الهندسية المهمة . فمثلاً هناك العديد من المعالجات التقنية لتصنيع الفينول ، والإيثانول ، وحمض الخل ، واختيار أفضلها من ناحية الموقع والزمن هو قرار اقتصادي . والحسابات الدقيقة التي تستخدم المعالم والمؤشرات المحلية ، تؤدي عادة إلى قرار واضح .

توازنات المواد :

يشكل المردود ونسبة التحويل في المعالجات الكيميائية أساسا لتوازنات المادة التي تشكل بدورها أساساً لتحديد الكلفة . ويتم جدولتها على المخططات من أجل قيم قياسية .

الطاقة :

يهتم المهندسون بتوجيه وتنظيم الطاقة . حيث يمكن استنفاذ هذه الطاقة في نقل المواد الخام بواسطة السفن أو الشاحنات أو الأنابيب ، ويمكن استخدامها على شكل حرارة أو بخار أو كهرباء ، أو قد تكون الطاقة المنطلقة من التفاعلات الكيميائية الناشرة للحرارة ، أو الطاقة الممتصة في التفاعلات الماصة للحرارة .

إن تكاليف الطاقة الحرارية المستمدة من النفط أو الغاز أو الفحم أو الشمس أو النووية ، أو تكاليف الطاقة الكهربائية المستمدة من الهواء أو الماء متبدلة باستمرار ، ولذلك من الصعب جداً وضع خطط طويلة الأمد من أجلها .

كثيراً ما تكون الطاقة في المصانع الكيميائية هي المؤشر الرئيسي للكلفة لكن يمكن غالباً خفض الطاقة المستخدمة عن طريق تغيير أساليب العمليات وخصوصاً باستخدام تكنولوجيات الفصل الحديثة . يحتوي الفصل الرابع على مزيد من التفاصيل حول توليد الطاقة واستخدامها .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

العمالة :

يسهم العمال المهرة في نجاح المصنع بمقدار ما يكون التصميم ممتازاً . وما من مصنع ينجح بدون تعاونهم . انتقلت عمليات الصناعات الكيميائية بسرعة إلى التقنيات المريحة والموفرة للعمالة وخصوصاً في مجال تسريع العمليات المستمرة واستخدام أجهزة التحكم بالعمليات والأساليب المثلى . متطلبات العمالة في الصناعة الكيميائية قليلة نسبياً ، وهناك أعمالاً كثيرة تحتاج إلى مهارات استثنائية بأجور أعلى من الحد العام .

الكلفة الإجمالية :

لا يمكن الحصول على كلفة العمليات بصورة حقيقية حتى يشتغل المصنع ، لكن المهندس الكيميائي الخبير يمكنه تقديرها بصورة تقريبية . حيث أن أعلى كلفة هي كلفة المادة الخام مع الطاقة والعمالة ، ومعظم الأخطاء في تقدير الكلفة تعود إلى النفقات غير المباشرة والمبيعات وخدمة الزبائن وكلفة رأس المال اللازم للتشغيل اليومي للمصنع .

بعد تصميم المصنع ، يمكن أن تقدم العروض للحصول على المعدات ، والتي قد تشعر بمقدار رأس المال الضروري للإنشاء . قد يكون التأجيل مكلفاً جداً مع ارتفاع معدلات الفائدة والارتفاع المستمر للأسعار . وقد تكون الضرائب أيضاعاملاً رئيسياً (انظر الجدول 2-1) .

الجدول 2-1. رأس المال المستهلك لإنشاء مصنع جديد للمواد الكيميائية (بلايين الدولارات)

	1981	1980	1978	1976	1874	1972
مطاط	2.30	1.73	2.10	1.32	1.56	1.03
حديد وفولاذ	3.27	3.29	2.52	3.04	1.94	1.06
معادن غير حديدية	3.59	3.11	2.11	1.97	2.04	0.97
حجارة، طين، زجاج	3.90	3.82	3.10	1.88	1.64	1.33

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ورق	6.73	6.80	3.99	3.1	2.90	1.45
مواد كيماوية	13.11	12.60	8.46	8.12	6.48	3.38
بترول	25.17	20.69	13.95	10.76	7.31	4.80
كامل الكلفة	129.58	115.81	79.72	59.95	53.21	35.42

تقييم السوق :

أثناء تطوير الصناعة الكيميائية يجرى تدريب الخبراء ، ومن الضروري الاستنجاد بهم لتقييم السوق عندما يكون ناتج جديد قيد التقييم .

نقاوة وتجانس المنتج :

هناك غموض كبير في الصناعة الكيميائية فيما يتعلق بمعنى عبارات تستخدم لوصف النقاوة . فعبارات مثل تقني ، ومُنقّى ، وعامل تحليلي ، ودرجة العامل ، والنقاوة المطيافية ، إلخ ، توحي بمعنى درجة النقاوة ، ولكن درجة العامل لمادة كيميائية قد تكون أقل نقاوة من درجة التنقية لمادة أخرى . فعلى سبيل المثال إن جزءاً واحداً في عشرة الملايين من البورون Boron مهم في المجال النووي ، ونقاوة 50 % قد تكون كافية تماماً للمستحضر الصيدلاني . لذا يجب أن يوجه البحث في المختبر الذي تم تحقيقه عن طريق وحدات صناعية تجريبية للحصول على شروط مثلى لضمان تجانس الناتج (الذي كثيراً ما يكون مهماً كالنقاوة) وإنجاز العمليات وإنقاص النواتج الثانوية إذا أمكن ، لأن تكاليف البيع لهذه النواتج قد تكون عالية جداً . وصحيح أنه يمكن لمجموعة الآلات أن تساعد في المحافظة على انتظام الشروط ولكن صلاحية العمال ودقة المراقبة للمصنع هما المدخل الحقيقي إلى نوعية الإنتاج .

تتميز ***الحالة الفيزيائية للنواتج*** بتأثير كبير على رواجها . وتتضمن هذه الحالة البنية البلورية ، وحجم وشكل الجسيمات ، واللون بالنسبة للمواد الصلبة . فمثلاً يطلب لتسويق كربونات الصوديوم أن تكون بيضاء وكثيفة . ومن المهم أيضا في بعض الأحيان تلوين السائل لتأمين سمة تجارية مميزة (كما في تلوين الغازولين) أو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لحجب لون غير مرغوب ،على أن لا تؤثر مادة هذا اللون بأية حال على الأداء وفي هذه النقطة يكون صبغ الناتج أقل كلفة من إزالة اللون غير المرغوب .

التعبئة والتخزين والنقل :

التعبئة والتخزين والنقل عمليات مكلفة ويجب تفاديها حيثما أمكن ذلك . والحاويات الأكثر اقتصادية هي الحاويات التي تجدد تعبئتها بدون تغليف كالصهاريج، والسفن الصهريجية ، والأنابيب ، والشاحنات الصهريجية ، والطوافات المائية ، والغندولات ، والشاحنات الصندوقية . ينقل الفحم والمواد الصلبة الأخرى بالأنابيب على شكل معلق في سائل ، والسائل هو الماء عادة . واستخدمت القطارات الموحدة التي تحمل بضاعة واحدة إلى مقصد واحد لتخفيض كلفة النقل . والولايات المتحدة هي البلد الأكثر تقدماً في تطوير وسائل النقل بشكل دكمة ليس فقط من أجل الفحم والنفط والغازولين ، بل أيضاً من أجل مواد أخرى كدبس السكر (المولاس) . حيث تقوم الشاحنات الصهريجية الكبيرة والطوافات المائية والشاحنات برحلات متعددة بين البائع والمشتري .

لا تحتاج المادة في النقل العبوري (الترانزيت) إلى تخزين في الموقع ، ولكن توقف الإمداد يمكن أن يكون مكلفاً . تنقل كثير من المواد الكيميائية بحراً في حاويات أصغر قد تكون من نوع الرحلات المتكررة أو الرحلة الواحدة . مظهر الحاوية مهم فقط بالنسبة للمواد الكيميائية التي تباع مباشرة للمستهلك .

المبيعات وخدمة الزبائن :

يعد بائع منتجات شركة ما بأنه هو حاسة بصرها وسمعها وشمها يجمع المعلومات للمساعدة في التنبؤ بالأحوال الاقتصادية. ففي كثير من الشركات الكيميائية يظهر للوجود بعض من المواد الأكثر ربحاً ورواجاً نتيجة لاقتراحات البائعين . وبما أن الخبرة التقنية والقدرة على البيع قلما تجتمعان عند الشخص نفسه فقد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ابتكرت مصلحة البيع وعمل خدمة الزبائن . حيث يمكن للعاملين فيها أن يرشدوا زبائنهم إلى الاستخدام المربح للسلع التي ينتجها مستخدمهم . وتشكل مصلحة البيع وخدمة الزبائن واسطة التماس الرئيسية بين المشتري والبائع .

مواقع المنشآت :

يتحكم في تحديد الموقع الاقتصادي والمناسب للمصنع الكيميائي وجود المواد الخام والطاقة ووسائل النقل والأسواق . وتؤثر على الاختيار عوامل أخرى كثيرة كالقيود البيئية ، والمورد المائي ، ووجود ما يكفي من الأيدي العاملة ، وكلفة الأرض ، وتسهيلات التخلص من النفايات . وهناك ميل شديد جداً لدى مؤسسات التصنيع الكيميائي لمغادرة المدن المزدحمة إلى مدن أصغر أو إلى الريف . وتفرض القيود القانونية أحياناً انتقالاً من هذا النوع ؛ ويعارض سكان بعض المناطق وجود تلك المصانع لاعتبارات بيئية .

الأمان من المخاطر كالحريق والمواد السامة :

لاشيء يدمر المصنع بشدة كالحريق . لذلك يجب وضع الاحتياطات ضد الحريق ومكافحته في الاعتبار أثناء تصميم المصنع الكيميائي . كما يجب حماية العاملين ضد المواد الكيميائية السامة الواقعية والمفترضة . ومن الضروري أن تكون المخاطر حيثما وجدت معروفة لدى الذين قد يتعرضون لها .

فمقاييس الأمان ليست إبقاء المستخدم على رأس عمله فقط، بل توفر المال عملياً عن طريق تخفيض المكافآت التي يدفعها رب العمل مقابل المسؤولية القانونية والتأمين ضد الحريق . إن سعة المعرفة بالمواد الكيميائية كثيراً ما يدفع إلى قلة الاهتمام ، ولهذا السبب تزود مصانع التشغيل الجيد بأجهزة أمان وبرامج متواصلة لتحذير العاملين في معالجة ما إلى مخاطرها . وتحتاج المعايير المناسبة للأمان والحماية ضد الحريق إلى إرشاد يتميز بالخبرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ففي الولايات المتحدة الأمريكية، شاركت الحكومة الفيدرالية بصورة رئيسية في تطوير وتطبيق قواعد الأمان في منشآت التصنيع . وقد سن المرسوم المهني للأمان والصحة (OSHA) لتحسين ظروف الأمان والعمل الصحي لكل الصناعات وبموجب هذا القانون تتحمل وزارة العمل مسؤولية صياغة المعايير لكافة الحقول الصناعية بما فيها المعالجات الكيميائية الصناعية . ونظراً لفعالية هذا المرسوم نشرت وزارة العمل معايير اتحادية كان يتبناها قبل ذلك المعهد الوطني الأمريكي للمعايير (ANSI) والجمعية الوطنية للحماية من الحريق (NFPA) . اعتبر البعض أن المرسوم المهني للأمان والصحة مفرط في حماسه لتعزيز المعايير، وطبق في استخدامه اختبار نسبة الكلفة إلى الفعالية الأمر الذي أدى إلى تخفيفه وتبسيطه .

يعد المرسوم المهني للأمان والصحة قانوناً فيدرالياً يطبق بصرامة ، ويجب على رب العمل أن يطبقه وإلا تعرض للغرامات المالية و/ أو السجن جزاء تكرر انتهاكاته المتعمدة . وقد تغلق المصانع بسبب عدم تلبيتها للمعايير. ويتضمن هذا المرسوم ثلاثة نماذج من المعايير :

1- المعايير الأولية .

2- المعايير الطارئة المؤقتة .

3- المعايير الدائمة .

صدرت المعايير الطارئة لحماية المستخدمين من الخطر الجدي الذي تسببه المواد السامة أو المؤذية أو من مخاطر جديدة . ويمكن تطبيق المعايير الدائمة فقط بعد إجراءات شكلية حيث تتهيأ الفرصة أمام أشخاص مهتمين لتوكيد وجهات نظرهم واعتراضاتهم .

تميزت الصناعة الكيميائية عموماً بسجل أمان ممتاز حتى قبل صدور المرسوم . ومع صدوره بذلت جهود أكبر لتعيين المواد السامة وتنظيم معالجتها . وأولي اهتمام خاص للمسرطنات (المواد المسببة للسرطان) ، والماسخات (مواد تسبب تشوهاً مميتاً) . هناك خلاف مهم في الرأي حول مدى الخطر الذي تمثله هذه المواد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وسنحتاج إلى سنوات قبل اكتمال الإجراءات الشكلية ووضع المعايير الدائمة . فالمعلومات حول تأثير التراكيز الخفيفة على المدى الطويل محدودة جداً .

إنشاء المصنع :

المنظمات الهندسية للإنشاء متوفرة لتلبي طلبات الشركات الكبيرة والصغيرة فهي تبني المصنع وتشارك أيضاً في التصميم . كما أن لبعض الشركات الكيميائية الكبيرة دوائر للإنشاء والتركيب خاصة بها لذلك تقوم ببناء مصانعها بنفسها . يفيد هذا الإجراء في أن العمال الذين سيقومون بتشغيل المعدات سيرتبطون بصميمية أكبر بالإنشاء وبالتالي سيتكيفون مع المصنع . يضمن الرسم الهندسي للشكل من الداخل معرفة أقل بتفاصيل المصنع من الجوانب الخارجية . وقد حققت النماذج النسبية الثلاثية الأبعاد وفراً هاماً في تكاليف البناء بإظهارها لأخطاء لم تكن واضحة في الرسوم الهندسية العادية . وأثبتت الرسوم البيانية بالحاسوب فائدتها أيضاً في تصميم المصانع .

وفي بناء المصانع تفرض القوانين في معظم الولايات أن يكون المهندسون من الدرجة العليا على الأقل مسجلين (مجازين برخصة) . يضمن هذا التسجيل أن المهندسين المسؤولين قد تم تدريبهم وفحصهم ضماناً للكفاءة التقنية والمسؤولية الشخصية . وسيصبح المهندسون مهندسين مسجلين حالما يصبح هذا التسجيل قانونياً بعد تدريبهم .

الإدارة في سبيل الإنتاجية والابتكار :

نظراً للارتفاع المثير في الإنتاجية والتعقيد الذي طرأ على الصناعات الكيميائية نتيجة للتغيرات التكنولوجية ، يلجأ كثير من المصانع إلى ترقية المشرفين والمديرين على الأقل من بين المهندسين الكيميائيين الذين يعملون في مصانعها . وقد قامت بعض الشركات بالترتيبات اللازمة لإتاحة الفرصة أمام المهندسين الشباب لدراسة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأساليب الإدارية . واشتهرت بكالوريوس العلوم في الهندسة الكيميائية وماجستير إدارة الأعمال إلى درجة أصبحتا معها نقطة انطلاق إلى الإدارة المتوسطة .

تتمثل المسؤولية الأولى لمدير المصنع في إدارة المصنع (ملاك مدرب وآلات كفوءة) ، بحيث ينتج بأمان بضائع مقبولة ورابحة في السوق . قال أحدهم لطاقم الإدارة في مصنعه : " ليس هناك من أداء ممتاز بدون معنويات عالية ، فعندما تفقد منظمة قدرتها على إثارة الأداء الفردي العالي ، تنتهي عظمة أيامها ، المعنويات كالحرية ، تحتاج إلى عمل مستمر للمحافظة عليها واستحقاقها " .

التدريب :

أفضل مكان للقيام بهذا التدريب هو الذي يجري في وحدة صناعية تجريبية ، مع أن المحاكي simulator الإلكتروني الحديث قد أثبت أهميته . يمكن للمشرفين والعمال باستخدامهم هذه الأدوات أن يستنبطوا طرقاً للتبسيط والتغيير . حيث يمكنهم مثلاً باستخدام المحاكي أن يستنبطوا من دون خطر أساليب طارئة تطبق في ظروف الخطر .

العامل :

تستخدم المصانع الكيميائية بالدرجة الأولى العامل الماهر، ولا تحتاج إلى العمال غير المهرة إلا في حالات نادرة . ما من مصنع يعمل على نحو ملائم بدون رغبة العامل وموافقته ولهذا السبب يصبح من الحيوي تفهم آراء العمال ومواقفهم .

البحث والتطوير :

البحث المناسب الماهر مع حماية مسجلة (براءة اختراع) ضروري للفائدة المستقبلية. لأن من الصفات البارزة في صناعات العمليات الكيميائية هي التبدل السريع في الأساليب ، والمواد الخام الجديدة ، والأسواق الجديدة . والبحث يبتكر هذه

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المتبدلات أو يستفيد منها . وبدون استقصاء أو بحث لرؤية المستقبل ، ستتخلف الشركة في التقدم التنافسي لصناعتها . والتطوير هو تكييف أفكار البحث مع حقائق الإنتاج والصناعة وترقية الصناعة تفتح أسواقاً جديدة حتى لأكثر النواتج الأساسية الثابتة . ويمكن جدولة نتائج البحث وفوائده كما يلي :

1- طرق جديدة ومحسنة .

2- خفض تكاليف وأسعار النواتج .

3- خدمات ونواتج لم تكن معروفة من قبل .

4- تغيير الأشياء النادرة إلى مؤن تجارية شائعة في الاستخدام العملي .

5- مورد مناسب لمواد كانت تتشكل سابقاً فقط كمنتجات ثانوية .

6- التحرر من سيطرة الإشراف الأجنبي .

7- استقرار العمل والاستخدام الصناعي .

8- نواتج من نوعية محسنة .

يبين الجدول 2-2 عدد المستخدمين في حقل البحث والتطوير في عام 1980

الجدول 2-2. علماء ومهندسو البحث والتطوير في الصناعة (بآلاف مكافئات الدوام الكامل)

	1980	1978	1976	1974	1972	1970
كيماويات أخرى	8.8	7.4	7.8	8.7	8.8	6.8
أدوية	20	18.9	16.6	14	13.1	11.8
مواد كيماوية صناعية	23	21.5	20.1	19.1	19.1	21.5
كيماويات ونواتج حليفة	51.8	47.9	44.4	41.8	41	40.1
صناعات أخرى	399.9	355.8	320	318.2	309.2	344.1
الإجمالي	451.7	403.7	464.4	360	350.2	384.2

براءات الاختراع :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بغية تشجيع الاكتشافات لمصلحة الأمة وضع دستور الولايات المتحدة في اعتباره براءات الاختراع . وكانت هذه البراءات احتكارات محدودة تدوم 17 عاماً ، وتمنح لقاء الكشف العلني والمفصل للنواتج والطرق الجديدة . وكان إصدارها بطيئاً ثم أصبح معدل الحماية 10 سنوات بدلاً من 17 سنة . وبراءات الاختراع ضرورية في النظام التنافسي للمشروع الحر لكي يمكن إنفاق اعتمادات البحث بسخاء من أجل إدخال التحسينات على الطرق القديمة ومن أجل مكتشفات جديدة مفيدة على أمل أن تعوض على الأقل رأس المال الموظف .

يمكّن هذا النظام الشركة الصناعية من تعويض النفقات الكبيرة اللازمة للبحث والتطوير (انظر الجدول 2– 3) . ويشجع نظام البراءات في الولايات المتحدة أيضاً المعالجات السرية عن طريق ضمانته لاحتكار محدود فقط حيثما وجد كشف فوري ومناسب .

كتب دين بوتر ، بوصفه مدير اللجنة الوطنية لتخطيط منح البراءات حول البراءات ما يلي :

"الفهم الواضح ضروري للتفريق بين الاختراع ، والبراءة ، والناتج الرائج . فالاختراع هو عمل يكتشف بواسطته شيء جديد . والبراءة تخويل بحق مقصور على المخترع لقاء اختراعه لفترة محددة من الزمن . فالاختراع ليس ناتجاً ، والبراءة بحد ذاتها، لا تنتج ناتجاً . ولإنتاج ناتج رائج يجب تطوير فكرة جديدة على شكل اختراع ، وتجسيدها في شكل مناسب للتصنيع ، كما يجب أن تتيسر الأدوات المناسبة بحيث يمكن تصنيع الناتج بكلفة مقبولة للجمهور. تفيد البراءة في حماية المخترع وأولئك الذين يطورون ويصنّعون ويبيعون من منافسة المنافسين الذين لم يشاركوا في عبء الاختراع وتتجيره" .

تفيد الاختراعات عن طريق طرح نواتج جديدة في عالم التجارة لكل الشعب وفي كل وقت . ويتلقى المخترع مكافأة محدودة فقط لقاء عمله الإبداعي حقاً ، أي لقاء اختراع شيء ما لم يكن موجوداً سابقاً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن نظام البراءات في الصناعات الكيميائية في الولايات المتحدة مسؤول عن النمو الحديث ، لأنه يشجع البحث الذي يعتمد عليه النمو. والحصول على براءة هو إجراء يتطلب دليلاً على المهارة والخبرة . تمنح البراءة لقاء شيء ما ***جديد***، طبيعته ***مكشوفة*** تماماً ، ومبادئ الاختراع يجب أن تغطى على نحو مناسب بمطالب التعويض .

الجدول 2–3. اعتمادات شركة للبحث والتطوير (ملايين الدولارات)

	1980	1978	1976	1974	1972	1970
كيماويات صناعية	1.910	1.488	1.275	1.105	860	873
أدوية وكيماويات أخرى	2.280	1.730	1.476	1.131	881	720
كيماويات ونواتج حليفة	4.190	3.218	2.751	2.236س	1.741	1.593
صناعات أخرى	24.900	18.938	14.685	12.341	9.794	8.695
الإجمالي	29.100	22.159	17.436	14.587	11.535	10.588

هندسة نظام العمليات :

صرح الدكتور ثيودور وليمز بقوله : " يدرك المهندسون أكثر فأكثر أنه لم يعد بإمكانهم أن يفكروا بمصنع العمليات بوصفه مجموعة عمليات ومعالجات مصممة كلاً على انفراد . ويزداد الوضوح بأن كل وحدة منفصلة من المصنع ، تؤثر بطرق دقيقة على كل الوحدات الأخرى " . وصحيح أيضاً أن المصنع ، هو جزء من نظام بيئي يمتد إلى ما وراء حدوده .

هيأ شيوع الحاسوب إمكانية دراسة السلوك الديناميكي للمصانع إضافة إلى سلوكها الستاتيكي أو " الحالة الساكنة " . وأظهرت هذه الدراسات المكثفة إمكانيات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

جديدة لتشغيل المصانع لم تكن معروفة من قبل . فبدلاً من محاولات القياس والمحافظة على صرامة درجات الحرارة والضغط والشروط الأخرى (ضبط التغذية المرتدة) ، يحاول المهندسون الكيميائيون تعديل الأشكال المتعددة للنظام ، بحيث يصبح الخرج كافياً حتى على الرغم من الاختلاف الواسع للدخل وعدم ثباته (ضبط التغذية التقدمية) ، وبذلت أيضاً محاولات لتقريب الضبط من الكمال . وسيدرس الجيل التالي من المهندسين تحليل وتكميل هذه الأنظمة المتأثرة والمعقدة . وهذا تحسين رئيسي للتصميم المتخيل ، لأنه يتضمن أنظمة بسيطة ، ستاتيكية غير متأثرة (لا تؤثر على بعضها) تستخدم فقط عمليات موحدة ومعالجات موحدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 3

تهيئة المياه وحماية البيئة

كانت تهيئة المياه ومعالجة مياه الصرف منذ زمن طويل وظيفة أساسية من وظائف البلديات . ولكن تم التعرف بشكل كامل هذه الأيام على تحضير المياه بشكل مناسب للصناعات الكيميائية . وتمثل مياه الصرف الصناعي مشكلة معقدة تتحدى المهندسين الكيميائيين . وإضافة إلى الاعتبارات الأخلاقية والاجتماعية تقضي القوانين التي تمنع وتحد من تلوث الأنهار والهواء لاعتبار هذه المشاكل نفقة ضرورية للتشغيل . ورغم أن الحل نوعي بالنسبة لكل صناعة (في الواقع مع كل منشأة أو مصنع تقريباً) إلا أنه يمكن ملاحظة بعض المبادئ العامة ، كزيادة إعادة استخدام مياه الصرف ، وضبط التلوث ، واستخلاص النواتج الثانوية من مصدرها إذا أمكن لخفض نفقة العمليات ، ووضع النفايات في حفر لتقليل التلوث إلى أدنى مستوى أو لتحقيق وفر في نفقات التعادل (Neutralization) .

والمعروف أن نوعية وكمية المياه الموجودة مهمة جداً في اختيار موقع المصنع الكيميائي . ولذلك يجب دراسة موارد المياه السطحية والجوفية .

المياه الجوفية في العادة مناسبة أكثر لأغراض التبريد بسبب ثبات درجة الحرارة خلال الصيف والشتاء ، ولكن قساوتها (عسرها) مرتفعة وقد تسبب تشكل القشور (Scale) التي قد تحد من انتقال الحرارة .

يختلف محتوى الماء من الشوائب إلى حد كبير من مكان لآخر في البلاد . والمياه القساوة هي تلك التي تحتوي على كميات غير مرغوبة من أملاح الكلسيوم والمغنزيوم المنحلة . وتوجد عادة على شكل بيكربونات ، وكلوريدات ، وكبريتات ونترات . تسبب هذه الأملاح رواسب غير منحلة مع الصابون ، وتشكل كبريتات (كبريتات) وكربونات وسليكات الكلسيوم قشوراً سادّة ذات ناقليه حرارية ضعيفة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في المراجل . وقد تضعف سليكات المغنزيوم و كربونات الكالسيوم من انتقال الحرارة في مبادلات العمليات الحرارية .

ومع أنه يهطل على الولايات المتحدة في اليوم العادي 1.6×10^{10} م^3 من الماء (المعدل السنوي/76 سم^3) ، ويعود منها 70 % إلى الجو عن طريق التبخر وارتشاح المصانع ، لذا فإن زيادة السكان والصناعة تؤديان إلى الشح المحلي .

تصل كميات المياه التي استخدمت في الولايات المتحدة عام 1960 إلى 1.18×10^{9} م^3/ يوم ، وفي عام 1980 إلى 2.11×10^{9} م^3/ يوم . وقدر إجمالي الوارد المائي العذب المتيسر في الولايات المتحدة بـ 2.46×10^{9} م^3/ يوم ، ومن هنا يتضح أن الطلب سيتجاوز العرض بصورة سريعة .

تعد النوعية والكمية وإعادة الاستخدام والتلوث من المشاكل المعقدة ، التي تحتاج إلى دراسة يقوم بها خبير للفصل بين المصادر البديلة من الماء وبين العمليات المثلى للتقليل من إجمالي كلفة الاستخدام . يعتمد اتخاذ القرار عادة على الاستخدام ، أي إذا كان الماء سيستخدم لتوليد الطاقة أو للتسخين أو للتبريد أو الاندماج الفعلي إلى ناتج أو عمليات تصنيعه .

يعبر عن القساوة عادة بكمية أملاح الكلسيوم والمغنزيوم المنحلة ، التي تحسب كمكافئ غرامي لكربونات كلسيوم . ويمكن تقسيم قساوة الماء إلى نوعين : قساوة ***الكربونات*** التي تعرف بالقساوة ***المؤقتة*** ، والقساوة ***اللاكربوناتية*** وتعرف بالقساوة ***الدائمة*** .

يمكن عادة خفض القساوة المؤقتة إلى حد كبير، عن طريق التسخين ، بينما تحتاج القساوة الدائمة لاستخدام المعالجة الكيميائية لخفضها .

والكربونات أو القساوة الموقتة تحدثها بيكربونات الكلسيوم والمغنزيوم ، أما القساوة اللاكربوناتية أو القساوة الدائمة فتنتج من كبريتات وكلور الكلسيوم والمغنزيوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وإضافة إلى القساوة ، قد توجد أيضاً كميات مختلفة من أملاح الصوديوم أو السليكا أو الألومينا أو الحديد ، أو المنغنيز . وقد يتراوح إجمالي الجوامد المنحلة من بضعة أجزاء في المليون في مياه الثلج إلى عدة آلاف الأجزاء في المليون في مياه الينابيع المعدنية . ويعتبر الماء الذي يحتوي على 1000 ppm أملاح منحلة رديء النوعية نسبياً حتى لو كان بنقاوة 99.9 % .

يعبر عن القساوة في الولايات المتحدة ، كما لو كانت بكاملها ناتجة عن كربونات الكلسيوم . والوحدات الشائعة للتعبير عن تحاليل الماء هي عدد الأجزاء في المليون(ppm) ، أو عدد الحبات (Grain) في الغالون (g / gal) ، أو عدد الميلليغرامات في اللتر (mg / L) ، علما بأن حبة واحدة في الغالون تكافىء 17,1 ppm أو 17.1 ملغ / ل .

ومن الشوائب الأخرى التي قد توجد في الماء ، هي مواد لامنحلة معلقة (تصنف عادة كعكارة) ، ومواد عضوية ، وملونات ، وغازات منحلة وهذه الغازات هي : ثاني أكسيد الكربون والأكسجين والنتروجين وفي المياه الكبريتية كبريت الهيدروجين .

يعاد استخدام ما يقرب من 5×10^{8} م^{3} (133×10^{9} غالون) من مياه الصرف لاستعمالها في الزراعة والتبريد ومياه العمليات والاستخدامات المنزلية عدا الشرب . قد تسحب الصناعة كميات كبيرة من الماء من المصدر الأصلي وتستخدمها بطرق مختلفة ولكنها تستهلك عملياً كميات قليلة نسبياً لأن معظم الماء يعاد إلى المصدر لكي يستخدم من قبل آخرين .

قدرت وزارة التجارة في الولايات المتحدة أن المصنع الكيميائي العادي الذي وصلت نسبة إعادة دوران الماء فيه منذ بضع سنوات من نسبة 1:2إلى نسبة 1:5، يتوقع له أن يصل في عام 2000 إلى نسبة 1:1 (عجينة وورق) ، ونسبة1:27 (مواد كيماوية) ، ونسبة 1:40(تكرير نفط) . يعبر عن معدل الدوران بنسبة إجمالي الماء المستخدم بالنسبة للسحب .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يعتبر صبيب المجاري المعالج في كثير من المناطق أفضل نوعية من المياه الطبيعية ، ومع تحسين معالجة مياه الصرف يصبح استخدامها للصناعة ملائماً أكثر فأكثر. يستخدم ما يقرب من 70 % من إجمالي المياه الصناعية للتبريد . وتساعد إعادة الاستخدام في الصناعة على خفض التلوث الكيميائي والحراري والبيولوجي ويجعل معالجة المياه أقرب إلى الإشراف المباشر لمدير المصنع .

الجدول 3–1. يبين الاتجاهات في إعادة الاستخدام الصناعي للماء في الولايات المتحدة (10^6 م^3/ يوم)

	العام	استخدام مختلط	المسحوب	الاستهلاك	إجمالي التصريف
عجينة وورق	1975	110	38	3.8	34
بترول		95	19	3.8	15
نواتج كيماوية		166	80	3.8	76
إجمالي التصنيع		580	260	3.6	235
عجينة وورق	1985	163	26	7.5	15
بترول		110	7.5	3.8	3.8
نواتج كيماوية		310	23	7.5	15
إجمالي التصنيع		860	102	38	64
عجينة وورق	2000	261	23	19	3.8
بترول		155	3.8	3.8	2<
نواتج كيماوية		602	23	15	3.8
إجمالي الإنتاج		1404	87	64	2.3

تهيئة المياه :

يجب أن تتلاءم تهيئة الماء مع الاستخدام الخاص الذي يعدّ الماء من أجله ، كما يجب تحويل المشاكل إلى الخبراء في هذا المجال. يتطلب استخدام الضغوط المرتفعة (17.2 MPa أو أكثر لتوليد البخار) أن تكون مياه تغذية المراجل نقية جداً . وكل صناعة تحتاج لمياه بمواصفات خاصة ؛ فمثلاً تحتاج مغاسل الملابس

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إلى مياه معدومة القساوة لمنع ترسب صابون الكلسيوم والمغنزيوم على الملابس . لأن أملاح الكلسيوم والمغنزيوم والحديد تسبب رواسب غير مرغوبة مع الأصباغ في الصناعات النسيجية ومع الأصباغ في صناعة الورق .

تاريخياً : كانت توجد في الولايات المتحدة الأمريكية وعلى مدى فترة طويلة مياه ميسرة إلى حد ما من الموارد السطحية في المناطق الصناعية الشمالية الشرقية وكانت مدن مثل نيويورك وبوسطن تحصل على مياه ميسرة نسبياً من مجمعات الأمطار فوق الصخور البركانية . ولكن عندما تطور الغرب والغرب الأوسط ، أصبح من الضروري استخدام المياه القساوة المنتشرة في كثير من المناطق ، وخصوصاً تلك الغنية بالحجر الجيري . وتحتاج هذه المياه القساوة إلى التيسير لأغراض عديدة . علاوة على ذلك أنه ما أن عرفت فوائد التيسير الحقيقي للماء حتى تزايد أكثر فأكثر التيسير الكامل للماء من أجل مغاسل الملابس ، والمنازل ، ومصانع النسيج ، وبعض المعالجات الكيميائية .

الصورة 3-1. تبين مختلف أشكال القساوة بشكل عام في الولايات المتحدة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حصل توماس كلارك Thomas Clark من إنكلترا عام 1841 على براءة اختراع لإزالة الكربونات أو القساوة المؤقتة بالمعالجة بالجير، وتلاه بورتر Porter الذي طور استخدام كربونات الصوديوم لإزالة قساوة اللاكربونات أو القساوة الدائمة من الماء . وفي عام 1906 استخدم الكيميائي الألماني روبرت غانز Robert Gans الزيوليتات zeolites لاستعمالات تجارية لأغراض معالجات تيسير الماء . ولم يتوسع تيسير الماء ليشمل الاستخدامات البلدية بشكل محسوس حتى ثلاثينات هذا القرن .

طرق معالجة المياه : يمكن القيام بتنقية المياه وتيسيرها بطرق مختلفة وذلك حسب الاستخدام المتوقع . وتطلق عبارة ***تيسير*** Softening على المعالجات التي تزيل قساوة المياه أو تنقصها . وتشير عبارة ***تنقية*** ***Purification*** عادة بوصفها مميزة عن التيسير إلى إزالة المادة العضوية والكائنات المجهرية الحية من المياه . أما **التصفية** Clarification فقد تكون هامة جداً وقد تترافق مع تيسير الماء البارد عن طريق الترسيب .

التبادل الأيوني **(الشاردي) Ion Exchange** : اكتشف واي Way عام 1852 أن إزالة الأمونيا Ammonia من السوائل المائية بمرورها من خلال بعض أنواع التربة هو في الواقع تبادل مع الكلسيوم المرتبط مع السليكات التي توجد في التربة . وتم توضيح ذلك في راتنجات Resins التبادل العضوية عندما قام : آدمز وهولمز بنشر بحثهما حول راتنجات التبادل العضوية التركيبية ووصفها براتنجات التبادل الأنيوني . وأصبح اليوم موضوع التبادل الأيوني من العمليات المهمة للتحويل الكيميائي . وقد انتشرت الاستفادة منها بشكل واسع على الصعيد الصناعي ، بما في ذلك الإنتاج التجاري للمياه خالية الشوارد وهي ذات ناقلية كهربائية ضعيفة .

والتبادل الأيوني هو في الواقع تفاعل كيميائي تتبادل فيه أيونات مميأة في مادة صلبة ، مكافىء بمكافىء ، مقابل أيونات ذات شحنة مماثلة من المحلول .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للمادة الصلبة بنية مفتوحة تشبه شبكة صيد السمك ، وتكون شواردها ذات شحنة كهربائية معتدلة أو ذات شحنة على شكل مجموعات متصلة مع شبكة المادة الصلبة وتدعى المبادل الشاردي .

يحدث التبادل الكاتيوني Cation Exchange عندما يبادل كاتيون متحرك " مشحون إيجابياً ملتصق بمجموعة المبادل الأيوني الثابتة المشحونة سلبياً " بكاتيون آخر في المحلول . ويحدث التبادل الأنيوني أيضاً عندما يبادل أنيون Anion متحرك - مشحون سلبياً ملتصق بمجموعة ثابتة مشحونة إيجابياً على راتنج التبادل الأيوني - بأنيون آخر في المحلول .

كانت أول النواتج التي استخدمت صناعياً من أجل التبادل الأيوني هي الزيوليتات اللاعضوية الموجودة في الطبيعية ، مثل سليكات الألومنيوم ، التي تتميز باستطاعة تبادل منخفضة جداً . وكان التحسين التالي هو إدخال المبادلات الأيونية العضوية التي تتميز باستطاعة عالية للتبادل . وجاء بعده التحسين الذي أدخلت بموجبه المبادلات الأيونية العضوية المصنوعة من النواتج الطبيعية المسلفنة مثل الفحم والليغنيت Lignite والخُثّ Peat .

معظم راتنجات التبادل الأيوني مرتفعة الاستطاعة تقوم على أساس بولي ستايرين - ثاني فينيل البنزين (Poly Styrene - Di Vinyl Benzene (PSDVB.

يستخدم أكثر من 80 % من راتنجات التبادل الأيوني لمعالجة المياه . كما أن استخداماتها لغير الماء مهمة وتتنامى باستمرار. الكتابات التي تغطي كافة هذه الاستخدامات المتعددة واسعة . ويمكن استخدام الراتنجات أيضاً لإزالة وتنقية اليورانيوم Uranium، أو اليتريوم Yttrium ، أو الستربتومايسين Streptomycin (أنظر الفصل 40) من المحاليل المائية المخففة ، أو لإزالة الشوائب من المحاليل المائية ، كما في شراب السكر لتحسين التبلور، أو في التقنية الغذائية ، أو للمواد الحفازة ، أو ببساطة لتجفيف المذيبات اللاقطبية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستخدم ***المعالجة بتبادل كاتيونات الصوديوم*** على نطاق واسع لتيسير الماء . وأثناء عملية التيسير تزال أيونات الكلسيوم والمغنزيوم من المياه القساوة عن طريق تبادل الكاتيونات بأيونات الصوديوم . وعندما تزيل راتنجات التبادل بصورة أساسية أيونات الكلسيوم والمغنزيوم إلى نهاية قدرتها التبادلية تنشط الراتنجات إلى صيغة الصوديوم بمحلول ملحي عند درجة PH تتراوح بين 6–8 .

تصل قدرة تبادل راتنجات بولي ستايرين إلى 650 كغ / م^3 عندما تجدد بـ250غ من الملح مقابل كل كيلوغرام من القساوة المزالة . و مبادلات كاتيونات الصوديوم أو الهيدروجين المستخدمة لمعالجة الماء هي عادة من نموذج راتنجات الستايرين – ثاني فينيل البنزين التركيبية المسلفنة . وهذا النموذج مستقر على نحو استثنائي عند درجات الحرارة العالية (حتى 150 $^\circ$ مئوية) وفي مجال واسع لقيمة

PH يتراوح من 0–14 . يضاف إلى ذلك أنها مقاومة للتأكسد . ويصل إجمالي قدرة التبادل إلى 925 كغ من $CaCO_3$ في المتر المكعب من المبادل الأيوني أثناء تبادل الهيدروجين وإلى 810 كغ من $CaCO_3$ في المتر المكعب لتبادل الصوديوم . وبشكل عام قدرة التبادل العادية لا تصل إلى هذا الحد .

يمثل الرمز R جذر مبادل الكاتيونات في معادلات التيسير التالية:

$$\begin{matrix} Ca \\ Mg \end{matrix}\left]\begin{matrix} (HCO_3)_2 \\ SO_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right. + 2NaR \rightarrow \begin{matrix} Ca \\ Mg \end{matrix}\left]\right. \qquad R_2 + Na_2 \left[\begin{matrix} (HCO_3)_2 \\ SO_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.$$

(منحل) (غير منحل) (غير منحل) (منحل)

عندما تستنزف قدرة سرير مبادل الكاتيونات في إنتاج مياه ميسرة تماماً ، تفصل وحدة التيسير موقتاً من الخدمة ، وتغسل عكسياً لتنظيفها ، ويعاد ترتيب حبيبات الراتنج هيدروليكياً في السرير، وينشط بمحلول الملح العادي (كلور الصوديوم) الذي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يزيل الكلسيوم والمغنزيوم على شكل كلوريديهما المنحلين ويجدد في الوقت نفسه مبادل الكاتيونات إلى حالة الصوديوم و يغسل لتخليصه من النواتج الثانوية المنحلة ومن الملح ، وعندئذٍ يعاد إلى الخدمة جاهزاً لتيسير حجم آخر مماثل من المياه القساوة . يمكن كتابة تفاعلات التنشيط باستخدام الملح (أو H_2SO_4 بتبادل الهيدروجين) كما يلي :

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right]R_2 + 2NaCl \rightarrow 2NaR + \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right]Cl_2$$

(غير منحل) (منحل) (غير منحل) (منحل)

الصورة 3–2. ميسر آلي للماء بمبادل كاتيونات الصوديوم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتألف معدات العمليات التي تظهر في الصورة 3–2 من خزان أسطواني كبير مغلق يوضع فيه الزيوليت فوق حصى متدرج . يمكن للماء الذي نريد تيسيره أن يجري نزولاً عبر الخزان . إضافة إلى ذلك يستخدم خزانين مساعدين ، أحدهما للمياه الملحية والثاني للملح . يمكن إجراء الغسل والتنشيط آلياً أو يدوياً . تقام هذه الميسرات على خطوط الماء ويتم تشغيلها عند الضغط المناسب للماء . وبما أن المبادل يعمل كمرشح لذلك يتوجب غسل أي راسب ينتج من الماء أو الملح عن طريق ***غسيل عكسي فعال*** . يعمل ذلك على تخريب سرير الراتنج وإعادة تصنيفه هيدروليكياً .

يحوي الماء الناتج عن التبادل الأيوني على قساوة أقل من 1 ppm يعبر عنها كـ كربونات كلسيوم . وفي الحالات التي نواجه فيها ماء عسراً جداً بالبيكربونات فمن الأفضل أن نقوم أولاً بمعالجته بالجير وبعده بتبادل الكاتيونات .

تعمل المعالجة بالجير على خفض نسبة المواد الصلبة المنحلة عن طريق ***ترسيب*** كربونات الكلسيوم وهيدروكسيد المغنزيوم من الماء ، في حين يبادل راتنج الكاتيونات أيونات الكلسيوم والمغنزيوم بأيونات الصوديوم . وتكمن فائدة هذه الميسرات في كونها مريحة وتؤمن الماء بقساوة منخفضة جداً بدون مراقبة أو تعديل من البداية حتى التنشيط وإن اختلفت قساوة الماء بين يوم وآخر .

هناك تشابه كبير ما بين المعالجة بـ ***تبادل كاتيونات الهيدروجين*** وطريقة كاتيونات الصوديوم ، باستثناء احتواء راتنجات التبادل هذه على أيون هيدروجيني قابل للتبادل ويمكن استخدامه لإزالة جميع الكاتيونات . يمثل الرمز R الجذر المعقد لمبادل كاتيونات الهيدروجين في التفاعلات التالية للتبادل مع البيكربونات :

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ Mg \\ Na_2 \end{matrix}\right] - (CHO_3)_2 + 2HR \rightarrow \left.\begin{matrix} Ca \\ M \\ Na_2 \end{matrix}\right] - R_2 + 2H_2O + 2CO_2$$

(منحل) (لامنحل) (لامنحل) (منحل)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويمكن كتابة التفاعلات مع ***الكبريتات*** و ***الكلوريدات*** وباستخدام الرمز R لتمثيل الجذر العضوي للمبادل كما يلي :

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ Mg \\ Na_2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} SO_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right. + 2HR \rightarrow \left.\begin{matrix} Ca \\ Mg \\ Na_2 \end{matrix}\right\} R_2 + H_2 \left\{\begin{matrix} SO_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.$$

(منحل) (غير منحل) (غير منحل) (منحل)

يستخدم ***التجديد*** لهذه الراتنجات ***بحمض الكبريت*** على أوسع نطاق وهي طريقة اقتصادية. ويمكن كتابة التفاعلات، في صيغتها المكثفة، كما يلي:

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ Mg \\ Na_2 \end{matrix}\right\} R_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HR + \left.\begin{matrix} Ca \\ Mg \\ Na_2 \end{matrix}\right\} SO_4$$

(غير منحل) (منحل) (منحل) (غير منحل)

المياه الحمضية الناتجة عن هذه العمليات غير مرغوبة لمعظم الأغراض ، ولذلك يعادل هذا الصبيب الحمضي أو يمزج بالمياه المعالجة بزيوليت الصوديوم . وإذا

احتجنا لنزع المعادن من هذه المياه، فيجب أن نجعلها تمر عبر مادة لتبادل الأنيونات كما نرى في الصورة 3–3 .

هناك نوعان من المبادلات الأنيونية يقومان إما على أساس قلوي قوي أو ضعيف . وكل منهما يزيل الحموض قوية التأين كحمض الكبريت وحمض كلورالماء وحمض الآزوت ، ولكن المبادلات الأنيونية ذات الأساس القلوي القوي هي وحدها التي تزيل الحموض ضعيفة التأين كحمض السيليسيك وجمض الكربون

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وفيما يلي تفاعل مبادل الأنيونات للحمض قوي التأين حيث تمثل R_4N الجذر المعقد لمبادل الأنيونات :

$$H_2SO_4 + 2R_4NOH \rightarrow (R_4N)_2SO_4 + 2H_2O$$

(منحل) (غير منحل) (غير منحل) (منحل)

التجديد (التنشيط) :

$$(R_4N)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2R_4NOH + Na_2SO_4$$

منحل غيرمنحل منحل غيرمنحل

الصورة 3-3. أجهزة لنزع المعادن من الماء على مرحلتين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تنشط مبادلات الأنيونات ذات الأساس القلوي القوي بالصودا الكاوية ، ويمكن تنشيط المبادلات الأنيونية ذات الأساس الضعيف بالصودا الكاوية (ماءات الصوديوم) أيضاً أو بكربونات الصوديوم أو أحياناً بهيدروكسيد (ماءات) الأمونيوم .

المعالجات بالجير – صودا :

تميز استخدام الجير المطفأ (الكلس المطفأ) وكربونات الصوديوم لإزالة قساوة الماء بالأهمية منذ عهد طويل . ويستخدم الجير في العصر الحاضر بطريقتين : العمليات الباردة بالجير والعمليات الساخنة بالجير–صودا . تزال أيونات الكلسيوم من المياه على شكل $CaCO_3$ ، وأيونات المغنزيوم على شكل $Mg(OH)_2$. وفيما يلي المعادلات النموذجية لهذه التفاعلات :

قساوة الكربونات :

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{2CaCO_3} + 2H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow MgCO_3 + \underline{CaCO_3} + 2H_2O$$

وبما أن $MgCO_3$ شديد الإنحلال لذلك تعتبر متابعة إضافة الجير ضرورية فتسبب ترسب ماءات المغزيوم حسب التفاعل :

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + \underline{CaCO_3}$$

ومن أجل أملاح الكلسيوم والمغنزيوم غير الكربوناتية المنحلة

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + CaCl_2$$
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow \underline{CaCO_3} + 2NaCl$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow \underline{CaCO_3} + Na_2SO_4$$
$$MgSO_4 + Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + \underline{CaCO_3} + Na_2SO_4$$

يبدو من هذه التفاعلات، فيما يخص قساوة الكربونات أن كل مول (جزيء) Mole من بيكربونات الكلسيوم يحتاج إلى مول واحد من الجير، بينما يحتاج كل مول من بيكربونات المغنزيوم إلى 2 مول من الجير. وفيما يخص القساوة اللاكربوناتية أيضاً تحتاج أملاح المغنزيوم إلى مزيد من مواد المعالجة (مولاً من كربونات الصوديوم وأخر من الجير) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تم حساب الكميات التالية من المواد لإزالة 100 ppm من القساوة الموجودة في 1000 م^3 من الماء :

قساوة بيكربونات الكلسيوم (معبراً عنها كـ $CaCO_3$) 62.4 كغ من الجير. قساوة بيكربونات المغنزيوم (معبراً عنها كـ $CaCO_3$) 124.7 كغ من الجير.

قساوة الكلسيوم اللاكربوناتي (معبراً عنها كـ $CaCO_3$)103.1 كغ من كربونات الصوديوم .

قساوة المغنزيوم اللاكربوناتي (معبراً عنها كـ $CaCO_3$) 105.6 كغ من كربونات الصوديوم و 62.4 من الجير .

تستخدم المعالجة الباردة بالجير بصورة رئيسية للتيسير الجزئي وتستخدم عادة جيراً رخيصاً للتفاعل . ويمكن للجير في هذه الحالة أن يخفض قساوة الكلسيوم إلى 35 ppm إذا أتيحت الفرصة المناسبة للترسب . ويمكن تطبيق هذه الطريقة في التيسير الجزئي لمياه الصرف الصحي (الصورتان 3–4 و 3–5) ، ولتهيئة مياه التبريد ، ولمعالجة بعض أنواع المياه في مصانع الورق عندما تسبب قساوة بيكربونات الكالسيوم بعض المشاكل . ويمكن إزالة قساوة كربونات المغنزيوم اقتصادياً إلى أي مقدار مطلوب ، ولإزالتها نهائياً يجب إضافة أيونات الهيدروكسيل لتثبيط ذوبانية هيدروكسيد المغنزيوم . ولتحفيز المعالجة تضاف عادة مادة مخثرة ، ككبريتات الألومنيوم أو كبريتات الحديد، لتخفيض حمل الجسيمات المعلقة ولإنقاص الرواسب من الصبيب المفرط الإشباع إلى أدنى درجة . ولقد حلت اليوم الالكتروليتات (الكهروليتات) العضوية Organic Poly Electrolytes محل كثير من مواد التخثير اللاعضوية التقليدية ، لأن مواد التخثير اللاعضوية قد تؤدي إلى الاحتفاظ بالحديد والألومنيوم اللذان يسببان بعض المشاكل في تيارات الماء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 3–4. رسم لجهاز ترسيب يظهر تشكل الرسابة والترشيح الصاعد عبر الدثار الكدر.

هناك طريقة ناجحة للتخفيف من فرط الإشباع هي طريقة التلامس مع كدارة (طمي) مترسبة مسبقاً (الصورة 3–5) .

فعندما تتعرض هذه المادة للمياه الخام والمواد الكيميائية ، تعمل السطوح المتشابهة أو "نوى البلورات أو البذور" على تسريع الترسيب . فيتم تسريع التفاعل ويكتمل على نحو أفضل ، لأن الجزيئات

Fig 3-5

الصورة 3–5. مخطط جريان معالجة المياه البلدية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستقر بسهولة وبحجم أكبر في الراسب المتشكل حديثاً . وتدعى المعدات التي طورت لإحداث هذا التلامس بـ المسرّع Accelerator . يتألف مرسب سبولدنغ برموتيت Spaulding Permutit من حجيرتين ، إحداهما لمزج وتحريك المياه الخام مع مواد التيسير الكيميائية ومع الكدارة المتشكلة مسبقاً ، والأخرى لترويق وترشيح المياه الميسرة عند مرورها صعوداً عبر دثار الكدارة المعلق . تعمل آلات هذه النماذج على خفض زمن الترسيب من أربع ساعات إلى أقل من ساعة واحدة وتسبب عادة وفراً في المواد الكيميائية المستخدمة .

إن أكثر مشاكل المعالجة الباردة بالجير – صودا هو الحجم الكبير للكدارة المتشكلة . وقد ثبت أن التخلص منها شاق ومكلف . يستخدم سبايركتور البرموتيت Permutit Spiractor في الترسيب المحفز ، الأمر الذي يقلل من حجم ومحتوى الكدارة الثمالية في الماء ، بحيث يكون الحجم الناتج حوالي 12 % من حجمه في العمليات التقليدية ، والنفاية الناتجة مماثلة للرمل الرطب .

تستخدم المعالجة الحارة بالجير – صودا بصورة كلية تقريباً لتهيئة مياه التغذية للمراجل . وبما أن هذه المعالجة تنجز عند درجة غليان الماء فإن التفاعلات تحدث بسرعة ويكون التخثير والترسيب أسهل وتطرد كل الغازات المنحلة .

تتألف المعالجة الحارة بالجير – صودا من المراحل التالية كما تبين الصورة 3–6:

- تحليل المياه الخام .
- تسخين المياه الخام بواسطة البخار المنفلت .
- مزج الجير وكربونات الصوديوم وتوزيعه بالتساوي وفقاً لتحليل المياه الخام .
- ضخ محلول الجير والصودا .
- تفاعل الجير والصودا الذي يسهله التسخين المسبق أو بدونه .
- تخثير أو تحرير "فوق الإشباع " بمختلف الطرق ، كالتحريك البطيء أو التلامس مع "نوى التبلور" عن طريق تدوير الكدارة .
- الترويق أو إزالة الرواسب بالترشيح أو بدونه .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– ضخ المياه الميسرة .

– اجتراف الكدارة من قاع الخزان المخروطي (ومن مرشحات التصفية) .

إذا أنجزت التفاعلات الكيميائية المشتركة على نحو كامل فسوف تختزل قساوة المياه إلى معدل الانحلال النظري لكربونات الكلسيوم وهيدروكسيد المغنزيوم وبهذا تبقى قساوة تقارب 20-25 ppm في المياه النقية ، وأقل قليلاً من هذا الرقم عند قيمة 10–11 لـ PH التي تتضمنها المعالجة بالجير– صودا .

المعالجة بالفوسفات :

تستخدم مختلف أنواع الفوسفات ، مقترنة عادة بواحدة من الطرق التي أتينا على وصفها سابقاً . وتستخدم هذه المعالجة في التهيئة الداخلية لمياه المراجل من جهة ، ولتهيئة مياه التبريد ومياه العمليات من جهة أخرى .

تستخدم الأورثو فسفات Ortho Phosphates ، كفوسفات ثلاثي الصوديوم ، والفوسفات المعقدة مثل هكساميتا فوسفات الصوديوم ، في المراجل البخارية لترسيب أيونات الكلسيوم مهما قلّت ، والتي تصل إلى مياه المرجل في مراحل المعالجة السابقة أو عن طريق الارتشاح من خلال المكثف .

تفيد هكساميتافوسفات الصوديوم حيث تميل مياه المرجل المعتدلة ، لأن تصبح شديدة القلوية ، لأنها تختزل القلوية الزائدة عن طريق إعادتها إلى أورثوفوسفات حمضية في المرجل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 3-6.ميسر الماء بالجير صودا على الساخن .

لإنتاج 1000م^3 / يوم من ماء بقساوة 77 ppm نحتاج إلى : 1018 م^3 من المياه الخام ، و353 كغ من الجير المميأ ، و 18 كغ من كبريتات الألومنيوم ، و0.82 كغ من الكربون المنشط و.82 كغ من الكلور ، 98 من Mj من الكهرباء ، 8.7 ساعة عمل .

تعتمد معالجة مياه التبريد أو العمليات ببضعة أجزاء في المليون من هكساميتافوسفات على الخواص الأخرى لهذه الفوسفات المعقدة . فعندما تضاف إلى الماء الذي سيرسب قشور كربونات الكلسيوم بصورة طبيعية عندما تزداد قلويته أو عندما يسخن ، فإنها تعمل على تثبيط الترسب . وتستخدم هكساميتافوسفات الصوديوم على نطاق واسع أيضاً لتخفيف تأكل الحديد نتيجة دوران الماء في شبكات التبريد والتوزيع في المصنع وشبكات الصرف الصحي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إزالة السليكا :

لاتزال السليكا عن طريق تبادل كاتيونات الهيدروجين أو تبادل الزيوليت بل تزال عادة جزئياً فقط بالمعالجة الباردة أو الحارة بالجير. وقد تكون من الشوائب غير المرغوبة لأنها يمكن أن تشكل قشرة متماسكة . ويمكن إزالة السليكا من مياه التغذية باستخدام الجير الدولوميتي أو المغنزيا (Magnesia) المنشطة في الميسر. وعند استخدام تخثيراً وترويقاً تمهيديين ، فإن استعمال مخثر كبريتات الحديد سيزيل بعضاً منها. ويفيد هذان الإجراءان عندما يكون تركيز السليكا عالياً في مياه التعويض . ولكن هذه الطرق لاتزيل كامل السليكا المنحلة ، بل تخفف تركيزها إلى درجة يبعد فيها التصريف المناسب خطر تشكل القشرة في المرجل . ونزع المعادن (Demineralization) هي الطريقة الأكثر شيوعاً لإنتاج مياه تحتوي على آثار ضئيلة فقط من السليكا .

نزع الهواء :

نزع الهواء من الماء ضروري غالباً لتهيئته على نحو مناسب لاستخدامه في المراجل الصناعية ، مع أن هذا الإجراء غير ضروري لمياه البلدية . فالأكسجين المنحل يسرِّع التآكل عن طريق عدد من التفاعلات حسب الظروف المتوفرة .

وفيما يلي موجز نموذجي هام لتأكل الحديد بوجود الماء الذي يسرّعه الأكسجين ضمن شروط قلوية أو متعادلة .

يمارس الحديد بتماسه مع الماء تفاعلاً نصف أنودي Anodic Half Reaction :

$$Fe\ (s) \rightarrow Fe^{2+}\ (aq) + \boldsymbol{2e}^{-}$$

يتوقف هذا التفاعل بعد الوصول إلى جهد Potential معين . ولكن يمكن للأكسجين أن يتفاعل مع الماء لإعطاء أيونات OH^- عند الكاثود Cathode :

$$O_2(g) + 2H_2O + \boldsymbol{4e}^{-} \rightarrow 4OH^{-}(aq)$$

تتفاعل أيونات Fe^{2+} و OH^- ، وتُعادل الإلكترونات بمرور التيار الكهربائي بين الأنود والكاثود المتجاورين :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$Fe^{2+}\ (aq) + 2OH^{-}\ (aq) \rightarrow Fe\ (OH)_2\ (s)$$

وبعدئذٍ تتقدم التفاعلات الابتدائية إلى حد أبعد ويمكن اختصار هذا التآكل الكهربائي الكيميائي كما يلي :

$$2Fe\ (s) + O_2\ (g) + 2H_2O\ (l) \rightarrow 2Fe\ (OH)_2\ (s)$$

يمكن للهواء والماء أن يغيرا بصورة طبيعية ماءات الحديدي Ferrous Hydroxide إلى ماءات الحديد Ferric Hydroxide .

إن أي شيء يعمل على إيقاف التتابعات السابقة سيوقف التآكل . ويمكن إنجاز ذلك بإزالة الأكسجين المنحل ، أو بالاستقطاب الألكترودي Electrode Polarization أو بالمثبطات العضوية أو بالأملاح الوقائية ومن هذه الأملاح : الكرومات والسليكات والفسفات والقلويات التي قد تعمل كمثبطات أنودية Anodic Inhibitors للتفاعل الكيميائي عن طريق تشكيل طبقة رقيقة فوق المناطق الأنودية أو النشطة وهكذا ينقطع التتابع الكهربائي الكيميائي (الكهروكيميائي) .

يحتوي الماء المشبع بالهواء عادة عند درجة حرارة 10 °مئوية على حوالي 8 ملل من الأكسجين في اللتر . وعند تحضير مياه تغذية المراجل يزال الأكسجين عن طريق رش الماء أو إسقاطه في شلال فوق سلسلة من الأحواض المسطحة التي يحتويها وعاء عند ضغط منخفض . ويتم كسح الماء الهابط إلى الأسفل بالبخار الصاعد . وعموماً تعمل أجهزة التسخين المغلقة لنزع الهواء من هذا النموذج والتي تشتغل عند 105° مئوية تقريباً على خفض محتوى الأكسجين المنحل إلى أقل من 10^{-2} ppm . وبعدئذٍ يمكن التخلص كيميائياً من آثار الأكسجين المتبقية باستخدام كاسحة Scavenger أكسجين ككبريتات الصوديوم أو هيدرات الهيدرازين Hydrazine Hydrate .

$$O_2 + 2Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_2SO_4$$

$$O_2 + N_2H_4.H_2O \rightarrow 3H_2O + N_2$$

يحبذ إزالة الأكسجين كاملاً لتخفيف التآكل في المراجل عالية الضغط والحرارة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نزع المعادن والأملاح :

تستخدم أجهزة نزع المعادن على نطاق واسع ليس فقط لتهيئة المياه للمراجل عالية الضغط بل أيضاً لتهيئة مختلف أنواع المياه للمعالجة والشطف .

وتختلف أجهزة التبادل الأيوني وفقاً لـ :

(1) حجوم وتراكيب المياه الخام .

(2) تنوع احتياجات واستخدام الصبيب (الماء الناتج) .

(3) التكاليف النسبية لرأس المال والتشغيل .

وباختصار، إذا لم تكن إزالة السليكا مطلوبة فقد يتألف النظام Syatem من وحدة لتبادل كاتيونات الهيدروجين ووحدة لتبادل الأنيونات القاعدية الضعيفة ، يليهما عادة طارد للغازات لإزالة معظم ثاني أكسيد الكربون المتشكل من البيكربونات في المرحلة الأولى وذلك عن طريق التهوية .

أما عندما تكون إزالة السليكا مطلوبة فقد يتألف الجهاز من وحدة لمبادل كاتيونات الهيدروجين ووحدة لمبادل الأنيونات القاعدية القوية مع طارد للغازات بين الوحدتين لإزالة ثاني أكسيد الكربون قبل وحدة مبادل الأنيونات القاعدية القوية كما بدى واضحاً في الصورة 3-3 .

ومن أجل الاستخدامات التي تحتاج إلى صبيب من نوعية ممتازة يمكن أن يلي هذا الجهاز وحدة أو وحدات "تحسين" ثانوية تتألف من :

وحدة لمبادل كاتيونات الهيدروجين ووحدة لمبادل الأنيونات القاعدية القوية ، أو وحدة مفردة تحتوي على سرير ممزوج من مبادل كاتيونات الهيدروجين ومبادل الأنيونات القاعدية القوية .

والمعالجة الوحيدة الأخيرة لإزالة كافة الأيونات من الماء هي ***التقطير***. وللحيلولة دون تأكل أنابيب النقل بالمياه النقية ، يجب نقل المياه المقطرة والمنزوعة الأيونات عبر أنابيب من الستانلس ستيل أو الزجاج . استخدم القصدير النقي على مدى سنوات طويلة لهذا الغرض لولا أنه يتميز بمثلبة الليونة المفرطة . ولكن أنابيب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الألومنيوم وأنابيب الكلوريد عديد الفينيل (بولي فينيل كلوريد) Vinyl Poly Chloride (PVC) تستخدم بشكل مرض ومعقول لنقل المياه "النقية". وتستخدم أحياناً أيضاً أنابيب البولي إتيلين Polyethylene ، والبولي بروبلين Polypropylene ، والبولي كربونات Polycarbones .

وينطبق تعبير إزالة الملوحة أو نزع الملح على أية معالجة تستخدم لنزع المعادن بشكل جزئي أو كامل من المياه المالحة جداً كمياه البحر (35000 ppm من الأملاح المنحلة) أو من المياه الضاربة إلى الملوحة Brackish . وتستخدم العمليات الجزئية لخفض محتوى الأملاح إلى الدرجة التي تجعل الماء مناسباً لأغراض الشرب (يفضل 500 ppm أو أقل من الأملاح المعدنية) والاستخدامات العامة الأخرى . أما المعالجة الكاملة فتستخدم بصورة رئيسية لتأمين الماء المناسب للاستخدام في المراجل عالية الضغط ولبعض الأغراض الصناعية الأخرى . لا يمكن تطبيق المعالجات التي أتينا على وصفها سابقاً في هذا الفصل لإزالة الملوحة من المياه ذات المحتوى العالي من الأملاح ، ولذلك يجب استخدام طرق أخرى .

تستخدم حالياً في الولايات المتحدة طريقتان رئيسيتان هما :

الديأزة بالكهرباء Electro Dialysis والتناضح العكسي Reverse Osmosis واستخدمت كثيراً من الطرق الأخرى بما فيها التبخير الوميضي المتعدد المراحل Multistage Flash Evaporation والتبخير الأنبوبي العمودي Vertical Tube Evaporation وإنضغاط البخار vapor compression وانضغاط البخار بالتجميد الخوائي عند ضغط منخفض Vacuum-Freeze Vapor Compression

لقد أسهم ارتفاع كلفة التسخين في استمرار التحول من المنشآت الحرارية إلى منشآت التناضح العكسي . ومع ذلك يمثل انتشار المنشآت الحرارية على الصعيد العالمي 80 % من إجمالي منشآت إزالة الملوحة .

تنخفض الكلفة العادية لإزالة الملوحة بالتناضح العكسي إلى أقل من 20 – 30 % عن مثيلتها في الوحدات الحرارية وينهمك مبتكرو المعالجات الحرارية في محاولة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لتحسين بحوثهم الاقتصادية . وتعمل إحدى أحدث هذه الطرق للجمع بين التبخير الأنبوبي العمودي وبين إنضغاط البخار وزيادة معدل الأداء Performance Ratio (PR) من 21 إلى 42 . كما ويصل معدل الأداء في العمليات بالتبخير الوميضي المتعدد المراحل عادة إلى 14، وفي التناضح العكسي إلى 24.

معدل الأداء هو عدد الكيلو غرامات من الناتج لكل كيلو غرام واحد من بخار التسخين ، أو المكافئ لمعدل الأداء في حالة العمليات بالتناضح العكسي .

تنشط كثير من بلدان الشرق الأوسط في إقامة منشآت لإزالة الملوحة. وقدر مكتب أبحاث وتكنولوجيا الماء التابع للأمم المتحدة أن إجمالي القدرة التي أنشئت في عام 1978 وصل إلى 2×10^{6} م^{3} / يوم وسوف تصل إلى 20×10^{6} م^{3} / يوم في عام 2000 . تستخدم في العصر الحاضر كافة طرق المعالجة ولكن معظم المنشآت التي تبنى حالياً هي من نموذج وحدات التناضح العكسي .

إن أكبر منشأة لإزالة الملوحة في العالم هي التي أقيمت في يوما Yuma وفي أريزونا تنفيذاً للمعاهدة بين الولايات المتحدة والمكسيك ، والتي قضت أن لا يزيد محتوى الملح في نهر كولورادو عند دخوله المكسيك عن 115ملغ / ل فوق معدل ملوحة الماء الخارج من السد الإمبراطوري الذي أقيم في مكان أبعد باتجاه أعالي النهر . ونصت المعاهدة أيضاً على التزام الولايات المتحدة بأن توصل إلى المكسيك ما مقداره 17.3×10^{8} م^{3} من الماء سنوياً . يستخدم نهر كولورادو عند السد الإمبراطوري لسقاية الأراضي في وادي نهر جيلا Gila ، وعندما يصرف هذا الماء عائداً إلى النهر والذي يصل إجمالي محتواه من المواد الصلبة المنحلة إلى3200 ppm ، فيرفع هذا الماء ملوحة مياه النهر إلى حوالي 1500 ppm مما يجعلها غير صالحة للاستخدام الزراعي .

لابد أن تكون هذه المنشأة من نموذج وحدة التناضح العكسي وتصمم لإنتاج 360000 م^{3} / يوم من الماء الذي لا يزيد محتواه من المواد الصلبة المنحلة عن 283 ppm . تمزج هذه المياه بمياه خام لتضيف ما مقداره 14.8×10^{6} م^{3} / سنة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إلـى نهـر كولـورادو عنـد دخولـه إلـى المكسـيك ، ممـا يتـيح للولايـات المتحـدة الوفـاء بالتزاماتها .

تستخدم الديأزة بالكهربـاء (ED) أغشـية للتبـادل الأيـوني فـي مجـال كهربـائي وتعتمد على واقع أنه ، عندما يمر تيار كهربائي مستمر عبر المياه الملحية في سلسلة مـن أغشـية مبـادل الكاتيونـات ومبـادل الأنيونـات المتباعـدة بدقـة والمتوضـعة علـى التناوب ، تمر الكاتيونات عبر أغشية مبادل الكاتيونات والأنيونات عبر أغشية مبادل الأنيونات ، مما يؤدي إلى خفض الملوحة في حيز واحد وزيادتها في الحيز التالي ، وهكذا عبر كامل الحزمة stack (الصورة 3–7) . ويمكن التخلص من المياه ذات الملوحة الزائدة بتطريفها ، كما يمكن إعادة المياه ذات الملوحة المنخفضة للدوران عبر حزمة أو سلسلة من الحزم . لا تزيل هذه العمليات كل المعادن من المياه ، بل تختزل الملوحة في المياه الضاربة إلى الملوحة بحيث تجعلها قابلة للشرب ولاستخدامات عامة . قـد تتـراوح إزالـة الأيونـات مـن 20–60 % فـي الحزمـة stack . هنـاك معالجة جديدة محسنة تعكس قطبية الإلكترودات دورياً وتتبادل تيارات الناتج والنفاية في وقت واحد. واستنادا إلـى مـا يقولـه المصـنعون فـإن هذا النظـام يمنـع تشـكل قشـرة كربونات وكبريتات الكلسيوم .

يستخدم التناضح العكسي (RO) تطبيق ضغط أعلى من الضغط التناضحي لإجبـار الميـاه النقيـة لعبـور غشـاء نصـف نفـوذ مـن المحلـول الملحـي . وهـذا نقيـض للظاهرة التناضحية العادية التي يجري الماء فيها عبر غشاء من التركيز الأدنى إلى محلـول ذي تركيـز أعلـى . أصـبح اسـتخدام التناضـح العكسـي عمليـاً بسـبب تطـور الأغشية الخاصة . وهناك نوعين من الأغشية : كحزمة من المسامات الشعرية ناعمة جداً ، أو كصفائح ملفوفة لولبياً . وقد تكون المادة الغشائية أسيتات السليولوز (وهي أفضـل للميـاه الضـاربة إلـى الملوحـة) أو البـولي أميـدات Polyamides (وهـي الأفضل لمياه البحر) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 3-7. جهاز الديأزة بالكهرباء لخفض ملوحة المياه .

التنقية :

معالجة الموارد المائية البلدية ضرورية لإنتاج مياه آمنة وصالحة للشرب . كان استخدام المياه الملوثة قبل إنتشار معالجة المياه البلدية يسبب انتشار الأوبئة وخصوصاً الحمى التيفية ومن شروط سلامة الموارد المائية البلدية أن تكون خالية من المتعضيات الإمراضية والمواد الصلبة المعلقة . ومن المرغوب أيضاً ، ولكن ليس بالضرورة ان تكون المياه يسرة ولا تحمل طعماً أو رائحة غير مرغوبين .

يكفي عادة لإزالة المادة العضوية التخثير والترشيح عبر الرمل أو فحم الانثراسيت أو التأكسد بالتهوية . وتزيل هذه العمليات أيضاً بعضاً من المتعضيات المجهرية . ويجب بعد ذلك المعالجة بالكلور على اعتبار هذه العمليات الإضافية ضرورية لإنتاج مياه آمنة وصالحة للشرب . وتستخدم كميات كبيرة من هذا المركب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بهذه الطريقة لحماية الصحة والأمة . ويستخدم أيضاً الكلورامين Chloramine والأوزون Ozone وثاني أكسيد الكلور Chlorine Dioxide . ويحضر الكلورامين عن طريق تغذية المياه المعالجة بالكلور بالأمونيا :

$$2NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_2\,Cl + NH_4\,Cl$$

تنتج هذه المعالجة في بعض الحالات مياهاً أفضل طعماً ، ولكن تأثير الكلورامين أضعف من تأثير الكلور في التعقيم .

بينت الصورة 3–5 مخطط الجريان في منشأة لمعالجة المياه البلدية ، حيث تتم فيه عمليتا التنقية والتيسير. هنا تجري تهوية المياه لإزالة الحديد والرائحة والطعم ؛ وتيسرها جزئياً بالجير؛ وتخثير الراسب وترشيحه . ويمكن إضافة الكلور لقتل المتعضيات المجهرية ، كما يمكن استخدام الكربون المنشط لإزالة الطعوم وتحسين المذاق . وتتيح التقنيات الحديثة للتحليل في الوقت الحاضر اكتشاف الكميات القليلة جداً من المواد العضوية الملوِّثة حتى قبل الاشتباه بوجودها . وتظهر هذه على شكل مركبات عضوية محوِّلة Mutagenic معالجة بالكلور، وقد تختزل الكميات بمعالجة المياه بالكلور بعد الترشيح أو التخثير والترويق ، التي تجري عندما يكون المحتوى العضوي في الماء منخفضاً .

يفيد الكربون المنشط ,والراتنج في إزالة المركبات العضوية ، كما يمكن استخدام الأوزون أو ثاني أكسيد الكلورأو الكلورامين بدلاً من الكلور لقتل المتعضيات الإمراضية وإنقاص كمية المركبات العضوية التي ستعالج بالكلور . وهناك طريقة أخرى لإنقاص المستويات المحوِّلة هي نزع الكلور من الماء بالسلفيتات Sulfites ثم كلورته من جديد بالكلورامين .

تستخدم العديد من البلديات عملية التيسير كجزء من معالجة المياه ، ولكن الجمهور لم يدرك حتى الآن الفوائد الاقتصادية لهذه المعالجة . فالوفر في الصابون وحده أكثر من كاف لتغطية الكلفة ، رغم أن هذه التوفيرات قد انخفضت بشدة بعد أن استبدل الصابون بمواد التنظيف التركيبية لأغراض الغسيل . إلا أن الفوائد الأخرى الكثيرة للمياه الميسرة تبقى مجانية أساساً بالنسبة لمن يستخدمها .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حماية البيئة :

تتطلب حماية البيئة كل سنة مزيداً من الانتباه من قبل المهندسين الكيميائيين . فالعوامل البيئية تؤثر تقريباً في كل قطاع من قطاعات الصناعات الكيميائية . وأدرجنا في الجدول 3-2 نفقات ضبط التلوث لعام 1981 والنفقات التي كان مخططاً لإنفاقها من عام 1982- 1985.

تعكس النفقات الكبيرة الحالية لضبط التلوث في الولايات المتحدة، بصورة رئيسية ، تدخل الحكومة الفيدرالية بقوانينها الصارمة . وتقوم وكالة حماية البيئة Environmental Protection Agency (EPA) بفرض هذه القوانين . تم تشريع القوانين الفيدرالية لتلوث المياه في الأعوام 1948، و1956، و1961، و1965، و1966، و1970، لكنها كانت تشارك في الأساس في مساعدة الولايات المتحدة لتوطيد الحدود بين مياهها . وأول برنامج وطني غطى كافة الطرق المائية الصالحة للملاحة أقر في عام 1972، وعرف بـ ***مرسوم عام 1972 لضبط تلوث الماء*** . حيث وضع هذا القانون إرشادات لوحدات الصناعة الخاصة ووحدات معالجة مياه الصرف الصحي على المستوى الوطني . إضافة إلى ذلك، حدد القانون هدفاً طموحاً لحظر تفريغ أي نوع من مواد التلويث في مياه الولايات المتحدة بحلول عام 1985. والنقطة الحساسة في قانون 1972 هي ***نظام التخلص من المواد الملوثة على الصعيد الوطني*** ، الذي ينظم مصادر نقطية لتلوث المياه . ويحدد القانون ضرورة الحصول على رخصة نظامية لتفريغ أية مادة ملوثة. فالرخصة لا تتسامح مع التلوث بل على الأصح تعمل على ضبط نموذج وكمية الصبيب من كل مصدر . نظمت التواريخ الهادفة لإنقاص كمية التفريغ لغرض الوصول إلى انعدام التفريغ من قبل مستلم الإجازة ، الذي هو ملزم قانونياً بتنفيذ الشروط تحت طائلة التهديد بأشد العقوبات . واتبع التشريع الفيدرالي حول التحكم بتلوث الهواء نمطاً شبيهاً إلى حد ما بالنمط الذي تم تشريعه للتحكم بتلوث الماء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وفـى عـام 1955 وضـع أول قـانون فيـدرالي تحـت اسـم ***مرسـوم عـام 1955 الخاص بتلوث الهواء*** . حيث أمن هذا المرسوم، عن طريق مصلحة الصحة العامة ، بعض المساعدة التقنية للولايات وتدريب العاملين في منطقة التحكم بالتلوث للبحث في تأثيرات تلوث الهواء . وفي عام 1963 أمن ***مرسوم تنقية الهواء*** مساعدة مالية فيدرالية ، لكنه ترك مسألة الضبط للولايات . ووضع **مرسوم 1965 المعدل لتنقية الهواء** أول المعايير الفيدرالية للسيارات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 3–2. نفقات ضبط التلوث (ملايين الدولارات)

مخطط 1982			تبدل % 1981–82			معدل سنوي مخطط 1883–85		
هواء	ماء	نفاية صلبة	هواء	ماء	نفاية صلبة	هواء	ماء	نفاية صلبة
510	622	183	112.5	31.5	2.1–	575	701	200
228	193	19	24.6	36.9	375	311	250	28
33	61	33	26.9	125.9	230.6	41	78	41
607	660	63	7–	2.5	8.6	541	938	62
126	75	51	5.9	2.7	21.4	176	101	70
59	51	6	35.9–	7.3–	40–	80	52	6
1563	1662	355	19	17.6	14.1	1724	2118	407
2416	2646	837	7.3	14.3	25.1	2776	3205	980
4828	4093	1616	1.3	15.5	28.5	4978	4781	1814

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أما **مرسوم 1967 الخاص بنوعية الهواء** فقد غطى الشرط الأول لمعايير الهواء البيئي ، لكن كان على الولايات أن تقوم بوضع تلك المعايير .

وأخيراً تم في عام 1970 تعديل مرسوم عام 1967 إلى تشريع أشد ، وبات يُعرف تحت اسم **مرسوم تنقية الهواء** ، وتضمن هذا القانون :

1- جهود واعتمادات مالية إضافية للبحث .

2- برامج المنح الإضافية من الحكومة والجمعيات .

3- وضع المقاييس النوعية للهواء البيئي على الصعيد الوطني .

4- التعيين التام لمناطق الضبط النوعي للهواء .

5- تزويد المصانع بالمعدات لتلبية المعايير الواردة في 3 أعلاه .

6- معايير الأداء لمصادر جديدة مستقرة توضع من قبل الحكومة الفيدرالية .

7- معايير وطنية للمواد الخطرة الملوثة للهواء .

يفرض مرسوم عام 1970 على الصناعة أن تقوم بمراقبة المواد الملوثة للهواء وإرسال التقارير وتيسير حصول الموظفين الفيدراليين عليها . وغطى أيضاً معايير ملوثات (Emission) السيارات وتطوير وسائل النقل ذات القذف المنخفض ، ومعايير ملوثات الطائرات . وفي عام 1971 قامت وكالة حماية البيئة بوضع أول المعايير الجديدة لأداء المصدر فغطت هذه المعايير خمسة مصادر : مولدات البخار التي تعمل بالفيول الأحفوري دخل 265× 10^{3} Mj /سا أو أكثر (حيث Mj تعني ميغا جول) ، وأفران حرق القمامة ، ومصانع حمض الآزوت ، ومصانع حمض الكبريت ، ومصانع الإسمنت البورتلاندي . وتوضع بصورة دورية معايير اضافية لمصادر أخرى . المعايير صارمة عموماً وتقوم على أساس أفضل تقنية موجودة لضبط التلوث حين وضعها وكثيراً ما يتم تنقيحها . فقد أدخلت في عام 1977 تعديلات إضافية على مرسوم تنقية الهواء فعززت إلى حد أبعد دور الحكومة في ضبط نوعية الهواء عبر كامل الولايات المتحدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هنالك في الوقت الحاضر سبع مواد ملوثة للهواء ، تدعى بالمواد الملوثة العيارية ، ومن أجلها قامت وكالة حماية البيئة بوضع تنظيماتها ، وهي الأوزون ، وأول أكسيد الكربون ، والهيدروكربونات ، وثاني اكسيد الكبريت ، وأكاسيد النتروجين والرصاص ، والهبائيات Particulates .

قضى مرسوم عام 1977 بأن تقوم كل ولاية بتصنيف المناطق التي هي في الوقت الحاضر أنظف من المعيار الوطني لنوعية الهواء البيئي ، وأجاز زيادة مسموحة في التلوث شريطة أن يبقى تلوث الهواء ضمن المعايير الموضوعة . والغرض من هذا هو التأكد من عدم فساد الهواء في المناطق النقية إلى درجة كبيرة وأنه مازال يسمح بإضافة بعض الصناعات .

مياه الصرف الصحي :

التخلص الفعال من مياه المجاري مهم للصحة في أي تجمع . وكانت أسهل طريقة للتخلص منها في الماضي هي التمديد ، حيث كانت النفاية تطرح في جرم متيسر من الماء كنهر أو بحيرة ، فيعمل الأكسجين الموجود مع مرور الوقت على تخريب المواد العضوية المتواجدة في مياه المجاري . ولكن لا يمكن التسامح بهذا التخفيف لفترة طويلة حتى في الأمكنة التي يكون فيها مرضياً . وببساطة لا يوجد هناك ماء كاف يمكن استخدامه لتخفيف الكميات الكبيرة من النفايات المتزايدة الناتجة عن زيادة السكان والصناعات . وسرعان ماتحدد ضوابط التلوث الناجم عن تفريغ النفايات في البحر أو نقل مواد المجاري الصلبة إليه ، والتي يزداد تركيزها في وحدات معالجة مياه المجاري .

تشترط التعديلات التي أدخلت في عام 1972 على المرسوم الفيدرالي لضبط التلوث أنه يجب بحلول عام 1983 استخدام أفضل أنواع التكنولوجيا من الناحية العملية لمعالجة النفاية ، كما يجب التوصل بحلول عام 1985 إلى هدف انعدام طرح الملوثات الشائبة في مياه معينة من مياه المجاري ، أو بمعنى آخر إن مقدار المعالجة اللازمة يقاس عادة بموجب واحدة من قاعدتين :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(1) كمية المواد الصلبة المعلقة .

(2) كمية الأكسجين المحتاج بيولوجيا Biochemical Oxygen Demand (BOD) وهي عدد جزيئات الأكسجين الضرورية لأكسدة المواد العضوية القابلة للتحلل جرثوميا .

تقسم الطرق الحالية لمعالجة مياه المجاري عادة إلى معالجة **أولية** أو فيزيائية ، ومعالجة **ثانوية** أو كيماوية حيوية ، ومعالجة **ثلاثية** . تجرى المعالجة الابتدائية في منشأة أولية بسيطة لإزالة 30–60 % من الجوامد المعلقة من مياه المجاري وتخفيض الأكسجين المحتاج بيولوجيا بمقدار مماثل . يعالج الصبيب عادة بالكلور لقتل الجراثيم والفيروسات . ويصفى الماء في المنشأة الأولية عبر مناخل بحيث لا يسمح بمرور المواد الصلبة إذا كانت أكبر من 2.5–5 سم . وعندئذٍ تزيل المعالجة الابتدائية المواد الصلبة القابلة للترسيب . وقد تتكتل الجزيئات الناعمة فتزداد حجماً الأمر الذي يساعد على ترسيبها ، حيث يعمل التخثير على تكوين جزيئات أكبر عن طريق الاندماج (الندف) Flocculation ، وعندئذٍ تزال هذه الجزيئات بالترسيب Sedimentation (انظر الصورة 3–8) .

الصورة 3–8. معالجة مياه المجاري بالحمأة المنشطة.

معلومات تقنية عادية : الهواء اللازم 2.6–14.3 م3 لكل م3 من المياه . زمن التهوية 4–6 ساعة ، زمن الترويق 1.5–2 ساعة ، الحمأة الراجعة إلى جهاز التهوية 10–50 % من الإجمالي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والمعالجة الإجمالية هي عملية التنقية Clarification . وتضاف المواد المخثرة للمساعدة في هذه العمليات . تتضمن هذه الإضافات الكيميائية عادة الأملاح غير عضوية مثل أملاح الحديد والألومنيوم (كبريتات الحديدي أو كبريتات الألومنيوم مع الجير) والتي تشكل في الظروف القلوية خثارات غروية مميأة لهيدروكسيداتها . وتستخدم أيضاً عديدات الألكتروليتات Poly Electrolytes (البوليمرات Polymers العضوية) .

تعد المعالجة الأولية وحدها غير كافية في هذه الأيام لأنها تترك كثيراً من الجسيمات الناعمة في المحلول . وفي المعالجة الثانوية تتأكسد المواد العضوية المنحلة بإنقاص حاجة الأكسجين المحتاج بيولوجيا BOD بنسبة 85 – 90 % . تشبه هذه العملية عملية التحويل الطبيعي التي تسببها المتعضيات المجهرية الحيوانية التي تقتات بتلك المواد وتتشكل الغازات وتبقى كتلة صغيرة جداً من الجوامد . يمكن تسريع التأكسد الكيماوي الحيوي في المعالجة الثانوية عن طريق مرشح نضاض ونظام الحمأة المنشطة Activated-Sludge System كما شاهدنا في الصورة 3–8.

تعتبر **الحمأة المنشطة** واحدة من أكثر الطرق فعالية لإزالة المواد المعلقة والمنحلة من مياه المجاري . فهي تحتوي على متعضيات مجهرية حيوانية تقوم بهضم مياه المجاري الخام . يتم إدخال بعض الحمأة المنشطة من الدورة السابقة إلى هذه المياه ويضاف إليها الكمية الضرورية فقط من الهواء . ويعتمد التخلص من الجوامد المزالة بأية من هذه المعالجات على الظروف المحلية . فقد تدفن في الأرض أو تحرق أو تباع كمخصبات بعد الترشيح والتجفيف . أما السوائل المتبقية بعد إزالة الجوامد فتعالج عادة بالكلور لإتلاف المتعضيات المجهرية الضارة ، وبعدئذٍ تصرف في الأنهار المجاورة .

عملت الشركات المنتجة للأكسجين مؤخراً على تطوير معالجات تستخدم الأكسجين بدلاً من الهواء لتسريع المعالجة الحيهوائية Aerobic لمياه المجاري ويعتبر نظام UNOX الذي قامت بتصميمه شركة Union Carbid فعالاً في هذا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المجال . وهو نظام المراحل ويستخدم الأكسجين الأكثر نقاوة في المرحلة الأولى حيث تكون احتياجات الكدارة للمعالجة أكبر . يحل الأكسجين عن طريق استخدام أجهزة تهوية سطحية بطيئة السرعة للتجهيزات الصغيرة أو بعنفة فعالة غاطسة للوحدات الكبيرة . تبين الصورة 9-3 جهاز UNOX النموذجي .

وهناك نظام آخر لأكسدة مياه المجاري هو نظام بروست PROST الذي يستخدم الهضم الضغطي مع الهواء و/أو الأكسجين . حيث يمزج الصبيب السائل لهذه المياه بالهواء أو الأكسجين أو بمزج كليهما في مضخة نابذة ، ويمرر إلى وعاء ضغطي تتراوح ضغوطه من 200-500 Kpa . وبما أن الأكسجين ينحل بسرعة في المضخة فإنه يكون قد انحل كلياً تقريباً عند وصول المزيج إلى الهاضم الضغطي Pressurized Digestor ، ويحدث التأكسد بهدوء كبير إلى الحد الذي يمكن فيه استخدام الهاضم في الوقت نفسه كمروّق لترويق الكدارة . وعندئذٍ يطفح السائل من الأعلى مع انقاص الـ BOD بنسبة 80-90 % و تخفيض العكارة .

يتمتع الأكسجين عالي النقاوة بميزة تفوقه على الهواء من الناحية الاقتصادية من حيث استهلاك الطاقة . فالطاقة اللازمة لحل واحدة الحجم من الأكسجين أعلى بأربعة أضعاف الطاقة اللازمة لحل الأكسجين بالهواء ، ولكن كمية الطاقة التي نحتاجها لفصل الأكسجين من الهواء قليلة نسبياً وتتمتع الأكسدة بالأكسجين بميزات اقتصادية أخرى فيما يتعلق بقدرة المعالجة . ففي الأنظمة التي تعمل بالأكسجين قد ينقص حجم المنشأة عن مثيلاتها التي تعمل بالهواء إلى 1\3 – 1\2 . كما يكون معدل تشكل الكدارة أقل ، ويمكن تعديل الأجهزة الحديثة بسرعة مع الزيادة المفاجئة في حمولة النفايات ، وهي المشكلة المألوفة في منشآت المعالجة الثانوية . وهناك فائدة أخرى جانبية تتمثل عمليا في التخلص من الرائحة نظرا لاستخدام خزانات مغطاة في عملية التهوية .

يبين الجدول 3-3 مقارنة بين طريقتي الهواء والأكسجين في المعالجة الثانوية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 3-9. نظام UNOX في مورغانتون . يؤمن النظام الأكسجين بواسطة وحدة تعمل بالامتزاز الضغطي الدوراني للأكسجين بمعدل 23.5 طن/ يوم .

أدخل على المعالجة الثانوية تطوير جديد تمثل في استخدام الأسرة المعججة Fluidized التي تجمع بين ميزات المرشحات النضاضة وأجهزة الحمأة المنشطة ويتألف هذا الجهاز من مفاعل حيوي Bio Reactor مملوء جزئياً بالرمل .

وتضفي مياه المجاري التي تمر صعوداً عبر قاع المفاعل الحركة والتعجيج للرمل فيتيح هذا الرمل الممدد سطحاً واسعاً لإعالة الحشد البيولوجي . ويتغطى السطح الرملي أخيراً بكتلة حيوية ملتصقة بشدة تبدأ عندئذٍ باستهلاك النفايات من المياه .

إن تركيز الكتلة الحيوية أهم من الأجهزة التقليدية للكدارة المنشطة وهكذا ينخفض حجم المفاعل الحيوي إلى حوالي 10 % من حجم المفاعل التقليدي .

عند مقارنة المعالجة اللاهوائية بالمعالجة الهوائية فإن الأولى أوفر للطاقة لإزالة المادة العضوية من مياه الصرف . وتتميز هذه المعالجة بقدرتها على معالجة مياه الصرف ذات المحتوى العالي من المادة العضوية >1000 مغ/ ل من BOD وتحويل أكثر من 90 % من المادة المتحللة حيوياً إلى ميثان .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 3-3. معالجة مياه المجاري بالأكسجين مقابل الهواء

معالجة مياه المجاري	نظام UNOX	نظام الهواء
معدل الأكسجين المنحل في السائل ، مغ/ ل	8 - 4	2 - 1
زمن التهوية (جريان خام فقط) ساعة	3 - 1	8 - 3
تركيز الجوامد المعلقة مغ/ ل	8000 - 4500	3000 - 1000
تركيز الجوامد المعلقة الطيارة مغ/ ل	6000 - 3500	2600 - 900
الحمل العضوي الحجمي، وكمية BOD مقدرة بالكغ / يوم (100م^3)	400 - 240	100 - 50
نسبة الغذاء /الكتلة الحيوية ، الإجماليBOD إلى الوزن الإجمالي للجوامد المعلقة الطيارة	1 -0.4	0.6 - 0.2
نسبة الكدارة المتجددة الدوران ، تجدد الدوران/ تغذية ، وزن / وزن	0.5 - 0.2	0.3 - 0.1
تركيز الكدارة المتجددة الدوران ، مغ/ل	35000-15000	15000 -5000
الدليل الحجمي للكدارة (موهلمان) Mohlman	70 - 30	150 - 100
إنتاج الكدارة ، جوامد معلقة / BOD وزن / وزن	0.55 - 0.4	0.75 - 0.5

هناك مقاربة جديدة لتوحيد المعالجتين الابتدائية والثانوية في معالجة واحدة من أجل مياه المجاري . اعتبرت المكحّلة المائية Hyacinth لفترة طويلة كنبات يزدهر على مياه المجاري فهي تطفو على السطح وتمتص جذورها الملوثات بما فيها المواد السامة والمعادن الثقيلة وهي طريقة فعالة واقتصادية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتتضمن المعالجة الثلاثية لمياه المجاري خطوات إضافية بعد المعالجة الثانوية لإزالة المواد الملوثة عادة للمياه التي لا تحوي BOD . فبعد المعالجة الثانوية تبقى مركبات فسفورية وآزوتية وكربونية منحلة في الماء فتشكل مواداً غذائية تساعد على نمو الطحالب والنباتات المائية الأخرى . يطلق على غنى المياه بالمواد المغذية تسمية **جودة التغذية** Eutrophication . وبما أن الفسفور وهو المقوم الرئيسي الضروري للنمو يستخدم في المنظفات (انظر البولي فوسفات Poly Phosphates الفصل 16) ، فإن زيادة نمو الطحالب في المياه الطبيعية التي تتلقى مواد الصرف المنزلية هي المسؤولة عادة عن ارتفاع محتوى الماء من الفوسفور. وبما أنه لا يمكن إزالة الفوسفور بشكل كامل من النفايات المنزلية بمجرد تقييد استخدام مركباته في المنظفات ، لذلك بذل جهد كبير في سبيل تطوير المعالجات لإزالة الفوسفات من مياه الصرف الصحي . وأكثر نماذج المعالجة الكيميائية شيوعاً هو الترسيب بالجير و/أو الهيدروكسيدات المعدنية كالألمنيوم فهي فعالة بنسبة 90–95 % وكلفتها تقل عن1.32 دولاراً لكل 100م^3.

يمكن للمتعضيات المجهرية ضمن بعض الظروف أن تمتص كميات من الفوسفات تتجاوز كثيراً حاجاتها العادية ، وهو ما يعرف فرط الترف Luxury Uptake . و فرط الترف هذا عكوس ، لأن موت الخلايا قد يحرر الفوسفات . تتبع في وحدة المعالجة طريقة لإزالة الكدارة بسرعة من المروِّق النهائي وتلقيمها إلى نازعة الفوسفور التي تعمل بطريقة الهاضم اللاهوائي . فينطلق حوالي ثلثا الفوسفات الموجودة في الكدارة في الهاضم ، ويمكن إزالتها بالطرق الكيميائية . كما يمكن بهذه الطريقة إزالة 90 % من الفوسفور تقريباً . استخدمت في عام 1980 في الولايات المتحدة وكندا المعالجة بالمواد الكيميائية في أكثر من 500 مصنعاً لإزالة مركبات الفوسفور والنتروجين في حين كانت عشرة منها فقط تعمل بهذه الطريقة في عام 1972 .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مياه الصرف الصناعي :

إن مشكلة إيجاد المعالجة المناسبة لمياه الصرف الصناعي مشكلة صعبة ومعقدة أكثر من المعالجات المستخدمة لمياه المجاري . وتعمد السلطات المحلية والفيدرالية على نحو متزايد إلى سن التشريعات الصارمة للحيلولة دون حدوث التلوث في الجداول والبحيرات والأنهار أو الحد منه . فقد حدد المرسوم الفيدرالي للتحكم بتلوث المياه الذي صدر عام 1972 الأهداف التالية :

1 تموز 1977 استخدام أفضل التقنيات الموجودة للتحكم بالتلوث .

1 تموز 1983 استخدام أفضل التقنيات الموجودة التي تحقق أكبر وفر اقتصادي .

1 تموز 1985 يجب الحد من تصريف المواد الملوثة في المياه الوطنية .

كما يجب القيام بإجراء دراسات اقتصادية وتقنية لتحديد أقل الطرق كلفة في سبيل الاستجابة للشروط القانونية ولتخفيض الكلفة أو إظهار الفائدة من خلال استعادة المواد الرائجة . كما يجب أن تتضمن تلك الدراسات عوامل أخرى كخفض القيم الحقيقية للممتلكات والخطر الذي يهدد السكان وتخريب الحياة الطبيعية . والعدد الكبير من النفايات الكيماوية التي تنتج في المصانع على صعيد وطني يفرض استخدام معالجة نوعية في كثير من الحالات . وتستخدم إجراءات عملية في مجالات مختلفة . واحدة من تلك الإجراءات تقضي باختزان النفايات أو وضعها في حفر، وقد يخدم هذا الإجراء كثيراً من الأهداف المختلفة . فهو يخفض تكاليف التعادل في المصانع التي تكون نفاياتها حمضية وقاعدية . ويؤدي في المصانع التي تحتوي مياه صرفها على كميات كبيرة من المادة العضوية (كما في مصانع الورق) إلى إنقاص المادة المعلقة واختزال BOD . ومن الشائع أن تستخدم كثير من الصناعات عوامل الندف Flocculating Agents (الشبة، $FeSO_4$) لإزالة الجوامد المعلقة ، والتهوية لإنقاص BOD .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والمشكلة الشائعة في كل الصناعات هي التخلص من النفايات التي تنتج من معالجة تيسير المياه . قد توضع كدارات الجير في حفر وتروّق أو قد ينزع ماؤها وتحرق ويعاد استخدامها . وقد تستخدم هذه الكدارة أيضاً في امتصاص الزيت من النفايات الأخرى . يفضل اختزان الماء المالح الذي يستخدم لتنشيط وحدات التبادل الشاردي وعندئذٍ يضاف إلى تيار المياه عن طريق التمديد الموجه في عالية المياه . عندما تستخدم الصناعة المواد الخام ذات الطبيعة العضوية المعقدة ، يمكن استخدام عملية الحمأة المنشطة لمعالجة النفايات . ويمكن تكييف هذه العملية لمعالجة النفايات من مصانع تعليب اللحوم والأغذية ومصانع معالجة الحليب ومصانع الإرجاع وغيرها .

كثير من المركبات العضوية ما هو سُمِّي ومقاوم للتحلل الطبيعي ويحتاج إلى معالجة خاصة قبل تصريفها بأمان . وتزال هذه المواد السامة من مياه الصرف عن طريق الامتصاص بالكربون المنشط أو الراتنج البوليميري المسامي . وكثيراً ما يمكن إزالة المادة العضوية من الراتنج بواسطة مذيب مناسب وإعادة تدويره . وتفيد هذه الطريقة بشكل خاص لمعالجة مياه الصرف التي تحتوي على مبيدات الحشرات الكلورية .

يمكن معالجة النفايات من مدابغ الجلود بواسطة الندف والترسيب أو الترشيح أما النفايات من مصانع الجعة فيتم إخضاعها لمرشحات نضاضة لخفض BOD وإزالة معظم الجوامد المعلقة . وتعاني مصانع الورق من مشكلة خطيرة وخصوصاً في معالجة نفايات السلفيت Sulfite (الفصل 33) . تتميز معالجة النفايات من المصانع الكيميائية الكبيرة بتعقيد كبير بسبب تنوع المواد الكيميائية المنتجة . فشركة داو Dow الكيميائية مثلاً تصنع 400 مادة كيميائية في 500 مصنعاً ومختبراً للمعالجة مما يؤدي لتصريف 757000 م^3 من النفايات يومياً . وتجري عادة معادلة النفايات الحمضية والقاعدية ، لكن أكثر النفايات تعالج **عند المنشأ** أملاً في استعادة المواد القيمة والنواتج الثانوية . تضمن شركة كوداك Kodak الحد من تلوث نهر

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

جينسي Genesee باستخدام أحواض الترويق بالندف وترشيح الكدارة والتخلص من الرواسب والمعلقات الصلبة وتستخدم التبادل الأيوني لتجديد حمض الفوسفور المستعمل كإلكتروليت في المعالجة الأنودية Anodizing لصفيحة الألمنيوم.

تفيد الطرق اللاهوائية في معالجة العديد من النفايات العضوية ، إضافة إلى أنها تنتج غاز الوقود الغني بالميتان الذي يمكن حرقه في مصنع الطاقة . يتزايد التشديد في معالجة النفايات الصناعية على ضرورة استعادة المواد المفيدة . فنفايات التخمير (الوحل المائع Slop) تباع بعد التبخير والتجفيف كعلف للحيوانات . واستخدام المبادلات الأيونية يبشر باسترداد الكروم والمعادن الأخرى من إجراءات الطلاء . ونحصل على كبريتات الحديدي Ferrous Sulfate (انظر استعادة نفاية حمض الكبريت في الفصل 19) من عمليات المعالجة بالمغاطس الحمضية إلى مدى محدود . ولكلفة الطاقة أثر مهم لاختبار طريقة التخلص من النفايات .

في الماضي كانت تساق النفايات أو الكدارات الخطرة لتحقن في آبار عميقة أو لتقلب في المحيط أو لتختزن في حفرة أرضية . ولكن جميع هذه الطرق تواجه معارضة لهذا السبب أو ذاك وتقضي التنظيمات الحديثة بإيجاد طرق بديلة للتخلص من النفايات .

والتأكسد في الهواء الرطب واحدة من هذه الطرق التي تهيأ فرصة استعادة المواد الكيميائية اللاعضوية . يحدث التأكسد في وسط مائي عند درجة حرارة تتراوح من 177–315 مئوية . تتفاعل مياه الصرف المسخنة مسبقاً مع كمية من الهواء المضغوط . وتعمل الحرارة المنتشرة من تفاعل المقومات العضوية مع الأكسجين على رفع درجة حرارة المفاعل . يمكن أن تغير درجة الحرارة وزمن التأكسد اعتمادا على النفاية التي ستعالج .

النفايات الصناعية الصلبة :

تفصل معظم الجوامد الملوثة على شكل كدارة عند المعالجة أو من مياه الصرف التي يجب معالجتها للتقليل نسبياً من خطرها قبل التخلص منها . وتتراوح

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المواد **الخطرة** من الأملاح اللاعضوية مروراً بالمركبات العضوية وانتهاءً بالمواد الفعالة إشعاعياً . وتختلف طرق المعالجة باختلاف نماذج المواد . تنزع الكدارة من المياه عادة بالطرد المركزي و / أو بالترشيح و / أو بالمعالجة الحرارية . يمكن للاهتضام الهوائي أو اللاهوائي أن يزيل بعض المركبات العضوية والبتروكيميائية والورقية ويخفض بالتالي BOD في الكدارة الناتجة .

ولكن كثيراً من المركبات اللاعضوية وبعض المواد العضوية تحتاج إلى تثبيت كيميائي . وتستخدم في هذا المجال طريقة معادلة الأحماض أو الأسس (القلويات) ويمكن للتأكسد أن يحول كثيراً من المركبات إلى نواتج غير ضارة ولكن لايمكن القضاء بسهولة على سمية الكثير من المركبات الأخرى . ويمكن تخفيف الأثر السمي لبعض المواد عن طريق ربطها في مركبات كيميائية معقدة .

وتستخدم في حرق الفضلات سواء كان الحرق رطباً أو جافاً طرق عديدة لنزع سمية المواد المهدورة . ويبشر الانحلال الحراري (التحلل بدون تأكسد) بالخير لكنه لم يثبت نجاحه لا تقنياً ولا اقتصادياً عند استخدامه للتخلص من الفضلات والإطارات .

تطرح مسألة التخلص من **النفايات الفعالة إشعاعياً سواء كانت عالية أو خفيضة المستوى** مشكلات صعبة . ويستخدم التزجج Vitrification والتحبب Granulation للتخلص من الحاجة إلى اختزان المواد السائلة الفعالة إشعاعياً وبالتالي من ارتشاح النفاية من خلال حاوية تالفة . وكانت الحفر الأرضية والاختزان في الطبقات الجيولوجية العميقة هي الطريقة المألوفة للتخلص من النفايات المشعة . ولكن إثارة المسائل البيئية استمرت ، وتوجه البحث عن طرق أكثر ملاءمة وأمناً للتخلص من هذا النوع من النفايات .

قد يفيد العمل بتبادل النفايات في إيجاد زبائن لها . ينشر بعضهم قوائم بالنفايات الموجودة التي يمكن استخدامها من جديد وأسماء الشركات التي تبحث عن نفايات معينة ويعمل هؤلاء الناشرون كوسطاء بين الأطراف . وأصبحت الشركات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المختصة بالتخلص من النفايات أكثر نشاطاً في مهمة التخلص من النفايات الكيميائية لا شك في أن هذه الشركات مفيدة خصوصاً للشركات الصغيرة التي لا تتمتع بتسهيلات للتخلص من نفاياتها الخاصة بها .

تلوث الهواء :

يمثل تلوث الهواء أو التلوث الجوي مشكلة خطيرة بالنسبة لكامل البلاد . فالعمليات الصناعية ، ووسائط النقل ، وحرق الفضلات ، والنفايات التي يخلفها الأفراد ، هي من بين الأسباب الكثيرة لتلوث الهواء . قد يُزال كثير من المواد الملوثة في مكان الإنتاج ، مثلاً عند ماسورة العادم في سيارة وقبل أن يتشكل مزيج الضباب والدخان Smog . ولهذا الغرض طُورت الأجهزة الحفازة بعد الحرق . وركبت أنابيب الانفلات الحفازة في السيارات من طراز 1975 في الولايات المتحدة، لتلبية الأسس الصارمة التي وضعتها وكالة حماية البيئة من أجل إطلاق الهيدروكربونات وأول أكسيد الكربون . يقضي استخدام هذه الأنابيب باستعمال الغازولين الخالي من الرصاص حتى لا تتسمم المادة الحفازة بالرصاص .

المواد الملوثة التي تنطلق من المعالجات الكيميائية والمنشآت الأخرى الصناعية هي : الغازات أو الضباب الرقيق (جزيئات سائلة بقطر أصغر من 10 ميللي مكرون قطراً) أو جزيئات الرش (جزيئات سائلة بقطرأكبر من 10 مكرومتر) أو الغبار أو الدخان أو مجموعة من هذه المواد . ولقد شاع استخدام المرسبات الالكتروستاتيكية لتجميع الجسيمات وأيضا المرشحات ذات الكيس والسيكلونات والقاشطات . ولقد طورت الطبقة الرقيقة لاستخدامها في المعالجات الكيميائية الصناعية لتجميع الجسيمات السائلة .

وربما يحظى ثاني أكسيد الكبريت من بين العديد من المواد الملوثة الغازية التي تنجم عن المعالجات الصناعية بالاهتمام الأكبر. فقد كان يطلق إلى الجو بكميات كبيرة من وحدات توليد الطاقة الكهربائية التي تحرق الفحم والزيت (النفط)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الذي يحتوي على الكبريت . وهناك مصادر أخرى من بينها معالجات تحميص الفلزات لإنتاج الرصاص والنحاس والزنك (التوتياء) ومصانع حمض الكبريت (انظر الفصل 19) . ومن بين هذه المصادر العديدة حظيت مشكلة صناعة الطاقة الكهربائية بدراسات أوسع بسبب الكمية التي تفرغها من ثاني أكسيد الكبريت .

قضت إحدى المقاربات بنزع الكبريت من الوقود قبل استخدامه في المرجل. واستخدمت هذه المقاربة على مدى سنوات في صناعة البترول لإنتاج زيت قليل الكبريت ولكنها لم تُطور حتى الآن لنزعه على نطاق واسع من الفحم . لقد نجح عدد من المعالجات فيما يخص المراجل الكبيرة لإزالة ثاني أكسيد الكبريت من غاز المداخن . تتضمن المعالجات الكيميائية التي هي قيد التطوير في الولايات المتحدة، الغسل بروبة أكسيد المغنزيوم ، والغسل بروبة الحجر الجيري ، والتحويل الحفاز لثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت ، والغسل في نموذج المجفف بالرش الذي تتحول فيه الروبة في المعالجة إلى ناتج ناعم جاف ، والغسل الجاف بالناكوليت Nacholite أو مواد قلوية أخرى مماثلة ، وتفاعل SO_2 مع سلفيت الصوديوم لتشكيل ثاني سلفيت الصوديوم عند درجة حرارة منخفضة نسبياً (معالجة ويلمان – لورد) ، وامتصاص SO_2 بمحلول سترات الصوديوم (معالجة فلاكت – بولدن) .

أصبحت إزالة SO_2 و NO_x من غاز المداخن الناتج عن حرق الفحم والزيت مسألة هامة جداً . وراحت المداخن ترفع أعلى وأعلى لتفريغ المواد الملوثة إلى الجو بحيث لا يمكنها تلويث الهواء المحيط . ولكن هذه الغازات الضارة التي يحملها الهواء المنتشر تتحول إلى حمض الآزوت وحمض الكبريت بتماسها مع رطوبة الجو وتتساقط " كمطر حمضي " ربما على بعد مئات الأميال من مصدرها . قد تنخفض قيمة الـ PH في هذه الأمطار الحمضية إلى 1.5 ولكنها كثيراً ما تكون حوالي3.5 . ويؤثر هذا على الحياة النباتية والبحرية بشكل كارثي ، ولا شك أنه غير مرغوب بالنسبة للحياة الإنسانية . فتصبح الغابات غير صحية أبداً، أولاً بسبب زيادة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المتعضيات المجهرية في التربة والتي تثبت النتروجين ، وثانياً بسبب تقزم الأسماك أو موتها في البحيرات عندما يهطل المطر فوقها .

قدرت نفقات خفض المقذوفات الكبريتية بنسبة 3 % أو بمقدار 10^6 طناً / سنة من قبل المؤسسات الكهربائية (التي تنتج 65% من مقذوفات SO_2) بـ 2000 مليون دولاراً عام 1980. وسيكلف إنقاص المقذوفات بنسبة 15–30 % أي 6 إلى 10×10^6 طناً / سنة بـ 5000–7000 مليوناً من الدولارات . وقدرت الأكاديمية الوطنية للعلوم مقدار الضرر الذي لحق بالثلث الشرقي من الولايات المتحدة عام 1978 بـ 5000 مليون دولاراً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 4

الطاقة ، والوقود ، وتكييف الهواء ، والتبريد

لا يكفي أن يكون المهندس الكيميائي اختصاصياً لكي يتمكن من وضع تصاميم لوحدات مناسبة لإنتاج الطاقة أو التبريد أو تكييف الهواء . وبما أن الصناعات الكيميائية تستهلك أكثر من ثلث الطاقة التي تستهلكها كافة الصناعات ، لذلك يجب أن يكون المهندسون الكيميائيون على دراية بالجوانب التقنية العامة لإنتاج الطاقة واستخدامها . كما يجب أن يُعدّوا للعمل مع مهندسي الطاقة والتبريد وتكييف الهواء وصولاً إلى تنسيق مناسب في إنتاج هذه الوسائل واستخدامها في المعالجات الكيميائية للوصول بالتصنيع إلى أقل كلفة. فكثيراً ما تكون كلفة الطاقة وخصوصاً عند استخدامها كهروكيميائياً ، هي العامل الحاسم في اختيار موقع المصنع . والعمليات الصناعية الكيميائية بإشراف المهندسين الكيميائيين هي أكبر مستهلك للبخار ، حيث يستخدم للتبخير والتسخين والتجفيف . و تحتاج هذه الصناعات إلى كميات كبيرة من البخار ذي الضغط المنخفض . و تستخدم أحياناً بعض التفاعلات الناشرة للحرارة ، كما في إنتاج حمض الكبريت بطريقة التلامس لتوليد البخار والكهرباء من أجل استخدام في أغراض أخرى .

عند استخدام وحدة إنتاج البخار لتوليد الطاقة الكهربائية فقط ، تستخدم العنفات مع تكثيف البخار وبالمقابل إذا احتجنا إلى الكهرباء وإلى البخار بضغط منخفض للتسخين ، فإن توجيه البخار بضغط عالٍ مباشرة من المرجل عبر العنفات غير المكثفة اقتصادي أكثر . لأنه في هذا الإجراء ، تستخدم العنفات لإنتاج الطاقة ولتخفيض الضغط وتقديم بخار منفلت من المحركات الأولية Prime Movers

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لتأمين البخار بضغط منخفض لاستخدامه في التجفيف أو التبخير أو لاستخدامات حرارية أخرى في المصنع .

الطاقة :

أدى تزايد استهلاك الطاقة على الصعيد العالمي إلى البحث عن مصادر جديدة للطاقة من أجل المستقبل ، وأصبح هذا الهدف أحد أهم الأهداف التي يسعى إليها العلم ، والهندسة ، والحكومات .

قدر في عام 1850 أن الفحم والنفط والغاز يزودوا العالم بـ 5 % من حاجته للطاقة ، والطاقة العضلية الإنسانية والحيوانية بـ 94 % . أما اليوم فيؤمن الفحم والنفط والغاز والطاقة النووية حوالي 94 % والماء 1% والطاقة العضلية الإنسانية والحيوانية 5 % . ومن إجمالي كميات الفحم والغاز والنفط التي أحرقت لفائدة بني البشر حتى هذا التاريخ ، أحرق أقل من 10 % منها قبل عام 1900، وأحرق 90 % منها خلال هذا القرن . وأصبح بني البشر نهمين للطاقة . ويتعرض لهذه المسألة بوضوح الأدميرال هايمان ريكوفر فيقول :

يستهلك بلدنا بسكانه الذين يبلغون 5 % فقط من مجموع سكان العالم ثلث الإنتاج العالمي من الطاقة ؛ وسوف تزداد هذه النسبة ، ما لم نستخدم الطاقة بفعالية أكبر من استخدامها في البلدان الأخرى . فكل أمريكي يتصرف سنوياً بكمية من الطاقة تعادل الطاقة التي يمكن الحصول عليها من 8 طناً من الفحم . ويعادل هذا الرقم ستة أضعاف الرقم الذي يستهلكه الشخص الواحد في بلدان أخرى... يعتبر ارتفاع معدل استهلاك الطاقة معياراً لارتفاع مستوى الحياة . وهكذا ، تعمل الطاقة الهائلة الناتجة من الوقود على تغذية الآلات التي تجعل كل منا سيداً على جيش من الأرقاء الآليين . كانت طاقة الرجل العضلية المستمرة تقدر دائماً على أنها 20/1 من الطاقة الحصانية Horse Power . تزود الآلات كل عامل صناعي في أمريكا بمقدار من الطاقة يعادل طاقة 244 رجلاً ، في حين يكفي مكافئ طاقة 2000 رجلاً على الأقل لدفع سيارة على امتداد الطريق ، وتزويد كل أسرة بـ 33 عاملاً مساعداً Helpers أميناً في الأعمال المنزلية . يتحكم كل من مهندسي القاطرات بما يكافئ طاقة 100000 رجلاً ، وطيار الطائرة النفاثة بطاقة مليون رجل . وفي الواقع يتمتع الأمريكي العادي بخدمات العبيد أكثر مما كان يتمتع بها مالكوهم من الأغنياء النبلاء ، ويعيش أفضل مما كان يعيش معظم الملوك القدامى . ولدى استعادة الأحداث الماضية ، وعلى الرغم من الحروب والثورات والكوارث ، تعتبر الـ 100 سنة الماضية " عصراً ذهبياً " .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتضمن أكثر عمليات توليد الطاقة تحويلاً لنوع ما من الوقود بالحرق عادة ، ودرجة الحرارة هي القوة الدافعة لتحويل الطاقة ، وتعتبر عادة متغيراً Variable هاماً . ويبين الجدول 4-1 درجة الحرارة المتواصلة التقريبية المرافقة لمعظم عمليات التحويل .

الجدول 4-1. مصادر درجات الحرارة العالية .

المصدر	درجة الحرارة المتواصلة K	التعليق على درجة الحرارة
موقد بنزن	1400	
موقد لحام	1900	
تفاعل نووي موجه	3000	محدودة بمواد الإنشاء
لهب الأكسجين و الأستيلين	3380	اللهب المتيسر الأشد حرارة والأقل كلفة
حرق مسحوق الألومنيوم في أكسجين نقي	4400-3800	الحد الأقصى النظري عند الضغط 0.1 و 1 MPa
الفرن الشمسي	4000	التقدير الأقصى
حرق تحت نتريد الكربون	6000-5000	التقدير الأقصى
فرن الحث الكهربائي	حتى 5000	محدودة بالمواد المصنعة منها
قوس البلازما arc plasma	50000-2000	يعتمد على نمط القوس والتيار

تخطيط متطلبات الطاقة :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هناك كثير من المجموعات التي تعكف على دراسة الاحتياجات المستقبلية للطاقة و التنبؤ بها . والمجلس الوطني للبترول واحد من تلك المجموعات ، فقد قام أولاً بالتخطيط لزيادة استهلاك البترول في الولايات المتحدة بمعدل سنوي مقداره 4.2 % بين 1971–1985. وتأكد أن هذا الرقم مرتفع جداً . قام أحدهم بمراجعة التوقعات التي وضعتها مختلف المجموعات المهنية ، وأثبتت أن هذه التوقعات تصبح عديمة القيمة أحياناً في ظل التبدلات الاستثنائية وغير المتوقعة

في أسعار البترول المستورد من منظمة البلدان المصدرة للنفط (أوبك) والقيود التي وضعتها الحكومة الأمريكية على حرق الوقود ذي المحتوى العالي بالكبريت . ولاحظ غيره أيضاً فشل التوقعات الحالية وربط ذلك بتغييرات شديدة في السعر . تظهر الصورة 4–1 ، التي وضعت على أساس عدة مصادر الاستهلاك الفعلي للطاقة في السنوات الأخيرة ، وتوحي بتوقعات معقولة بالنسبة للمستقبل . ولكن هذه التوقعات تصبح موضع شك لأن الصناعة تتقدم يومياً نحو الاكتفاء بالطاقة . وأصبح وضع الخطط المستقبلية لإنتاج الطاقة واستخدامها مسألة مشكوكاً فيها .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 4-1. مخطط بياني لاستهلاك الطاقة في الولايات المتحدة.

توفير الطاقة :

حافظت الولايات المتحدة على انخفاض أسعار الطاقة للأغراض الصناعية حتى أجبرها الارتفاع العنيف في أسعار بترول الأوبك وزيادة معدل استيراد النفط بالنسبة لإنتاجه محلياً على مجاراة الأسعار العالمية .

أهم المجالات الرئيسية التي تستهلك فيها الطاقة هي التدفئة والنقل والصناعة. ولقد استجابت الصناعة بسرعة إلى الزيادات الهائلة (تقريباً عشرة أضعاف ما بين 1973-1981) في تكاليف الطاقة ، فخفضت من استهلاكها السنوي ، بينما استمر إجمالي الإنتاج الوطني السنوي في الارتفاع . وتظهر الصورة 4-2 الاتجاه الهام

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لاستخدام الطاقة في الصناعة . وكان النقل أقل استجابة لارتفاع الأسعار على الرغم من ظهور سيارات ذات كفاءة أفضل للوقود .

الصورة 4–2. مخطط بياني لمعدل استهلاك الطاقة مقابل إجمالي الإنتاج مقدراً بالدولارات عام 1980 .

تتطلب التدفئة المنزلية والتجارية ، توظيفات مالية هامة وتصاميم حديثة وتجديدية لتخفيض هذه الاحتياجات ، ولكن هذه الأمور تتحقق ببطيء على الرغم من ظهور بعض التحسينات الطفيفة . وتوفير الطاقة على كل المستويات أساسي جداً إذا أردنا للأسعار أن تستقر عند مستوى معقول .

المصادر التنافسية للطاقة :

الوقود الأحفوري وأنواع الطاقة المستمدة من الحرارة الأرضية والهواء والشمس والمد والجزر والإنسان والحيوان والذرة تتنافس كلها ، ولكن الظروف المحلية هي تجعل أحدها يتفوق على الآخر . يجب توليد الطاقة أو جمعها للاستخدامات الواسعة العامة بتكلفة منخفضة . و الجدول 4–2 محاولة لتقدير التكاليف النسبية للفحم في عام 1982 . هناك أشكال بديلة للطاقة ولكنها قليلة الأهمية بسبب ضخامة الاستثمارات المالية اللازمة مقابل العائد البطيء وغير المنتظم . وبعضه لا يناسب المستهلكين أو أنه غير موثوق لديهم .

الوقود الأحفوري FOSSIL FUELS :

الوقود الأحفوري على أنواع : صلب وسائل وغازي . وتتفاوت أسعاره محلياً اعتماداً على الوفرة والمنافسة . تعمل الاعتبارات البيئية وخصوصاً الأنظمة الحكومية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

علـى تشـويه المنافسـة . فقد أدى خفض أسـعار الغـاز الطبيعـي غيـر العـادي والـذي نظمتـه حكومـة الولايـات المتحـدة ، إلـى اسـتخدام هـذا الوقـود الخفيـف والنظيـف فـي مجالات يمكن فيها استخدام وقود أدنى مرتبة كالفحم وثمالة النفط . وتبذل اليوم جهود هامـة باتجـاه تحسـين طـرق حـرق الفحـم (احتـراق السـرير المسـيل " المعجـج " بوجـود الحجر الجيري وأجهزة غسل غاز المداخن وأجهزة أخرى لضبط التلوث) مما يؤدي إلـى التقليل من تلوث الجو . ولكن الرغبـة في خفض أكاسيد الكبريت في الجو أدت إلـى التقليـل مـن اسـتخدام الزيـوت الثماليـة ذات المحتـوى العـالي مـن الكبريـت والفحـوم الشرقية .

الجدول 4–2. تكاليف الطاقة للاستخدام المنزلي والنقل

مصدر الطاقة	السعر، دولار/GJ
فحم قاري	4.3
زيت وقود	6.2
النفط الخام	6.2
غاز طبيعي	4.5
احتراق مباشر، كتلي حيوي Biomass	3–1
خث peat	3–1
ساينكورد Syncrude من رمال القطران	4.3
غاز المولدات	5–2
الغاز الحيوي	12–2
الفحم النباتي	13–5

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الزيت الحجري Shale Oil	**6.1–4.3**
إيثانول من الكتلة الحيوية	**32.7–15.9**
ميثانول من الكتلة الحيوية	**23.8–12.9**
الزيوت النباتية	**59.5–24.8**
حرارة أرضية	**2–1.5**
أثر شمسي	**1**
لوح شمسي	**1.6**
حاشد لوحي شمسي مسطح (30–9° م)	**20–5**
الطاقة النووية	**5.5**
رياح	**تطور غير كاف للتقدير، محكوم بشحنات ثابتة بسعر 200–600 دولار للكيلو واط من طاقة المنشأة**
الطاقة المائية	**عموماً مختلفة ومنخفضة جداً ، ومحكومة بأحمال ثابتة**

الوقود الصلب :

الخث Peat : تحضّر رواسب الخث (مادة عضوية رطبة تتحلل جزئياً) في أماكن كثيرة من العالم ، لكن من غير المحتمل أن تصبح مصدراً مهماً للطاقة في الولايات المتحدة لأن محتوى الطاقة في وحدة الوزن ليس كبيراً ، ولأنه يتواجد بصورة رئيسية في مناطق معزولة ، ولصعوبة تجفيفه . ويستخدم الخث على نطاق واسع في الزراعة .

الليغنيت Lignite : الليغنيت وقود تركيبه وسطي بين الخث والفحم . توجد منه رواسب كبيرة سهلة المنال في داكوتا الجنوبية ، وهناك رواسب هامة في سبع ولايات أخرى . وقدر الاحتياطي بـ 4.07×10^{11} طناً ، ويمثل 59 % من احتياطي الفحم القاري و 104 % من احتياطي الفحم تحت القاري . لا تستخدم هذه المادة في الوقت الحاضر على نطاق واسع ، مع أن معالجة قوالب الآجر تقوم عليها ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لكنها تنطوي على أهمية كبيرة . تحتوي بعض أنواع الليغنيت على كميات من اليورانيوم .

الفحم Coal : الفحم من أكثر أنواع الوقود الصلبة أهمية .

يصل استهلاكه على الصعيد العالمي إلى 4×10^{8} طناً / سنة واستهلاك الولايات المتحدة 7×10^{8} طناً / سنة . يكفي الاحتياطي المعروف الموجود في الولايات المتحدة احتياجاتها وفقاً لمعدل الاستهلاك الحالي لمدة 200 سنة ، ولكنه في أكثره فحم يحتوي على نسبة عالية من الكبريت الذي يسبب تلوثاً خطيراً للهواء وما لم يعالج قبل أو أثناء أو بعد الحرق لخفض المقذوفات الكبريتية ، فإنه لا يمكن استخدامه على نطاق واسع في وحدات الطاقة الكهربائية والتدفئة المنزلية .

يأمل المهندسون الكيميائيون باستمرار بأن يخففوا من العجز السنوي للنفط (3×10^{8} طناً / سنة تقريباً) بتحويل الفحم من خلال إسالته و / أو تغويزه Gazification تجارياً . ولكن مشروعاً بمثل هذا الحجم ضخم جداً ويحتاج إلى إبداع ونفقة باهظة لصناعة قد تقترب في حجمها من صناعة البترول الحالية .

مع ذلك يمكن إنجاز هذا العمل . وتقوم حكومة الولايات المتحدة بتمويل عدة وحدات صغيرة دليلية . يشار هنا إلى وحدات صغيرة أكبر من معظم المصانع الكيميائية ، لكنها مع ذلك تعتبر صغيرة قياساً بعمل ضخم كهذا . وفي جنوب أفريقيا مشروع لتحويل الفحم إلى زيت (ساسول Sasol) .

يصنف الفحم وفقاً لخواصه الوقودية ، كأنثراسيت Anthracite وليغنيت قاري وتحت قاري ، مع تقسيم كل من هذه الأنواع إلى أقسام فرعية . استخدم الأنثراسيت كوقود منزلي لأنه يتميز باحتراق نظيف ، لكنه يستنزف اليوم بشكل كبير .

ويستخدم الفحم القاري بشكل رئيسي للحرق من أجل الحصول على الطاقة والكربنة (الفصل 5) وفحم الكوك والقطران وكيماويات الفحم وغاز أفران الكوك .

أدرجنا في الجدول 5–1 باختصار مختلف المجالات التي يستخدم فيها الفحم كمادة خام مهمة والمناطق التي يجري فيها التطوير الاستكشافي . يبشر الفحم المغوز

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كالميثان أو الغاز ذو الطاقة التسخينية المنخفضة أو الغاز ذو الأهمية التسخينية العالية بالشيء الكثير كوقود مستقبلي ، وهو أساساً لا يسبب التلوث .

تزايد استخدام مسحوق الفحم في السنوات الأخيرة في منشآت وحدات توليد الطاقة بسبب كفاءته الحرارية العالية التي يشتعل بها والكلفة البسيطة للتشغيل والصيانة ومرونته العالية يضاف إلى كل هذه العوامل توازن كلفة تحضير الوقود .

عند حرق مسحوق الفحم ، يترك الرماد المتطاير المرجل وينقل مع الغازات المهدورة . ويزال من غازات المداخن بواسطة مرسب إلكتروستاتي أو بوسيلة أخرى وقد استخدم في الآجر وأحجار البناء والأسمنت . ويجري تلبيد كميات كبيرة تقدر بالأطنان من الرماد المتطاير لإنتاج ركام خفيف الوزن ويعتبر عازلا للصوت رخيص .

فحم الكوك Coke : فحم الكوك وقود جيد لكنه مكلف للاستخدام الصناعي إلا في تشغيل الأفران العالية ، حيث يتفاعل كيميائياً إضافة إلى دوره كوقود . وما زال إنتاج فحم الكوك يوازي إنتاج الحديد الغفل Pig - Iron ، مع أن كمية فحم الكوك المستخدمة للطن الواحد من الحديد تناقص باستمرار . تستخدم أنواع أخرى من الوقود الصلب كنفاية الكوك (غبار الكوك الناعم) والخشب ونشارة الخشب والثفل Bagasse ولحاء الدبغ Tanbark عند توفرها بأسعار منخفضة أو حيث تنتج كنواتج ثانوية .

الوقود السائل :

زيت الوقود Fuel oil : يعد زيت الوقود (الفيول) من أهم أنواع الوقود السائل لاستخدامه في توليد الطاقة . وهو جزء من زيت البترول الخام الذي لا يمكن تحويله بشكل اقتصادي بالتكرير إلى نواتج عالية الثمن . يتألف هذا الزيت من مزيج ثمالات سائلة ناتجة عن معالجات التكسير للبترول وأجزاء ذات درجات غليان مناسبة يتم الحصول عليها بتقطير النفط الخام . تصنف زيوت الوقود وفقاً لخواصها مثل : نقطة الوميض ونقطة الانصباب والنسبة المئوية للماء والراسب وثمالة الكربون والراسب ودرجات حرارة التقطير واللزوجة . وتحدد هذه الخواص وفقاً لاختبارات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

معيارية طورتها الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد ASTM . تشير نقطة الوميض إلى درجة الأمان في التداول ، لكنها غير مهمة نسبياً لتحديد سلوك احتراق الوقود في الموقد . تظهر معدات حرق الزيت عادة فعالية حرارية أعلى (75 %) من فعالية مراجل إحراق الفحم وتكون تكاليف العمل أقل عادة . يحتوي الفيول على كميات من الهيدروجين أكثر بكثير من الفحم يحترق الهيدروجين ليشكل الماء مسبباً ضياع كمية عالية من الطاقة الحرارية بسبب ارتفاع الطاقة الكامنة للبخار. تبلغ الضياعات ضعفها تقريباً من احتراق الفحم .

وقود سائلة أخرى :

ومن الأنواع الأخرى للوقود السائل القطران وزيت القطران والكيروسين والبنزول والكحول . واستهلاك هذه الأنواع أقل بكثير من استهلاك زيت الوقود . يستهلك الغازولين بصورة رئيسية في المحركات ذات الاحتراق الداخلي .

يبين الجدول 4–3 الاستهلاك العالمي للطاقة وتوزيع الوقود المستخدم في العالم. استخدمت الولايات المتحدة 28 % من الإنتاج العالمي للطاقة في عام 1978 .

ويبين الجدول 4–4 أن الولايات المتحدة تعتمد كثيراً على موارد الشرق الأوسط من النفط لإكمال إنتاجها المحلي من منتجات البترول . أعقب الحظر التجاري الذي فرض من عام 1973–1974 زيادة كبيرة في أسعار البترول . فنتج عن هذه الزيادة غير المتوقعة وعن المشكلة التي لم تحل بعد ، والمتمثلة في عدم توازن المدفوعات مع الشرق الأوسط ، كساد الأعمال في الولايات المتحدة . وكان التأثير على البلدان النامية أكثر شدة .

الجدول 4–3 . الاستهلاك العالمي للطاقة 1960–1979

(طن متري من مكافئ الفحم)

المنطقة والطاقة	الاستهلاك (10^6 طناً)					
	1960	1970	1975	1977	1978	1979
الولايات المتحدة	1477	2204	2284	2435	2452	2506

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أوروبا الغربية	787	1303	1314	1492	1526	1576
اليابان	96	315	354	383	381	431
(الدول الاشتراكية)	1254	1824	2347	2597	2725	2819
باقي العالم	435	866	1131	1261	1311	1374
الإجمالي العالمي	4019	6512	7529	8168	8395	8706
مصدر الطاقة						
وقود صلب	2049	2272	2397	2560	2612	2738
وقود سائل	1293	2792	3348	3692	3768	3834
غاز طبيعي	593	1293	1561	1666	1738	1846
كهرباء	85	155	223	250	277	288

موارد الطاقة في الولايات المتحدة مهمة لكن سياسة شاملة فيما يتعلق بالطاقة لم تكن قد صيغت بعد من قبل الحكومة الفيدرالية على الرغم من إعلان السياسة الحكومية . ولم يكن واضحاً التوجيه الذي يجب اتباعه لتحقيق الاكتفاء الذاتي من الطاقة .

وكان معروفاً تماماً أنه لا وجود لمورد لا ينضب من الطاقة ذات السعر المنخفض وستصبح زيادة الطاقة الإنتاجية للنفط الخام أكثر كلفة لأن معظم الطاقة الإنتاجية سوف تأتي من مناطق بعيدة عن الشواطئ ومن المناطق القطبية الشمالية بما فيها ارتفاع كلفة الاستكشاف والإنتاج والنقل ومراعاة المقاييس البيئية الصارمة.

يتوقع أن يتناقص ببطيء إنتاج الزيت الخام والغاز الطبيعي في الولايات المتحدة على المدى الطويل. أما على المدى المتوسط، فيعتقد بعض العلماء أنه مازال هناك الكثير مما يمكن اكتشافه عن طريق البحث في مناطق جديدة وفي الأعماق الأكبر. فالتقنيات المتفوقة لاستخراج الزيت من الحقول الناضبة والطرق العلمية الحديثة للتنقيب عن الزيت والغاز تساعد في تأخير الانخفاض . ولكن الاعتراضات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

البيئية على استخدام وقود ذي محتوى عالي من الكبريت إضافة إلى صلابة الموقف الشعبي ضد توليد الطاقة النووية تشكل صعوبات في سبيل اتخاذ القرارات .

تقلص احتياطي الزيت المثبت في الولايات المتحدة خلال السنوات الماضية. وهبط الإنتاج الخام بمعدل 3 % سنوياً. وحتى افتتاح الحقول الكبيرة في آلاسكا لم يثبط هذا الهبوط بدرجة مهمة. يقدر أكثر المتفائلين، مع أخذهم بعين الاعتبار التقنيات الحديثة للتنقيب وزيادة فعالية الحفر، أن إقامة المشاريع آخذة في الهبوط على الأقل بمعدل 1.5 % سنوياً . ولا بد من مواجهة حقيقة أن مصادر الزيت محدودة ولا يمكن تجديدها وأنها سوف تنضب في نهاية المطاف، ربما في مدى حياة الأشخاص الذين يولدون الآن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التجارة الخارجية للولايات المتحدة في منتجات البترول، 1960–1980 (j 10 ^{15} = بيتا جول)

			غاز طبيعي			منتجات البترول		
			صافي التجارة	الصادرات	الواردات	صافي التجارة	الصادرات	الواردات
			157–	12.7	170	1965–	435	1900
			468–	28.5	497	2496–	407	2899
			816–	75.9	892	4363–	548	4911
			1020	48.4	1100	5400–	493	5893
			957–	82.3	1039	5562–	483	6045
			972–	69.6	1042	4200–	477	4677
			1035–	59.1	1094	4557–	430	4987
			933–	55.9	1050	4147–	456	4603
			1312–	59.1	1371	3800–	533	4333
			1028–	59.1	1087	2982–	584	3566

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الزيت الحجري Shale Oil :

يحمل الزيت الحجري إمكانية استبداله لبعض أنواع البترول المستخدم حالياً ، وتمتلك الولايات المتحدة احتياطاً كبيراً منه . يرتبط الزيت بالطفل كيميائياً ولا يمكن استخلاصه بسهولة بوساطة المذيبات . قدر احتياطي الطفل الصالح للتعدين بـ 1.77×10^{11} طناً من الزيت ، وهي كمية تكفي لتغطية استهلاك الولايات المتحدة لعدة مئات من السنين على أساس معدل الاستهلاك الحالي . بنيت مصانع صغيرة للزيت الحجري وخطط لبناء مصانع أخرى بحجم تجاري ، ولكن المشاكل الاقتصادية والتقنية كبيرة جداً . فنسبة الزيت في الطفل هي 11% فقط ، وهذا الزيت الذي يدعى بالكيروجين Kerogen ، أدنى نوعاً إلى حدٍ ما من النفط الخام العادي . وإلى أن تبنى مصانع تنتج حوالي 14000 طناً من الزيت يومياً ، فإن معالجة الطفل لن ترقى إلى حجوم مصافي البترول ، كما أنه لا يجري في الوقت الحاضر تخطيط لإنشاء مصانع بمثل هذا الحجم . ولسوء الحظ أن توجد رواسب الزيت الحجري في مناطق مشاع ، في مناطق مجدبة بعيدة عن الأسواق . يحتاج التطوير إلى توظيفات تقدر بعدة بلايين من الدولارات ، إضافة إلى أن التخلص من الحجم الكبير للطفل الناضب يترافق بمشكلات بيئية معقدة جداً. ومع ذلك يمكن اعتبار الزيت الحجري من الموارد التي يمكن تطورها بسرعة .

الرمال القطرانية Tar Sands :

تحتوي الرمال القطرانية على نسبة تصل إلى 18% من القار الثقيل محبوسة في مزيج من الرمل والطمي والماء . ومحتوى الزيت الخفيف في هذه الرمال أقل من محتواه في الطفل الزيتي ، ولكن استخلاصه أسهل بكثير ويتم بالبخار. حدد وجود رواسب كثيرة تحتوي ما نسبته 14 % من القار وتمّ تطويرها تجارياً . يقدر أن رمال أتاباسكا (كندا) تحتوي على 4.35×10^{11} طناً من الزيت الذي يمكن استخلاصه . وهذه الكمية تكفي لتغطية إجمالي احتياجات الطاقة في الولايات المتحدة لمدة 18 سنة عل أساس معدل استهلاك عام 1980 . ورغم صعوبة تعدين وإزالة القار بطريقة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مقبولة بيئياً ضمن الظروف القطبية الشمالية والتأكد من أن العملية غير مربحة جداً ، مع ذلك يستمر العمل بها .

الوقود الغازي :

الغاز الطبيعي والمصنّع :

يحرق الغاز الطبيعي والمصنّع بوصفه مصدراً للحرارة في المنشآت المنزلية وفي الصناعة أيضاً . وغاز الأفران العالية الذي ينتج من صهر الحديد مثال بارز على استخدام الغاز كناتج ثانوي لتسخين مواقد الصهر بالبقية التي تحرق تحت المراجل أو لتسخين أفران الكوك . سندرس غازات الوقود في الفصل السادس، وسنقدم جداول لقيم التسخين والخواص الأخرى .

احتياطات الولايات المتحدة من النفط والغاز ليست أبدية . وربما تزداد بحدة مع مرور الزمن تكاليف الكشف والتطوير والإمداد بالنفط والغاز . إن للأنظمة الحكومية أثر كبير على الإمداد واستخدام الغاز الطبيعي . وعدم التنظيم سيبدل الوضع تماماً .

الاحتراق :

تقوم أكثر المنشآت الصناعية الحديثة بحرق الفحم على شكل مسحوق أو قطع في مواقد تعمل آلياً . وتتيح الإجراءات الحاضرة وصول نسبة من الهواء إلى الوقود لضبطه بالشكل المناسب ، مما يضمن فعّالية الاحتراق وإنقاص الكميات الضائعة من الحرارة من خلال الموقد والرماد . عندما يحترق زيت الوقود ، كثيراً ما يكون ضرورياً تأمين أجهزة تسخين لخفض لزوجة الزيت بما يكفي لتشغيل الموقد بشكل مناسب . وتحليل غاز المداخن مهم في ضبط الاحتراق ، لأن نسب وجود CO_2 و CO و O_2 في هذا الغاز تشير إلى عدم اكتمال الاحتراق أو إلى زيادة في الهواء .

التوليد المشترك للطاقة Cogeneration :

ينتج عن بعض المعالجات الكيميائية كتصنيع حمض الكبريت والأمونيا ، فائض مهم من الحرارة ، يوجد في حالة بخار ذي ضغط متوسط إلى مرتفع . وفي الوقت الحاضر ، ينتج عن تصنيع البيرة ، وتصنيع الورق ، وتكرير النفط فائضاً من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

البخار الذي يحوّل إلى كهرباء يمكن بيعها وإلى ثمالة مفيدة من الطاقة الحرارية. وهذه الممارسة ليست جديدة وإنما تتطور باستمرار .

ولكن هناك مشاكل تعترض سبيل تجميع واستخدام شتّى الموارد الضئيلة ، ولكن مردود هذه الوحدات قد يكون عالياً جداً حتى لو كانت صغيرة ، وقد جعل مرسوم تنظيم سياسة مؤسسات النفع العام من التوليد المشترك مسألة مرغوباً بها من الناحية التجارية . وقد قدر إجمالي هذه الموارد بـ GW 6 مع إمكانية ارتفاعها إلى GW 12 عام 1990 .

توليد الطاقة :

أجريت حوالي عام 1800 أول تجربة لتوليد البخار تحت الضغط في وعاء مغلق . ومنذئذٍ تزايد استخدام البخار إلى درجة بات يؤمن البخار معها الجزء الرئيسي من الطاقة المستثمرة في الولايات المتحدة . وتنصب جهود التطوير في هذه الأيام على تحسين بناء المراجل في المحطات المركزية لتوليد الطاقة بهدف إنتاج بخار عالي الضغط . وتساعد الضغوط المرتفعة على زيادة إجمالي مردود إنتاج الطاقة الكهربائية .

ولكن العامل الذي يعترض سبيل الوصول إلى ذلك الهدف هو : قصور المعادن للصمود أمام درجات الحرارة والضغوط المرتفعة التي يجب استخدامها . كان يحتاج إنتاج ميكاجول واحد (وحدة طاقة = مليون جول) من الطاقة سابقاً إلى 0.569–0.631 كغ من الفحم الجيد ، أما اليوم فتنتج بعض مصانع الطاقة الميكاجول الصافي باستخدام 0.078 كغ من الفحم .

وتمثل الصورة 4–3 ارتفاع مرجل كبير بأنابيب مائية في مؤسسة عامة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 4–3. ارتفاع مرجل كبير بأنابيب مائية في مؤسسة عامة قدرته 2×10^{6} كغ/سا ضغط الإنفلات 18.1 MPa، درجة الحرارة 540 مئوية ، الارتفاع 73 م .

المراجل :

المراجل القياسية إما أن تكون من ذات الأنابيب المائية أو من ذات أنابيب اللهب . والوحدات الكبيرة ذات الضغط العالي هي من ذات الانابيب المائية أما الوحدات الأصغر ذات الضغط الأقل والقابلة للنقل فهي من ذات الانابيب اللهبية وأكثر بساطة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المراجل ذات الأنابيب المائية هي عادة منشآت كبيرة ثابتة ، تولد البخار بضغوط أعلى من 1000 KPa . يكون الماء داخل الأنابيب ويمكن تحويله إلى بخار بسرعة أكبر (تبخير أسرع) مما هي عليه في مرجل الأنابيب اللهبية . وجميع الوحدات عالية المردود هي من هذا النمط . وللعمل من دون إزعاج لا بد من معالجة مياه تغذية المراجل حيث يحدث الإرغاء والقصافة الكاوية والتآكل وتشكل القشور عند استخدام المياه بدون معالجة كافية . كما تتطلب الضغوط الأعلى معالجة دقيقة جدا لمياه التغذية . الشكل4 – 4 يبين مرجل نقال لتوليد بخار عند الضغط 1725 KPa وبطاقة إنتاجية 45000 كغ من البخار المشبع في الساعة .

الصورة 4–4. مرجل نقّال بأنابيب مائية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

توليد الطاقة الكهربائية بوساطة البخار :

يتمّ توليد كثير من البخار لمجرد إنتاج الطاقة الكهربائية . ولكنه يستخدم أيضا في العمليات الصناعية لتسخين الأوعية بضغط منخفض نسبياً عادة . وكثيراً ما يكون الطلب على البخار "اللازم للمعالجة الصناعية" هذا كبيراً جداً في منشآت التصنيع الكيميائي ويمكن أن يؤدي التنسيق والتوازن بين احتياجات الطاقة والبخار اللازم للمعالجة الصناعية إلى تخفيض التكاليف بدرجة كبيرة .

تولد منشآت التوليد العامة الكبيرة البخار المحمص بضغوط عالية بشكل ملحوظ وعندئذٍ يعبر البخار عنفات الإفلات إلى فراغ تحدثه مكثفات كبيرة فينتزع هذا الإجراء أقصى طاقة من البخار المتولد .

والتسخين المفرط (التحميص) غير مرغوب في البخار اللازم للمعالجة الصناعية ، والضغط العالي غير ضروري ولا حاجة إليه . وبدلاً من انفلات من العنفة إلى الفراغ ، يمكن تخفيض ضغط ودرجة حرارة البخار الخارج من العنفة إلى الضغط ودرجة الحرارة التي يتطلبها البخار اللازم للتصنيع . وبهذا الإجراء تستخدم العنفة كصمام لتخفيض فعالية الطاقة وبهذه الطريقة يمكن توفير 61 % من الوقود عن الطريقة التقليدية . استخدمت هذه الإجراءات في وحدات حمض الآزوت وحمض الكبريت لزيادة فعالية التسخين . *وقد وصف أحد المؤلفين وحدة حمض الكبريت على أنها "وحدة طاقة تنتج حمض الكبريت بصورة عرضية*

وأثبتت مسألة الموازنة بين استخدام التسخين والحاجة إلى الطاقة الكهربائية بأنها تمثل مشكلة إلى حدٍ ما . فالتسخين المفرط ضروري لمنع حدوث التآكل في ريش العنفة ، لكنه يقلل من معدل انتقال الحرارة مع بخار المعالجة . يبين الجدول 4–5 العلاقة بين الطاقة والقيمة التسخينية للبخار. والعنفات مثالية بالنسبة للمصانع الكيميائية بسبب مرونتها كمحركات أولية وقدرتها على العمل كمخفضات فعّالة للضغط . وتتزايد في المصانع الكيميائية أهمية الوفر المتحقق عن طريق التوليد المشترك .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

دد البخار المتساوي الإنتروبيا حتى ضغط العادم KPa 20.7 من أجل الطاقة وانتقال الحرارة اللازمين للعملية الصناعية

الحرارة المتاحة للمعالجة KJ/Kg	تأثير التمدد KJ/Kg	نهاية التمدد			Entropy KJ/Kg	Enthalopy KJ/Kg	درجة حرارة البخار (مئوية)	وق ين ة)
		درجة الحرارة (مئوية)	محتوى الرطوبة %	Enthalpy KJ/Kg				
2273	695	156	–	2779	7.293	3475	507	
2200	645	122	–	2702	7.135	3354	452	
2182	586	–	0.6	2689	7.084	3275	417	
2319	626	178	–	2826	7.394	3452	492	
2168	530	–	1.4	2675	7.043	3205	381	
2156	465	–	2	2663	7.009	3128	344	
2300	484	166	–	2807	7.361	3291	417	
2145	400	–	2.5	2652	6.980	3052	305	
2145	321	–	5.2	2652	6.967	2973	265	
2238	265	138	–	2745	7.210	3010	275	
2147	237	–	2.5	2654	6.988	2891	220	
2338	119	188	–	2845	7.449	2963	250	
2233	98	136	–	2740	7.193	2838	188	

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نقل الحرارة بطرق أخرى غير البخار :

عندما يكون التسخين غير المباشر ضرورياً ، يجب استخدام طريقة أخرى غير البخار من أجل درجات الحرارة التي تتجاوز 200 –230 درجة مئوية ، لأن ضغط البخار يصبح عالياً جداً بالنسبة لتصميم المصنع بشكل اقتصادي . تنجم أهمية البخار كوسط للتسخين من كونه مناسباً ونظيفا وبشكل خاص من حرارة تكثفه المرتفعة . وعندما تكون الظروف خارج نطاق طاقة البخار ، يلتفت المهندس تدريجياً عندما ترتفع درجة الحرارة إلى وسائل أخرى مثل :

الطريقة	درجة الحرارة	ملاحظات
إشعال مباشر	فوق 150	كلفة منخفضة ومناسبة لولا خطر الحريق
إشعال غير مباشر	فوق 150	كلفة التشغيل منخفضة لولا الوضع المعقد وخطر الحريق
تسخين مباشر بالغاز	فوق 150	كلفة معتدلة وضبط ممتاز لولا خطر الحريق
زيت حار	150–315	ضبط جيد لولا ارتفاع الكلفة الأولية ومشاكل كربنة الزيت
وحدة داو الحرارية Dowtherm	204–400	ضبط جيد وكلفة تشغيل معتدلة لولا ارتفاع الكلفة الأولية
بخار الزئبق	315–650	ضبط جيد وكلفة تشغيل معتدلة لولا ارتفاع الكلفة الأولية
مزيج أملاح	120–480	ضبط جيد ونقل جيد للحرارة عند درجات الحرارة العالية
الكهرباء	فوق 150	ضبط دقيق جدا لولا ارتفاع كلفة التشغيل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كثيراً ما يكون التسخين المباشر أو غير المباشر ، مؤثراً بشكل يبعث على الدهشة عندما يكون تصميم الفرن جيداً ، غير أن اللهب المكشوف يهدد بحدوث الحريق . ويستخدم الزيت على نطاق واسع عندما لا يتكربن ، ويتوفر في السوق أفران تسخين الزيت ومعدات نقل الحرارة في تصاميمها المعيارية والمجربة .

إن وحدة داو الحرارية Dowtherm (ثنائي الفينيل 26.5 % وثنائي أكسيد الفينيل 73.5 % ومزيج حرج التصلد Eutectic) مستقرة عند درجات الحرارة العليا أكثر من الزيت ، وتتمتع بميزة إضافية تتمثل في إمكانية استخدامها كبخار، حيث يمكن استخدام حرارتها التكثيفية الكامنة إضافة إلى حرارتها المحسوسة. وتستخدم زيوت ومواد كيميائية أخرى مستقرة تجاه درجات الحرارة كأوساط ناقلة للحرارة عند درجات حرارة مرتفعة . فاستخدم الزئبق بنجاح في ضبط الحرارة والتفاعل في المفاعلات ، ولكنه ثقيل جداً وأبخرته سامة .

وعلى مدى سنوات، كانت تحظى مزائج الأملاح اللاعضوية بالقبول كأوساط ناقلة للحرارة ، ولكن الطلب الواسع في الوقت الحاضر على هذه الأملاح لنقل الحرارة الناتجة من عمليات تكسير البترول ، كعملية هاودري التحفيزية Houdry Catalytic كان ضرورياً لتبرير القيام بدراسة دقيقة لخواص الملح المختلط الذي يتألف تقريباً من 40 % من $NaNO_2$ ، و 7 % من $NaNO_3$ ، و 53 % من KNO_3 . وتشير الاختبارات أنه ما من خطر حتى عند حقن تيار البترول الحار إلى مغطس النترات – نتريت المنصهر .

المسخنات الكهربائية التماسية والغاطسة والمشعة هي أوساط التسخين الأكثر ملائمة ودقة وأماناً وفعالية على الرغم من كلفتها الإجمالية .

الطاقة النووية :

هناك فقط إمكانيتان مقبولتان عموماً لتلبية احتياجات الطاقة خلال السنوات القادمة ، هما الفحم والانشطار النووي . وعيبهما يكمن في كونهما يسببان قلقاً شعبياً وما آثارحادثة تشارنوبل في الاتحاد السوفياتي ببعيدة . فمن أجل إنتاج وحدة الطاقة تطلق مصانع الفحم نشاطاً إشعاعياً أكثر من المنشآت النووية من ذات الاستطاعة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويظن أن التلوث بثاني أكسيد الكبريت هو سبب المطر الحمضي (الترسب بسبب مكونات الهواء عند قيمة منخفضة لـPH) ويظن أن النقص الحالي لقيمة الـ PH في مياه بعض البحيرات ناجم عن هذا المطر الحمضي .

الطاقة النووية لا تلوّث ولكن غياب التأثيرات المنظورة والمحسوسة تسبب قلقاً كبيراً . واحتياطي اليورانيوم المثبت يكفي حتى انتهاء هذا القرن إذا استخدم في مفاعلات الانشطار Fission Reactors على قاعدة التسخين الآني Once - Through Basis . فالمفاعلات المولدة Breeder Reactors ترفع استرجاع الطاقة لمائة ضعف على الأقل ، مما يجعل مخزون المواد القابلة للانشطار كفوءاً لمتطلبات الطاقة على مدى 10000 سنة إذا استخدم الوقود كله وأعيد تدويره بالشكل المناسب . وقد أوصت الأكاديمية الوطنية للعلوم " يجب أن تعمل السياسة الوطنية على تقديم التأييد المتواصل لاستخدام الطاقة النووية على مدى بعض العقود القادمة ".

قادت الولايات المتحدة العالم إلى العصر النووي ، ولكن السياسة العامة واحتجاجات الأقليات جعلها تتخلف عن البلدان الأخرى في تبني إنتاج الطاقة النووية ووضعت كامل البرنامج النووي الوطني في موضع الشك . في عام 1980 كان 12 % من الطاقة المحلية أي ما يكافئ 2.08×10^{5} م^{3} من النفط يومياً ، يستمد من الانشطار النووي . ويصعب علينا أن نتصور كيف يمكن لبلد أن تلبي حاجاتها الملحة دون استخدام الطاقة النووية .

الطاقة النووية هي المصدر الرئيسي للطاقة على الصعيد العالمي ، ويتزايد إنتاجها بشكل سريع . ولا يمكن للولايات المتحدة أن تضع للعالم سياسته ، ولهذا قد تتطور الطاقة النووية بسرعة على الصعيد العالمي بدون مشاركتها . ففي عام 1980 بلغ عدد منشآت الطاقة النووية التي تشتغل على صعيد تجاري 241 منشأة ، والتي كانت قيد البناء أو مرخصة 535 . تنتج هذه المنشآت ما مقداره 408100 MW ، ينتج منها 244600 خارج الولايات المتحدة . ويبين الجدول 4–6 توزيع منشأت الطاقة النووية في العالم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 4–6. التوزيع الراهن لمنشآت الطاقة النووية في العالم والتي يمكن تشغيلها أو هي قيد البناء أو تحت الطلب في شهر حزيران عام 1981 .

البلد	مرخصة	قيد التشغيل
الأرجنتين	3	1
أستراليا	1	0
بلجيكا	7	3
البرازيل	3	0
بلغاريا	4	3
كندا	24	10
تشيكوسلوفاكيا	11	3
مصر	1	0
فنلندا	4	3
فرنسا	59	26
جمهورية ألمانيا الديموقراطية	7	5
جمهورية ألمانيا الاتحادية	29	11
هنغاريا	4	0
الهند	10	4
إيطاليا	9	4
اليابان	35	13
كوريا الجنوبية	9	1
ليبيا	1	0
لوكسمبرغ	1	0
المكسيك	2	0
هولندا	2	2

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

البلد	مرخصة	قيد التشغيل
باكستان	1	1
الفيليبين	1	0
بولندا	2	0
رومانيا	3	0
جنوب إفريقيا	2	0
إسبانيا	18	3
السويد	12	8
سويسرا	7	4
تايوان	6	2
المملكة المتحدة	42	32
الولايات المتحدة	172	72
الاتحاد السوفيتي	41	29
يوغسلافيا	1	1
المجموع العالمي	535	241
البلدان غير الولايات المتحدة	363	169

الطاقة الكهرمائية :

تحتاج كثير من الصناعات الكيميائية إلى كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية بكلفة منخفضة من أجل تشغيلها . وكثيراً ما تكون الطاقة المائية التي طورت عندما كانت تكاليف رأس المال والفائدة منخفضة ، قليلة الكلفة .

يجب أن تقام المنشآت الكهرمائية حيث يتوفر ارتفاع مناسب للماء من شلال أو سد. ويستخدم هذا الماء لتدوير عنفة متصلة مباشرة بالمولد . الكلفة الأولية للمنشأة الكهرمائية أعلى بكثير من المنشأة البخارية المماثلة بالحجم . ولكن كلفة تشغيلها أقل إلى حد بعيد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المصادر الأخرى المتيسرة للطاقة (المصادر البديلة للطاقة) :

الكتلة الحيوية Biomass :

منذ أقدم العصور ، كانت المواد الخشبية وثفل قصب السكر والكتلة الحيوية المماثلة تمثل وقوداً هاماً للتسخين المنزلي . ويدار القليل من العمليات الصناعية بنفاية أو نشارة الخشب . وعلى الرغم من شدة التلوث التي تميز احتراق الخشب ، فإنه يفضل من أجل التدفئة . ومن المشكوك فيه أن يتوسع استخدام مواد الكتلة الحيوية خصوصاً لأنه لا يمكن الاستغناء عن الأرض لزراعة الخشب بدلاً من الزراعات الأخرى .

الطاقة الحرارية الأرضية :

على الرغم من ضآلة إسهام استخدام الطاقة الحرارية الأرضية في الإجمالي العالمي لتوليد الطاقة ، كان هناك 85 وحدة قيد التشغيل في عام1981 موزعة في 11 بلداً . أقيمت هذه الوحدات بطاقة 1759 MW وصمم المزيد منها أو أنه قيد البناء بطاقة 1830 MW على أن يكتمل في عام 1982. وهناك محطات تعمل تجارياً في أيسلندا وإيطاليا والمكسيك ونيوزيلندة والولايات المتحدة . وتبلغ طاقة أكبر هذه الوحدات 500 MW . وابتكرت عدة نماذج وتم تشغيلها ، من ضمنها النموذج الثنائي المختلط Dual- Binary System الذي يستخدم الإيزوبوتان IsoButane والبروبان Propan كموائع ثانوية . تم تعيين أساليب التقنية بصورة جيدة ، ولكن لم يجر حتى الآن تحديد حقول الحرارة الأرضية بمساحات واسعة بما يكفي لتحقيق فائدة واسعة بوصفها موارد مثبتة .

الطاقة من الموج والمد والجزر :

هناك إمكانية لإنتاج كميات معتدلة من الطاقة في المناطق التي تحدث فيها حركات كبيرة للمد والجزر. ابتكر الفرنسيون وحدة ناجحة للتشغيل . ولكن انخفاض الضغط وتقطع التشغيل يجعلان هذه الوحدات غير جذابة . ويمكن لو اخترع جهاز تخزين قليل الكلفة عالي الكثافة أن يساعد في تطوير الطاقة المستمدة من المد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والجزر والشمس والريح . أما الطاقة التي تستمد من الموج فتنتظر تطوير محولات للطاقة فعالة وكفوءة .

خلايا الوقود Fuel cells :

تحمل هذه الوسائل التي تولد الكهرباء بدون تحريك أجزائها الآلية ، إمكانيات مهمة جداً . فقد عرفت إمكاناتها النظرية منذ عهد طويل ، لكن وحداتها التطبيقية لم تصبح ممكنة إلا في وقت متأخر، ومما يحد من مداها حتى اليوم حاجتها إلى وقود نظيف تماماً . وخلية الوقود في الأساس جهاز لا يحتوي على أجزاء متحركة ، يمكن فيه لوقود كالهيدروجين أو الغاز الطبيعي أو الميثانول أو البروبان أن يتحول مباشرة إلى ضعف الطاقة الكهربائية التي تنتج من مجموعة المرجل_العنفة_المولد . يصل مردود هذا الجهاز إلى 40–80 % مقابل النسبة العادية 25–40 % .

تختلف خلية الوقود عن البطارية المختزنة الغلفانية Storage Battery في أنه يتم إدخال وقودها الغازي أو السائل وكذلك عامل الأكسدة من الخارج ، بينما تحتفظ البطارية الغلفانية بوقودها الصلب وعامل الأكسدة على صفائح وتعمل على استهلاكهما . تعمل خلية الوقود بطريقة كهربائية كيميائية ، أو بتعبير حرفي أكثر بطريقة " كيميائية كهربائية " ، كما تبين الصورة 4–5 . هذه الخلية عملياً عبارة عن مفاعل يصل فيه الهيدروجين كتيار تغذية أو وقود إلى حيز فارغ مواز لأنود Anode التوصيل الكهربائي المسامي . يمكن صنع هذا الأنود من الكربون المسامي مع مادة حفازة معدنية كالبلاتين الذي يعمل كيميائياً على تبديل ذرات الهيدروجين إلى أيونات هيدروجينية مشحونة إيجابياً وإلى إلكترونات . تترك الإلكترونات الأنود وتنجز العمل وتدخل إلى الكاثود Cathode ، وأثناء ذلك تهاجر الأيونات المشحونة إيجابياً عبر الإلكتروليت Electrolyte (KOH أو H_2SO_4 50 % مثلاً) المجتذب من قبل أكسجين الكاثود . ولإكمال التفاعل يحتجز الأكسجين الإلكترونات أيضاً ، ويتولد الماء ويطرح من الخلية . تنظم الخلية بحيث يتوجب على الإلكترونات أن تنتقل إلى الأنودات ، وتغادر الخلية عبر سلك ، وتدخل الخلية من جديد إلى الكاثود . عندما تكون الإلكترونات خارج الخلية تشكل تياراً كهربائياً وتعطي عملاً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 4–5. خلية وقود هيدروجينية_ أكسجينية ينقل التيار في داخلها بواسطة أيونات الهيدروجين المتحركة .

$H_2 \xrightarrow{anode} 2H^+ + 2e$

$O_2 \xrightarrow{cathode} 2O$

$2H^+ + O$ (or $1/2\ O_2$) $+ 2e \rightarrow H_2O$ 25c°, 101KPa

cell overall 2electrons

$H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \xrightarrow{25c°,101KPa} H_2O\ (l)$ $\Delta E = -237$ KJ

$H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \xrightarrow{25c°,101KPa} H_2O\ (l)$ $\Delta E = -286$ KJ

$$\textbf{Thioretical Efficiency} = \frac{237}{286} \times 100 = 82.9\ \%$$

يشير النقص في الطاقة الحرة إلى أن الهيدروجين والأكسجين سيتفاعلان بسرعة أكبر؛ وخلية الوقود سوف تؤمن تلك الآلية . تعمل خلايا وقود الأكسجين–الهيدروجين عند درجة الحرارة 25 مئوية ، وإذا علمنا أن الخلية المفردة تنتج حوالي فولطاً واحداً من التيار المستمر فقط ، وبالتالي نحتاج إلى خلايا عديدة على شكل متسلسل لإنتاج الفولطية المفيدة .

استخدام الغاز الطبيعي أو البروبان في خلايا الوقود ، في مناطق كثيرة من الولايات المتحدة أقل كلفة بكثير من شراء الكهرباء المولدة . وتخفض التكلفة عند استخدام الهواء بدلاً من الأكسجين كمؤكسد . تمت دراسة كثير من المواد الكيميائية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأخرى لاستخدامها في تشغيل خلايا الوقود . والخلايا الشائعة تعمل على أكسدة الميتانول إلى حمض الفورميك . ومن المسائل التي يتوجب إيجاد حلول لها هي التكاليف النسبية والتصميم العملي لخلية كفوءة . تعد خلايا الوقود من الوسائل المهمة لإنتاج الطاقة النافعة والتي يجري بحثها في هذه الأيام .

تبين الصورة 4-6 نموذجاً لخلية وقود تجارية لتوليد الكهرباء بمردود يزيد على40 % . فإذا ما وضعت وحدة من هذا النوع حيث يمكن استخدام الحرارة المهدورة المتولدة للتدفئة (مكاتب ، شقق سكنية ، منازل) فإنه يمكن الحصول على أكثر من 80 % من المردود الحراري ، وتنخفض أيضاً تكاليف نقل الكهرباء عندما يكون جهاز التوليد قريباً من المستهلك . وبما أن هذه الوحدات هادئة وغير ملوثة فإنها يمكن وضعها في المناطق السكنية .

االصورة 4-6. نموذج التكنولوجيات الموحدة لمولد مشتت 26-MW قيد التطويرللاستخدام الكهربائى العام، صمم لتوليد الكهرباء بمردود 40 %. تستخدم فيه النفتا naphtha كوقود.

الطاقة من النفايات الصلبة :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تنتج كميات كبيرة من النفايات والفضلات ، وخصوصاً في الولايات المتحدة، ويمثل التخلص منها معضلة رئيسية . لذلك تقوم عدة مدن في الوقت الحاضر بحرق هذه النفايات والفضلات لتوليد البخار والكهرباء . ويبدو أن النتائج مرضية جداً على الرغم من أن الوقود المشتق من النفايات لم يكن مرضياً بالنسبة لبعض المنشآت . يتوجب هنا العمل بدقة لتفادي تلوث الهواء ، ولكن استخدام هذه النفايات أمر مرغوب جداً. ويبين الجدول 4–7 القيمة الحرارية للنفايات .

الغاز الحيوي :

ينشأ الميثان من تحلل المادة النباتية، وقد عرف قديماً تحت اسم "غاز المستنقعات" الصالح للاحتراق. وتم الحصول على هذا الوقود المرغوب عن طريق تخمر مياه المجارير وأقذارها في مياه ديكاتشر. واستخدم منذ 1934 للتدفئة وفي محركات الاحتراق الداخلي المستخدمة للضخ. ويتركز الاهتمام اليوم على إنتاجه من أعلاف القطعان الكبيرة لتوزيعه على المدن ، ويستخدم في مزارع الألبان في المزرعة نفسها. وتقوم عدة وحدات تجريبية كبيرة بأداء عملها بصورة جيدة، وهناك كثير من الوحدات الصغيرة التي تستخدم يومياً. صحيح أن الكميات المنتجة من غاز الميتان قليلة لكنها بالغة الأهمية على الصعيد المحلي.

الطاقة الشمسية :

هناك مشكلتان رئيسيتان تحدان من استخدام الطاقة الشمسية هما : معدل انتشار الأشعة (1 كيلوواط / م^2) وعدم انتظام توفرها . وهناك لبس كبير فيما يتعلق بمعنى تعبير " الطاقة الشمسية ". فالنباتات تنمو والرياح تعصف والأمواج تتولد بالطاقة التي توفرها الشمس . ونحن بحاجة إلى محولات لتحويل ما هو موجود من الطاقة الشمسية إلى أشكالاً ضرورية للحضارة الحديثة كالكهرباء والحرارة عالية المستوى . فالوسائل الإيجابية كالنوافذ المتجهة جنوبا، تجمع حرارة الشمس وتستخدمها بفعالية . والوسائل الفعالة تركز الطاقة الشمسية لتشغيل المراجل التي تنتج الطاقة بعد ذلك بالطرق التقليدية .

الجدول 4–7. القيم التقريبية للتسخين وكثافات بعض النفايات النموذجية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نوع النفايات	قيم الحرارة عند الاحتراق (MJ/Kg)	الكثافة عند الطرح (كغ/م^3)
نفاية القار	38.5	892
ورق أسمر	16.7	80
ورق مقوى	15.8	107
فلين	26.4	190
ورق مموج (مفكك)	16.4	59
خشب مضغوط	19	535
لاتكس latex	23.3	713
نفايات اللحم	17.7	238
نايلون	31.7	119
شمع البرافين	43.3	832
ورق مغطى بالبلاستيك	17.1	80
فيلم بولي إيثيلين	46	12
بولي بروبلين	46.2	59
بولي ستيرين	41.1	104
بولي يوريثان	40.9	33
زجاج ليفي مرتبط بالراتين	45.4	589
مطاط	34	713
جلد الأحذية	16.8	321
ورق قطراني	26.7	268
نفاية النسيج اللا تركيبي	18.6	166
نفاية النسيج التركيبي	34.9	143
نفاية الأغذية النباتية	20.9	178

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

واستخدام المرايا ساعد الأفران الشمسية الكبيرة لإحراز درجات حرارة عالية جداً . وتعمل الخلايا الفولطائية الضوئية Photo Voltiac Cell على تحويل الطاقة الشمسية مباشرة إلى كهرباء . تتشابه القدرتان المائية والشمسية في جانب واحد هو ارتفاع الكلفة الأولية للتوظيف المالي ونفقات والصيانة . يستقبل السطح في البيت العادي من الطاقة الشمسية أكثر مما يستخدمه هذا البيت من الطاقة الكهربائية ؛ وتكمن الصعوبة في كلفة احتجازها وتحويلها واختزانها للاستخدام ليلاً ونهاراً على مدار السنة ، ونفقات صيانة أجهزتها المكلفة والمعقدة . آنية الطبخ الشمسي عملية جداً في البلدان الاستوائية لكنها غير مقبولة أبداً لدى الطباخين . وتنشر أجهزة تسخين الماء بالطاقة الشمسية على نطاق واسع في الجزر المحيطية التي تعاني من نقص مزمن في الوقود كما لاقت رواجاً لفترة قصيرة (1936–1941) في فلوريدا ولكنها أثبتت أنها غير اقتصادية بسبب مشاكل الصيانة . ولكن ارتفاع أسعار الوقود أعاد الاعتبار إلى أجهزة تسخين الماء بالطاقة الشمسية فتجدد العمل في إنشاء الكثير منها . وقد يكون التحسين الذي أدخل على مواد إنشاء أجهزة التسخين الشمسية سبباً للتنافس واجتذاب رؤوس الأموال . وقد أقيم حتى الآن عدد كبير من هذه المنشآت . فعلى سبيل المثال أنشئ في عام 1979 في الولايات المتحدة 8598 جهازاً للتدفئة و 234 جهازاً للتبريد و 231 وحدة للمعالجة الصناعية .

تستخدم الأجهزة الفولطائية الضوئية في الوقت الحاضر بشكل مرض في الساعات والحاسبات ، كما تستخدم كمصادر للطاقة الكهربائية في الأجهزة الإلكترونية في المناطق المنعزلة . والاحتمال لازال ضئيل جداً في أن تصبح الطاقة الشمسية مصدراً رئيسياً للطاقة حتى الآن . والسبب الرئيسي في ذلك هو أن مقدار المادة التي يجب أن تحشد لاستغلال هذا المصدر المنتشر ستكون أكبر مما يمكن لصناعتنا أن تحدثه إذا أردنا أن نستخدم الطاقة الشمسية على نطاق واسع .

استخراج الإيثانول من الكتلة الحيوية :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تحاول البلدان ذات الظروف الإيجابية بالنسبة لسرعة إنتاج الكتلة الحيوية Biomass والتي تعاني من عجز مهم في النفط أن تستخدم الإيثانول Ethanol كوقود للسيارات . وأخفقت محاولات الولايات المتحدة في ثلاثينات القرن العشرين لاستخدام الكحول المشتق من الحبوب كوقود للسيارات بسبب الكلفة العالية وصعوبة المحافظة على مزيج الكحول – غازولين. واستمرت الصعوبات نفسها حتى اليوم . ينتج البوشل الواحد (وحدة كيل =35 ل) من الحبوب في أحسن الأحوال 905 ل من الإيثانول . وينتج التقطير العادي إيثانول بتركيز 95 % فقط ، وهذا الناتج لا يمتزج بالغازولين بدون إزالة الـ 5 % الباقية من الماء الأمر الذي يتطلب معالجة إضافية غالية . تنفصل مزائج الكحول – الغازولين حال مزجها إذا دخلت أية كمية من الماء إلى الجهاز ، ويتعذر منع حدوث ذلك . وتغيب هذه المشاكل عند استعمال الإيثانول الصرف كوقود باستثناء مشكلة الكلفة . ويبدو أن حلمأة السليلوز إلى غلوكوز وتخميره بعد ذلك هو الإجراء الواعد كمصدر للوقود الكحولي أكثر من الخيارات الأخرى التي تجري دراستها حالياً ، واستخدام الخشب في هذا المجال لا يقلل من المورد الغذائي لأن أكثر الغابات لا تصلح للزراعة .

إن محاولات فرض إدخال 10 % من الإيثانول المشتق من الكتلة الحيوية إلى الغازولين المحلي إجراء مقبول علمياً ولكنه غير ممكن اقتصادياً . وتعمل البرازيل على إنتاج الإيثانول كوقود للسيارات من قصب السكر ويبدو أن عملها حسن جداً .

الزيوت النباتية :

لا ريب في إمكانية استخدام الزيوت النباتية مهما تعددت أنواعها كوقود لمحركات الديزل وذلك بقليل من المعالجة الإضافية أو بدونها . ولكن أسعارها مرتفعة جداً ، ثم إن معظم هذه الزيوت التي تنتج اليوم للطعام وهي أكثر أهمية لهذا الغرض .

حرارة المحيطات :

هناك إمكانية كبيرة لإنتاج الطاقة من المحيطات بسبب الفروق في درجة الحرارة بين سطح المحيط وأعماقه ، وخصوصاً قرب خط الاستواء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن الاستفادة من هذه الفروق لتشغيل الآلات التي تنتج الكهرباء . وقد أقام اليابانيون على أساس هذا المبدأ وحدة صغيرة فوق اليابسة في جزيرة ناورو Nauru ، كما أنشأت الولايات المتحدة وحدتين صغيرتين في هاواي . وتبحث في مثل هذه المشاريع بلدان أخرى كفرنسا والهند وهولندا .

نقل الهيدروجين بالأنابيب :

قد يصبح الهيدروجين شكلاً مهماً من أشكال الطاقة الثانوية إذا وجد الحل لمشاكل التوليد والتخزين والنقل . والهيدروجين كالكهرباء يحتاج إلى مصدر آخر من الطاقة لإنتاجه . لكنه ما أن يتم إنتاجه حتى يبشر بفوائد تقنية واقتصادية هامة تفوق كفاءته فمثلاً تظهر الحسابات الأولية أن نقل الهيدروجين بالأنابيب أقل كلفة من نقل الكهرباء بواسطة الأسلاك . ويتركز الخلاف الذي لم يجد له حلاً حتى الآن على التكاليف وعلى إمكانية إيجاد طرق أقل كلفة للتصنيع وهو أمر ممكن كما يقال إذا اتبعت الطرق غير التقليدية .

الاندماج Fusion :

على الرغم من كثرة ما يدور من حديث حول الاندماج فالمعالجة التي تنتج طاقة الاندماج غير موجودة حتى الآن وليس هناك ما يؤكد أبداً إمكانية وجودها في المستقبل . وفي النهاية قد يعتمد مستقبل الجنس البشري كمخلوق يستخدم الطاقة على تطوير معالجة الاندماج . يتنبأ المتحمسون بأن هذه الطريقة سوف لن تحدث أي تلوث وستكون خالية من النواتج الثانوية الضارة ومخاطرها قليلة . وظهرت هذه الأفكار عند ظهور الطاقة النووية لأول مرة ، ومفاعل الاندماج النووي جهاز يمكن فيه إجراء تفاعلات الاندماج النووي الموجهة والذاتية الدعم لإنتاج طاقة مفيدة ولكن جهازاً من هذا النوع غير موجود حالياً .

تكييف الهواء :

التحكم بدرجة حرارة الهواء ورطوبته ونظافته ضروري لراحة الإنسان في المناطق الحارة من البلاد وللعمل في كثير من المعالجات الكيميائية . فالخيوط

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصناعية وبعض العقاقير الصيدلانية ومواد التصوير الفوتوغرافي حساسة بشكل خاص لدرجات الحرارة البيئية . إجراءات التبريد الفعالة التي يرافقها ضبط دقيق لدرجة الرطوبة تحدد أسعار المعالجات بشكل معقول لكن التبريد ما يزال مكلفاً جداً ويجب ترك تصميم وحدات تكييف الهواء إلى الخبراء .

التبريد :

تؤدي إزالة الحرارة من المادة إلى تبريدها. وعبارة تبريد تستخدم عادة لوصف التبريد إلى ما دون درجة حرارة المحيط . وكثيراً ما تحتاج المفاعلات إلى استخدام التبريد . والمعالجات التالية لا يمكن أن تتواصل بدون التبريد : صناعة صباغات الآزو Azo Dyes، وحفظ الأغذية والأشربة والتصنيع الحفاز لكلور الإيثيل من الإيثلين وكلور الهيدروجين اللامائي تحت الضغط وبدرجة حرارة أدنى من – 5 ° مئوية وإنتاج المطاط بالبلمرة عند درجة حرارة 5 °مئوية أو أقل وتجميد الزئبق بدرجة –73 °مئوية إلى قوالب معقدة وتغليفها عن طريق تكرار غمسها في روبة السيراميك ثم صهر الزئبق .

تتضمن عمليات التبريد تغيير طور Phase المادة بحيث تكون قادرة على التخلص من الحرارة ، كتبخير الأمونيا أو إذابة الجليد . يمكن تقسيم التجميد الآلي إلى نمطين عامين : النمط **الانضغاطي** والنمط **الامتصاصي** . ويدفع كلا النمطين غاز التبريد إلى امتصاص الحرارة عند درجات الحرارة المنخفضة بالتبخير والتخلي عنها بالتكاثف إلى مكان آخر ذي درجة حرارة أعلى . يستخدم النمط الامتصاصي بصورة رئيسية في وحدات التبريد المنزلية كما أنه يستخدم في الصناعة لأهداف اقتصادية حيث يتوفر هناك الغاز المنفلت بكلفة منخفضة .

يبن الشكل 4–7 وحدة تبريد بالامونيا تعمل بالتبخير والانضغاط . والجدول 4–8 يبين خواص أهم مواد التبريد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 7–4. النموذج الانضغاطي للتبريد

الجدول 8–4. خواص وعوامل التبريد

مادة التبريد	نقطة الغليان 101 Kpa (مئوية)	درجة الحرارة الحرجة (مئوية)	الضغط الحرج Mpa	الحرارة الكامنة 101 Kpa Kj/Kg
أمونيا (NH_3)	33–	132	11.41	1370
ثاني أكسيد الكربون (CO_2)	78–	31	7.47	293
ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)	10–	157	7.95	388
كلوريد الميثيل (CH_3Cl)	24–	143	6.73	428
كلوريد الإثيل (C_2H_5Cl)	13+	187	5.32	391
فريون 12 (CCl_2F_2)	29–	112	4.05	167
بروبان (C_3H_8)	43–	97	4.29	370

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 5

كيمياء الفحم

كنا نحصل على أكثر المواد الكيميائية المستخرجة من الفحم بواسطة التقطير الإتلافي الذي يؤمن بصورة رئيسية المواد العطرية Aromatics . أما اليوم فنحصل على الناتج الأساسي من المواد العطرية وخصوصاً البنزين Benzene والتولوين Toluene والزيلين Xyelene والنفتالين Naphthalene ونفتالينات الميتيل Methyl Naphthalenes عن طريق معالجة المواد البتروكيميائية (الفصل 38) . ومع تقدم استخدام التحويل الكيميائي للفحم أصبح بالإمكان الحصول على مزيد من المواد الكيميائية منه عندما يكون ذلك اقتصادياً . ولكن المواد المستخرجة من الفحم باستثناء فحم الكوك الفلزي دخلت اليوم ميدان المنافسة الشديدة . وندرج في الجدول 5-1 موجزاً للمواد الكيميائية التي تنتج من الفحم كما نستعرضها في هذا الفصل وفي مكان آخر من هذا الكتاب (انظر أيضاً الصورة 5-1 لمعرفة المواد الكيميائية المنتجة والفحم) .

الفحم هو وقود البلاد الأساسي ولكن البتروكيماويات تؤمن اليوم معظم المواد الخام الأساسية الضرورية لكثير من الصناعات الهامة من الأصبغة والأدوية ومبيدات الحشرات والمطاطيات الصناعية Elastomers إلى اللدائن الحديثة .

يشكل الفحم أكبر احتياطي عالمي من المادة الخام المركزة التي يمكن استخراج وإنتاج المواد الكيميائية منها ، وهو أيضاً مصدر رخيص للحرارة والطاقة اللتين تستخدمان للصناعة . وعلى الرغم من انخفاض إنتاج الغاز والمواد العطرية من الفحم بتأثير منافسة البتروكيماويات والغاز الطبيعي إلاّ أن الوكالات الحكومية والصناعات الخاصة في الولايات المتحدة تقوم من جديد بكثير من البحوث والتطوير . وحول غازات الوقود سنشير في الفصل السادس إلى الجهود المكثفة لتصنيع غاز الوقود ذي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

القيمة الحرارية العالية وتغطية الطلب عليه . ولا بد لهذه الجهود أن تنصب أيضاً على إيجاد بديل للغاز الطبيعي لأن موارده آخذة بالتضاؤل . وتتجه بحوث أخرى نحو صناعة مواد كيميائية جديدة أو قديمة من الفحم والليغنيت والطفلShale من خلال تحسين التكنولوجيا واستمرار البحوث بهدف الوصول أخيراً إلى سد الحاجة من وقود السيارات والكيماويات الأخرى العضوية من الفحم بأسعار تنافسية .

التقطير الإتلافي للفحم :

عندما يجري تحليل الفحم أو تقطيره حرارياً بالتسخين دون تماس مع الهواء يتحول إلى عدد من المنتجات الصلبة والسائلة والغازية . وتعتمد طبيعة وكمية كل ناتج على درجة الحرارة المستخدمة في التحلل الحراري ونوع الفحم المستخدم . ففي التطبيق العادي ، تتم المحافظة على درجات الحرارة في أفران الكوك فوق 900 ° مئوية لكنها يمكن أن تتراوح من 500 – 1000 ° مئوية . الناتج الرئيسي من حيث الوزن هو فحم الكوك . فإذا استخدمت وحدة ما درجات حرارة تتراوح من 450 – 700 ° مئوية ، تسمى المعالجة عندئذٍ بـ **الكربنة عند درجات الحرارة المنخفضة** ، وتسمى بـ **الكربنة عند درجات الحرارة العالية** إذا أجريت المعالجة عند درجات حرارة تزيد على 900 ° مئوية . في الكربنة عند درجات الحرارة المنخفضة تكون كمية النواتج الغازية قليلة وكمية النواتج السائلة أكبر نسبياً ، أما الكربنة عند درجات الحرارة العالية فيكون محصول النواتج الغازية أكبر من محصول النواتج السائلة و ناتج القطران أقل نسبياً . تنتج الكربنة عند درجات الحرارة المنخفضة سوائل تختلف بشكل مذهل عن تلك التي تنتجها الكربنة عند درجات الحرارة العالية حتى عندما يستخدم الفحم نفسه . فالسوائل المنتجة عند درجات الحرارة المنخفضة تحتوي على أحماض وأسس قطرانية أكثر من تلك المنتجة عند درجات الحرارة العالية. لم يتوطد تماماً بعد سوق سوائل درجات الحرارة المنخفضة .

الجدول 5–1. المواد الكيميائية المستخرجة من الفحم.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

معالجة التحويل الكيميائية	النواتج والإجراءات
أ – الكربنة والتحليل الحراري للفحم والليغنيت والطفل الكربوني (التقطير الإتلافي)	مواد قطران الفحم العطرية، بنزين ونظائره، فينيل ونظائره، نفتالين، أنثراسين، فيناثرين، إلخ. كوك درجة الحرارة العالية، كوك درجة الحرارة المنخفضة، كربون الأصباغ، كربون الألكترودات ، المادة التركيبية، الكربون المنشط.
ب – تحويل الخامات وتنقيتها	الحديد ، خلائط الحديد ، الألمنيوم ، المغنزيوم ، إلخ
ج – التغويز	غاز الفحم ، غاز الماء الأزرق، غاز المولدات،غاز الذروة ، الغاز التركيبي ، CO_2 سائل وجاف .
د – الإحراق للتدفئة وتوليد الطاقة	مؤسسات الطاقة الكهربائية العامة، التدفئة، توزيع التجزئة، الرماد المتطاير، الرماد المتلبد للمرشحات والإسمنت .
هـ – الإحراق من أجل التسخين للتصنيع	الحرارة لتصنيع الجير، والإسمنت، والسيراميك، والفولاذ ومصانع الدلفنة .
و – الإرجاع الكيميائي	سلفيت الصوديوم ، سلفيد الصوديوم ، سلفيد الباريوم ، الفوسفور .
ز – الهدرجة والتحلل الهيدروجيني بالحفز	معالجة الكربيد للمواد العطرية ، هدرجة الكربون بطريقة برغيوس ، وقود فيشر–توربتش السائل ، المعالجة الحفازة بالميتان للغازات التركيبية والمتحللة حرارياً .
ح – نزع المثيلة	استخراج البنزين من التولوين أو الزيلين ، والنفتالين من نفتالينات المثيل .
ط – الحلمأة القلوية	مزيج المواد العطرية
ي – التأكسد الجزئي (الموجه) والكامل	الغاز التركيبي من أجل NH_3 ، CH_3OH ، الهيدروجين، أحماض الكربون ، أول أكسيد الكربون .
ك – الحرارية الكهربائية (الكهروحرارية)	غرافيت ، المواد الحاكّة، كربيد السليكون، كربيد الكلسيوم، سيانامید ، ثاني سلفيد الكربون .
ل – استرجاع الكبريت	استخراج H_2S من الغاز، والبيريت من الكربون .
م – السلفنة	المبادلات الأيونية لتيسير الماء.
ن – استخلاص الفحم بالمذيبات	الفحم عديم الرماد ، الشمع المعدني ، الحموض الدبالية ، راتنج الكومارون .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 5–1. المركبات الكيميائية التي يمكن انتاجها من الفحم ؟

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والمنتجات السائلة للكربنة عند درجات الحرارة العالية هي : الماء والقطران والزيت الخفيف الخام . أما النواتج الغازية فهي : الهيدروجين والميثان والإثيلين وأول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون وسلفيد (كبريت) الهيدروجين والأمونيا والنتروجين . وتعرف النواتج إجمالاً عدا الكوك، تحت اسم المواد الكيميائية الكربونية أو **النواتج الثانوية** .

التقطير الإتلافي للفحم أو كربنته هو في الواقع مثال مدهش للتحويل الكيميائي أو المعالجة بالتحويل الحراري . ونجمل في هذا الفصل بمقياس تجاري المعدات الضرورية لإجراء التغييرات الكيميائية الأساسية التي تحدث.

تشير النظرية الكيميائية للتحليل الحراري للفحم إلى خطوات التحلل التالية :

1–عندما ترتفع درجة الحرارة تتحلل أولاً روابط الكربون– الكربون الأليفاتية وتكون درجة حرارة التفاعل أقل من 200 ° مئوية .

2– تتفكك روابط الكربون– الهيدروجين فوق 600 ° مئوية أو قربها .

3– إن طرح المركبات الحلقية المتغايرة وترقي التعطير هما التفاعلان الأساسيان اللذان يحدثان أثناء التحلل عندما تتقدم عملية الكربنة .

4–تنقص بانتظام الأوزان الجزيئية للنواتج الوسيطة مع ارتفاع درجة الحرارة . وينشأ الماء وأول أكسيد الكربون والهيدروجين والميثان والهيدروكربونات الأخرى .

5– يحدث التحلل في الحد الأقصى بين 600 – 800 ° مئوية . وتختلف التفاعلات السابقة جميعها في مدى اعتمادها على معدل التسخين ودرجة الحرارة .

يرى بعضهم أن " الفحم يتألف من نويات مونوميراتMonomers كبيرة متغايرة الحلقات ذات سلاسل جانبية توحدها زمر C-C ثلاثية الأبعاد ، وتشتمل على زمر أكسجينية وظيفية " . (انظر الصورة 5–2)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 5–2. نموذج للتحلل الحراري للفحم.

تاريخياً : من المعروف أن فحم الكوك كان مادة تجارية يتبادلها الصينيون منذ 2000 عاماً ، واستخدم في القرون الوسطى في المنازل لأغراض متعددة . مع ذلك لم يظهر أول إنتاج لفحم الكوك في فرن حتى عام 1620. وكانت نواتج القار الفحمي وقار الفحم تعتبر كنفاية حتى 1850 . ولكن تركيب أول لون من قار الفحم عام 1856 زاد كثيراً من الطلب على القار الفحمي ، فتزايدت بالتالي أهميته كناتج تجاري . وأدى اكتشاف الصبغ البنفسجي أو الخبازي الزاهي (الفصل 39) أثناء محاولة أحدهم تركيب الكوينين Quinine عن طريق أكسدة الأنيلين الخام في بريطانيا إلى تأسيس الصناعة العالمية للأصباغ من قار الفحم . وفي عام 1792 أجريت أول تجربة ناجحة تضمنت إنتاج الغاز من الفحم وبذلك أصبح تنوير الشوارع بالغاز ممكناً في لندن عام 1812 . وأقيمت أول مجموعة من أفران سيميت – سولفاي Semet-Solvay في سيراكوز N.Y عام 1893 .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاستخدامات والاقتصاديات :

الكوك هو الناتج الأساسي الكبير من تقطير الفحم . ويعتمد طلب فحم الكوك على طلب الفولاذ . يأتي حوالي 98% من ناتج قار الفحم من أفران النواتج الثانوية ولمزيد من المعلومات حول المواد العطرية الخام المستخرجة من الفحم والبترول انظر الجدول 5–2 . وحتى السنوات الأخيرة قامت الخامات العطرية والمركبات النقية المشتقة من هذين المصدرين حصراً على أساس القار الفحمي . أما اليوم فتؤمن صناعة البترول كثيراً جداً من المواد العطرية . والدافع الرئيسي لتقطير الفحم هو تأمين فحم الكوك للصناعات الفولاذية ، والنواتج السائلة التي تشمل على قار الفحم وسائل الأمونيا ليست كبيرة حجماً كالنواتج الصلبة لتقطير الفحم لكنها مهمة لأفران استرجاع الكيماويات . وما زال القار الفحمي يستخدم بكميات كبيرة كوقود وفي مواد التسقيف Roofing وتعبيد الطرق .

تحول المواد العطرية المستخرجة من البترول والقار الفحمي إلى أصباغ ومركبات وسيطة ومواد طبية ومنكهات وعطور وراتنجات ومواد كيميائية مطاطية وآلاف النواتج الأخرى المفيدة التي لا يمكن الاستغناء عنها في حضارتنا اليوم .

تكويك الفحم Coking of Coal :

مع أنه أيضاً يمكن صناعة الكوك من البترول (انظر القطفات الثقيلة ، الفصل 37) ، كان النموذجان الرئيسيان لإجراءات تكويك الفحم هما قفير النحل Beehive وأفران النواتج الثانوية By-Product Ovens . وتكويك قفير النحل طريقة بدائية لم تعد تستخدم . أما في أفران النواتج الثانوية فيجري تسخين شحنة الفحم الممزوجة بعناية من الجانبين بحيث تنتقل الحرارة باتجاه المركز وبالتالي ينتج الكوك بزمن أقل وأكثر صلابة من مثيلاتها التي ينتجها قفير النحل . يستبعد الهواء

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بحيث لا يحدث احتراق داخل الفرن لأن الإمداد الكامل بالحرارة يأتي من المسارب الموجودة على الجوانب.

الجدول 5–2. إنتاج الولايات المتحدة من القار وخامات القار (بملايين الليترات إلا بذكر خلاف ذلك)

الإنتاج					
الناتج	**1953**	**1964**	**1972**	**1979**	**1980**
آ – الزيت الخام الخفيف	**1151**	**941**	**811**	**398**	**602**
ب – زيت وسط خفيف	**4**	**20.4**	**14**	**غير مناسب**	**غير مناسب**
ج – إجمالي قطارات الزيت الخفيف بنزين، أصناف محددة وصناعية	**1033**	**2764**	**2741**	**6332**	**7588**
من قطارات القار	**122**	**–**	**–**	**–**	**–**
من أفران الكوك	**672**	**450**	**302**	**231**	**192**
من البترول	**139**	**2314**	**4439**	**6101**	**7396**
د – تولوين ، جميع الأصناف ، إجمالي	**591**	**1874**	**3467**	**3823**	**3545**
من قطارات القار	**17.7**	**–**	**–**	**–**	**–**
من أفران الكوك	**136**	**96.2**	**55.2**	**35**	**29.5**
من البترول	**437**	**1777**	**3412**	**3788**	**3816**
هـ – زيلين ، إجمالي	**430**	**1299**	**2798**	**3680**	**3434**
من أفران الكوك	**37.6**	**26.9**	**12.7**	**5.2**	**5.1**
من البترول	**389**	**1272**	**2786**	**3675**	**3429**
و – نفتا مذيبة ، إجمالي	**59.3**	**–**	**–**	**–**	**–**
من قطارات القار	**35.5**	**–**	**–**	**–**	**–**
من أفران الكوك	**23**	**17**	**10.7**	**5.1**	**–**
ز – قطارات أخرى للزيوت الخفيفة ، إجمالي	**55.5**	**–**	**–**	**–**	**–**
من قطارات القار	**32.4**	**–**	**–**	**–**	**–**
من أفران الكوك	**23.1**	**34.5**	**26.1**	**–**	**–**
ح – الأسس الخام للبيريدين ، أساس جاف	**2.09**	**1.76**	**–**	**–**	**–**
ط – نفثالين خام	**125**	**193**	**186**	**–**	**–**
ي – زيوت حمض القار الخام	**–**	**105**	**36.8**	**72**	**61.6**
ك – زيوت الكريوزوت ، الزيت الميت	**550**	**429**	**527**	**408**	**229**
ل– كافة القطارات الأخرى	**70**	**–**	**–**	**–**	**–**

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

م – قار الطرق	416	211	113	–	–
ن – القار، استخدامات شتى (طن)	138	75.6	54.5	51.6	45.3
ت – زفت القطران (طن)	1712	1706	1244	غير مناسب	1083
ظ – قار صلب (طن)	645	901	715	–	–

يُعاد 40 % من غاز الفرن بعد تجريده من نواتجه الثانوية ليحرق تحت مجموعة الأفران ويستخدم بعضه محلياً كوقود غازي .

اختفى تكويك قفير النحل من الولايات المتحدة لأنه كان قليلاً ومعالجته متقطعة ويسبب تلوثا مرتفعا. ولكن ما يزال مستعملا في كثير من البلدان الأخرى .

تكويك النواتج الثانوية :

فرن الكوك للنواتج الثانوية عبارة عن حجرة ضيقة طولها حوالي 11–12 م وارتفاعها 4 م ويتدرج عرضها من 0.4–0.6 م من طرف إلى 0.35–0.4 م من الطرف الآخر. تتسع هذه الأفران لـ 15–25 طناً من الفحم . وتستخدم لكربنة الفحم بكميات كبيرة فقط وتبنى في مجموعات مؤلفة من 10–100 فرناً . وقد صورنا الترتيب العام لتشغيل فرن الكوك للنواتج الثانوية مع ملاحقه الذي تتبعه معالجة أولية لنواتجه الثانوية في الصورة 5–3 .

وهو واحد من أكثر المنشآت تعقيداً وكلفة ويقام مع الاهتمام الشديد بالتفاصيل الهندسية بحيث يصمد لشدة الضغط الذي يتعرض له أثناء استخدامه ويبقى كتيماً للغاز حتى بعد التمديد الكبير الذي يسببه التسخين .

تبنى كتلة الفرن من الآجر المقاوم للحرارة مع مسارب حرارية بين أفران التكويك كما في الصورة 5– 4.

يعمل فرن الكوك المستقل للنواتج الثانوية على نحو متقطع ، لكن كل فرن ينطلق ويتوقف في أوقات مختلفة بحيث ينتج تشغيل كامل الكتلة غازاً من تركيب عادي جيد . تلقم شحنة الفحم الناعم إلى الفرن من شاحنة مسطحة من خلال فتحات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الشحن في أعلاه (وهي أربعة عادة مع أن مخطط الجريان المعمم في الصورة 5-3 يظهر اثنتين فقط) حيث تكون درجة حرارة الجدران 1100 ° مئوية تقريباً .

يسوى سطح الفحم في الفرن ثم تغلق الفتحات. تسير عملية التسخين وتبقى الشحنة حتى يتم تكويكها تماماً ويتوقف تولد المادة الطيارة . يكون معدل درجة الحرارة في وسط الشحنة في نهاية فترة التسخين حوالي 980 ° مئوية ، ومعدل حرارة المسارب حوالي 1290 ° مئوية .

الصورة 5-3. طرق فرن الكوك للنواتج الثانوية

لإنتاج 0.28-0.35 مليون م^3 من الغاز ، 700 كغ من الكوك ، 38 ل قطران ، 11.4 كبريتات الأمونيا ، 7.6-15.2 ل من الزيت الخفيف ، نحتاج إلى المواد التالية : فحم قاري 1 طناً ، حمض الكبريت (60 درجة بوميه) 12.5 كغ ، جير 0.75-1 كغ ، ماء 4150-8000 ل ، بخار 200-600 كغ ، كهرباء 25 MJ ، عمل مباشر 0.8-1.3 ساعة عمل .

تختلف درجات الحرارة مع ظروف التشغيل ومدة التكويك واتساع الفرن ونوعية الفحم أي محتواه من الرطوبة ونعومته . لم تعد هذه الأفران تعمل لإنتاج حجم كبير من قار أو غاز الفحم الممتاز وإنما لإنتاج الكوك بأجود نوعية لمصانع الفولاذ . وعند انتهاء فترة التكويك (17 ساعة تقريبا) تفتح الأبواب عند طرفي الفرن وتدفع الكتلة المتوهجة لإخراجها من الفرن من طرف إلى طرف في أقل من دقيقة بواسطة مدك

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يدار كهربائيا ، يسقط فحم الكوك من فرن واحد وتستقبله شاحنة تبريد سريع ، وهنا يتم إطفاء الفحم بالماء فيبرد ويصان من الاشتعال . يستخدم الروس واليابانيون جهاز "إطفاء جاف" يساعد على استرداد بعض الحرارة المحسوسة .

يمر الغاز الناتج من التقطير الإتلافي للفحم ، إضافة إلى الجزيئات المحمولة في سائل صعوداً عبر انحناء راجع من الحديد الصب إلى أنبوب أفقي من الفولاذ ، يتصل بجميع الأفران في السلسلة . ويسمى هذا الأنبوب بالخط الرئيسي للتجميع ، ويدعى أحياناً بالخط الهيدرولي الرئيسي . وعندما يغادر الغاز الأفران يرش بماء الأمونيا الضعيف حيث يكثف هذا الإجراء بعض القطران والأمونيا من الغاز إلى سائل . وتنتقل السوائل مع الغازات عبر الخط الرئيسي حتى تصل إلى صهريج الترسيب ، حيث يحدث الفصل وفقاً للكثافة . يضخ بعض سائل الأمونيا رجوعياً إلى الأنابيب لمساعدة عملية التكثيف ، ويذهب الباقي إلى مقطر الأمونيا (الصورة 5-5) الذي يطلق الأمونيا من أجل اتحاد كيميائي تالي يحدث في جهاز الإشباع . يجري القطران بأجمعه إلى صهاريج التخزين من أجل مقاطر القطران أو من أجل الوقود . يمكن تجزئة الصورة 5-3 إلى مراحل مختلفة تمثل انسياب المادة في عدة مجموعات من المعدات التي تحدث فيها العملية الفيزيائية أو التحويل الكيميائي المناسب . وهكذا يمكن تقسيمها إلى المجموعات التالية :

- نقل الفحم ، وسحقه ، ونخله .
- شحن الفحم لفرن حار ، وفارغ .
- يتحول الفحم بالتحليل الحراري إلى كوك ومواد طيارة .
- يتم إخراج الكوك الساخن من الفرن ، وتبريده ، ونقله .
- يتم إسالة نواتج التقطير القابلة للتكثيف وجمعها في الخط الهيدرولي الرئيسي .
- تبريد الغاز الملوث واستخلاص القار.
- تزال الأمونيا من الغاز ككبريتات أمونيوم .
- تبريد الغاز وإزالة البنزين والتولوين منه بتعرضه للامتصاص في الزيت التبني Straw Oil

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

- إزالة كبريت الهيدروجين .
- تقاس نقاوة الغاز وينقل إلى المستهلكين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كوبرز بيكر، وهو مؤلف من مجموعة منخفضة التفاضل والنفث التحتي مع إعادة تدوير الغازات العادمة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 5-5. مخطط لمقطر أمونيا . يعمل بمصرف من فرع ثابت مفتوح بما يكفي لمنع تراكم السائل في هذا الجزء . والمصرف من فرع الجير مغلق إلا للتنظيف .

يتم فصل القطران من القناة الرئيسية الجامعة وتفصله نازعات القطران أو المرسبات الألكتروستاتية من سائل الأمونيا مع الزيت الخفيف ، ويظهر ذلك في الصورة (5- 6) . الفرن الأنبوبي من نموذج التسخين الإشعاعي . ويمكن رؤية مدخل التغذية بالقطران الخام في الجهة اليمنى السفلية . يتم ترشيح القطران وضخه عبر المبادل الحراري المرجع للبخار- القطران والموفر والمبادل الحراري للزفت - القطران إلى أعلى الثلث الأدنى من عمود التقطير ويخرج من عند القاع إلى مضخات التدوير وإلى الفرن الأنبوبي (حيث ينضم القطران الخام إلى 4-5 أحجام من الزفت الدائر ويدخل أخيراً بالقرب من أعلى عمود التقطير) .

تمر الأبخرة ، أي بخار الماء المقطر والمسخن (المحمص) بإفراط فوق أعلى عمود التقطير من نموذج الصواني ، وتدخل قاع عمود أكواب الفقاقيع التجزيئي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(Bubble Cop Fractionating) ، وتنفصل إلى أربعة أجزاء 1، 2، 3، 4، مع الثمالة 5 ، وتخرج عند قاع عمود التجزئة . يتساقط الزفت الناتج 6 من أعلى عمود التقطير نزولاً عبر القطاع المسخن بالبخار بشدة بغية تثبيت صلابة الزفت بالدرجة المرغوبة وتجريده من الزيوت الطيارة ذات درجة الغليان العالية . وعندئذٍ يتم سحبه من أعلى منتصف عمود التقطير وتوجيهه عبر مبادل الزفت – قطران الحراري إلى التخزين . والنواتج هي :

	الناتج	درجة الغليان (مئوية)
تيار جانبي 1	زيت خفيف	حتى 170
تيار جانبي 2	زيت الكربوليك	170 – 205
تيار جانبي 3	زيت النفثالين	205 – 240
تيار جانبي 4	كريوزوت أو زيت الغسل	240 – 280
ثمالة 5	ثمالة أو أنثراسين	270 – 340
زفت 6	ثمالة أو زفت	325 – 400

هناك مضخات بخارية احتياطية في حال تعطل المضخات التي تدار بمحركات . يرفع مبدأ ويلتون لتدوير Wilton Principle الزفت الحار بدرجة الحرارة 350° مئوية والممزوج بالقطران الخام بدرجة الحرارة 120° مئوية ، وتصل درجة حرارة الزفت – قطران الذي يغادر الفرن الأنبوبي إلى 350 °مئوية ويتجنب التكسير الحراري والتبخير في الفرن الأنبوبي .

تستخدم في الولايات المتحدة أفران كوبر – بيكر على نطاق واسع وهي أفران ذات مسارب عمودية . ويظهر ارتفاعها في الصورة 5–4 . هذه الأفران جميعها من النموذج الاسترجاعي وتحمل مولدات حرارية مستقلة من جانب لجانب عادة تحت الفرن . يشتعل الغاز صعوداً ويعبر حتى أعلى الفرن ، ثم يعود نزولاً من الجانب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الآخر ، ويخرج من تحت الفرن الاسترجاعي . يُنظم انعكاس الهواء وجريان غاز الانفلات من جانب إلى جانب كل نصف ساعة .

يمكن تصنيع الكوك والفحم Char بالمعالجات المتواصلة ولكن المنتجات السائلة والكوك المتشكل تختلف إلى حد كبير عن النواتج من الأفران ذات الإنتاج الثانوي .

بدت الكربنة عند درجات الحرارة المنخفضة كطريقة لإنتاج غاز الوقود والفحم المفاعل كوقود مفيد عديم الدخان للتدفئة المنزلية . وقد حصلت على بعض النجاح في أوروبا عدة معالجات متواصلة ، كما في استخدام معوجة لورجي- سيبولغاس Lurrgi Spulgas مثلاً . ولم يظهر أبدً في الولايات المتحدة طلب كبير على السوائل ذات درجات الحرارة المنخفضة ، ولم يصبح الفحم وقوداً منزلياً شائعاً ، ولذلك لم تزدهر هذه المعالجات .

يتم عادة تشغيل المكربنات المتواصلة ذات درجات الحرارة العالية لإنتاج الغاز التركيبي مع مردود قليل من الكوك (انظر الفصل 6) . ويمكن إنتاج فحم الكوك الناعم بدرجة عالية من الحرارة بمفاعلات الغاز التركيبي ، ثم رصّ الناتج لتشكيل قوالب الكوك التعدينية (كوكية الشكل) للأفران العالية ، لكن هذه العملية ليست مربحة حالياً .

استرجاع المواد الكيميائية من الفحم :

يحتوي المزيج الغازي الذي يغادر الفرن على الغازات الدائمة التي تشكل الغاز الفحمي النقي في فرن الكوك من أجل الوقود ، بالإضافة إلى بخار الماء المتكاثف والقطران والزيوت الخفيفة القابلة للتكثيف والجزيئات الصلبة من هباب الفحم والهيدروكربونات الثقيلة والمركبات الكربونية المعقدة .

وتتضمن النواتج المهمة التي يمكن استرجاعها من الأبخرة : البنزين والتولوين والزيلينات وزيوت الكريوزولات وحمض الكريزيليك Cresylic Acid والنفثالين والفينولات والزيلوز Xylos والبيريدين Pyridine والكوينولين Quinoline والزفت المتوسط والصلب الصالح لتغليف الألكترودات وقار الطرق وزفت الأسطح . وهناك نواتج أخرى كثيرة بكميات محسوسة تنتظر اكتشاف استخدامات مناسبة لها لكي يكون

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استرجاعها ممكناً من الناحية الاقتصادية. يمر الغاز من الخط الرئيسي الملوث (الصورة 5–3) إلى المكثف والمبرد الأوليين عند درجة الحرارة 75 ° درجة مئوية تقريباً. ويجري هنا تبريد الغازات بالماء إلى 30 ° مئوية . ويتم توجيه الغاز إلى منفث يعمل على ضغطه ، وأثناء الضغط ترتفع حرارته إلى 50 ° مئوية . ويمر الغاز إلى نازع نهائي للقطران حيث يطرح عن طريق الارتطام بسطوح معدنية . في المصانع الحديثة يمكن استبدال نازع القطران بمرسبات ألكتروستاتيكية . عند مغادرة الغاز لنازع القطران يحمل معه ثلاثة أرباع الأمونيا و95 % من الزيت الخفيف الذي كان موجوداً أصلاً عند مغادرته للفرن .

يتجه الغاز إلى جهاز إشباع (الصورة 5–3) يحتوي على محلول حمض الكبريت 5–10 % حيث يجري امتصاص الأمونيا وتتشكل بلورات كبريتات الأمونيوم . وتتم تغذية جهاز الإشباع بالغاز وهو وعاء مغلق مبطن بالرصاص أو من الستانلس ستيل ، بواسطة موزع مشرشر تحت سطح السائل الحمضي . يحافظ على تركيز الحمض بإضافة حمض الكبريت 60 ° بوميه وعلى درجة الحرارة عند 60 ° مئوية بواسطة المسخن البيني وحرارة التعادل . تزال كبريتات الأمونيوم المتبلورة من قاع جهاز الإشباع بنافث الهواء المضغوط ، أو بمضخة الطرد المركزي ويعود السائل الأم إلى جهاز الإشباع . يجفف الملح بالطرد المركزي ويعبأ عادة في أكياس سعة 50 كغ (الفصل 18) .

يترك الغاز جهاز الإشباع عند درجة الحرارة 60 ° مئوية تقريباً ويوجه إلى مبردات أو مكثفات نهائية حيث يغسل بالماء حتى تصل درجة حرارته إلى 25 ° درجة مئوية . ينفصل أثناء التبريد بعض النفثالين ويخرج مع مياه الصرف ويعاد استرجاعه . ويمر الغاز خلال الزيت الخفيف أو جهاز غسل البنزول (الصورة 5–3) حيث يدور سائل الامتصاص وهو جزء ثقيل من البترول يعرف بالزيت التبني أو أحياناً بزيت قطران الفحم عند درجة 25 ° مئوية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 5–6. مخطط التقطير المتواصل للفحم – قطران (بدون إزالة الماء من القطران) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يرذّ الزيت التبني من أعلى برج الامتصاص ويجري الغاز صعوداً عبر البرج . تستخدم معظم أجهزة الغسل شكلاً من حشوة معدنية لزيادة مساحة سطح التماس على الرغم من استخدام الشبكات الخشبية قديماً .

يترك الزيت التبني حتى يمتص حوالي 2–3 % من وزنه من الزيت الخفيف مع مردود إزالة حوالي 95 % من بخار الزيت الخفيف في الغاز. يمر الزيت التبني الغني بعد تسخينه في مبادلات الحرارة بواسطة الأبخرة من مقطر الزيت الخفيف وبعدها بواسطة الزيت الحار الذي نُزعَ البنزول منه والذي يخرج من المقطر، إلى عمود التجريد (Stripping) حيث يصبح الزيت التبني الذي يجري نزولاً على تماس مباشر مع البخار الحي . تمر أبخرة الزيت الخفيف وأبخرة الماء صعوداً من المقطر عبر المبادل الحراري الذي أتينا على ذكره سابقاً وإلى مكثف وجهاز فصل الماء . يعاد زيت الامتصاص التبني أو المجرد عبر المبادل الحراري إلى أجهزة غسل الغاز . يزال الكبريت من الغاز بعد تجريده من الأمونيا والزيت الخفيف في صناديق للتنقية تحتوي على أكسيد الحديد فوق سحاجات خشبية Wood Shavings، أو بمحلول الإيتانول أمين (Girbotol) في أبراج الغسل وهي أفضل طريقة في الوقت الحاضر . وسنأتي على وصف هذه الإجراءات بالتفصيل في الفصلين السادس والسابع .

هناك طريقة بديلة تستخدم فوسفات أحادية الأمونيوم لامتصاص الأمونيا . حيث تقوم $NH_4H_2PO_4$ بامتصاص الأمونيا لتشكيل فوسفات أكثر قلوية مثل ($(NH_4)_2HPO_4$ و $(NH_4)_3PO_4$) ، اللتين تعودان إلى شكلهما الأصلي عند معالجتها بالبخار ، وبالتالي تطلقان الأمونيا . وهذه هي طريقة فوزام Phosam Process . في الدورة الامتصاصية النموذجية يتشرب محلول الفوسفات الامتصاصي 40 % (النسبة المولية لـ NH_3 / H_3PO_4 أقل من 1.5) كل شيء ما عدا القليل من NH_3 . يعاد غلي محلول فوسفات الأمونيوم الغني في برج تقطير حيث يفصل فيه بخار NH_3 عن محلول الفوسفات الامتصاصي الذي يعاد استخدامه .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الكربنة عند درجات الحرارة المنخفضة :

بذل في هذا القرن قدر كبير من العمل التجريبي على كربنة الفحم عند درجة حرارة تتراوح من 400–600 °مئوية وكان الهدف الرئيسي هو الحصول على حد أقصى من النواتج السائلة وإنتاج فحم مكربن chars يحتوي على 8–20 % من المادة الطيارة . وهنا نجدد القول أيضاً بأن خصائص النواتج بمختلف أصنافها تعتمد على الفحم ودرجة الحرارة والمعالجة . وتظهر الجدولان 5–3 و 5–4 الاختلاف في محتوى الغاز والمردود في أجهزة الحرارة العالية والمنخفضة .

الجدول 5–3. كمية النواتج بالطن المتري من الفحم المكربن
(اعتماداً على الفحم والظروف المستخدمة)

	درجة حرارة عالية (كغ)	درجة حرارة منخفضة (كغ)
كوك الأفران	715	–
كوك دقيق	46.5	–
فحم شبه مكربن Semicoke (12% مواد طيارة)	–	720
قطران	39	75
كبريتات الأمونيوم[1]	10	9
زيت خفيف (أُزيل من الغاز بغسل الزيت، أنظر الجدول 5–4)	10	8
غاز	1750	125

1– لاحظ أن 4 كغ من كبريتات الأمونيوم تكافئ 1كغ من الأمونيا.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 4-5. اختلاف تركيب الغاز من كربنة الفحم عند درجات الحرارة العالية والمنخفضة .

الغاز	حرارة التكويك 500° مئوية ، %	حرارة التكويك 1000°مئوية ، %
CO_2	9	2.5
C_nH_m	8	3.5
CO	5,5	8
H_2	10	50
CH_4 ومثيلاته	65	34
N_2	2.5	2

فمصنع الديسكو Disco Plant في مكدونالد – بنسلفانيا يستخدم معالجة الكربنة عند درجات الحرارة المنخفضة وتصل طاقته لتحويل الفحم الطيار إلى فحم الديسكو (وهو وقود منزلي) إلى 800 طناً يومياً . يباع القطران ويكرر إلى زيت حمض القطران ، وأحماض قطرانية ، و" كريوزوت Creosote " ، والوقود الزفتي يستخدم الغاز بعد إزالة النواتج السائلة لإشعال الأفران . وأقصى درجة حرارة تصلها هذه المعالجة هي 570°مئوية .

تقطير قطران الفحم :

قطران الفحم مزيج من كثير من المركبات الكيميائية ومعظمها عطرية وتختلف كثيراً في تركيبها (الصور 5-2 و 5-7) . وهو ناتج ثانوي للتقطير الإتلافي للفحم أو تحلله حرارياً .

وينتج معظم القطران في الولايات المتحدة كناتج ثانوي لتصنيع الكوك في الأفران العالية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تختلف كمية ونوعية القطران الناتج من هذه العملية ، اعتماداً على معدل إنتاج الأفران وطبيعة الفحم المستخدم . ويتراوح الوزن النوعي من 1.15 – 1.2 وكمية القطران من 30–45 ل للطن المتري من الفحم . ويظهر التركيب النموذجي للقطران الخفيف في الصورة 5– 7. والناتج النهائي للتقطير (الصورة 5–6) لقطران الفحم هو الزفت وتبلغ نسبته أكثر من 60 % من القطران الخام . هدف التقطير هو إنتاج نهائي صالح للبيع، مع فصل النواتج المهمة إلى محاصيل مفيدة.

وفي مصنع التكرير الحديث المجهز بعمود تجزئة (الصورتان 5–6 و 5–8) من أجل التقطير الأول يتم عادة تجزئة هذه النواتج بحدة مع حد أصغري من التراكب . كما يجب أن تكون المعالجة اقتصادية حرارياً وأن يصمم الفرن (الصورتان 5–6 و5–9) ويركب بحيث تكون الإصلاحات واستخدام الوقود عند أدنى حد . وما من ناتج يتجاوز 0.5 % من المادة الخام .

طرق التقطير :

أدخل على مدى سنين عديدة كثير من التحسينات على تقطير قطران الفحم . ويمكن بشكل عام تصنيف تلك التحسينات كما يلي :

1– إنبيق التقطير المتقطع 10000–30000 ل (أهمل ، لكنه ما زال يستخدم على نطاق محدود) ، وكان قد أدخل عليه كثير من التحسينات واستخدم لنواتج خاصة ونهائية مثل مينا الأنابيب pipe enamel (الصورة 5–9) .

2– وحدة التقطير المتواصل ذات العمود الواحد ، التي تستخدم الروافد الجانبية (الصورة 5–9) .

3– الوحدة المتواصلة ، التي تستخدم عدة أعمدة مع مراجل إعادة الغلي (الصورة 5–8) . هنا تتحسن العملية بإعادة الدوران للثمالة .

ساعدت التقنيات المستمدة من صناعة البترول على خفض التكاليف وحسنت إلى حد كبير نقاوة النواتج .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نواتج التقطير :

ينتج التطبيق الحديث كما يمثله الفرن الأنبوبي وأعمدة التجزئة ، قطفات معينة قلما تحتاج إلى تصفية إضافية . وتظهر الصورة 5–6 القطفات التي نحصل عليها بالتقطير العادي والتي تختلف وفقاً لقطران الفحم المستخدم والظروف .

1– تحتوي الزيوت الخفيفة عادة على المحصول المتقطر حتى 200 ° درجة مئوية . فهي أولاً تجزأ في شكلها الخام بالتقطير وتحرك عند درجة حرارة منخفضة مع حمض الكبريت المركز وتعادل بالصودا الكاوية (ماءات الصوديوم) ويعاد تقطيرها فتنتج البنزين والتولوين ومماثلاتهما (الجدول 5– 5) .

2– الزيوت المتوسطة أو زيوت الكريوزوت هي عادة القطفة المقطرة من 200–250 ° مئوية وتحتوي على النفثالين والفينول والكريزولات . يفصل النفثالين الذي يترسب عند التبريد بالطرد المركزي وينقى بالتصعيد . نحصل بعد إزالة النفثالين على الفينول والأحماض الأخرى القطرانية عن طريق استخلاصها بمحلول الصودا الكاوية 10 % ومعادلتها أو" بثقها Springing " بواسطة ثاني أكسيد الكربون . وتقطر هذه النواتج تجزيئياً .

3– قد يمثل الزيت الثقيل القطفة من 250 – 300 ° مئوية أو قد ينفصل بين الزيت المتوسط وزيت الأنثراسين Anthracene Oil .

4– زيت الأنتراسين هو عادة القطفة من 300–350 ° درجة مئوية . ويغسل بعدة مذيبات لإزالة الفينانثرين Phenanthrene والكربازول Carbazole والبقية الصلبة هي الأنتراسين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدامات شتى لقطران الفحم :

يتواصل استخدام الجزء الأساسي من قطران الفحم المنتج كوقود . ويستخدم قطران الفحم أيضاً للطرق والأسطح . ومن أجل هذه الأغراض يقطر القطران إلى درجة يبدأ فيها التحلل الحراري . وبعدئذٍ يعالج هذا القطران الخسيس Base Tar من جديد (يخفف) بزيت الكريوزوت لضمان جفافه بسرعة مقبولة . وتستخدم أنواع مماثلة من القطران لتشريب اللباد والورق في المواد (اللانفوذة) الصامدة للماء .

تجزئة وتنقية مواد قطران الفحم الكيميائية :

يعزى تضاؤل الاهتمام في الوقت الحاضر بالمواد العطرية المستخرجة من الفحم (انظر الجدول 5–2 للمنتجات الرئيسية) إلى منافستها من قبل المواد الكيميائية العطرية التي تستخرج من البترول (الفصل 38) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

قطران الفحم. قطارات قطران الفحم الخام كما نحصل عليها في التطبيق العملي والنواتج المشتقة من ذلك. ونسب المردود كما
قيم متوسطة تقوم على أساس القطران الأصلي. يختلف المردود مع اختلاف الظروف وأنواع الفحم. وناتج تحليل نوع آخر من
: بنزول وتوليول (بنزين وتولوين خام) 1%، زيوت أخرى خفيفة 0.7%، فينول 0.3%، كريزولات 0.3%، نفثالين 4.3%، زيت
الكريوزوت 28.3%، أنثراسين 0.3%، زفت 64.8%.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 5–5. التركيب النموذجي للزيت الخفيف المستخرج من الغاز.

المكونات	كغ / طن
بنزين	15.2
تولوين	3.6
زيلينات ونفتا مذيبة خفيفة	2.4
خسارة غسل الحمض (بصورة رئيسية غير مشبعة)	1.3
هيدروكربونات ثقيلة ونفثالين	2.2
زيت الغسل	1.8
إجمالي الزيت الخام	25.6
قطفة محركات نقية	20.6

الجدول 5–6. بعض المقومات الهامة لقطران الفحم الأوربي.

المركب	%	المركب	%
نفثالين	10	ثنائي الفينيل	0.4
فيناثرين	5	أندول	0.2
فلورنثين	3.3	2_ فينيل نفثالين	0.3
بيرين	2.1	آيزوكوينولين	0.2
فلورين	2	كينالدين	0.2
كريزين	2	أكريدين	0.6
أنثراثين	1.8	فيناثريدين	0.2
كربازول	1.5	7،8_ بنزوكينولين	0.2
2_ ميثيل نفثالين	1.4	ثيانفثين	0.3
ديبنزوفوران	1	ثنائي سلفيد الفينيلين	0.3
1_ ميثيل نفثالين	1		

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كان قطران الفحم في وقت ما المصدر الوحيد للبيريدين Pyridine ولكن المعالجات التركيبية التي تستخدم الألديهيد والأمونيا هي التي تغطي زيادة الطلب عليه . ويصح ذلك أيضا على الفينول (الفصل 34) .

يستمر الاهتمام في أوربا، التي تملك الكثير من الفحم والقليل من البترول ، بالمواد الكيميائية المستخرجة من الفحم . وندرج في الجدول 5–6 بعض المواد الكيميائية الصلبة التي يمكن الحصول عليها من قطران الفحم . والناتج الأكثر احتمالاً هو الفينانثرين Phenanthrene (المادة الثانية الأكثر وفرة في قطران الفحم) ، والتي يقدر أن البلدان الغربية ستستخرج منها 250,000 طناً سنوياً حال اكتشاف استخدامات مفيدة لها . ويقوم هذا التقدير على أساس استرجاع 10^{7} طناً من القطران الخام بمردود 50 % . والأنثراكينون Anthraquinone (الفصل 39) هو أساس كثير من أصباغ الحوض ، ولكن تركيبه من بلا ماء الفثاليك Phthalic Anhydride أقل كلفة من أكسدة الأنثراسين Anthracene .

تحويل الفحم إلى مواد كيميائية Coal To Chemicals :

ندرس في هذا المقطع بقية المعالجات التي وردت في الجدول 5–1 إلا ما خصصناه بالدراسة في فصول أخرى .

جرب استخلاص المذيبات من الفحم والليغنيت عند حرارة تزيد على 300 °مئوية مع هدرجة خفيفة أوبدونها. استخلاص الفحم عند حرارة منخفضة لا ينتج تقريباً نواتج قيمة باستثناء الشمع المعدني الذي يمكن الحصول عليه من الليغنيت بكلفة أقل . وكثيراً ما يستخدم تعبير " استخلاص المذيبات " على نحو خاطئ لوصف المعالجة بدرجات الحرارة العالية التي تفض بلمرة الفحم وتهدرجه في الوقت نفسه ، أما المعالجة بالمذيب فمن الأنسب أن نطلق عليها تسمية الحلحلة Solvolysis (انظر تكرير الفحم بالمذيب ، الفصل الرابع) . جربت إحدى الشركات الحصول بالأكسدة الكاوية على أحماض الفحم العطرية المتعددة الوظائف

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 5-8. عمود التقطير التجزيئي (ارتفاع 45 م) في كليرتون بنسلفانيا ينتج البنزين الممتاز والتولوين والزيلينات.

الصورة 5-9. وحدة تقطير متقطع للقطران

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ذات الوزن الجزيئي العالي ، ووجدت لها استخداماً محدوداً في التصليد الحراري للراتنجات والطبقات الرقيقة الذوابة في الماء .

هدرجة الفحم :

أجري كثير من البحوث التطويرية في الولايات المتحدة وخارجها على هدرجة الفحم أو مثينته Methanation حرارياً أو بالتحفيز لإنتاج الغاز بقيمة حرارية مرتفعة لمنافسة الغاز الطبيعي أو لإنتاج وقود المحركات في البلدان الفقيرة بالبترول مثل جنوب أفريقيا أو لاستخدامه لتغطية الحاجة أيام الحرب فقدمت النتائج غازاً لكن كلفته عالية مع مخلفات كبيرة من فحم على شكل ثمالة كربونية .

أما الهجوم الحالي على الفحم لتأمين مواد كيميائية كربونية أخرى وأقل كلفة فيميل إلى اتباع الهدرجة بالتحفيز ومعالجات غيرها والتي تصنف غالباً تحت اسم "تكرير الفحم" وتترافق بفصل السوائل والتكويك والتكسير بوجود الهيدروجين بدون التوجه إلى هدرجة إجمالية غير اقتصادية للكربون .

البحث عن الفحم :

قامت عدة وكالات حكومية في أمريكا بتشجيع البحث عن الفحم واستخدامه بما في ذلك استخدامه كيميائياً . فانتقل توظيف الأموال في هذا العمل من الحكومة إلى الصناعة الخاصة لأن الإحساس بالحاجة أصبح أخف وأزمات الطاقة أصبحت أقل حدة ومألوفة أكثر . ساعدت أزمة الطاقة من عام 1973–1974 وزيادة الطلب في الولايات المتحدة على الوقود وارتفاع ثمن النفط إلى أربعة أضعاف على تحسين النظرة إلى مستقبل الفحم كمادة تلقيم بدلاً من النفط . يحتاج تحول الاقتصاد من قاعدة البترول إلى قاعدة الفحم إلى توظيفات مالية في المصانع أكبر بكثير من التوظيفات الحالية في صناعة البترول . ولكن مدى هذا التغيير يذهل الخيال .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 6

الوقود الغازي

حدث في أواخر الستينات تغيير عميق وبعيد المدى في صناعات الوقود الغازي ، شمل سيطرة الغاز الطبيعي على هذه الأسواق الواسعة . وتمثل ذلك في إنشاء أنابيب الغاز في كامل البلاد ، فوصلت تلك الأنابيب من حقول الغاز الواسعة إلى معظم البيوت والمصانع في الولايات المتحدة .

تغطى الاحتياجات القصوى في الشتاء عن طريق استخدام الغاز الطبيعي المختزن تحت الأرض في آبار إنتاج ناضبة ، باستخدام الغاز الطبيعي المسيّل (LNG) ، أو غاز البترول السائل (LPG) ، أو بالإنتاج الأقصى . ويغطي (LPG) الحاجة أيضاً في المناطق التي لا تصلها الأنابيب . فكان الغاز الطبيعي بما يوفره من راحة ونظافة وانخفاض للكلفة ، نعمة بالنسبة للأمريكيين . وعمل هذا التغيير تنافسياً على حصر الغاز المستخرج من أفران الكوك في تلك المناطق التي يصنع فيها الكوك من الفحم لصناعة الفولاذ والصهر (الفصل 5) . أنتجت هذه المنافسة غاز الماء Water Gas لاستخدامه في المقام الأول في صناعة غاز الذروة Peak Gas والغاز الاصطناعي Synthesis Gas (الفصل 7) . واختفى تقريباً غاز المولدات وغاز المعوجات في الولايات المتحدة .

تم التخلي في أواخر الستينات عن الحاجة إلى معالجة استخراج الغاز من الفحم من أجل الـ Peak Shaving وقُبلت بشكل عام معالجة الغاز الطبيعي المسيّل كطريقة آمنة لتخزينه من أجل الـ Peak Shaving في الأماكن التي لم يكن التخزين تحت الأرض فيها متيسراً . واستمر استخدام نظام هواء البروبان propane-air system خلال فترات ارتفاع الطلب حيث تستدعي الحاجة حجوماً صغيرة نسبياً من غاز إضافي . وندرج في الجدول 6–1 بإيجاز تركيب غازات الوقود

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وقيمها الحرارية . يتضمن الاختيار في أي حالة تركيب الغاز وقيمته الحرارية وكلفة إنتاجه وتوزيعه . والمحتوى الحراري للغاز هو حاصل جمع القدرات الحرارية الناتجة عن احتراق مقوماته ويمكن حسابه بدقة كبيرة من هذه القيم . وندرج في الجدول 6–2 القدرات الحرارية الفردية للاحتراق ونوضح الاختلاف في قدرات حرارة الاحتراق للغازات الواردة في الجدول 6–2.

الجدول 6–1. التركيب المئوي والقيم الحرارية لأنواع مختلفة من الوقود الغازي .

الوقود الغازي	الغاز الطبيعي (منتصف القارة)	الغاز الطبيعي (بنسلفانيا)	غاز أفران الكوك	غاز الماء الأزرق	غاز الماء المكربن	غاز المولدات القاري
أول أكسيد الكربون	–	–	6.3	42.8	33.4	27
ثاني أكسيد الكربون	0.8	–	1.8	3	3.9	4.5
هيدروجين	–	–	53	49.9	34.6	14
نتروجين	3.2	1.10	3.4	3.30	7.9	50.9
أكسجين	–	–	0.2	0.5	0.9	0.6
ميثان	96	67.6	31.6	0.5	10.4	3
إيثان	–	31.3				
المضيئات Illuminats	–	–	3.7	–	8.9	

تاريخيا : يعود أول تسجيل لاستخدام الغاز القابل للاشتعال إلى حوالي عام 900م ، عندما قام الصينيون بنقل الغاز الطبيعي بواسطة أنابيب من الخيزران واستخدم للإضاءة . وحدث إنتاج الغاز من الفحم لأول مرة حوالي عام 1665م في انكلترا واستخدم لأغراض الإضاءة عام 1792م . وبذلت محاولات مماثلة في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

فيلادلفيا عام 1796م . ولم تمض فترة طويلة بعد ذلك حتى بدأت شركات الغاز بالانتظام وتصنيع الغاز على أساس عملي . وشكل اكتشاف غاز الماء أو ***الغاز الأزرق*** في عام 1780م ، وغاز المولدات الخطوات الأساسية لتطوير هذه الصناعة لقد أعطى الاستثمار الهائل لحقول الغاز الطبيعي الحافز النهائي لصناعة الغاز التي نعرفها اليوم .

الجدول 6–2. الكميات الحرارية الناتجة عن احتراق المقومات الشائعة للغاز الطبيعي .

المادة	MJ/ م^3	Btu / قدم^3
ميثان	37.65	1000
إيثان	65.80	1763
بروبين	93.65	2510
بوتان	121.18	3248
بنتان	149	3752

لكن هذا الاستثمار أدى في النهاية إلى عجز في الغاز الطبيعي المحلي بدأ يظهر في عام 1968 . وفي تلك السنة وما بعدها كان حجم الغاز الطبيعي المنتج من الآبار أكبر من حجم الغاز المكتشف حديثاً . وبسبب النقص في احتياطات الغاز الطبيعي المثبتة تزايد استكشاف الغاز في البر وعلى الشواطئ .

تقوم الولايات المتحدة بتصدير واستيراد الغاز الطبيعي المسيّل بواسطة ناقلات مبنية خصوصاً لهذا الغرض ولمسافات تزيد عن 6400 كم . ولكن الصادرات التي جرى التعاقد عليها قبل ظهور هذا العجز لم تتزايد ، بل تزايدت الاستيرادات بشكل ملحوظ . وتعمل الآن بضع مصانع لتغويز منتجات البترول ، ولكن عددها محدود بسبب نقص النفط وارتفاع أسعاره . وخطط لإنشاء عدة مصانع لتحويل الفحم إلى غاز. وستجعل هذه المصانع (النفط أوالفحم) نوعية غاز الأنابيب عند 37 MJ / م^3.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويخطط الآن لإجراء معالجات جديدة لإنتاج غاز نظيف من الفحم بحوالي MJ5.5 / م^3. كما تجري دراسة طرق لتغويز الطفل الزيتي ، والنفايات البلدية الصلبة ومياه المجاري وأقذارها ونفايات الحيوانات ونفايات الأخشاب والمواد التي تربى قصداً كالأشجار والطحالب .

بدأت الولايات المتحدة باستخدام الغاز المصنّع لتكملة احتياطياتها من الغاز الطبيعي التي ما تزال كبيرة جداً . وستساعد معالجات التغويز الحديثة ، التي تجري دراستها على تغويز المادة العضوية الموجودة في الفحم أكثر مما كانت تفعل المعالجات القديمة .

الغاز الطبيعي :

لم يسيطر الغاز الطبيعي على الوقود الغازي فقط ، بل أصبح المادة الخام الكيميائية الأكثر أهمية بالنسبة لمختلف الصناعات التركيبية . وسندرس هذه المسالة في الفصل 38 ، كما سندرس المواد البتروكيميائية في موضع آخر من هذا الكتاب. وهكذا بلغت الأهمية الأساسية التي يتميز بها الغاز الطبيعي (الفصول 7 ، 8 ، 18) حداً استخدمت معه الصناعات الكيميائية والصناعات الحليفة عام 1979، ما مقداره 6.38×10^9 MJ ، وصناعة أسود الكربون والسخام 32.7×10^9 KJ كغاز طبيعي (أي ما يقارب 37 MJ / م ^{3}) . وأسست معظم الشركات الأمريكية مصانع في تكساس أو لويزيانا قرب حقول الغاز أو فوقها مباشرة ، لتزويد الصناعات الكيميائية بأرخص غاز طبيعي ممكن .

الاستخدامات والاقتصاديات :

كانت احتياطات الغاز الطبيعي المثبتة والقابلة للاسترجاع في الولايات المتحدة في حدها الأقصى في نهاية عام 1967 حيث بلغت 8.3×10^{12} م^3 . وانخفضت في نهاية عام 1980 إلى 5.4×10^{12} م^3 . وبلغ إنتاج الغاز ذروته عام 1974 بإنتاج 6.3×10^{11} م^3 . وانتج عام 1980 5.7×10^{11} م^3 ويشمل ذلك 43 % من الإنتاج العالمي وقدر أن العرض سينخفض عام 2000 إلى 4.5×10^{11} م^3 ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وسيزداد الطلب إلى 7.3–9.3 × 10^{11} $م^3$. ويستدعي هذا بالضرورة زيادة الكميات المستوردة وإنتاجية الغاز التركيبي بدرجة كبيرة . ومن الكمية 15.8 × 10^9 MJ التي بيعت للزبائن عام 1979، بلغت المبيعات الداخلية 5.4 × 10^9 MJ والمبيعات التجارية 2.6 × 10^9 MJ ، وارتفعت المبيعات الصناعية إلى 7.98 × 10^9 MJ . بلغ معدل ما دفعه الزبون الداخلي 2.76 دولاراً والزبون التجاري 2.52 دولاراً والزبون الصناعي 2.12 دولاراً لكل جيجاجول Giga Joule واحد (ألف مليون جول) . وكان معدل سعر الغاز الطبيعي عند فوهة البئر 1.08 دولاراً لكل جيجاجول في عام 1979. وفي عام 1972 كانت كلفة الكمية نفسها 0.165 دولاراً . ومع استمرار التضخم ستتابع الكلفة ارتفاعها بحدة من عام لآخر. تتميز منتجات الغاز الطبيعي الخام بمختلف أنواعها من الميثان والإيثان والبروبان والبوتان وغاز البترول المسيّل والغازولين الطبيعي بأهميتها من الناحية الصناعية . ومن أجل الهليوم ، انظر الفصل 7. وعلى ضوء تزايد أهمية الغاز الطبيعي ، أصبحت الصناعات الكيميائية التي تستخدم هذه النواتج أكثر مردوداً من ناحية استعمالها كوقود .

تستخدم كثير من المصانع القديمة المعالجة بامتصاص الزيت المبرد التي تعمل ضمن مدى –18إلى–40° مئوية . تحتاج التكنولوجيا الحديثة من أجل زيادة استرداد الوقود إلى استخدام المعالجة بتمدد قرّيّ يعمل عند درجة حرارة ضمن المجال –90 حتى –100° مئوية . بعد تمديد الغاز ينخفض ضغطه إلى 1380–2415 KPa، ويتطلب بيع الغاز إلى إعادة ضغطه إلى ضغط أعلى يتطلبه البيع . قد تستخدم هذه المعالجة وقوداً أقل بمقدار 30–40 % مما تستخدمه المعالجة بامتصاص الزيت المبرد . وبعد فصل السوائل المتكاثفة من بخار الغاز ، يمكن تجزئتها تحت الضغط لفصل النواتج وفقاً لمتطلبات البيع . يمكن التخفيف من استخدام الوقود عن طريق استرداد الحرارة المهدورة من المحرك ذي الاحتراق الداخلي والغازات التي تفرغها العنفة ، والغازات التي تخرج من المسخن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يجري تسويق غازات الوقود في الولايات المتحدة في اسطوانات فولاذية ، وشاحنات وعربات صهريج ، وسفن خاصة. وسنأتي في الفصل (37) على دراسة فصل واستخدام الغازولين الطبيعي ، أو كما يسمونه غالباً Casing - Head Gasoline تحت عنوان تكرير البترول .

التوزيع :

بعد إجراء التكرير الضروري الذي سنأتي على وصفه يضغط الغاز الطبيعي إلى حوالي 6.9 MPa ويرسل عبر خطوط نقل رئيسية تشكل شبكة تغطي كل أنحاء البلاد ثم يعاد ضغطه بأجهزة ضغط غازية تدار بمحركات رئيسية متنوعة ، كثيراً ما تكون محركات الاحتراق الداخلي أو عنفات . وعند اقترابه من المستهلك ، يخفف ضغط توزيعه إلى 200–600 Pa لتوفير الأمان عند الاستخدام . يستخدم الغاز الطبيعي هذا كوقود أو كمادة خام في المدن في كامل البلاد ، مع أن بعض المدن تبعد مسافة 3000 كم أو أكثر عن آبار الإنتاج . يبلغ طول شبكة النقل والتوزيع اليوم 1.6×10^6 كم من الأنابيب [1]. وتستثمر صناعة الغاز الطبيعي في وحدات الغاز ما مقداره 75000 مليون دولاراً ، أكثرها في خطوط الأنابيب .

الطلب الأقصى Peak Demands :

ليس نادراً أن يكون حمل الغاز الطبيعي في الشتاء أكبر منه بعدة أضعاف من حمل الصيف ، لذلك يفضل تخزين الغاز قريباً من أماكن الكثافة السكانية لاستخدامه أثناء الفترات التي يتزايد فيها الطلب . وهناك طريقة تستخدم على نطاق واسع ، وهي الأفضل ، حيث يختزن الغاز تحت الأرض في الآبار الناضبة أو في خزانات خاصة ، بضغط يعادل ضغط البئر عند حفره لأول مرة (2.7 MPa) ، أو في مستودعات أرضية مائية حيث يعمل الماء المزاح كسداد محكم . ويسحب هذا الغاز المختزن عند الحاجة . والغاز الطبيعي يسيّل أيضاً عند درجة الحرارة –160 °مئوية للحصول

[1] تستخدم السفن والصهاريج لنقل الغاز الطبيعي المسيل LNG للمناطق التي لا تصلها الأنابيب .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

على نقص حجمي بنسبة 1 / 600 ، ويختزن عادة فوق الأرض في حاويات فولاذية معزولة مضاعفة الجدران . وخلال الفترات التي يتزايد فيها الطلب يجري تبخيره وتوزيعه . ويمكن إلى مدى محدد تبخير البروبان Propane ومزجه بالهواء ، وإضافة المزيج إلى الغاز الطبيعي كطريقة أخرى لخفض الذروة Peak shaving . وعند مزج الغازات ، يجب دائماً الانتباه إلى خواص احتراق المركب النهائي .

تنقية الغاز الطبيعي :

يحتوي الغاز الطبيعي الخام ، إضافة إلى البروبان والبوتان المهمين صناعياً، كميات غير مرغوبة من الماء وسلفيد (كبريت) الهيدروجين ، يجب إزالتها منه قبل دخوله إلى أنابيب النقل . وتستخدم طرق هامة أربع لإزالة الماء من الغاز: ضغطه ، ومعالجته بمواد تجفيف، وامتزازه ، وتبريده . تتألف وحدة إزالة الماء بالضغط من ضاغط للغاز ، تليه شبكة تبريد لإزالة بخار الماء بالتكثيف . واستخدمت معالجة الغاز بمواد التجفيف على نطاق واسع . وكثيراً ما تستخدم الغليوكولات Glycols لهذا الغرض نظراً لألفتها العالية للماء ، وانخفاض كلفتها ، واستقرارها ، وانخفاض إرغائها ، وضعف تأثير المذيب بالنسبة للغاز الطبيعي . ولإبقاء نقاط التكثف في مدى −90 إلى −100° مئوية ، تستخدم مناخل جزيئية Molecular Sieves في كثير من الوحدات . يتم تنشيط الأسرة عن طريق جريان التيارات المتعاكسة للغازات الحارة (230 −290° مئوية) .

وهناك عوامل تجفيف أخرى هي : الألومينا والبوكسيت المنشطان ، والسليكا جلّ ، وحمض الكبريت ، والمحاليل المركزة لكلور الكلسيوم ، وثيوسيانات الصوديوم . تحتاج الوحدات من هذا النمط عادة إلى برج محشو لمعالجة الغاز بالتيارات العكسية مع المادة المساعدة Reagent ، إضافة إلى المنشط Regenerator من أجل عامل نزع الماء . يمكن أيضاً نزع الماء من الغاز بتمريرة فوق أنابيب ملفوفة (وشيعة تبريد) مبردة . تعد هذه الطريقة عموماً من أكثر الطرق كلفة ويمكن أن تنخفض نفقات التبريد حيثما يتوفر البخار المنفلت لتشغيل دورة التبريد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وإذا لم تجر إزالة الماء الموجود في معظم غاز الوقود ، فسيحدث تآكل شديد في أنابيب النقل ، وقد يحدث اضطراب نتيجة لتشكل الهيدرات Hydrates ، التي يمكن أن تسبب انسداد الخطوط . كما أنه قد تحدث بعض المشاكل نتيجة للتجمد الذي يصيب الصمامات والمنظمات إثناء الطقس البارد .

وجود سلفيد الهيدروجين والمركبات الأخرى الكبريتية غير مرغوب في الغاز الطبيعي لأنها تسبب التآكل وتشكل أيضاً مركبات تلوث الهواء عند إحراقها . ورائحة سلفيد الهيدروجين مزعجة جداً في الاستخدام المنزلي .

تفرض القوانين الحالية الصارمة الخاصة بتلوث الهواء ضرورة إزالة مركبات الكبريت قبل تلقيم الغاز إلى شبكة التوزيع . ووجود ثاني أكسيد الكربون أيضاً غير مرغوب في الغاز لأنه يخفف قيمته الحرارية . وقد تتراوح كمية H_2S الموجود في الغاز الطبيعي الخام من 0–35غ / م^3 أو أكثر. نجد في الجدول 6–3 ملخصاً للمعالجات التجارية الهامة التي تستخدم لإزالة H_2S و CO_2 من الغاز. يجري عادة تحويل المركبات الكبريتية المزالة من الغاز إلى عنصر كبريت عن طريق إدخال تعديلات على طريقة كلاوس (انظر الفصل 19) .

أحادي ايتانول أمين Monoethanolamine أقدم مذيب وربما يبقى الأوسع انتشاراً على صعيد الاستعمال .

وتظهر الصورة 6–1 مخططاً للإنتاج في هذه الطريقة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 6–1. تنقية الغاز عن طريق المعالجة الامتصاصية بالأمينات الأليفاتية

ولنزع الكبريت من الغاز الطبيعي يستخدم بصورة طبيعية 10–30 % من محلول أحادي ايتانول أمين . والمذيبات العديدة المدرجة في الجدول 6–3، تتفاوت في انتقائيتها لامتصاص H_2S و CO_2 .

تحمل بعض المذيبات أيضاً ألفة كبيرة للهيدروكربونات العليا ، وتعتبر هذه الألفة مثلبة في حال احتوى الغاز على كمية ملحوظة من هذه المركبات القيمة .

الجدول 6–3. المعالجات لإزالة ثاني أكسيد الكربون والكبريت

process or reagent	Trade Name
Chemichal Solevent In Aqueous Solution	
Monoethanolamine (MEA)	**Girbotol**
MEA plus amine guard	**Urea**
Diethanolamine (DEA)	
Diglycolamine	**Fluor Econamine**
Diisopropanolamine	**Shell***
Hot potasium carbonate	**Benifield, Catacarb, Giammarco-Vetrocoke**
N-Formyl morpholine	
Slurry of highly reactive iron compound	**Slurrisweet**
Physical Solvent	
Methanol	**Rectisol**
Propylene carbonate	**Fluor**
Poly(ethylene)glycol dimethyl ether	**Selexol**
Tetrahydrothiophene-1,1-dioxide	**Shell Sulfolane***
N-Methyl-2-pyrolidone	**Purisol**
Dry Bed of Solid, Granular Material	
Hydrated iron Oxide coated wooden chips (iron sponge)	

* تستخدم هذه المعالجة نموذجين من المذيبات ومفاعل مؤتلف يدعى سلفينول Sulfinol.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إذا أردنا في الوقت نفسه إزالة الماء والكبريت عندئذٍ يمكن غسل الغاز بمحلول الأمين Amine ، والماء ، والغليكول Glycol . ومركبات الإذابة لهذا الغرض هي : أحادي الإيثانول أمين 10–36 % وغليكول ثنائي الإيثلين Glycole Diethylene 45– 85 % والباقي ماء .

ومن أحدث الطرق التجارية لتحلية الغاز هي استخدام الأغشية . يتم هذا الفصل على أساس المبدأ القائل بوجود معدلات مختلفة من النفوذية عبر الغشاء لمختلف الغازات . ويستخدم البولي سلفون Polysulfone والبولي ستايرين Polystyrene والتيفلون Teflon ومختلف المطاطيات كمواد للأغشية . ويتميز هذا النمط من المعالجات عن الأنماط الأخرى لفصل الغاز بعدة مميزات هي : اعتدال شروط التشغيل وانخفاض استهلاك الطاقة وانخفاض كلفة رأس المال والتشغيل الاقتصادي ، سواء بالمعدلات المنخفضة أو العالية .

يمكن رفع كفاية الغاز الطبيعي الذي يحتوي على النتروجين بالمعالجة القرّية التي تجفف غاز التلقيم عند 4.9 MPa وتبرده عند 185° K . يتم تبخير الغاز الطبيعي فيغادر الشبكة مع غاز النتروجين المنفصل عبر المبادلات الحرارية بإتجاه معاكس للغاز الداخل .

غاز أفران الكوك :

يجري اليوم إنتاج غاز أفران الكوك فقط كناتج ثانوي . وكنا أتينا على دراسة معالجات تقطير الفحم في الفصل (5) . أما هنا فندرس بإيجاز معالجة الغاز الذي نحصل عليه من أفران الكوك الخاصة بالاستخلاص الكيميائي .

ينساب الناتج الثانوي في الخط الهيدرولي الرئيسي أولاً بواسطة الخط الرئيسي الملوث عبر مكثف أولي ومستخلص معترض للقطران ، كما بينت الصورة 5–3 حيث يفصل غاز فرن الكوك من سائل الأمونيا وقطران الفحم . وتزال الأمونيا من الغاز على شكل سلفات أمونيوم عن طريق البقبقة (القرقرة) Bubbling خلال حمض الكبريت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تغسل نواتج القطران كالبنزين والتولوين وبعض النفتالين بواسطة الزيت التبني في برج أو جهاز غسل معبأ بزيت خفيف . وأكثر ما يستخدم غاز أفران الكوك كغاز الوقود في عمليات كثير من مصانع الفولاذ التي تشترك معها تقريباً كافة وحدات أفران الكوك في الولايات المتحدة . وقد يستخدم بعض الغاز كوقود تحتي Under firing لأفران الكوك ذاتها . وفي بعض المواقع تجري تنقية غازات أفران الكوك وبيعه إلى شركة محلية للنفع العام ، فتقوم هذه بدورها بتوزيعه على المستهلكين .

غاز المولدات Producer Gas :

يتم إنتاج غاز المولدات عن طريق تمرير الهواء والبخار من خلال سرير ساخن من الفحم أو الكوك . تتراوح درجة الحرارة المسموح بها في سرير الوقود ، والتي تعتمد على نقاط انصهار رماد الوقود ، عادة من 980–1450° مئوية ، ويتراوح الارتفاع الأصغري للسرير من 0.6–1.8م في أكثر أنواع المحروقات استخداماً . والغرض الأولي للبخار (25–30 % من وزن الكوك) هو استهلاك أقصى مايمكن من الطاقة الحرارية المنتشرة من تفاعل الكربون والأكسجين لإمداد التفاعل الداخلي الماص للحرارة بين الكربون والبخار .

$$C + air \rightarrow CO_2 + N_2 \qquad \Delta H_{1000\,^\circ C} = -395.4\ MJ/kg\ mol \qquad (1)$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad \Delta H_{1000\,^\circ C} = 167.9\ MJ/kg\ mol \qquad (2)$$
$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H_{1000\,^\circ C} = 135.7\ MJ/kg\ mol \qquad (3)$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_{1000\,^\circ C} = -32.18\ MJ/kg\ mol \qquad (4)$$

يتشكل في التفاعل الأولي CO_2 و N_2 (1) . وعندما ترتقي الغازات السرير، يُرجع CO_2 الأولي إلى CO (2) ، ويتحلل بخار الماء ليعطي H_2 ، و CO ، و CO_2 (3 و 4) . يحمل غاز المولدات حوالي 15% من القيمة الحرارية للغاز الطبيعي . وكان يستخدم سابقاً في التسخين الصناعي ، لكنه بطل استخدامه اليوم في الولايات المتحدة .

غاز الماء (الغاز الأزرق) Blue Gas :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كثيراً ما يدعى غاز الماء بـ ***الغاز الأزرق*** بسبب لون اللهب عند الاحتراق . وينتج عن طريق رد فعل البخار على توهج الفحم أو الكوك عند درجة تزيد عن 1000° مئوية . وتحدث التفاعلات التالية :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$$

القيمة الحرارية لهذا الغاز منخفضة (الجدول 6-1) ولرفعها يمكن ترزيز الزيت إلى الغاز الحار لإنتاج غاز الماء ***المكرين*** ، الذي يحمل محتوىً حرارياً أعلى .

الغاز التركيبي Syngas :

جرى تطوير المعالجات الحديثة لإنتاج مزيج $CO-H_2$ من الفحم والبخار بمردود أعلى من الوحدات القديمة لإنتاج غاز الماء وغاز المولدات . يكون المحتوى الحراري للغازات الناتجة منخفضاً (3.7-7.5 MJ / م^3) عند استخدام البخار والأكسجين . والفرق الأساسي بين الغاز ذي الحرارة المنخفضة والغاز ذي الحرارة المتوسطة هو أن غاز 3.5-7.5 MJ / م^3 يحتوي على حوالي 50% من النتروجين الذي يدخل إلى المجموعة كجزء من الهواء .

ويستخدم الغاز ذو الحرارة المنخفضة بصورة رئيسية كوقود صناعي في الموقع وكوسيط في إنتاج الفورم ألدهيد Formaldehyde والأمونيا ، بينما يمكن نقل الغاز المتوسط الحرارة على نحو اقتصادي بالأنابيب إلى مسافات تصل حتى 160-320 كم . تعالج أكثر الغازات بالميثان لإنتاج غاز طبيعي بديل (SNG) .

تصنف نماذج أجهزة التغويز وفقاً لنموذج السرير المغوِّز: سرير ثابت، وسرير معجج Fluidized ، وسرير محمول Entrained Bed . وأقدم نماذجها طريقة لورجي (السرير الثابت) ، وطريقة ونكلر (السرير المعجج) ، وطريقة كوبرز-توتسك (الجريان المحمول) . استخدمت كافة هذه الطرق تجارياً على نطاق عالمي ، ولم تستخدم أية طريقة منها تجارياً في الولايات المتحدة . وأدت الجهود التي بذلت لتحسين المفاعلات Reactors لإنتاج غاز طبيعي بديل على نطاق واسع (معالجة 5000-10000 طناً من الفحم يومياً) إلى تطوير عدة مفاعلات عرفت بمفاعلات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجيل الثاني التي هي أشكال معدلة عن الطرق القديمة (الجدول 6– 4) في طريقة لورجي جهاز ضغطي ذو سرير متحرك لا يمكن فيه استعمال تكويك الفحم بشدة ، ويعمل بالهواء أو الأكسجين . يسبب الفحم المكتشف في غرب الولايات المتحدة بعض المشاكل . يلقم الفحم بأحجام معينة من أعلى جهاز التغويز وينفث البخار أو الأكسجين إلى أسفله (الصورة 6–2) درجة حرارة التغويز هنا أقل منها في الأسرة الأخرى .

عندما ينجذب الفحم نزولاً ويتسخن ، يبدأ خفض التطاير Devolatilization ، ويترافق التطاير عند درجة حرارة 620–760 ° مئوية وما فوق بتغويز الفحم Char الناتج . يغادر الغاز الخام عند درجة حرارة تتراوح من 370–595° مئوية ، بحسب نوع الفحم . ويحتوي على نواتج الكربنة كالقطران والزيت والنفثا والفينولات والأمونيا وآثار قليلة من غبار الفحم والرماد . يعبر الغاز الخام جهاز الغسل ، فيغسل بغاز مسيّل دائر ثم يبرّد إلى درجة الحرارة التي يصبح فيها مشبعا بالبخار. ويتألف الغاز الذي يغادر جهاز التغويز بصورة رئيسية من : CO_2 و CO و CH_4 و H_2 و H_2O .

يتميز جهاز وينكلر ذي السرير المعجج بانتظام توزع درجات الحرارة والتلامس الممتاز بين المواد الصلبة والغاز. ويلقم الفحم ، مكسراً أو ناعماً ، إلى أعلى الجهاز ، بينما يلقم الأكسجين والبخار إلى أسفله . وكما نرى في الصورة 6–3 ، ويمكن معالجة أنواع مختلفة من الفحم بدون خسارة مهمة في المردود . ويجب تجهيز الفحوم المكوّكة قبل تلقيمها للمعالجة . حرارة التشغيل هنا (800–1000° مئوية) وأعلى مما هي عليه في السرير المحمول . تحمل الغازات عند خروجها كمية كبيرة من الغبار ويجب معالجتها لإزالته. أدخلت عدة تعديلات على طريقة وينكلر الأصلية : هياغاز Hygas ، و يو–غاز U- Gas ، و ويستنغهاوس Westinghouse ، و كوغاز Cogas . طورت طريقتا ، هايغاز و يو–غاز من قبل معهد تكنولوجيا الغاز

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في شيكاغو ، كما طورت طريقة كوغاز بالتعاون بين شركة FMC والهيئة الوطنية للفحم في بريطانيا .

يتميز جهاز التغويز ذي السرير المحمول في طريقة كوبرز– توتسك باستطاعة أعلى في وحدة الحجم في الطرق الثلاث . يلقم معاً مسحوق الفحم والأكسجين والبخار ويجري تغويز الفحم على شكل معلق (الصورة 6–4) . ويمكنه أن يعالج كل أنواع الفحم وينتج غازاً خالياً من القطران والفينولات . ولكنه يحتاج إلى حرارة عالية (1900° مئوية) وكميات كبيرة من الأكسجين . لا تحتاج هذه الطريقة معالجة مسبقة لأن انسياب الغاز يفصل الجزيئات ، فتتغوز بسرعة بحيث لا تتمكن من التكتل .

الجدول 6–4. الحالة التقنية لمعالجة تغويز الفحم عام 1981.

Gasfier	Technology	T/day	Location
Fixed Bed			
Lurgi-Dry Ash	**1st generation**		**Worldwide**
British Gas/Lurgi Slagging	**2d generation**	**600-800**	**Westfield,Scotland**
		3800	**Noble County, Ohaio**
ATC/Wellman	**2d generation**	**200**	**York, Pa.**
Fluidized Bed			
Hygas	**2d generation**	**75**	**Chicago,Ill**
U-Gas	**2d generation**	**2800**	**Memphis, Tenn.**
Entrained Bed			
Koppers-Totzek	**1st generation**		**Worldwide**

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Texaco	**2d generation**	**150**	**Germany**
		1000	**Barstow, Calif.**
		200	**Muscle Shoals, Ala**
		1600	**Kingsport, Tenn.**
Shell-Koppers	**2d generation**	**150**	**Germany**
Combustion Engineering	**2d generation**	**150**	**Windsor, Conn.**

الصورة 6–2. جهازلورجي للتغويز الضغطي.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 6–3. جهاز التغويز بالسرير المعجج في مولد وينكلر.

الصورة 6–4. تغويز الفحم المعلق المحمول .

والمعدلات الإجمالية لإنتاج الغاز في هذا السرير أعلى منها في كل من السريرين الثابت والمحمول . واستخدمت معالجات التغويز المذكورة جميعها في كل أنحاء العالم وعلى مدى سنوات ، وخصوصاً في ألمانيا . يبين الجدول 6–5 تركيب الغاز النموذجي للطرق الثلاث .

كان في الولايات المتحدة، عام 1981، مصنع واحد صغير يستخدم تكنولوجيا الجيل الثاني في التشغيل ، وهو جهاز تغويز من نموذج السرير الثابت . وكانت هناك في تنيسي وحدة لإنتاج الغاز التركيبي تستخدم الجيل الثاني تكساكو ، أي طريقة السرير المحمول . وخطط لها أن تعمل في عام 1983. وهناك كثير من المشاريع الفعالة في مختلف مراحل التخطيط و/ أو البناء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 6–5. تركيب الغازات النموذجية المنتجة (أساس جاف) (مول %)

الغاز	لورجي	كوبرز – توتسك	وينكلر
H_2	38	36.7	41.8
CO	20.2	55.8	33.3
CO_2	28.6	6.2	20.5
CH_4	11.4	0	3
C_2H_6	1	0	0
H_2S أو COS	0.5	0.3	0.4
N_2	0.3	1	1

الغاز الطبيعي البديل (SNG) :

تغويز الفحم : يمكن تحويل الغاز التركيبي Syngas بنوعيه ، المنخفض والمتوسط الحرارة الذي ينتج من الفحم ، إلى غاز ذي محتوى عال بالحرارة (30–37 MJ / م^3) شبيه بالغاز الطبيعي بالتفاعلات التالية :

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ Gasification (1)

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ Water Gas Shift Reaction (2)

controlled to give $CO : H_2 = 1 : 3$

$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ Boudouard reaction (3)

عند الضغوط العالية بما يكفي ، يهدرج الهيدروجين الناتج من التفاعلين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(1) و (2) بعض الكربون ليعطي الميثان :

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \qquad (4)$$

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\text{catalyst}} CO + 3H_2 \qquad \text{methanation} \qquad (5)$$

كان الغاز المنتج يعرف أصلاً كغاز طبيعي تركيبي ، ولكن المدققين اللغويين احتجوا بأن ما هو تركيبي لا يمكن أن يكون طبيعياً ، ولذلك بات يعرف اليوم بـ ***الغاز الطبيعي البديل*** .

يزال الكبريت وثاني أكسيد الكربون من الغاز قبل متينته (تشكيل الميتان) . أما ضغط التشغيل في جهاز التغويز واعتماداً على الطريقة فيمكن أن يكون عند الضغط الجوي أو أكثر من 6.9 MPa وتتراوح درجة الحرارة بين 800–1650° مئوية تقريباً . يؤدي الضغط الأعلى ودرجة الحرارة الأدنى إلى تشكل كمية أكبر من الميثان . يظهر في الصورتين 6–5 و 6–6 رسماً للعمليات المتعاقبة في تغويز الفحم لإنتاج غاز طبيعي بديل ، وجهاز التغويز والمعدات المشاركة .

تغويز الزيت :

يمكن تحويل النفتا Naphtha والزيوت الأخرى إلى غاز طبيعي بديل ، ولكن كلفة الغاز الناتج في معظمها تعزى إلى كلفة الزيت . ومن هنا تكون كلفة الغاز المنتج من الزيت عالية جداً ، ولهذا السبب ينافسه اليوم الغاز المنتج من الفحم. يلجأون في المعالجات إلى مزج النفتا مع البخار بنسبة 2:1 ثم يعملون على تغويز المزيج . يحول الغاز الناتج إلى ميثان بمفاعلة أكسيد الكربون مع الهيدروجين الموجود . وتحتاج عملية التنقية إلى إزالة ثمالة ثاني أكسيد الكربون أياً كانت .

غازات البترول المسالة LPG :

يستخدم غازا البروبان والبوتان السائلين كتكملة بديلة أو كتكملة لأحمال الذروة في الشبكات البلدية والصناعية التي تستخدم الغاز الطبيعي والمصنّع ، وكمورد غازي كامل في بعض التجمعات والصناعات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 6–5. جهاز تغويز ويلمان ذو المرحلتين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 6-6. مقطع لجهاز تغويز ذي مرحلتين والتفاعلات الكيميائية .

يستخدم غاز البترول السائل لإحراق الأعشاب الضارة ومعالجة التبغ وتجفيف الحبوب وفي السيارات والجرارات . والصناعة البتروكيميائية هي ثاني أكبر مستهلك لهذا الغاز (الفصل 38). يفضل استخدام البوتان (121 MJ / م^3) في الجنوب لأنه لايتبخر عند أقل من درجة صفر مئوية ، أما البروبان (94 MJ / م^3) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

فيتبخر عند درجة حرارة أقل من -42 مئوية ، ولذلك يستخدم في الشمال . ويستخدم أحياناً مزيج من البوتان والبروبان . يستخرج غاز البترول السائل من الأرض كمقوم للغاز الطبيعي الرطب أو الزيت الخام أو كناتج ثانوي من التكرير. فوحدة الغازولين الطبيعي مثلاً تعالج الغاز الطبيعي الخام "الرطب" بواسطة الامتصاص بالغسل بزيت الغاز وتجزئة الجزء القابل للاستخدام . ويتوقع لغاز البترول السائل إن يواصل تغطيته لأقل من 5 % من إجمالي موارد الولايات المتحدة من الطاقة . ويتضمن هذا استخدامه في مزج الغازولين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 7

الغازات الصناعية

تقوم الغازات الصناعية بتأدية وظائف متعددة وأساسية بالنسبة للاقتصاد. بعضها مواد خام لتصنيع مواد كيميائية أخرى. ويصح هذا خصوصاً بالنسبة للأكسجين ، والنتروجين ، والهيدروجين . يعمل النتروجين على حفظ نكهة المواد الغذائية المعلبة عن طريق تخفيف التأثير الكيميائي الذي يؤدي إلى إفساد الدهون المعلبة ، وتشكل بعض الغازات أدوية أساسية ، كالأكسجين ، والهليوم . ولكن كثيراً من هذه الغازات سواء السائلة أو الصلبة تستخدم بشكل شائع للتبريد ، عن طريق امتصاص الحرارة أثناء التبخر ، أو إنجاز العمل ، أو بالانصهار . وكان النموذجان البارزان في العقود الماضية هما ثاني أكسيد الكربون السائل والجليد الجاف ، وبالمقابل نشأ مع التوسع الحديث للصناعة فرع هندسي أطلقت عليه تسمية ***فيزياء الحرارة المنخفضة*** Cryogenic . تتعلق هذه العبارة المطاطة المربكة بإحداث واستخدام البرودة المفرطة دون − 100 ° مئوية . واستخدمت هذه العبارة على نطاق واسع خلال العقد الماضي وتجسدت باستخدام الهيدروجين ، والأكسجين ، والفلور السائلة في الصواريخ لأغراض عسكرية وفي المقذوفات الفضائية .

ونجحت التقنيات الحديثة المولدة للبرودة ، فأنقصت تكاليف الإسالة ، وحسنت وبسطت معدات تخزين السوائل والغازات الباردة جداً ومعالجتها ونقلها. تظهر الفائدة الاقتصادية لاستخدام السوائل المولدة للبرودة عندما ندرك أن اسطوانة تزن 113 كغ تحتوي على 169 كغ من الأكسجين السائل (يكافىء 126 م^3 من الأكسجين الغازي عند درجة الحرارة والضغط الطبيعيين) . وتحتوي 18 اسطوانة صغيرة من الأكسجين الغازي على إجمالي قدره 166 كغ من غاز الأكسجين بضغط 15 MPa ، لكنها تزن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

1090 كغ . تختزن السوائل المولدة للبرودة وتنقل في صهاريج أو في شاحنات صهريجية كبيرة تبنى على مبدأ قارورة التفريغ ذات الجدران المتعددة (ديووار Dewar) . وقد بلغت قيمة الغازات المولدة للبرودة ، الأكسجين والنتروجين والهليوم والهيدروجين (التجاري فقط) مقدار 1250 مليوناً من الدولارات عام 1980، منها 500 مليوناً للأكسجين ، و 450 مليوناً للنتروجين، و 110 مليوناً للهيدروجين .

تسبب درجات الحرارة القرّية أو المفرطة البرودة هذه تبدلات أساسية في خواص المواد . تستخدم المواد القرّية لدفع الصواريخ ، وفي الأجهزة البصرية الضوئية التي تعمل بالأشعة تحت الحمراء ، والمعالجة الألكترونية للمعلومات ، بالإضافة إلى تطبيقات حديثة في المغنطيسيات والضخ التفريغي العالي . وتستخدم المواد القرية في الحقل الكيميائي ، بصورة رئيسية لتصنيع النتروجين من أجل إنتاج الأمونيا والتعدين ، حيث يساعد استخدام الهيدروجين على تسريع (بمقدار 25 % أو أكثر) إنتاج الفولاذ في أفران المجمرة المكشوفة ، والمحولات ، وحتى في الأفران العالية للحديد الغفل .

طبقت في تصنيع السوائل القرّية ، وعلى مدى فترة طويلة ، **المبادىء الأساسية** التالية ، كما تطبق حالياً على نطاق واسع على الهواء ومقوماته :

1- ضغط البخار وإسالته إذا كان دون الدرجة الحرجة لحرارة الغاز المعني.

2- تبادل الحرارة في المبادلات الحرارية ، كما في وحدات الأنابيب المزدوجة في التبريد .

3- تبريد الغازات وضغطها عن طريق تركها تنجز مهمتها في المحركات أو العنفات التمددية .

4- تبريد السوائل بالتبخير .

5- فصل الغازات عن طريق الفرق في ضغط البخار عند نقطة غليان المزيج السائل .

6- إزالة المواد الملوثة عن طريق الامتزاز ، أو تجميد السطوح ، أو تجميد يتبعه ترشيح السائل القري ، أو بالغسل بسائل مناسب .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ثاني أكسيد الكربون :

عرف ثاني أكسيد الكربون ، بشكليه السائل والصلب ، منذ أكثر من قرن . ورغم أنه أنتج صلباً منذ عام 1835، فإنه في شكله هذا لم يحظ بأهمية صناعية حتى عام 1924، عندما استخدم لأول مرة في التبريد ، وما زال يستخدم لهذا الغرض . بلغ إجمالي إنتاجه التجاري ، بأشكاله الغازية والسائلة والصلبة ، في عام 1981، مقدار 3.6×10^{6} طناً .

استخداماته : يستخدم ثاني أكسيد الكربون في شكله الصلب بصورة رئيسية للتبريد ، وتجميد المثلجات (Ice Cream) ، واللحوم ، والمواد الغذائية الأخرى. ومن ميزاته الإضافية أنه يخفف ، عند الضغط الجوي ، من إفساد جراثيم اللحوم والمواد الغذائية . وهو في شكله الصلب مهم كمصدر لثاني أكسيد الكربون من أجل الكتل الغازية الخاملة ، وأحياناً لكربنة المشروبات الغازية . وله كثير من الاستخدامات الأخرى المختصة ، كتبريد مسامير الألومنيوم للبرشمة وأجزاء توافق الانكماش في الآلات . وأوسع منفذ له في شكله السائل هو كربنة المشروبات الغازية . وهو مهم أيضاً كمادة مخمدة للحريق . ويستخدم في شكله الغازي كثيراً في الصناعة الكيميائية ، كما في تصنيع حمض السالسيليك (الفصل 40) .

يتفوق ثاني أكسيد الكربون على الحموض العادية في معادلة القلويات ، نظراً لسهولة نقله في شكله الصلب ، وطبيعته غير الأكالة ، وخفة وزنه . ويعادل من الناحية الكيميائية أكثر من ضعفي وزنه في حمض الكبريت وحوالي خمسة أضعاف وزنه في حمض كلور الماء . وهو أخيراً يحظى بالقبول من أجل التحكم بقيمة الـ pH في المياه المهدورة بعد استخدامها ، وهي مسألة دار الحديث حولها على مدى سنوات .

وفيما يتعلق بتبريد المواد الغذائية ، فإن ثاني أكسيد الكربون الصلب ، هو في الدرجة الأولى ، مادة نقل مبردة . ولا يمكن أن تعذى فوائده إلى عامل واحد ، لكنها تنشأ من جفافه ، وارتفاع وزنه النوعي نسبياً ، وتأثيره الممتاز في التبريد ، وانخفاض

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

درجة حرارته ، والفعل العازل والتجفيفي للغاز المتولد . وعموماً يمكن لـ 450 كغ من ثاني أكسيد الكربون الصلب أن تبرد عربة عادية في رحلة عبر قارية على الخطوط الحديدية دون تجديد للشحنة . وللمقارنة بين خواص ثاني أكسيد الكربون والجليد المائي أنظر الجدول 7 – 1 التالي :

الجدول 7–1. مقارنة الخواص الفيزيائية لثاني أكسيد الكربون الصلب والجليد المائي .

الخاصية	ثاني أكسيد الكربون الصلب	الجليد المائي
الوزن النوعي	**1.56**	**0.90**
نقطة التصعيد أو نقطة الانصهار، مئوية	**78.5–**	**0**
درجة الحرارة الحرجة، مئوية	**30.9**	**365.6**
الضغط الحرج، KPa مطلق	**7.38**	**19.72**
الحرارة الكامنة للانصهار، KJ \ كغ	**190.7**	**334.9**
الحرارة الكامنة للتبخر، KJ \ كغ	**368.9**	**24.9×10^{3}**
وزن 1 م^3 من الغاز، كغ	**1.98**	**0.804**
وزن 1 م^3 من المادة الصلبة، كغ	**1441**	**913**
الحرارة الكامنة للتصعيد، KJ \ كغ	**576.8**	
تأثير التبريد، KJ \ كغ	**639.7**	**334.9**

توزعت استخدامات ثاني أكسيد الكربون بجميع أشكالها ، التجارية والمقيدة ، كما يلي : 40 % لإنتاج اليوريا ، و35 % لتكييف الضغط في آبار الزيت من أجل الاستخراج الثانوي للزيت ، و10 % لاستخدامات التبريد و5 % للمرطبات الغذائية 10 % لاستخدامات شتى .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تصنيع ثاني أكسيد الكربون النقي :

على الرغم من وجود كثير من المصادر لثاني أكسيد الكربون ، فإن المصادر الأربعة التالية هي الأكثر أهمية بالنسبة للإنتاج التجاري :

1- استرجاعه من الغاز التركيبي في إنتاج الأمونيا .

2- استرجاعه كناتج ثانوي في إنتاج الغاز الطبيعي البديل (انظر الفصل 6).

3- استرجاعه من إنتاج الإيثانول بالتخمير (الفصل 31) .

4- استرجاعه من الآبار الطبيعية .

يستخدم جهاز امتصاص لتركيز غاز ثاني أكسيد الكربون بنقاوة تزيد على 99%. وفي جميع الأحوال ، يجب إخضاع ثاني أكسيد الكربون النقي لمختلف المعالجات الكيميائية لإزالة الشوائب القليلة التي تلوثه . وفيما يلي واحدة من التفاعلات العكوسة التي استخدمت طويلاً لتركيزه :

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NaHCO_3$$

يدفع هذا التفاعل إلى اليمين عن طريق زيادة الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون وخفض درجة الحرارة . ويدفع إلى اليسار عن طريق تسخين محلول بيكربونات الصوديوم . إن فعالية امتصاص ثاني أكسيد الكربون 10-18 % غير صالحة تماماً . أما محاليل الامتصاص الأخرى العكوسة ، (وهي عادة اقتصادية أكثر) ، فهي المحلول الحار والمركز لكربونات البوتاسيوم ، وأحادي الإيثانول أمين (طريقة غربوتول ، الفصل 6) . وثاني أكسيد الكربون المتوفر في هذه الحالة يأتي من احتراق زيت الوقود في حجرة المراجل التي تولد البخار المطلوب . ولإجراء هذا التصنيع ، نتبع التسلسلات الرئيسية التالية :

- يحرق الزيت ، أو الغاز الطبيعي ، أو الكوك ، فيعطي حرارة من أجل بخار 1380 KPa ، ويؤمن ثاني أكسيد الكربون 10-15% بدرجة 345 ° مئوية .
- يبرد غاز المداخن ، وينقى ، ويغسل لدى مروره عبر جهازين للغسل بالماء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– يزال ثاني أكسيد الكربون عن طريق الامتصاص الانتقائي بالتيار المعاكس لمحلول الإيثانول أمين المائي .

– يضخ محلول ثاني أكسيد كربون الإيثانول أمين إلى مجدد تنشيط العامل الحفاز Reactivator المسخن بالبخار.

– يغادر ثاني أكسيد الكربون والبخار أعلى مجدد تنشيط العامل الحفاز Reactivator عبرمبرد ثاني أكسيد الكربون لتكثيف البخار، الذي يعود إلى البرج كسائل معاد .

– ينقى ثاني أكسيد الكربون عند 200 KPa تقريباً من آثار H_2S والأمينات في جهاز الغسل بالبرمنغنات ويجفف .

– يضغط ثاني أكسيد الكربون ، ويبرد ، ويسيّل .

فيما يتعلق بالجليد الجاف :

– يتم تخفيض ثاني أكسيد الكربون السائل إلى الضغط الجوي ، بتجمد جزئي تال . يعود الغاز المتبخر عبر مبرد متقدم (Precooler) ، ويعاد تدويره ، مع إعادة ضغط ثاني أكسيد الكربون وتبريده من جديد .

– يضغط " ثلج " ثاني أكسيد الكربون بشكل أقراص .

– يجري عادة نشر أقراص الجليد الجاف إلى مكعبات 25سم بوزن 23 كغ تقريباً.

يظهر في الصورة 7–1 مخطط نموذجي لإنتاج ثاني أكسيد الكربون سائلاً وجافاً ، ويظهر أيضاً تتالي العمليات والتحولات الكيميائية . الكلفة التي تشملها معالجة الاسطوانات ، معبأة وفارغة ، عالية جداً الأمر الذي دفع إلى محاولة إنقاص كلفة الحاويات ووزنها عند الشحن بالجملة للمادة القرّية المؤلفة من السائل البارد لثاني أكسيد الكربون ذي الضغط المنخفض . لو صممت المبادلات الحرارية بالشكل المناسب ، فسوف لن نحتاج لشراء إلا القليل من الطاقة الخارجية لإنتاج ثاني أكسيد الكربون الصلب ، وسوف لن نحتاج لشرائها أبداً لإنتاجه سائلاً (الصورة 7–1) . فالبخار الحي الذي يولده المرجل يكفي لتزويد العنفات بالطاقة اللازمة للضخ والضغط ، والبخار المنفلت من المضاغط التي تديرها العنفات يفصل بالغلي ثاني أكسيد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الكربون من المحلول الأميني في مرجل إعادة الغلي . يعود ناتج التكثيف في مرجل إعادة الغلي إلى مرجل الماء .

تعتبر صناعة التخمير مصدراً آخراً لثاني أكسيد الكربون ، كما سنرى في الفصل 31 . فعند استعمال الخميرة ، نحصل على الكحول وثاني أكسيد الكربون .

يختلف مردود CO_2 باختلاف أسلوب التخمير . فنحصل مثلاً على 17لتر من الكحول وعلى 14كغ من ثاني أكسيد الكربون من 50كغ من مادة نشوية كالذرة

إن استرجاع وتنقية ثاني أكسيد الكربون الناتج من التخمير يختلفان عن استخلاص وتنقية ناتجه من جهاز الامتصاص في أن درجة الحرارة قلما تتجاوز 40 ° مئوية بحيث لا نحتاج إلى تبريد خاص كما يبلغ محتوى ثاني أكسيد الكربون في الغاز عادة أكثر من 99.5 % . عندما تسد أجهزة التخمير من أجل استرجاع الغازات ، نحصل على أنقى وأعلى ناتج من ثاني أكسيد الكربون ، ويزداد الناتج الكحولي على الأقل بنسبة 1 % عن طريق استرداد الكحول من أجهزة غسل ثاني أكسيد الكربون . أوضحنا في مخطط الإنتاج في الصورة 7–2 الطريقة النموذجية لاسترجاع ثاني أكسيد الكربون من التخمير . وتتألف التنقية هنا من أكسدة الشوائب العضوية وإزالة الهيدروجين بالوسائل الكيميائية في الطور السائل . فيعبر الغاز من أجهزة التخمير إلى ثلاث أجهزة للغسل والتي تحتوي على حشوة حلزونية من الخزف الحجري ومنها إلى مستودع لتخزينه وقياسه .

يحتوي جهاز الغسل الأول على محلول كحولي ضعيف يعمل كجهاز تنقية أولي فيزيل معظم الكحول الذي يحمله الغاز .

ويزيل جهازا الغسل الآخران بماء منزوع هواؤه ، معظم الشوائب الذوابة في الماء . ثم يضخ سائل الغسل إلى أجهزة التقطير أو إلى أجهزة التخمير لاسترجاع الكحول .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ة 7–1 . مخطط إنتاج ثلني أكسيد الكربون من زيت الوقود أو من الغاز الطبيعي.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتوجه الغاز من مستودع التخزين والقياس إلى جهاز غسل يحتوي على محلول $K_2Cr_2O_7$ ، الذي يؤكسد الألديهيدات والكحولات الموجودة في الغاز، وبعدئذ يجري تبريده . وفي الجهاز الثاني للغسل ، الذي يحتوي على حمض الكبريت ، يكتمل التأكسد وينزع الماء الموجود في الغاز . يحمل ثاني أكسيد الكربون عند مغادرته لجهاز الغسل بعض الحمض الذي يزال في برج معبأ يدور فيه محلول Na_2CO_3 .

In order to produce 1 t solid CO_2, the following materials and utilities are required.

Bichromate	180 g	Water	7600 L
Sodium carbonate	4.5 g	Electricity	17.8 MJ*
Oil	0.04 L	Direct labor	0.1 work-h
H_2SO_4 (66°Bé)	19 L†		

*Not including solid CO_2 compressing system.
†Weak H_2SO_4 all recovered for use in molasses fermentation.

الصورة 7–2. مخطط الانسياب في عملية تنقية ثاني أكسيد الكربون بالتخمير

وينطلق ثاني أكسيد الكربون عندما يتعادل الحمض . يعبر الغاز ، قبل ذهابه إلى الضاغط ، جهاز غسل يحتوي على كمية صغيرة من الغليسيرين ، الذي يقوم بامتصاص النواتج المؤكسدة وتوصيل الغاز خالياً من الرائحة إلى الضاغط . يضخ حمض الكبريت ، بعد استخدامه لإزالة الرائحة والتجفيف إلى المقطر حيث يعمل على ضبط الـ pH .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الهيدروجين :

الاستخدامات والاقتصاديات : تميز الهيدروجين منذ زمن طويل بأهميته كمادة خام غازية بالنسبة للصناعات الكيميائية والبترولية. ويزيد الإنتاج التجاري السنوي من الهيدروجين على 3×10^{9} م^{3} وهو جزء صغير جداً من إجمالي الإنتاج الصناعي . يبين الجدول 7–2 كمية الهيدروجين اللازمة لصنع بعض المواد الكيميائية النموذجية . يباع الهيدروجين كغاز وسائل . والهيدروجين سائلاً هو المفضل ، وتنتجه شركات ثلاث فقط ، وينقل بعربات أو شاحنات أو ناقلات صهريجية . وتنتجه في شكله الغازي شركات كثيرة ، وينقل في " مقطورات أنبوبية " تتسع لـ 4300 م^{3} . يتزايد استخدام الهيدريدات المعدنية Metal Hydrides كإسفنج هيدروجيني لتخزين الهيدروجين ملبداً بضغط معتدل (2 MPa) ، مقارنة بـ (14 MPa) في الاسطوانة الشائعة للأكسجين المضغوط . والهيدريدات المستخدمة هي خلائط من النيكل – مغنزيوم ، والحديد – تيتانيوم ، ولانتانيوم – نيكل ومزيج معدن نادر (Misch Metal) – نيكل .

الجدول 7–2. الهيدروجين اللازم للنواتج النموذجية

المادة الخام التي نريد هدرجتها	الناتج	الهيدروجين اللازم بدرجة 150 ° مئوية / م^{3}
فينول phenol	سايكلوهيكسانول cyclohexanol	787
نتروجين	أمونيا	2645
نفثالين	تترالين tetralin	378
أولين olein	ستيارين stearin	82
ثنائي إيسوبوتيلين diisobutylene	إيسوأوكتان isooctena	1600
أول أكسيد الكربون	ميثانول	1715

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تصنيع الهيدروجين : يشتق الهيدروجين عادة من المواد الكربونية ، وبصورة رئيسية من الهيدروكربونات Hydrocarbons ، و/أو الماء . وتتحلل هذه المواد باستخدام الطاقة الكهربائية ، أو الكيميائية ، أو الحرارية . وتتضمن الأمثلة تحليل الماء كهربائياً ، وتحسين Reforming الهيدروكربونات بالبخار ، وتفكك الغاز الطبيعي (الفصل 8) . وينتج الهيدروجين أيضاً بالتأكسد الجزئي للهيدروكربونات وبطرق أقل أهمية كمعالجة الحديد بالبخار، ومعالجة غاز الماء وغاز المولدات ، وبفصله من غاز أفران الكوك وتيارات المصافي الخالية من الغاز ويزودنا الانتشار عبر خليطة من البلاديوم – الفضة بهيدروجين ذي نقاوة عالية جداً .

طريقة التحليل الكهربائي : تنتج معالجة الماء بالتحليل الكهربائي الهيدروجين بنقاوة عالية ، وتتم هذه الطريقة بتمرير تيار كهربائي مستمر عبر محلول مائي قلوي ، ويتوافق تحلل الماء مع المعادلة التالية :

$$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = +569\ KJ$$

وتبلغ فولطية التحلل النظرية لهذا التحليل الكهربائي 1.23 فولطاً عند درجة حرارة الغرفة ، ولكننا نحتاج عادة إلى فولطيات تتراوح من 2– 2.25 فولطاً ، بسبب ازدياد فولطية الهيدروجين على الألكترودات ومقاومة الخلايا بالذات . تحلل الخلية التجارية النموذجية محلول NaOH 15 % ، وتستخدم كاثوداً من الحديد وأنوداً من الحديد المطلي بالنيكل ، ولها حاجز من الأسبستوس Asbestos يفصل حجيرات الألكترودات ، وتعمل عند درجات حرارة تتراوح من 60–70 مئوية . يخفف طلي الأنود بالنيكل من زيادة فولطية الأكسجين . تنتج معظم الخلايا حوالي 56 لتراً (74.5 لتراً نظرياً) من الهيدروجين ونصف هذا المقدار من الأكسجين لكل ميغا جول واحد . ويكون الغاز الناتج بنقاوة 99.7 % مناسباً لهدرجة حتى الزيوت الصالحة للأكل . لهذه الخلايا نموذجان : ثنائية القطب أو نموذج المرشح الضاغط حيث تشكل كل صفيحة خلية مستقلة ، وأحادية القطب أو النموذج الصهريجي الذي يحتوي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عادة على حجيرتي أنود وحجيرة كاثود واحدة بينهما . قد تكون الخلايا الأحادية القطب صهاريج مفتوحة أو مغلقة . يتبدد الأكسجين المنتج في معظم المؤسسات مالم يمكن استخدامه محلياً . ويتم الحصول على الهيدروجين أيضاً من معالجات أخرى بالتحليل الكهربائي ، كما في التحليل الكهربائي للمحاليل الملحية مثلاً (قارن الفصلين 13 و 14) .

عملية تحسين الهيدروكربونات بالبخار : تتم هذه العملية بمفاعلة مزيج من البخار والهيدروكربونات تحفيزياً عند درجة حرارة مرتفعة لتشكيل مزيج من H_2 وأكاسيد الكربون . ويحدث التفاعلان الأساسيان التاليان :

$$C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (\frac{m}{2} + n)\, H_2$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

ومع أن المعادلتين تعرضان لحالات التلقيم بالهيدروكربون بشكل عام ، فقد استخدمت تجارياً وبنجاح الهيدروكربونات الخفيفة فقط . استخدام الغاز الطبيعي هو الأكثر شيوعاً ، وكثيراً مايستخدم أيضاً البروبان والبوتان (غاز البترول السائل) . وتعتبر النفتا أيضاً خامة مناسبة عند استخدام مادة حفازة محضرة بشكل خاص .

التفاعل الأول تفاعل تفكك يمتص كمية كبيرة من الحرارة ، وتتجاوز مولات الطرف الثاني الناتج مولات الطرف الأول بحيث يتقدم التفاعل نحو الاكتمال عند درجة حرارة عالية وضغط منخفض . وزيادة نسبة البخار شيء طبيعي . ومع أن الغرض الأساسي منها هو منع تشكل الكربون ، فإنها تساعد أيضاً على إجبار التفاعل على الاكتمال .

أما التفاعل الثاني فهو تفاعل تشكل غاز الماء والذي ينشر حرارة خفيفة وتعززه درجة حرارة منخفضة ولا يتأثر بالضغط . ولكن استخدام مادة حفازة وزيادة البخار

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تجبره على الاكتمال . تحدث هذه التفاعلات سوية في فرن التحسين البخاري عند درجات حرارة تتراوح من 760–980 ° مئوية . يعتمد تركيب البخار الناتج على شروط المعالجة ، بما فيها درجة الحرارة والضغط وزيادة البخار ، التي تحدد التوازن ، والسرعة عبر سرير التحفيز ، الذي يحدد المقاربة إلى التوازن يحتوي الناتج النموذجي على H_2 75 % ، و CO 8 % ، و CO_2 15 % ، ويتألف الباقي من النتروجين والميثان غير المحول .

ولإنتاج المزيد من H_2 تتبع عملية التحسين مرحلة منفصلة لتشكيل غاز الماء يضاف بخار جديد ، وتخفض درجة الحرارة إلى 315–370 ° مئوية للحصول على شروط توازن أفضل . تحول المرحلة الواحدة 80–95 % من CO إلى CO_2 و H_2 . وبما أن التفاعل ناشر للحرارة ، لذلك ترتفع درجة حرارة المفاعل ؛ فيزداد التفاعل سرعة ، ولكن هذه الزيادة تؤثر عكسياً على التوازن .

عند وجود تراكيز عالية من CO في التغذية ، يجري عادة توجيه التحويل العكوس في مرحلتين أو أكثر، مع تبريد بين المراحل لمنع الارتفاع المفرط في درجة الحرارة . يمكن التشغيل في المرحلة الأولى عند درجات حرارة عالية لزيادة سرعة التفاعلات ، وفي المرحلة الثانية عند درجات حرارة منخفضة ، لتحسين التحويل .

أظهرنا الطريقة التي تستخدم البروبان في الصورة 7–3 ، وأدرجنا المواد اللازمة في الجدول 7–3 . ويمكن تجزئة هذه الطريقة إلى الخطوات المتناسقة التالية :

- يجري تبخير البروبان بواسطة البخار.
- يزال الكبريت من بخار البروبان عن طريق التماس مع الكربون المنشط للحيلولة دون تعطيل الفاعلية الكيميائية للمادة الحفازة .
- يمرر بخار البروبان الممتزج بالبخار على مادة النيكل الحفازة عند درجة حرارة 815 ° مئوية (الصورة 7–4) في أنابيب سبائكية في فرن احتراق (لتأمين الحرارة للتفاعل الماص للحرارة) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 7–3. تحليل إنتاج واحتياجات إنتاج الهيدروجين بمعالجة الهيدروكربونات بالبخار .

تحليل الناتج (% حجماً)	عند ضغط منخفض (%حجماً)	عند ضغط مرتفع (% حجماً)
أول أكسيد الكربون	0.001	0.001
ثاني أكسيد الكربون	0.001	0.001
ميثان	0.400	1.200
هيدروجين(حد أدنى)	99.598	98.798

المادة الخام والاحتياجات العامة، لكل 100م^3 من الهيدروجين

مادة المعالجة Process material		
بروبان ، خال من الكبريت ، لتر	36	37
غاز طبيعي ، 37/MJ/م^3، م^3	25	25.3
فيول، أو غاز طبيعي ، أو بروبان أو زيت ، MJ	795	850
بخار، 480 KPa		
بروبان للمعالجة، كغ	445	238
غاز طبيعي للمعالجة، كغ	330	214
ماء التبريد ، 17° مئوية		
بروبان للمعالجة، لتر	17900	11260
غاز طبيعي للمعالجة ، لتر	15900	10600
الطاقة، باستثناء الإضاءة ، MJ	6.3	7.6

– تبرّد الغازات H_2 و CO ، وبعض من CO_2 إلى 370 ° مئوية تقريباً ، ويزاد الضغط الجزئي للماء بإضافة البخار أو ناتج التكثيف ، ويمرر فوق مادة حفازة من أكسيد الحديد في المرحلة لتحويل CO ، حيث يتحول 90–95 % من CO إلى

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

CO_2 مع أكبر كمية من H_2 (وهذا ما يدعى بتفاعل التحويل Shift أو تفاعل تحويل غاز الماء) .

– تبرّد هذه الغازات الحارة أولاً بتبادل الحرارة مع الغازات التي تغادر جهاز امتصاص CO_2 لأول مرحلة قبل دخولها إلى محول CO في المرحلة الثانيـة ، وأخيراً بواسطة الماء إلى 38 ° مئوية .

الصورة 7–3. سلسلة مبسطة لطريقة إنتاج الهيدروجين.

– تغسل الغازات المبردة بمحلول أحادي الإثانول أمين في جهاز امتصاص الغربوتول Girbotol للمرحلة الأولى لإزالة CO_2 بكامله . وبعد هذا ، تسخن الغازات في مبادل مع الغازات التي تغادر محول CO للمرحلة الأولى لتدخل إلى محول CO للمرحلة الثانية ، ويعقب هذا أيضاً جهاز امتصاص CO_2 للمرحلة الثانية .

– تسخن الغازات ذات المحتوى المنخفض من CO_2 و CO إلى درجة 315 ° مئوية تقريباً في مبادل حراري مع غازات محول CO للمرحلة الثانية وتعبر إلى

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

جهاز المعالجة بالميتان Methanator فوق مادة النيكل الحفازة لتحويل أكاسيد الكربون بكاملها إلى ميثان عن طريق التفاعل مع H_2 .

– يبرد غاز جهاز الميثنة H_2 بالماء إلى درجة 38° مئوية ، ويغادره نقياً ولكنه مشبعاً ببخار الماء . يضخ محلول الامتصاص الأميني أولاً من جهاز إعادة تنشيط الغربوتول عبر جهاز المرحلة الثانية لامتصاص CO_2 لإنقاص محتوى الغاز H_2 من CO_2 إلى أدنى حد وضخه بعدئذٍ إلى جهاز المرحلة الأولى لامتصاص CO_2 لإزالة معظم CO_2 الموجود في غاز H_2 .

يعود المحلول الغني إلى جهاز إعادة التنشيط عبر المبادلات الحرارية وينزع CO_2 بواسطة البخار .

– يمكن استرجاع 55 كغ من CO_2 ، لكل 100 م^3 H_2 تقريباً ، للبيع أو الاستخدام .

المواد الحفازة catalysts :

المواد الحفازة بمختلف أنواعها ضرورية في كثير من التفاعلات المتعلقة بصناعة الهيدروجين ، فالنيكل مثلاً ضروري لتحسين الهيدروكربونات بالبخار ، وأكسيد الحديد لتحويل CO أو لتفاعل غاز الماء ، والنيكل لتكسير الأمونيا أو تفكيكها .

طرق الأكسدة الجزئية :

تأتي هذه الطرق ، من حيث كمية الهيدروجين المنتجة ، في المرتبة الثانية بعد التحسين للهيدروكربون بالبخار . قد يستخدم فيها الغاز الطبيعي ، أو غاز المصافي أو مزائج أخرى من غازات هيدروكربونية كخامات التغذية Feedstocks ، لكن فائدتها الرئيسية تكمن في إمكانية قبولها لخامات التغذية من الهيدروكربونات السائلة ،كزيت الغاز ، وزيت الديزل ، وحتى زيت الوقود الثقيل . وهناك طرق تجارية ثلاث للمعالجة . قامت شركة تكساكو Texaco أصلاً بتطوير هذه المعالجة ، وبعدئذٍ تعددت أشكالها من قبل شركات أخرى ، وهي تختلف في تصميم موقد الأكسدة الجزئية وطريقة تشغيله . يستخدم الجميع الاحتراق الجزئي اللامحفز في تغذية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الهيدروكربونات بالأكسجين بوجود البخار في حجرة الاحتراق عند درجات حرارة للهب تتراوح من 1300–1500 ° مئوية . وعندما يكون الميتان هو المركب الرئيسي في خامات التغذية ، تكون التفاعلات كما يلي :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = +802\ KJ$$
$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = -206\ KJ$$
$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H = -247\ KJ$$

التفاعل الأول ناشر قوي للحرارة ، وينتج منها مايكفي لإمداد التفاعلين الآخرين، حيث أنهما ماصان للحرارة. ويصبح التفاعل الصافي كما يلي :

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

هذا التفاعل ناشر للحرارة، وبالتالي يكون إجمالي المعالجة مولد صاف للحرارة ، واسترجاع الحرارة (باستخدام مراجل الحرارة المهدورة) مهم من أجل تشغيل فعال .

يعتمد تركيب الغاز الناتج على نسبة الكربون إلى الهيدروجين في مادة التغذية وكمية البخار المضافة . ليس للضغط تأثير مهم على التركيب ، وتدار العملية عند 2–4 MPa ، مما يتيح استخداماً أكثر تراصاً للمعدات وخفض تكاليف الضغط والتركيب التالي نموذجي لخامات التغذية من زيت الوقود :

خامات التغذية	مول %
H_2	48.00
CO	46.1
CO_2	4.3
CH_4	0.4
N_2, etc.	0.3
H_2S	0.9
المجموع	100

ونسبة أكاسيد الكربون إلى الهيدروجين في هذا الغاز أعلى منها بكثير في غاز التحسين بالبخار . في التطبيق التجاري لطريقة تكساكو ، يمزج الزيت المسبق التسخين ، تحت الضغط ، بالأكسجين والبخار المسبق التسخين ويلقم إلى موقد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأكسدة الجزئية . يستخدم حوالي 26م^3 من أكسجين 95–99 % لكل 100م^3 من $H_2 + CO$ المنتج . يبرد الغاز الناتج بالتماس المباشرمع الماء ويلي ذلك جهاز الغسل بالماء والمرشح ، حيث يعمل كلاهما على إزالة الكربون غير المتفاعل من الغاز المذكور. يزال الكربون من ماء السقاية بالترشيح مثلاً ، للطرح أو لإعادة الاستعمال ، أو قد يطرح كطمي .

أما باقي مراحل المعالجة لتحويل الغاز الناتج من الأكسدة الجزئية إلى هيدروجين فهي ذاتها كما في تحسين الهيدروكربونات بالبخار : تحويل إلى غاز الماء ، وإزالة CO_2 بالغسل بأحادي الإيثانول أمين ، والمعالجة بالميثان .

طرق تغويز الفحم :

ستزداد في المستقبل أهمية الفحم كمصدر للهيدروجين بسبب النقص في احتياطيات خامات التغذية الهيدروكربونية الغازية والسائلة . ومع أن الفحم كان يستخدم في المصانع القديمة لغاز الماء وغاز المولدات لتصنيع مزيج H_2-CO ، فإن هذه المصانع لا يمكنها أن تنافس المعالجات الأكثر حداثة . وكنا أتينا على وصف العديد من المعالجات في الفصل 6 . تحتاج الغازات المنتجة إلى التحول إلى غاز الماء وتنقية لاحقة لإنتاج الهيدروجين بنقاوة عالية . يعرض الجدول 7–4 مقارنة لطرق رئيسية أربع لإنتاج الهيدروجين .

تكسير الأمونيا :

يمكن تحضير مزيج مؤلف من حجم واحد من النتروجين وثلاثة حجوم من الهيدروجين من تكسير الأمونيا أو تفكيكها . ويمكن استخدام الغاز الممزوج للهدرجة لأن النتروجين خامل . وتتم العملية بتبخير أمونيا الاسطوانات السائلة ، وتسخينها إلى درجة 870 ° مئوية ، وإمرارها من خلال مادة حفازة نشطة ، ثم تبريدها في المبادلات الحرارية حيث قد يتبخر الغاز الداخل . تنتج الاسطوانة الواحدة سعة 68 كغ من الأمونيا اللامائية 190م^3 من الأمونيا المكسرة . وهذا يكافئ محتويات 33 اسطوانة من الهيدروجين .

تنقية الهيدروجين :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إزالة أول أكسيد الكربون : تخفض عادة التراكيز العالية من أول أكسيد الكربون بواسطة تفاعل الغاز مع الماء لإنتاج الهيدروجين ، انظر الصورة 7–3 . واستخدمت الإزالة تجارياً بالغسل في محلول مركب من أملاح الأمونيوم والنحاس.

إزالة ثاني أكسيد الكربون وسلفيد الهيدروجين :

استخدمت تجارياً كثير من المعالجات لإزالة الغازات الحمضية .

1– المعالجة بأحادي الإيثانول أمين (MEA) أو طريقة الغربوتول (girbotol) : تجري مفاعلة محلول أحادي الإيثانول أمين المائي مع CO_2 في وعاء امتصاص تحت الضغط وعند درجة حرارة الغرفة. وبعدئذٍ يسخن المحلول ويلقم إلى عمود التنشيط حيث يتفكك المعقد $MEA.CO_2$ وينزع مع بخار درجة حرارته 90 – 120 ° مئوية وقريباً من الضغط الجوي . يغادر CO_2 والبخار عمود التنشيط من أعلاه ، ويغادره المحلول المتجدد (المنشط) من قاعه ، فيبرّد ، ويضخ عائداً إلى جهاز الامتصاص . وفيما يلي التفاعلان الكيميائيان :

$$2NH_2CH_2CH_2OH + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (HOCH_2CH_2NH_3)_2CO_3$$

$$NH_2CH_2CH_2OH + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCH_2NH_3HCO_3$$

وعلى خلاف أنماط الامتصاص الفيزيائي في معالجات إزالة CO_2 ، يمكن للمعالجة بأحادي الإيثانول أمين أن تخفف تركيزه في غاز المعالجة إلى أقل من 0.01 % حجماً . المشكلة الرئيسية التي ترافق استخدام محلول أحادي الإيثانول أمين هي تأثيره الأكال على معدات المعالجة . ويكون التآكل أكثر شدة عند درجات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 7–4. مقارنة بدائل إنتاج الهيدروجين .

التحسين البخاري	تغويز الفحم	التحليل بالكهرباء	التحلل الحراري الكيميائي
70	65–60	32 (كهرل بوليمري صلب) (الكهرباء العامة)	حد أعلى 55
		(KOH) 25–21	
ورة	تقنية ناضجة متيسرة	تقنية موثوقة مثبتة	مراحل البحث
الغاز الطبيعي يونات الخفيفة الأخرى	تأثيرات تعدين الفحم؛ يحتمل إن يكون تلوث الهواءمن الكهرباء أقل من الفحم	مشاكل التلوث بتوليد الكهرباء	المردود العالي يعني استخداماً أقل للمصادر. احتمال انطلاق غازات ضارة
يقة حالياً في الولايات	أرخص بديل وأكثره أماناً وأقربه صلة إلى تحسين الميثان	صغر حجم المصنع، إمكانية استخدام الوقود اللاأحفوري	احتمال استخدام الوقود اللاأحفوري
ضئيلة على المدى سبب محدودية مورد	القيد النهائي هو استنزاف مصادر الفحم ، يحتاج إلى مصنع ذي حجم كبير	ارتفاع الكلفة، انخفاض صافي مردود الطاقة	مشاكل المواد في تلوث المفاعلات ، مصنع كبير معقد
7.17	10.02	21.05	————

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الحرارة العالية وعندما يكون تركيز الغاز الحمضي أعظمي في المحلول . ويمكن ضبط التآكل باستخدام الستانلس ستيل في المواضع المقلقة وبتحديد تركيز أحادي الإيثانول أمين في المحلول المائي ليتناسب مع محتوى CO_2 في المحلول ، عن طريق استبعاد الأكسجين من النظام ، وبإزالة نواتج الأكسدة والانحلال باستخدام التقطير الفرعي (Side – Stream) . ويستخدم نظام آخر مثبط للتآكل (الوقاية الأمينية) ، الذي يقلل من مشكلة التآكل إلى حد كبير بوصفه مشكلة تشغيل حتى مع زيادة أحمال CO_2 .

2- **المعالجة الساخنة بكربونات البوتاسيوم** : المعالجة التي قام بتطويرها في الأصل مكتب مينز Mines ، تفيد خصوصاً في إزالة كميات كبيرة من CO_2 . ومع أنه يمكنها أن تزيله حتى أقل من 0.1 % من حجم الغاز الذي نقوم بتنقيته ، لكنها عادة اقتصادية أكثر مع مستويات نقاوة 1 % أو أكثر . ينخفض استهلاك البخار ، ويستغنى عن المبادلات الحرارية عن طريق امتصاص CO_2 تحت الضغط في محلول قريب إلى نقطة غليانه وتجديده بدرجة الحرارة نفسها إنما بضغط قريب من الضغط الجوي . تم التوصل إلى تحسين المعالجات عن طريق استخدام الإضافات التحفيزية ومعززاتها إلى المحلول ، كما في معالجة غياماركو- فتروك Giammarco-Vetrocok ومعالجة كاتاكرب Catacarb .

3- المعالجة الفيزيائية بالمذيبات : هي معالجات يزال فيها CO_2 بواسطة محلول فيزيائي في مذيب كثيراً ما يكون مسجلاً . ونماذج هذا الصنف من المعالجة هي المعالجة بالركتيزول Rectisol Process ، التي يستخدم فيها الميثانول البارد (-60 ° مئوية تقريباً) ، والمعالجة بمذيب الفلور ، وتستخدم مذيباً عضوياً لامائيا مثل كربونات البروبلين Propylene Carbonate ، والمعالجة بالسلفينول Sulfinol التي تستخدم مذيباً عضوياً ، والمعالجة بالسليكسول Selexol Process التي تستخدم Dimethyl Ether Poly Ethylene Glycol والمعالجة بالبوريزول Purisol التي تستخدم N-Methyl-2-Pyrrolidone .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدمت المحاليل المائية للأمونيا لإزالة CO_2 وH_2S ، وخصوصاً في وحدات تركيب الأمونيا حيث تتوفر هذه المادة . واستخدم الماء أيضاً ، ولكن ذوبانية CO_2 ضعيفة ، تتطلب التشغيل بضغط عال ، وتكون خسارات الهيدروجين كبيرة بسبب هذه الذوبانية .

التنقية الامتزازية Adsorptive Purification :

يمكن للامتزاز بالسرير الثابت أن يزيل شوائب مثل CO_2 ، H_2O ، CH_4 ، C_2H_6 ، Ar ، N_2 ، وشوائب أخرى . وأحد أنماط المعالجة هي المعالجة الحرارية الاهتزازية Thermal-Swing Process ، وفيها تمتزّ الشوائب بدرجة حرارة منخفضة وتمجّ حرارياً برفع درجة حرارتها وتمرير الغاز اللاممتز عبر السرير لمساعدة المجّ ونقل الغاز الممجوج من السرير. وللتشغيل المتواصل يلزم سريرين، بحيث يواصل أحدهما العمل أثناء تنشيط الآخر .

والنمط الثاني لهذه المعالجة هو المعالجة الامتزازية بالضغط الاهتزازي Pressure-Swing Adsorption Process ، وفيها تمتزّ الشوائب بالمناخل الجزيئية Molecular Sieves تحت الضغط وتمج عند درجة الحرارة نفسها إنما بضغط أقل . ويمكن استخدام غاز طرد purge . نحتاج من أجل التشغيل المتواصل إلى سريرين على الأقل . والميزة الرئيسية في هذه الطريقة تكمن في إمكانية تقصير دورة تشغيلها إلى درجة أدنى من دورة الطريقة السابقة ، مما يقلل من حجوم الأوعية والكميات اللازمة من مادة الامتزاز . ويمكن بها تنقية تيار نموذجي من الهيدروجين الخام إلى ناتج هيدروجيني يحتوى على إجمالي من الشوائب بنسبة 2-1 PPM.

إن تكامل تقنية المعالجة الامتزازية بالضغط الاهتزازي في عملية التحسين البخاري يسمح بما هو أكثر من إزالة كافة الشوائب من غاز الهيدروجين . ففي جهاز الاستخلاص التقليدي ، تحدد نسبة البخار إلى الكربون لتفادي تشكل الكربون في الأنابيب ، ولتوفير ما يكفي من البخار لقلب التحويل إلى درجة حرارة أقل ، ولتأمين توازن حراري في قطاع الغسل . في المعالجة الامتزازية بالضغط الاهتزازي فالشرط

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الوحيد الذي يجب أن يتوفر في تصميم جهاز التحسين ، هو تأمينه لارتفاع في نسبة البخار إلى الكربون بحيث تكفي لتفادي ترسب الكربون . الأمر الذي يسمح غالباً بانخفاض هذه النسبة إلى 3:1 مقارنة مع 1: 5−6 في المعالجة بالغسل .

تنقية السوائل القرّية Cryogenic Liquid Purification :

يمكن تنقية تيار الهيدروجين المشوب جزئياً بمجرد تبريده إلى درجة الحرارة القرية المناسبة ، حيث تتكاثف الشوائب ويمكن فصلها على شكل تيار سائل. وتستخدم هذه الطريقة لإزالة الجزء الأعظم من الهيدروكربونات الخفيفة من الهيدروجين في غازات مصانع تكرير الغاز Refinery off-Gas .

يمكن الوصول إلى نقاوة الناتج بالاعتماد على ضغط بخار الشوائب ، وفي أكثر الحالات لايمكن بسهولة الحصول على نقاوات عالية. ومن أجل تنقية إضافية، يستخدم جهاز ليند Linde لإزالة مواد التلويث ذات درجات الغليان المنخفضة من تيار غاز الهيدروجين عند 2.1 MPa ، و −180° مئوية بالغسل المتتابع بالميثان السائل (لإزالة N_2 وCO) والبروبان السائل (لإزالة CH_4) لإنتاج الهيدروجين بنقاوة 99.99 % . ويستخدم في التنقية النهائية الكربون المنشط ، أو جلّ السليكا Silica Gel ، أو المناخل الجزيئية . وتستخدم لإزالة الشوائب أيضاً درجات الحرارة المنخفضة للغسل بالنتروجين السائل أو للتجزئة .

يجب أن لا يتجاوز محتوى بارا هيدروجين para Hydrogen في جرم الهيدروجين السائل نسبة 95 % . وتشير عبارتا : para و ortho إلى اللف النووي الذاتي Nuclear Spin داخل جزيء الهيدروجين . يحتوي الهيدروجين في الحالة الطبيعية على نظير بارا 25 % عند درجة حرارة الغرفة لكنه يتحول ببطء إلى نظير بارا نقي عند درجة حرارة السائل . وأثناء التسييل ، يجب تحويل الهيدروجين بالتحفيز من شكله الأورثو إلى شكله البارا لمنع حدوث التحول اللاحق الناشر للحرارة وتبخر الناتج في الخزان . وحرارة التحويل (703 J) عالية بما يكفي ، مقارنة بحرارة التبخير (444 J) ، لإحداث خسارة هامة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وهناك تطور هام يتمثل باستخدام أغشية نصف نفوذة لإنتاج الهيدروجين النقي أو لتعديل تركيب تيار الغاز . وتستخدم لهذه الأغشية ألياف جوفاء مطلية بطلية بولي سلفون خاصة (نظام مونسانتو الموشوري Monsanto's Prism System) . يتألف جهاز الفصل من حزمة من الألياف (10000 – 100000) تتجه عمودياً يسد من طرف ويوضع الطرف الآخر فوق صفيحة أنبوبية إيبوكسية epoxy مكشوفة. يبلغ قطر الألياف 800 ميكرومتر أو أقل وقطر الوعاء 10 – 20 سم وطوله 3 م . يحدد فصل المقومات من الغاز الداخل بنسب اختراق المواد لهذا الغشاء . يمكن ترتيب وحدات القياس على شكل سلسلة أو متواز للحصول على نقاوة عالية أو تغيير تركيب الغاز التركيبي . وأحد هذه التطبيقات هو إنتاج غاز 1.3 / 1 H_2 / CO لتصنيع كحول أوكسو oxo alcohol من غاز 3.1 / 1 CO/H_2 .

الأكسجين والنتروجين :

الاستخدامات والاقتصاديات : بلغ إنتاج **الأكسجين** ، عام 1981 في الولايات المتحدة 11.75×10^9 م^3 . وهذا يمثل هبوطاً بالنسبة لإنتاج عامي 1979 و1980 ، وبالنسبة للسنة التالية في إنتاج النتروجين الخام الذي تجاوز إنتاج الأكسجين . ويجري إنتاج الأكسجين بإسالة الهواء أو تكريره في وحدات متراصة ، ومعزولة جيداً ، ذات فعالية عالية ، أو مجموعة الامتزاز بالضغط الاهتزازي . الإمداد بالمادة الخام لايمثل مشكلة ، ولكن الوحدات تقام عادة قريباً من مناطق الاستهلاك ، لأن نقل الناتج يرفع من كلفته بشكل ملحوظ . يمكن لوحدة فصل الهواء أن تقام على أرض المستهلك ، وتعرف الوحدة من هذا النوع بالوحدة القريبة on-site. وقد يمتلكها ويقوم بتشغيلها مالكها بعيداً عن الموقع off-site وينقل الناتج بخطوط قصيرة من الأنابيب . وبسبب بعض من تعقيدات فصل الهواء ، يتم نقله بأنابيب طويلة لعدة كيلومترات لتقديم الخدمة لعدة زبائن ، وفي مثل هذه الحالات ، يكتسب الأكسجين منافع كثيرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتفاوت وحدات فصل الهواء في حجمها من وحدات صغيرة مولدة للبرودة وتنتج أقل من طن واحد يومياً إلى المصانع العملاقة التي تنتج أكثر من 1800 طناً يومياً (الصورة 7–4) . تعمل مصانع المعالجة الامتزازية ذات الضغط الامتزازي بحجم يتراوح من 13 كغ – 27 طناً يومياً. وينتج معظم الأكسجين بنقاوة عالية (99.5 %) . وتشير النقاوة الأدنى عادة إلى نسبة نقاوة تتراوح من 95 – 99 % . يحتوي الأكسجين ذو النقاوة العالية على الشوائب التالية : الأرغون ، وآثار قليلة من غازات نادرة ، والهيدروكربونات ، وثاني أكسيد الكربون .

الصورة 7–4 وحدة إنتاج 1800 طن / يوم من الأكسجين

يستخدم الأكسجين بصورة رئيسية في إنتاج الفولاذ في أفران المجمرة المكشوفة أو أفران الأكسجين الأساسية . وتستخدم صناعة الفولاذ الأكسجين أيضاً لإزالة القشرة من الكتل الحديدية بلهب الأسيتيلين والأكسجين وفي مقصات الأكسجين لاستئصال العيوب . كما أن الصناعة الكيميائية هي اكبر مستهلك للأكسجين ، وتستخدمه في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تطبيقات عديدة كإنتاج الأسيتيلين وأكسيد الإثيلين وفي إنتاج الأمونيا والميثانول بالأكسدة الجزئية للهيدروكربونات .

وهناك استخدامات أخرى تتضمن صنع الأدوات المعدنية ، والتغويز تحت الأرض ، وتعزيز عمليات الاحتراق في المعالجات المعدنية اللاحديدية ، ولأغراض طبية في المستشفيات ، وفي الأكسجين الذي يتنفسه الطيارون . وفي التطبيق الفضائي ، احتاج الصاروخ زحل v إلى 1.5×10^6 كغ من الأكسجين السائل لتأكسد الوقود . وارتفع لهذا الغرض استهلاك ناسا (وكالة الفضاء الأمريكية) في منتصف الستينات إلى حوالي 280×10^6 م^3 / سنة ثم راح ينخفض منذ اكتمال برنامج أبولو Apollo . يستخدم الأكسجين اليوم على أوسع نطاق في إنتاج الوقود التركيبي : تغويز الفحم وإسالته . ويتوقع لهذه الصناعة أن تتفوق على صناعة الفولاذ في استخدامه .

تنشأ من مشاكل البيئة والطاقة تطبيقات جديدة للأكسجين . فتقوم البلديات إضافة إلى الصناعة بتهوية تيارات مياه الصرف بالأكسجين بدلاً من الهواء في المعالجة بالحمأة المنشطة في المعالجة الثانوية . ويستخدم أيضاً للتخلص من النفاية وتحويلها إلى ناتج ثانوي صالح للاستخدام .

كان **النتروجين** أكبر غاز صناعي من حيث الحجم عام 1981، فقد وصل إنتاجه إلى 13.6×10^9 م^3 . ويستخدم بصورة رئيسية كدثار غازي لاستبعاد الأكسجين والرطوبة . ومن أجل هذا ، يجب أن يكون جافاً وأن يكون محتواه من الأكسجين منخفضاً جداً (أقل من 10 ppm) . ويستخدم النتروجين أيضاً للحصول على درجات منخفضة جداً من الحرارة ، نزولاً إلى − 210 ° مئوية . ويستهلك أكثره في تصنيع الأمونيا . ولكن الأرقام الإحصائية لاتتضمن عادة هذا الاستخدام لأن النتروجين يتولد عادة من خامات التغذية والهواء أكثر مما يتولد من النتروجين التجاري .

الجدول 7−5. خواص الهواء والمقومات الثابتة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الغاز	الحجم %	النقطة الثلاثية K	نقطة الغليان K	الحرارة الحرجة K	الضغط الحرج MPa
النتروجين	78.084	63.156	77.35	128.2	3.39
الأكسجين	20.946	54.363	90.19	154.58	5.04
الأرغون	0.934	83.78	87.27	150.8	4.81
الهيدروجين	0.00005	13.96	20.27	33.19	1.29
النيون	0.001921	24.55	27.09	33.19	2.68
الهليوم	0.0005239	*	4.215	5.20	0.22
الكريبتون krypton	0.0001139	115.95	119.81	209.4	5.40
الزينون xenon	0.0000087	161.3	165.04	289.8	5.74
ثاني أكسيد الكربون	0.04-0.02	216.6	** 194.68	304.2	7.25

* ليس لها نقطة ثلاثية ** درجة حرارة التصعيد

وفي الصناعات الكيميائية ، يستخدم لأغراض أخرى كما في استبعاد الأوكسجين والرطوبة ، أو كما في تثبيط معالجات البلمرة ، أو كمخفف في ضبط سرعات التفاعلات مثلاً . ويستخدم أيضاً بدلاً من عوامل التثبيط التقليدية ، كالغاز الطبيعي في تصنيع المنتجات الألكترونية .

ويستخدم في صناعة الفولاذ على نطاق واسع في التغطية والتلدين الناصع . يستخدم للصناعات الغذائية بوصفه مادة مبرِّدة في المعالجة والنقل المبرَّد للمواد الغذائية المجمدة . وله استخدامات أخرى : معالجة المعادن عند درجات حرارة منخفضة ، وأجزاء توافق الانكماش shrink fitting ، ونزع الوميض من الأجزاء البلاستيكية والمطاطية المشكلة ، وفي الحيويات القرِّية cryobiology لتخزين المواد البيولوجية كالدم الكامل ومني الثيران ، وكمادة مبردة في الإجراءات الجراحية القرِّية .

وتطور بسرعة استخدام حديث للنتروجين هو استرجاع الزيت من حقول الزيت القديمة . فيستخدم الغاز للمحافظة على الضغط في الآبار . استخدم سابقاً الغاز الطبيعي لهذا الغرض . يستخدم النتروجين التجاري عادة في الإجراء المذكور إلى أن يبرهن كفايته . وعندئذٍ يصار إلى بناء وحدة في الموقع .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التصنيع : يجرى إنتاج الأكسجين والنتروجين ، بصورة رئيسية ، عن طريق إسالة الهواء وتكريره . أما إنتاج الأكسجين بواسطة التفكك بالتحليل الكهربائي للماء فقليل الأهمية . الهواء مزيج من مواد عديدة ، ثمان منها توجد بتركيز لا متغير ، وتتمتع سبع منها بأهمية تجارية . يبين الجدول 7–5 المقومات الرئيسية للهواء وخواصه . ويوضح المخطط في الصورة 7–5 إنتاج الأكسجين من الهواء بنقاوة عالية بواسطة المعالجة القرّية . يضغط الهواء بعد الترشيح والتبريد إلى مايقرب من 520 KPa في ضاغط بقوة الطرد المركزي . وبعد فصل كل الماء السائل ، يدخل الهواء إلى المبادل العاكس للحرارة ، فيبرّد إلى قرب نقطة التكاثف (درجة الندى) في المبادل الحراري بالتيار المعاكس مع المنتجات الغازية المنصرفة . وعندما يبرد الهواء ، تتكثف الرطوبة أولاً وتتجمد على جدران مجرى المبادل الحراري . يتجمد عند درجات الحرارة المنخفضة ثاني أكسيد الكربون ويترسب أيضاً على الجدران في مجرى المبادل الحراري. يكون الهواء الخارج من المبادل العاكس للحرارة جافاً تماماً وفصل منه أكثر من 99 % من ثاني أكسيد الكربون الموجود . يستخدم الأمتزاز بالسرير الثابت للطور الغازي لإزالة بقية ثاني أكسيد الكربون ، والأهم من ذلك ، إزالة الهيدروكربونات التي تدخل مع الهواء والتي ستكون خطرة مع وجود الأكسجين السائل . وبعدئذٍ يلقم الهواء المنظف إلى أسفل الصينية في أسفل العمود لجهاز إعادة التقطير ذي العمودين . ويظهر هذا بشكل أوضح في الصورة 7–6.

يتألف جهاز إعادة التقطير ذي العمودين من عمودي تقطير ذي الصواني مرتبطان حرارياً بالمركز بواسطة مبادل حراري يعمل كمكثف للعمود السفلي وكمرجل لإعادة الغلي للعمود العلوي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 7–5. مخطط إنتاج في وحدة لفصل الهواء في الموقع.

وبما أن النتروجين أكثر تطايراً من الأكسجين ، فإنه يصعد كل عمود بينما الأكسجين يهبط . ولهذا يوجد على جانب مرجل إعادة الغلي في العمود العلوي تجمع من الأكسجين السائل الذي يغلي بنقاوة عالية ، في حين يتكثف على جانب المكثف في العمود السفلي النتروجين النقي تقريباً. وبما أن نقطة الغليان الطبيعية للأكسجين أعلى بـ 12.8 ° مئوية من نقطة غليان النتروجين ، يجب أن يكون الضغط في العمود السفلي مرتفعاً بما يكفي لرفع درجة حرارة تكثيف النتروجين إلى درجة تكفي لتأمين قوة حرارية دافعة إيجابية في المكثف الرئيسي . يتجزأ النتروجين المتكثف عندما يغادر المكثف الرئيسي ، فيعود جزء منه إلى العمود الأسفل كراجع reflux ، ويحول الجزء الثاني إلى العمود العلوي عبر المسخن الفوقي super heater ، للاستخدام كراجع أيضاً .

يغادر قاع العمود الأسفل تيار سائل غني بالأكسجين (35 %) ، وبعد تبريده دونياً sub cooled في مسخن النتروجين الفوقي ، يعمل كتيار تغذية رئيسي للعمود العلوي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 7-6. تخطيط لعمود لند المزدوج والمكثف الرئيسي . يعمل المكرر على فصل الهواء السائل إلى نتروجين أكثر تطايراً (K 77.4 bp) وأكسجين أقل تطايراً(K 90.2 bp). (a) تغذية بالهواء البارد عند 582 –651 KPa ، (b) سائل الغلاية غني بالأكسجين (O_2 35% تقريباً) : (c) عمود سفلي أو ضغط مرتفع (582 – 651 KPa) ، (d) صمام خانق لسائل الغلاية ، (e) تغذية سائلية للعمود العلوي، (f) عمود علوي أو عمود ضغط منخفض (122 – 183 KPa) ، (g) سائل الأكسجين المتراكم ، (h) مخرج للأكسجين الناتج ، بنقاوة 99.5 % ، (I) مكثف – مرجل رئيسي زعنفي صفائحي لإعادة الغلي ، (J) النتروجين السائل العائد إلى العمود السفلي، (k) النتروجين السائل العائد إلى العمود العلوي ، (l) صمام لخنق النتروجين العائد ، (m) مبادل حراري صفيحي – زعنفي ، النتروجين السائل العائد وسائل الغلاية لإنتاج النتروجين ونتروجين الهدر، (n) بخار النتروجين البارد إلى المكثف الرئيسي ، (o) هواء بارد مستهلك من عنفة التمدد ، (p) غاز النتروجين الناتج البارد ، (q) نتروجين مهدور بارد .

يجري أولاً تبريد التيارين السائلين اللذين يدخلان العمود العلوي لتخفيف التبخير الفجائي flashing عند خنقهما إلى أخفض ضغط في هذا العمود . يزال ناتج الأكسجين كبخار مشبع من المكثف الرئيسي ، ويزال الناتج النتروجيني عالي النقاوة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كبخار مشبع من أعلى العمود العلوي . ويزال بقية الغاز على شكل نتروجين مهدور منخفض النقاوة يجري في عدة أحواض من أعلى العمود العلوي .

يميل ثاني أكسيد الكربون والهيدروكربونات الخفيفة إلى التراكم في الأكسجين السائل في المكثف الرئيسي . وتزال هذه المقومات عن طريقة إعادة تدوير السائل في المكثف الرئيسي عبر مصيدة امتزاز من جلّ السليكا لمنع تجمع ثاني أكسيد الكربون والهيدروكربونات الخطرة .

يسخن تيارا النتروجين وتيار الأكسجين بإفراط إلى مايقرب من 100 ° K في مسخناتها الفوقية ، وتنقل إلى المبادلات العاكسة للحرارة لتسخينها إلى درجة حرارة المحيط في المبادل الحراري مع الهواء الداخل . يسخن النتروجين ذي النقاوة العالية والأكسجين ذي النقاوة العالية في ممرات منفصلة لاعكوسة ، بينما يتدفق نتروجين الهدر عبر الممرات المتعاكسة دورياً مع ممرات الهواء . وهكذا يتدفق النتروجين المهدور فوق ثاني أكسيد الكربون الصلب فتتجمد الرطوبة وتفصل من الهواء مما يؤدي لتصعيد الرواسب في تيار النتروجين المهدور ويتم اخراجها من المبادل الحراري . يضمن التعاكس الدوري للهواء وممرات نتروجين الهدر بقاء المبادل الحراري في شروط تشغيل نظيفة .

ولكي يتغلب التبريد على الانبعاث الحراري للعملية يزود بوحدة تمديد لقسم من التيار الهوائي بواسطة عنفة تمددية تعمل بقوة الطرد المركزي . مثالياً ، هذه معالجة تساوي الأنتروبية isentropic process التي تخفض المحتوى الحراري في الهواء المتمدد وتطرح الطاقة من العملية عبر عمود إدارة العنفة . يمكن استرجاع عمل فعال بربط مولد كهربائي مثلاً بعمود إدارة العنفة . يسحب هواء نظيف بارد من أجل العنفة في اتجاه مجرى تيار جهاز الامتزاز ويعاد تسخينه في ممر منفصل في المبادل الحراري العاكس إلى درجة حرارة تناسب إدخاله إلى العنفة . وتعمل إعادة التسخين أيضاً على ضبط النموذج الحراري للمساعدة في المحافظة على نظافة تشغيل المبادل الحراري العاكس . يلقم الهواء المنفلت من العنفة إلى الصينية المناسبة في العمود العلوي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تكون المبادلات الحرارية عادة من صفائح ذات زعانف من الألمنيوم والنحاس . وقد تكون صواني التقطير مثقبة أو صينية من أكواب الفقاقيع bubble cap . ومادتها الإنشائية هي : خلائط الألومنيوم ، والستانلس ستيل ، والنحاس . تجمع كافة المعدات ذات الحرارة المنخفضة ، مع شبكة أنابيب ، في صندوق بارد واحد أو أكثر وتعزل بشدة بمواد غير قابلة للاشتعال .

يجري إنتاج بعض الأكسجين بالمعالجة الامتزازية اللاقرّيّة بالضغط الاهتزازي باستخدام منخل جزيئي كمادة مازّة لفصل الأكسجين من الهواء المضغوط عند درجة حرارة المحيط. نحصل بهذه المعالجة على أكسجين تتراوح نقاوته من 90–95 % باستطاعة 1–60 طن / يوم . تغني هذه المعالجة البسيطة عن الحاجة إلى المعدات القرّية ، وأجهزة تجفيف التغذية، ومسخنات التوليد، والمعدات الملازمة ، وكلفة الصيانة .

تستخدم في المعالجة الامتزازية بالضغط الاهتزازي ثلاثة أوعية . وفي التشغيل، يعمل كل وعاء بين مرحلتين : الامتزاز أو التنشيط . فبينما يقوم أحد الأوعية بالامتزاز ، يقوم الآخران بالتوليد ، كما نرى في الصورة 7–7.

وعندما يبلغ وعاء الامتزاز حدود طاقته لامتزاز الشوائب تحول التغذية بالهواء المضغوط آلياً إلى وعاء آخر . وعندئذٍ يبدأ الوعاء الأول دورته التوليدية ، التي تنجز على ثلاث مراحل متتالية : إزالة أو تخفيض الضغط ، والتنظيف بالأكسجين الناتج ، وإعادة الضغط جزئياً ، فيصبح الوعاء بعد هذا جاهزاً من جديد لمرحلة الامتزاز .

تفصل الشوائب أثناء تخفيض الضغط ومراحل التنظيف وتطرح إلى الجو . يكتمل التنشيط عند الضغط الجوي . الامتزاز والتنشيط يتمان آليان ويعتمدان في التشغيل فقط على الاهتزازات الضغطية .

لاحاجة للتسخين أو التبريد المكلف . يتم التحكم بالدارة وبتدفق المنتج عن طريق أجهزة التوقيت الآلية ومفاتيح الضغط والمرحلات relays .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 7-7. مخطط توليد الأكسجين بالمعالجة الامتزازية بالضغط الاهتزازي " الأوكسيسيف " يونيون كربيد .

الغازات النادرة في الجو :

الأكسجين والنتروجين هما المقومان الرئيسيان للجو ، ولكن الهواء يحتوي أيضاً على 1 % من الأرغون تقريباً وعلى كميات أقل من النيون ، والكربتون kryoton ، والزينون xenon (الجدول 7-5). يجري إنتاج الأرغون ، والنيون، والكربتون ، والزينون تجارياً كنواتج ثانوية من الوحدات الكبيرة لفصل الهواء القرّي . ويجري تقطير الهواء السائل بصورة طبيعية في نظام العمود المزدوج (الصورة 7-6) . وتنتج الغازات النادرة في أعمدة جانبية تشتغل بالاشتراك مع الوحدة القياسية ذات العمود المزدوج. يستخدم الجمع بين العمود المزدوج والأعمدة الجانبية للتصفية في إنتاج الأرغون .

وبما أن ***الأرغون*** يغلي عند درجة حرارة أدنى مباشرة من درجة غليان الأكسجين ، فإن مستوياته تتجمع في العمود العلوي عند نقطة تقع فوق مستوى ناتج الأكسجين.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويسحب البخار الغني بالأرغون من هذا العمود عند نقطة تقع في ثلث المسافة بين ناتج الأكسجين ونفاية النتروجين ويلقم إلى العمود الجانبي للأرغون .

ويتألف بخار التغذية بصورة رئيسية من مزيج من الأرغون والأكسجين (مع بعض النتروجين) وبسبب تقارب درجات غليان المقومات ، يعمل عمود الأرغون بنسبة راجع مرتفعة نسبياً . يعود السائل الراجع من عمود الأرغون إلى العمود العلوي عند النقطة نفسها حال سحب البخار . ويسحب الناتج الخام من الأرغون من أعلى عمود الأرغون . يدار العمود الجانبي للأرغون بواسطة سائل الغلاية الممدد الناتج من قاع العمود السفلي . يلقم البخار المتصاعد من الغلاية إلى العمود العلوي عند النقطة نفسها المستخدمة لتلقيم العنفة الضغطية بالهواء . يحتوي مكثف عمود الأرغون عادة على مصرف صغير للسوائل إلى العمود العلوي . والغاية من وجوده هي تفادي تجمع الهيدروكربونات في خزان السائل في مكثف الأرغون ، لأن هذا المكثف غير محمي بمصائد لامتزاز الهيدروكربون ، كما هي الحال في المكثف الرئيسي للوحدة .

تعود كل تيارات العملية التي عولجت في عمود الأرغون إلى الأعمدة الرئيسية في الوحدة ، فيما عدا ناتج الأرغون الخام . ويخضع هذا الناتج لمعالجة إضافية في قطاع ما من الوحدة يسمى مصفاة الأرغون . يحتوى الناتج الخام للأرغون على شوائب الأكسجين والنتروجين. وتزال شائبة الأكسجين بإضافة الهيدروجين والحرق التحفيزي اللاحق وتجفيف الغاز لاسترجاع الماء . وتزال شائبة النتروجين بالتقطير الإضافي الذي ينتج الأرغون بنقاوة 99.999 % .

يستخدم الأرغون أساساً في عمليات التعدين ، وبصورة رئيسية كغاز واق (من الأكسجين) في لحام المعادن كالألومنيوم وفولاذ الستانلس وفي تنقية المعادن الغريبة مثل الزركونيوم zirconium ، والتيتانيوم ، وكثير من الخلائط أو السبائك ويستخدم أيضاً بدرجة هامة كغاز تعبئة في المصابيح الضوئية الوهاجة . والمعالجة الرئيسية لإنتاج الستانلس ستيل هي " نزع الكربنة بالأرغون – أكسجين " وهي معالجة تحتاج إلى كميات كبيرة من الأرغون .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وبما أن ***النيون*** يغلي عند درجة حرارة أدنى بكثير من درجة غليان النتروجين ، فمن الطبيعي أن يتم جمعه في قبة المكثف الرئيسي كغاز غير قابل للتكثيف . ويمكن استعادته بإضافة عمود جانبي . ومن المعروف جيداً أن النيون يستخدم كغاز تعبئة من أجل مصابيح العرض. وتستخدم كميات أكبر منه في البحث العالي الطاقة . كما يتزايد استخدامه في مجال استخدام الآلات وكمولد آمن للبرودة عند درجة حرارة منخفضة في تطبيقات خاصة. ويتطور استخدامه في الوقت الحاضر للغوص العميق في البحار، حيث ظهرت فوائده الكثيرة ممزوجاً مع الهليوم

وبما أن درجة غليان ***الكربتون والزينون*** أعلى بكثير من درجة غليان الأكسجين ، فإنهما يتراكمان في مجمّع الأكسجين السائل في العمود العلوي في الوحدة الرئيسية . يستخدم الكربتون بصورة رئيسية كغاز لتعبئة مصابيح الإنارة . وتفضل خصائصه الحرارية على مثيلاتها في الأرغون كما أن مصابيحه الضوئية أكثر فعالية . ويستخدم الكربتون والزينون ، إضافة إلى ذلك ، في الأجهزة والأدوات وتطبيقات البحوث .

ومن الطبيعي أن يجرى تسويق الغازات النادرة جداً كالنيون ، والكربتون ، والزينون بوصفها " غازات متخصصة ". وتشتمل النواتج الغازية الأخرى المتخصصة على غازات عالية النقاوة بشكل استثنائي لأغراض البحث ، ومعايير لتدريج الآلات ، ومزائج خاصة لأعمال نوعية في الصناعة والمختبرات . تتمتع أقسام الغاز المتخصص في شركات صناعة الغاز بعدد من المؤهلات الفريدة . فإعداد مزائج الغاز بما يلبي حاجات المستهلك من حيث النقاوة والدقة في صيغة المزج هي واحدة من تلك المؤهلات وتعبئة الغاز بالكمية المطلوبة . ويمكن إعداد الشحنات بمدى يتراوح من لتر واحد من الغاز معبأ في بصلة زجاجية إلى شاحنات صهاريج على الطرق العامة تنقل 2800 م^3 وأكثر . وهناك أيضاً معدات متخصصة تشتمل على الصمامات ، ومقاييس الضغط والجريان ، والمنظمات ، الخ ، والتي يمكنها قياس ومعايرة الغازات بدقة نادرة مع أصغر خسارة وبدون تلوث .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الهليوم :

بدأ تصنيع الهليوم مع اكتشافه عام 1900، في ديكستر Dexter ، وكان Kan ، ولكنه يستخرج اليوم من بعض حقول البترول في أوكلاهوما وتكساس . أقيمت أول الوحدات التجريبية لتأمين الهليوم لمناطيد الحلفاء في الحرب العالمية الأولى بدلاً من الهيدروجين السريع الالتهاب . وتصل قدرة الهليوم في الرفع إلى 92.5 % من قدرة الهيدروجين .

ويستخدم على نطاق أضيق مزيج من الهليوم والأكسجين لتأمين جو تركيبي لغواصي الأعماق وعمال الأنفاق . واستبدال النتروجين بالهليوم يحول دون التخدر بالنتروجين ، الذي يحدث في أعماق تزيد عن 30 م .

ويستخدم الهليوم في التطبيقات الفضائية للسفن الفضائية وتكييف الضغط فيها وكان هذا أوسع سوق للهليوم في منتصف الستينات . ومنذ ذلك الحين ازدادت نسبياً أهمية الأسواق الأخرى ، كما في استخدامه كأجواء واقية في صناعة التيتانيوم ، والزركونيوم ، ومعادن أخرى كإنتاج البلورات للترانزستورات ، وكغاز واق في عمليات اللحام . وهناك استخدامات أخرى منها : الكشف عن الرصاص ، والتطبيقات القرّية ، وخلق بيئات ذات حرارة بالغة الانخفاض في الأدوات ذات الموصلية المفرطة. كما ارتفع الاستهلاك السنوي للهليوم عام 1962 إلى 7.8×10^6 م^3 ، وإلى 26.9×10^6 م^3 عام 1966 ، ثم راح ينخفض باضطراد حتى بلغ 12.7×10^6 م^3 في عام 1971. وقدر الاستهلاك في الولايات المتحدة عام 1980 بـ 18.2×10^6 م^3 . وتؤمن الولايات المتحدة 80 % من الاستهلاك العالمي وتصدر ربع إنتاجها المحلي . وتحتفظ السلطات الحكومية الداخلية بالهليوم الخام في خزانات تحت الأرض ، فبلغ مخزونها الاحتياطي 1.13×10^9 م^3 عام 1981. وهذه الجهود ضرورية لأن الهليوم يضيع في الجو عند استهلاك الغاز الطبيعي . واستخلاص الهليوم من الجو مكلف جداً . ومن المتفق عليه استخلاص هذا المصدر المهم وتخزينه حتى تتطلب تقنيات الطاقة الحديثة كميات أكبر من الهليوم . ولأسباب عديدة ، سياسية واقتصادية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

، توقفت السلطات المختصة في عام 1973 عن شراء الهليوم من مصادر الإنتاج الخاصة . ومنذ ذلك الوقت راحت تطلق كميات كبيرة من الهليوم إلى الجو . وفي محاولة لوقف ذلك الهدر ، قدم عام 1980 مشروع قانون إلى الكونغرس يقضي بأن تقوم السلطات المختصة بتخزينه باستخلاصه من الحقول الحكومية أو بشرائه من الشركات الخاصة ، أو من كليهما وحدد مشروع القانون هدف التخزين بـ 1.8×10^{9} م^{3} بنهاية 1985 ، و2.4×10^{9} م^{3} عام 1990 .

وفي عام 1981 أنتج 6×10^{6} م^{3} من الهليوم ووزع لتعزيز برامج المؤسسات الفيدرالية كبرامج وكالة ناسا، وبحوث الأسلحة الدفاعية المتقدمة ، وبحوث تحويل الطاقة إلى طاقة من الجيل التالي .

استخلص من الغاز الموزع على هذا النحو 2.8×10^{6} م^{3} من الغاز الطبيعي و3.2×10^{6} م^{3} من الغاز المسحوب من حقل الغاز في كليفسايد الذي يمون الخزانات الحكومية . وقامت شركة موبيل أويل ، في 1979 و1980، بإكمال بئرين في حقل تبتوب Tip Top ، لكنهما لاينتجان الآن ، ويقدر الاحتياطي في هذا الحقل بـ 1.42×10^{9} م^{3}.

تزيل الوحدة النموذجية 2 % هليوم من الغاز الطبيعي في أنابيب تعبر الموقع، مع مردود استخلاص يبلغ 92–95 % . يدخل غاز الأنابيب عند الضغط 3–4.5 MPa ، ويغسل أولاً لطرح الماء والهيدروكربونات القابلة للتكثف ، وبعدئذٍ يعبر جهاز تنظيف الغاز ، الذي يزيل غبار الأنابيب . ومن هنا يمضي إلى أبراج الامتصاص ، فيزال CO_2 بمحلول مؤلف من MEA و diethylene glicol ، وأخيراً يمر عبر مجفف البوكسيت bauxite . وفي مرحلة فصل الهليوم الخام ، يدخل الغاز المكرر إلى وحدات كبيرة تشبه الصناديق ، بارتفاع 12م ومقطع عرضاني 3×3 ، تعمل على التوازي . وعند دخوله إلى إحدى هذه الوحدات ، يبرد الغاز إلى –156 ° مئوية بواسطة مبادل حراري مع تصريف الهليوم الخام والغاز الطبيعي المستنفذ .

يمدد التيار المبرّد إلى عمود جهاز الفصل والتكرير حيث تتم إسالة الغاز وفصله بمساعدة رافد من النتروجين البارد ذي الضغط المنخفض في أنبوب ملتف.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يعبر الغاز المكرر أو غاز الهليوم الخام (هليوم 75 % ، ونتروجين 25 %) عداد المبادل الحراري إلى الغاز الداخل .

يعبر الغاز الطبيعي المستنفذ ، على شكل سائل ، من قاع جهاز الفصل والتكرير بواسطة صمام التمدد ويساعد أيضاً في تبريد الغاز الداخل للتغذية ، ثم يغادر الوحدة ، فيضغط ، ويعود بعد ذلك إلى خط أنابيب الغاز. ولكي يؤمن النتروجين ذو الضغط العالي التبريد ويكون صالحاً للاستعمال في فرع تبريد ، يجب تبريده عن طريق تمديده وتقسيمه إلى جزأين . ويخضع أحد الجزأين إلى تبريد إضافي ، –179 ° مئوية ، عن طريق تمديده عبر ممدد تربيني يعمل بقوة الطرد المركزي ويتمركز خارج صندوق وحدة الفصل ، وعندئذٍ يقوم هذا التيار المبرّد بتبريد إضافي للجزء غير المتمدد في رافد النتروجين الأصلي .

لتنقية غاز الهليوم الخام ، تزال أولاً آثار الهيدروجين في المفاعل مع كمية بسيطة من الهواء ، حيث يتأكسد إلى ماء بواسطة مادة حفازة من البلاتين . ويخضع الغاز الخالي من الهيدروجين لتنقية إضافية باستخدام المعالجة الامتزازية بالضغط الاهتزازي . تزيل وحدة المعالجة هذه بصورة أساسية كافة مواد التلويث إلى أدنى مستوى (أقل من 10 ppm) . مع ذلك ، لايزال النيون بهذه الطريقة ، لكنه لايعتبر مادة ملوثة في معظم استخدامات الهليوم .

تعمل الوحدات لتأمين الهليوم السائل (درجة الغليان –268.9 ° مئوية عند 101 KPa مقارنة بـ –252 °مئوية للهيدروجين) . تنتج الوحدة الأولى في تكساس 100 ل / سا . وركبت شركة يونيون كربيد داخل مصانعها نموذج ديوار Dewar (I.e thermos bottle) لجهاز بارتفاع 6م وقطر 2.7 م. وتكمن الصعوبة في أن الهليوم المضغوط لايمارس تأثير تبريد جول ثومسون Joule-Thomson على التمديد حتى الوصول إلى –276 ° مئوية . يضغط غاز الهليوم إلى 1.9 MPa بدرجة 27 ° مئوية حيث يدخل صندوق ديوار للتبريد . ويبرد هنا إلى درجة –187 ° مئوية في أول ثلاثة من مبادلات الألومنيوم الحرارية من النمط الزعنفي بواسطة هليوم الدوران المتجدد والنتروجين السائل البارد (–193 ° مئوية) والغازي. وبعد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ذلك تزال آثار الشوائب بمصيدة جلّ ، ويخضع تيار الغاز لتبريد إضافي إلى –248 ° مئوية في المبادل الحراري بواسطة هليوم الدوران المتجدد .

الصورة 7–8. مصنع يونيون كربيد لإنتاج هليوم لند.

يجزأ الصبيب إلى تيارين ، بحيث يمكن تبريد التيار الكبير بالتمديد من 1.8 MPa إلى 27 KPa في محرك ممدد ، ومن هنا يبرد ذاتياً إلى –260 ° مئوية وبالتالي يؤمن وسطاً للتبادل الحراري من أجل تبريد إضافي للجزء الأصغر.

وأخيراً يبرد التيار المتحد إلى –267 ° مئوية عن طريق إعادة دوران الغاز. هنا يكون تأثير جول ثومبسون إيجابياً، وعن طريق التمديد من 1.8 MPa إلى 31 KPa ، يبرد الهليوم نفسه في وعاء الفصل إلى سائل يبلغ حوالي 15 % من الهليوم بدرجة –268 ° مئوية . ويعاد تدوير غاز الهليوم .

تنتج وحدة الهليوم السائل في كنساس Kansas 6.1 × 10^6 ل / سنة من الهليوم السائل . تؤمن هذه الوحدة الهليوم السائل لتوزيعه في البلاد . وتقتني شركة إيركو airco للتوزيع شاحنات مقطورة من سعة 38000 ل إضافة إلى حاويات قرّية لتوصيله . ويمتلك قسم التوزيع في شركة يونيون كربيد مصنعاً في بوسطن يظهر في الصورة 7–8.

الأسيتيلين acetylene :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاستخدامات والاقتصاديات : يستخدم الأسيتيلين مع الأكسجين لإنتاج حرارة عالية للتلحيم وفي تصنيع المواد الكيميائية الصناعية مثل كلوريد الفينيل ، والأكريلونتريل acrylontrile ، والبولي فينيل بيروليدون polyvinylpyrrolidone ، وثلاثي كلورالإيثيلين trichloroethylene ، وحمض الخل . تستمد بعض هذه المركبات أيضاً من مصادر أخرى كالإيثيلين ، وتصنع على الأغلب مادة كيميائية واحدة فقط من الأسيتيلين : الكلوروبرين chloroprene وبلمرة النيوبرين polymer neoprene . إن دراسات الضغوط العالية (تقنية ريب Reppe ذات الضغط العالي) مهمة جداً في كون تفاعلات الفنيَلة vinylation ، والأثنلة ethynylation، والبلمرة polymerization قد هيأت حقلاً جديداً للكيمياء بإدخالها كثيراً من المركبات الجديدة .

التصنيع : يجري حتى الآن تصنيع الأسيتيلين عن طريق تفاعل كربيد الكلسيوم مع الماء :

$$CaC_2(c) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(c) + C_2H_2(g) \quad \Delta H = -126\ KJ$$

وهناك طريقتان رئيسيتان لتوليد الأسيتيلين من كربيد الكلسيوم . الطريقة المتقطعة وتجري بإضافة الكربيد إلى الماء في صهريج أسطواني مائي يعلوه مقر مزود بقادوس ووسائل تغذية . يلقم الكربيد إلى الماء بمعدلات محددة حتى يستنفذ . ويفرّغ هيدروكسيد الكلسيوم على شكل روبة جير تحتوي على 90 % من الماء تقريباً . أما في الاستخدامات الصناعية الواسعة النطاق فيشيع استخدام المعالجة المستمرة (الإنتاج الجاف) التي تتميز بالتغذية الآلية . حيث يستخدم 1كغ من الماء لكل 1كغ من الكربيد ، فيتبدد كثير من حرارة التفاعل (6.2 MJ في القدم المكعب من الأسيتيلين) عن طريق تبخر الماء ، مخلفاً الجير كناتج ثانوي في حالة جافة تسهل جداً معالجته . يمكن تدوير جزء من هذا الناتج إلى أفران الكربيد . استمرار التحريك ضروري لمنع زيادة التسخين ، لأن درجة الحرارة يجب أن تبقى دون 150 ° مئوية والضغط أقل من 204 KPa .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وأحدث الطرق لتصنيع الأسيتيلين هي طريقة ***تحليل الغاز الطبيعي أو الهيدروكربونات السائلة حرارياً*** أو ***تكسيره*** . وتتضمن المعالجات الأكثر أهمية الأكسدة الجزئية ، واستخدام الأكسجين ، والتكسير الحراري ، والقوس الكهربائي لتأمين درجة الحرارة العالية والطاقة . استخدمت طريقة القوس الكهربائي تجارياً في بعض البلدان كألمانيا . تنخفض الطاقة الحرة للاستيلين عند ارتفاع درجات الحرارة . ويكون عند 1600 K° (1327 ° مئوية) وأعلى أكثر استقراراً من الهيدروكربونات الأخرى لكنه يتحلل إلى عناصره . ولهذا السبب يجب أن يكون زمن التحويل ، أو الانشطار قصيراً جداً بشكل لايصدق (أجزاء من ألف من الثانية) . كمية الطاقة اللازمة كبيرة جداً وفي منطقة الطاقة الحرة المواتية .

$$2CH_4(g) \rightarrow C_2H_2(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H_{1500\,C^\circ} = +\,405\ kJ$$

$$CH_4(g) \rightarrow C + 2H_2\,(g) \qquad \Delta H = +\,85\ kJ$$

ولكن تحلل CH_4 إلى عناصره يبدأ عند 850° k (578 ° مئوية) ، وبالتالي يتنافس مع تحلله إلى الأسيتيلين . وللتخفيف من هذا التحلل بعد رفع CH_4 (أو هيدروكربون آخر) إلى درجة حرارة عالية ، 1500 ° مئوية ، على مدى أجزاء من مليون من الثانية ، يجب رش كتلة التفاعل بالماء في الوقت نفسه تقريباً.

ربما يكون الاحتراق الجزئي للغاز الطبيعي هي الطريقة الأكثر استخداماً من قبل خبراء التصنيع الكيميائي . وتظهر هذه الطريقة في الصورة 7–9 على شكل مخطط إنتاج يتضمن التحويلات الكيميائية الواردة آنفاً . ويمكن تجزئة المعالجة إلى الخطوات المتناسقة التالية :

– يسخن مسبقاً وكل على حدة الأكسجين (90 – 98 %) والغاز الطبيعي إلى 650 ° مئوية تقريباً باستخدام غاز الوقود .

– يوجه الغازان ساخنين إلى موقد أو محول ويمزجان به بنسبة جزيئية غرامية 100 : 0.60 فيما يخص الأكسجين – ميثان .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– يتألف فرن أو موقد الاحتراق الجزئي من أجزاء ثلاثة : حجرة المزج ، منطقة الاشتعال ، تليها حجرة الإسقاء بزيت التسقية أو مرشات الماء . والتحويل الكيميائي هو احتراق الميتان الجزئي (الثلثين) الفوري تقريباً .

الصورة 7–9. مخطط إنتاج الأسيتيلين بالأكسدة الجزئية من خامة للهيدروكربونات

– إجمالي تفاعل الميثان (الاحتراق والإنشطار) هو 90 – 95 % ، بينما يتحول الأكسجين بنسبة 100 %. يصل زمن البقاء إلى 0.001 – 0.01 ثانية . يتم تبريد الأسيتيلين والغازات بسرعة بزيت السقاية أو بمرشات الماء إلى 38 ° مئوية ويكون ترتيبها كما يلي ، % :

أسيتيلين	8.5	ميثان	4
هيدروجين	57	أسيتيلين عالي	0.5
أول أكسيد الكربون	25.3	خاملة	0.1
ثاني أكسيد الكربون	3.7	إجمالي	100

– يزال السخام بمرشحة الكربون .

– تضغط الغازات النظيفة إلى 1.14 MPa .

– يزال الأسيتيلين في عمود (محشو) بمذيب انتقائي ، ثنائي مثيل فورم أميد مثلاً . يومض flashed ثاني أكسيد الكربون ويفصل في الأعلى overhead من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المذيب الغني في العمود (المحشو) ، حيث يجزأ الأسيتيلين ، ليعطي ناتجاً + 99 % بمردود 30 – 36 % من الكربون في الغاز الطبيعي .

– تفصل الأسيتيلينات العليا والماء عند ضغط منخفض ، ويعاد استخدام المذيب .

تستخدم معالجة والف wulff لإنتاج الأسيتيلين فرناً قوسياً لتحليل الهيدروكربونات إلى أسيتيلين . وقد ثبت أنه عالي الكلفة بالنسبة للتنافس مع تكاليف الطاقة التي ارتفعت كثيراً هذه الأيام .

يسترجع الأسيتيلين أيضاً من خامة أثيلين التغذية قبل بلمرة الإثيلين .

ثاني أكسيد الكبريت :

يمكن إنتاج ثاني أكسيد الكبريت بحرق الكبريت أو بتحميص السلفيدات المعدنية في معدات خاصة . ويمكن الحصول عليه أيضاً من الغازات المنفلتة من التفاعلات الأخرى . وتعرض الصورة 7–10 إنتاجه مع الضغط والتبريد اللاحقين لتشكيل ثاني أكسيد الكبريت السائل، الذي يغلي عند درجة حرارة –10 ° مئوية . ومع الضبط المحكم لكمية الهواء الداخلة إلى حجرة الاحتراق، يمكن إنتاجه حتى 18 % حجماً عند درجة حرارة 1200 ° مئوية .

عندما تمر الغازات من حجرة الاحتراق إلى المبادل الحراري ، تسخن الماء للمراجل . تضخ الغازات المبردة ، التي تحتوي على ثاني أكسيد كبريت 16 – 18 % ، إلى أجهزة ماصة بواسطة مضخات مقاومة للحمض . يعتمد تركيز المحلول من أجهزة الامتصاص على درجة الحرارة وتركيز الغازات الداخلة ، ولكن التركيز حوالي 1.3 % ودرجة حرارة تقارب 30 ° مئوية . تضيع كمية بسيطة جداً (حوالي 0.02 %) من ثاني أكسيد الكبريت عند انفلاتها من جهاز الامتصاص الثاني . تعتمد درجة حرارة الأبخرة القادمة من برج التبخير على تصميم هذا البرج ، وتكون عادة حوالي 70 ° مئوية ، تبرّد الغازات وتعبر برج التجفيف الذي يستخدم فيه حمض الكبريت 98 % . ويمكن استخدام عوامل تجفيف أخرى ، ولكن بعض المصانع التي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتبع طريقة خاصة تستغني كلياً عن استخدام مجفف حمض الكبريت . تتم إسالة ثاني أكسيد الكبريت بضغطه إلى حوالي KPa 710 وتبريده . ثم يختزن أو يعبأ في اسطوانات .

يشحن ثاني أكسيد الكبريت كسائل عند الضغط 200 – 300 KPa . ويمكن الحصول علية في اسطوانات فولاذية بسعة 22 – 45 كغ ، أو عربات صهريجية من سعة 1– 15 طناً . ويستخدم لأغراض عديدة . فالصنف التجاري عالي النقاوة ، والذي لايحتوي على أكثر من 0.05 % من الرطوبة ، مناسب لمعظم الاستخدامات . ولكن الصنف عالي النقاوة جداً الذي يحتوي على أقل من 50 ppm من الرطوبة ، يستخدم للتبريد . ويستخدم ثاني أكسيد الكبريت أيضاً كمادة خام لإنتاج حمض الكبريت . ويجد له استخداماً كعامل قصر للأنسجة وفي الصناعات الغذائية . ويستخدم بعد استخدام الكلور في محطات المياه ومعامل النسيج كمضاد فعال للكلور لإزالة الفائض منه . وهو كمعقم فعال ، يستخدم لتعقم البراميل وأجهزة التخمير الخشبية وللوقاية من تعفن الفاكهة المجففة . ويضبط بفعالية التخمر في صناعة النبيذ . ويستخدم في معالجة السلفيت لعجينة الورق ، وكمذيب سائل في تكرير البترول ، وكمادة خام في كثير من المصانع ، بدلاً من شراء السلفيتات ، أوالسلفيتات الثنائية ، أو الهيدروسلفيتات .

صورة 10–7. مخطط إنتاج ثاني أكسيد الكبريت السائل.

لإنتاج 100 كغ من ثاني أكسيد الكبريت السائل نحتاج إلى المواد والوسائل التالية :

كبريت	54 كغ	كهرباء	MJ 1.5
H_2SO_4 (% 98)	30 كغ	بخار	340 كغ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ماء	7500 ل	عمل مباشر	1.10 ساعة عمل

أول أكسيد الكربون :

أول أكسيد الكربون واحد من المقومات الرئيسة للغاز التركيبي . نحصل عليه في شكله النقي بواسطة الطرق القرّية مع الهيدروجين كناتج شريك . وهو مادة خام مهمة في إنتاج الميثانول والكحولات الأخرى والهيدروكربونات . ثم إنه سم قوي . ويستخدم لصنع ثنائي إيزوسيانات diisocyanate وأكريلات الأثيل بالتفاعلين التاليين :

$$2CO + 2Cl_2 \rightarrow \underset{\text{phosgene}}{2COCl_2} \boxed{} \underset{\text{diisocyanate}}{CH_3C_6H_3(NCO)_2} + 4HCl$$

$$CO + CH{\equiv}CH + C_2H_5OH \xrightarrow{Ni(CO)4+HCl} \underset{\text{ethyl acrylate}}{CH_2 = CH\ \overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5}$$

أكسيد النتروز nitrous oxide :

يجري تحضير أكسيد النتروز بتسخين نترات الأمونيوم النقية جداً إلى 200 ° مئوية في معوجات من الألومنيوم .

$$NH_4NO_3(c) \rightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -36.8\ kJ$$

وتتألف عملية التنقية من المعالجة بمادة قلوية كاوية لإزالة حمض الآزوت ، وبالكرومات لإزالة أكسيد الآزوت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ينقل أكسيد النتروز في اسطوانات من الفولاذ كسائل بضغط 10 MPa .
ويستخدم كمخدر ممزوجاً مع الأكسجين عادة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 8

الكربون الصناعي

يوجد عنصر الكربون* في ثلاثة نماذج تستخدم صناعياً هي : الكربون غير المتبلر amorphus ، والغرافيت graphite ، والماس diamond . والكربون عموماً خامل كيميائياً ولا ينصهر عند الضغط الجوي . أما الغرافيت والماس فيقاومان التأكسد حتى عند درجات الحرارة العالية . وتعتمد بعض التطبيقات الصناعية على الخمول الكيميائي للكربون . من جهة أخرى يمكن تنشيط الكربون غير المتبلر ، وفي هذه الحالة يتمتع الكربون بقدرة كبيرة على الامتزاز الانتقائي من كلا الحالتين ، الغازية والسائلة . وبالنسبة للمواد اللامعدنية ، يتميز الكربون والغرافيت بموصلية كهربائية وحرارية مرضية جداً . وتتفوق الموصلية الحرارية للكربون المغرفت graphitized على أساس الكوك على مثيلاتها في معظم المعادن تحمل منتجات الكربون اللامتبلر المصنّع والغرافيتية معاملاً منخفضاً جداً للتمدد الحراري وموصلية حرارية جيدة، تضفيان عليها مقاومة عالية للإجهاد الحراري .

الكربون عنصر مفيد جداً واستعمالاته كثيرة. وتتوسع استخداماته سنوياً. فكتب أحدهم في عام 1928 ، " إن إمكانية توسع الصناعات الكربونية كبير جداً لأنها ترتبط بقوة بحياتنا الحاضرة المعقدة ". وقد بات هذا التوسع معروفاً الآن . وتظهر فائدة الكربون عند قيامنا بتمييز الأطوار الكثيرة لحياتنا اليومية حيث يكون فيها هذا العنصر القابل للتكيف أساسياً : الصبغ الأسود في مداد الكتب والمجلات والصحف وفي ورق الكربون وأقلام الرصاص وكلون أسود في كثير من الدهانات والطليات النهائية في السيارات وتسويد الأحذية وكذلك في تقوية وتصليب مقوم الإطارات

---

* أتينا على دراسة الكربون كفحم في الفصول من 4–6.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والأنابيب المطاطية ، وغيرها من البضائع المصنوعة من المطاط وكعنصر أساسي في بناء كمية كبيرة جداً من المعدات الكهربائية والنووية ، بدءاً من المكنسة الكهربائية المنزلية وانتهاء بأكبر المولدات والمفاعلات النووية . ويستخدم قوس الكربون في إنتاج إشعاع مرئي وفوق بنفسجي في عدد من المعالجات الصناعية التي تتزايد إلى حد كبير ، والتي تعتمد على التفاعلات الضوئية الكيميائية .

يتمثل الكربون اللاصناعي غير المركب بالسناج lampblack ، وأسود الكربون carbon black ، والكربون المنشط والغرافيت والماس الصناعي . والثلاثة الأولى هي نماذج الكربون اللامتبلر . والسناج هو السخام الذي يشكله الاحتراق الناقص للجوامد والسوائل الكربونية . وقد استبدل تدريجياً في معظم الصناعات بأسود الكربون، وهو الأهم بين هذه الأشكال اللامتبلرة . والكربون المنشط هو كربون لامتبلر ، يعالج بالبخار والحرارة حتى يكتسب إلفة عالية جداً لإمتزاز كثير من المواد . أما الغرافيت فهو تعديل بلوري لين للكربون ، ويختلف كثيراً في الخواص عن الكربون اللامتبلر وعن الماس . ويستخدم الماس الصناعي ، الطبيعي والتركيبي ، في شوكات الثقب ، والمعدات الخاصة ، وقاطعات الزجاج ، وقوالب سحب الأسلاك ، والمناشير الألماسية ، واستخدامات أخرى ، حيث تكون المواد الأكثر صلابة ضرورية .

السناج :

السناج ، أو السخام ناتج قديم، كان يصنع على مدى سنين عن طريق الاحتراق المقيد للراتينجات ، أو البترول petroleum ، أو النواتج الثانوية لقطران الفحم. وقد استبدل تدريجياً في تجارة الأصباغ بأسود الكربون ، وخصوصاً في الولايات المتحدة ، حيث يتفوق هذا عليه بشدة الصبغ وخواص الألوان . لكنه مايزال مقوماً مهماً جداً في فراشي الكربون من أجل التجهيزات الكهربائية وكربون الإضاءة . لونه أسود رمادي ضارب إلى الزرقة أكثر مما هو أسود غامق كأسود الكربون ، وهذا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

اللون الأسود الفولاذي مرغوب في بعض الطلاءات النهائية للمعادن وفي أقلام الرصاص . ويقدر إنتاجه السنوي بأقل من 13000 طناً .

في الولايات المتحدة ، تحرق زيوت القطران وزيوت البترول بكمية محددة من الهواء لتشكيل السخام ، أو السناج . ويجمع السخام في حجرات كبيرة يفصل منها السناج الخام ، ويمزج بالقطران ، ثم يصب إلى كتل آجرية أو طينية ، ويكلّس بالتحميص إلى 1000 ° مئوية تقريباً لتفتيت كتلته . وتطحن الكتل الطينية المكلّسة إلى مسحوق ناعم . تزيل بعض الأفران الشوائب القيرية الرائحة بالتكليس بتيار غازي يتشكل فيها . تطورت معالجة السناج مع تطور معالجة أسود الكربون بأفران الزيت (سندرس هذه المعالجة فيما بعد) .

تصنع فراشي الكربون التي تستخدم في الآلات الكهربائية بمزج السناج مع الزفت لتشكيل كتلة لدنة . ويمكن إضافة زيت البترول أو الغرافيت إلى هذا المزيج لإضفاء صفات خاصة . تشكل الصفائح أو الكتل ، التي تصنع منها الفراشي آلياً فيما بعد ، بالبثق أو بصبها تحت ضغط عال ، وبعدئذٍ تشوى هذه الصفائح الخضراء عند درجة حرارة عالية لعدة أيام لطرد المادة الطيارة منها .

عندما يكون الكربون مرغوباً لإنتاج أقواس ضوئية خاصة ، يبثق مزيج من كوك زيت البترول والكربون المفكك حرارياً على شكل أنبوب . ويشوى هذا الأنبوب عند درجة حرارة 1450 ° مئوية ، ويُدخَل إلى وسطه لب من مادة منتخبة ويكلس من جديد . يعتمد نمط الإشعاع المنبعث من القوس إلى حد بعيد على مادة اللب المستخدمة ، والتي كثيراً ماتكون مزيجاً من مسحوق السناج ، والأكاسيد الترابية النادرة ، والفلوريدات ، وقطران الفحم كمادة رابطة . تباع عدة ملايين من أعمدة الإضاءة الكربونية كل شهر في زمن السلم لآلات العرض السينمائي . واستخدمت كميات كبيرة منها في زمن الحرب في الأنوار الكشافة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أسود الكربون :

بني أول مصنع لتصنيع أسود الكربون* في الولايات المتحدة ، في نيوكمبرلاند ، عام 1872. وكان ينتج اللون الأسود عن طريق تبريد لهب غاز الاحتراق على شرائح الحجر الصابوني وفرك الكربون الناتج . وفي عام 1883 أجيزت طريقة الاسطوانات الدوارة roller process وحقق Mc Nutt الطريقة الأنبوبية عام 1892. كان الإنتاج المبكر متواضعاً حيث بلغ 12000 طناً. وأعلن في بريطانيا في عام 1904 عن إضفاء التأثير المعزز لأسود الكربون على المطاط. وفي عام 1912 اقتنعت شركة B.F.Goodrich ، بأهمية أسود الكربون في صناعة المطاط ، واستخدمت حمولة شاحنة من هذه المادة ، وأعلن في وقت متأخر من ذلك العام عن طلب مقداره 500 طناً سنوياً . فعمل ظهور هذه السوق الجديدة على تحريض الصناعة . وكان التوسع سريعاً ، وكان الغاز الطبيعي هو أول مادة أولية . وأجيزت أول معالجة حرارية لأسود الكربون عام 1916 ، وبدأ إنتاجه عام 1922 ، وظهر فرن الغاز تجارياً 1928. وفي تشرين الثاني عام 1943 ظهر أول مصنع في تكساس لإنتاج أسود الكربون من أفران الزيت . وأجيزت عام 1974 طريقة المعالجة بأفران الزيت من قبل شركة Goodyear .

---

* حتى هذا التاريخ كان السناج التجاري يصنع من "أسود الكربون" ، وهي تسمية شائعة تطلق على كامل أسرة الكربونات الغروانية. وأسود الكربون والسناج متشابهان كيميائياً، لكنهما مختلفان إلى حد كبير في حجم الجزيئيات وشكلها.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

انخفضت أسعار بيع أسود الكربون كثيراً مع توسع صناعته. ففي عام 1872 كان سعر الكيلوغرام الواحد 5.50 دولاراً فانخفض في عام 1967 إلى 13 سنتاً. ولكن الأسعار عادت إلى الارتفاع من جديد بسبب الارتفاع الكبير في أسعار البترول والتضخم العام. وتراوحت أسعار أسود الكربون عام 1981 بين 70 - 84 سنتاً / كغ. وتبين الصورة 8-1 نمو سوق أسود الكربون في الولايات المتحدة . وما الهبوط الحالي إلا نتيجة للاستخدام الوحيد ، فقط في صناعة إطارات السيارات ،

وتجتاز صناعة السيارات الآن مرحلة هبوط مما يحد من الطلب على الإطارات ثم إن ظهور السيارات الصغيرة كان يعني صناعة إطارات أصغر وبالتالي طلباً أقل على أسود الكربون . والإطارات القطرية أكثر صموداً من الإطارات القديمة ، ولذلك تناقص الطلب كثيراً على استبدال الإطارات . أدى هبوط الطلب والزيادة الحادة في أسعار خامات التغذية إلى إغلاق عدد من المصانع القديمة غير الكفوءة في محاولة للمحافظة على قاعدة مفيدة للمصانع المتبقية .

الصورة 8-1. نمو أسواق أسود الكربون في الولايات المتحدة.

يجزأ أسود الكربون على شكل مسحوق ناعم جداً، وبصورة أساسية النوع اللامسامي من المادة الكربونية التي يجري إنتاجها بالتحلل الحراري الموجه

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للبيتروكيماويات . أفضل الكربون المستخدم في الأصناف الجديدة من المطاط هي جزيئات كربونية كروية (تتراوح أقطارها من 10–75 نانومتر nm) تندمج مع بعضها على شكل عناقيد العنب. ويتركب كل جزيء من عدة آلاف من الحزم البلورية المجهرية التي تتكدس مع بعضها في ترتيب عشوائي (طبقات تربينية) . وتتألف كل حزمة من 3–5 سطوح أو لويحات غرافيتية مجهرية، إهليليجية الشكل ذات محور بطول 1.5–1 نانومتر (جزء من 10^{-9} متر) ، تتكدس بطريقة ليست متوازية تماماً. والفرجة البينية التي تبلغ 0.348–0.356 نانومتر هي أكبر بقليل من الفرجة البينية للغرافيت (0.3354 نانومتر) . ويظن أن حوالي 50 – 80 % من ذرات الكربون في أسود الكربون موجودة على شكل حزم بلورية مجهرية ، والباقي كربون غير منتظم . يتفاعل على سطح الكربون الأكسجين ، والكبريت ، وأحياناً عناصر أخرى مع مواضع الهيدروجين للصفيحات العطرية المتعددة النوى، فتشكل مركبات مشابهة عموماً لفئات المركبات في الكيمياء العضوية (حمض الكربوكسيل (الكربون) ، والفينوليات ، والكوينونات ، إلخ). يكون محتوى الأكسجين في الأصبغة السوداء من أفران الزيت والمستخدمة للمطاط أقل من 1 % عادة لكنه أعلى (3 – 8 %) بالنسبة لنماذج أصناف الحبر .

الاستخدامات والاقتصاديات :

يستخدم حوالي 94 % من أسود الكربون المحلي في النواتج المطاطية ، وخصوصاً الإطارات (الإجمالي 67 %) ، وكعوب الأحذية heels ، وبضائع آلية ، حيث يستخدم لتحسين صفات المقاومة بإضفائه خصوصية القساوة . وأتاح الفرصة لتكيف المطاط التركيبي [وخصوصاً البوليمر المشترك ستايرين – بوتادين (SBR)] لإطارات السيارات . عندما تركب أصباغ الحك السوداء من الأفران العالية مع SBR " المبلمر على البارد " تنتج اطارات أفضل صموداً من الضوابط المركبة مع المطاط الطبيعي والأصبغة السوداء الأنبوبية . يتألف مركب المطاط في الإطارات الحديثة من حوالي 35 % من أسود الكربون ، المسؤول عن دور صناعة المطاط باعتبارها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المستهلك الرئيسي له . ويقوم حبر الطباعة في معظمه عليه. وفي هذه الحالة يجب أن تكون الأصبغة السوداء غير مضغوطة ، وسهلة الطحن ، وتمتص الزيت بسرعة .ويشكل أسود الصباغ عادة الأصباغ في اللدائن ، والدهانات ، وطلاءات اللك ، وطلاءات المينا السوداء . كانت الأصبغة السوداء المتدرجة التي تستخدم للحبر والدهانات تنتج بصورة حصرية تقريباً بالمعالجة الأنبوبية channel process لكنها استبدلت على نطاق واسع بأصبغة الأفران السوداء ، وخصوصاً المؤكسدة كيميائياً أو بالهواء . ويستخدم هذا الصبغ حتى في أشرطة الآلات الكاتبة وورق الكربون .

التصنيع :

الطرق الرئيسية لتصنيع أسود الكربون هي إما من : نموذج الاحتراق الجزئي (المعالجة الأنبوبية ، أو أفران الزيت ، أو أفران الغاز) أو من: نموذج التكسير (المعالجة الحرارية) .

سيطرت في مطلع السبعينات المعالجة بأفران الزيت، ويصنع اليوم معظم (90 % تقريباً) هذه المادة في العالم بهذه الطريقة ، التي تستخدم زيوت البترول العطرية أو ثمالاتها (المقارنة في الجدول 8–1) . أدت الزيادة المستمرة في أسعار الغاز الطبيعي إلى إغلاق كافة مصانع أسود الكربون التي تعتمد الطريقة الأنبوبية عام 1976 .

وللفائدة التاريخية سنصف بإيجاز المعالجة الأنبوبية لإنتاج أسود الكربون . فهو يجري إنتاجه عندما يرتطم لهب الغاز الطبيعي الناقص التهوية بـ " الحديد المزوى " 20 – 25 سم على شكل قناة ، التي ترتد ببطء إلى مكاشط لإزالة رواسب السخام . وكان يضبط نموذج أسود الكربون الناتج عن طريق تصميم الحارق الطرفي ، وبُعد الحارق عن القناة، وتزويد الهواء (درجة الاحتراق الجزئي) .

كان المردود قليل دوماً ، وتفاوت من 5 % بالنسبة لبعض الأصناف المطاطية إلى 1 % فقط بالنسبة لأصناف الحبر الجيد . وكانت أقطار الجزيئات تتراوح من 10 – 30 nm (مقارنة بـ 18 – 75 nm لأسود الكربون من أفران الزيت) . كما كان

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

محتوى الاكسجين أكبر ، ونسب الكبريت أقل من مثيلاتها في أسود الكربون الناتج من الأفران . وكان من أسباب التوقف السريع للطريقة الأنبوبية إضافة إلى قلة المردود وعوامل ارتفاع كلفة الغاز الطبيعي ، شروط استخدام الفولاذ الصلد وتوظيف رأس المال ، وربما التلوث الشديد والأداء السيء إلى حد ما للمطاط التركيبي (مقارنة بأسود الكربون من الأفران) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 8-1. مقارنة معالجات أسود الكربون.

المعالجة الحرارية	المعالجة بأفران الزيت	المعالجة بأفران الغاز	لجة الأنبوبية
غاز طبيعي	هيدروكربونات عطرية سائلة	غاز طبيعي	غاز طبيعي
240-160	660-300	192-144	32-8
45-30	70-23	36-27	6-1.6
$2.8-2 \times 10^{8}$	$16-9.3 \times 10^{7}$	$3-2.3 \times 10^{8}$	$2.3- \times 10^{9}$
2	7	لايوجد أو أنها صغيرة جداً	0
0.45×10^{6}	1.8×10^{9}	لايوجد أو أنه قليل جداً	0

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في المعالجة الحرارية لإنتاج أسود الكربون ، يجري تكسير الغاز الطبيعي إلى أسود الكربون وهيدروجين عند درجة 1100–1650 ° مئوية في فرن مبطن مقاوم للحرارة بدورة تشغيل مضاعفة (التسخين ، والصنع ، والتحويل) .

وفيما يلي التفاعل :

$$CH_4 \rightarrow C(amorph) + 2H_2(g) \qquad \Delta H = +85\ KJ$$

تحتوي حبيبات أسود الكربون الحرارية الكبيرة الكروية (140 – nm500) على قليل من الأكسجين الممتزّ على السطح ، وتستخدم بصورة رئيسية في تطبيقات مطاطية خاصة . ويصل المردود إلى حوالي 30 ـ 45 % ، وهي المسؤولة عن أقل بقليل من 4 % من إجمالي إنتاج الولايات المتحدة من أسود الكربون عام 1980.

وفي طريقة أفران الزيت ، يحوّل زيت خامة التغذية العطري (عادة ثمالة جهاز التكسير التحفيزي في المصفاة ، رغم استخدام بعض من مادة مشتقة من قطران الفحم أيضاً) إلى الدرجة المطلوبة من أسود الكربون بالإحراق الجزئي والتحلل الحراري عند درجة حرارة 1400 – 1650 ° مئوية في مفاعل فولاذي مبطن بطوب (بالألومينا غالباً) مقاوم للحرارة .

يمكن التحكم بقوة بصفتين من صفات أسود الكربون هامتين حيوياً في استخدامات المطاط ، هما حجم الجزيئ و " بنائه " (درجة اندماجه أو تداخله إلى شبكة سلسلية ثلاثية الأبعاد) وذلك من خلال تصميم قطر فتحات بزبازيnozzle ، وأبعاد حجرة الاحتراق ، ودرجة الحرارة ، وزمن البقاء ، وشدة اضطراب الغاز .

في الصورة 8–2 رسم تخطيطي لطريقة فرن الزيت والمفاعل . أساساً يرذ زيت خامة التغذية العطري الثقيل ويرش بواسطة بزباز مصمم على نحو خاص إلى تيار غاز احتراق مضطرب جداً يتشكل بحرق مسبق للغاز أو الزيت الطبيعي بفائض 50 % تقريباً من الهواء . يبقى الهواء غير الكافي لاحتراق خامة التغذية ، ويتحلل رذاذ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الزيت حرارياً خلال أجزاء من مليون من الثانية إلى أسود الكربون بمردود (على أساس الكربون) يتراوح من 65 - 70 % بالنسبة للنماذج من صنف الهيكل الكبير نزولاً إلى 35 % بالنسبة للنماذج الصغيرة من صنف الضغط tread grade ، الذي يضفي مقاومة قصوى للاحتكاك على بوليمر ستايرين – بوتادين المشترك واللدائن elastomers الأخرى .

الصورة 8–2.مخطط إنتاج أسود الكربون بالمعالجة في الأفران.

يدخل " الدخان " الأسود من حجرة التفاعل إلى النفق ، 1 – 3 م في اتجاه التيار ، حيث يبرد بالماء إلى درجة 200 ° مئوية تقريباً . تتفاوت أبعاد النفق وحجرة الاحتراق ، لكنها كثيراً ماتكون بطول 2 – 6 م ، وقطر داخلي بين 0.1 – 1 م .

وفي مكان أبعد في اتجاه مجرى التيار ، تستخدم أجهزة ترسيب ، وفرازات دوّاميّة (سيكلونات Cyclon) ، وإلى مدى أكبر مرشحات كيسية (معزولة لكي تبقى فوق 100 ° مئوية) لفصل الناتج الأسود من بخار الماء والغازات المنطلقة من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاحتراق . تصل كفاءة أسود الكربون المسترجعة بمرشحات الزجاج الليفي الكيسية الحديثة إلى 100 % . وبعد خطوات السحن وإزالة الجريش grit، يتكور بصورة طبيعية الصبغ الأسود السائب الزغبي من أجل معالجة جرمية لتخفيف ميله إلى التحول إلى غبار.

وفي الاستخدام الطبيعي لطريقة التكوير الرطبة ، يحرك أسود الكربون ويمزج بالماء في حوض يحتوي على عمود دوار يحمل محاور بارزة قطرياً ، وهي التي تشكل الكريات. تجفف الكريات الرطبة ، وتكون عادة في مدى 25 – 60 mesh، في مجفف أسطواني دوار يسخن بالغاز .

وفي معالجة التكوير الجافة ، تتشكل الكريات بتحريك وتدوير خفيفين (10 دورات في الدقيقة) لأسود الكربون في اسطوانات أفقية دوارة (بقطر 3م تقريباً وطول 6– 12 م) لمدة 12 – 36 ساعة . وتستخدم على نطاق ضيق أيضاً طريقة التكوير بالزيت لاستخدامات محددة (أصناف معينة من الصبغ الأسود للحبر) . ينتج أسود الأسيتيلين ، وهو نموذج خاص من أسود الكربون الحراري المستخدم في البطاريات الجافة ولإضفاء الموصلية الكهربائية والحرارية على اللدائن والمطاط ، عن طريق تحلل الأسيتيلين (بغياب الهواء) عند درجة حرارة 800 ° مئوية تقريباً في معالجة متواصلة ناشرة للحرارة .

وهذه المادة (قطر الجزيء فيها حوالي 42 nm) هي أنقى شكل من أشكال أسود الكربون ، وتتميز بانخفاض نشاط السطح ، وضعف امتزازها للرطوبة ، وارتفاع امتزازها للسوائل وارتفاع موصليتها الكهربائية والحرارية .

الكربون المنشط (الكربون الفعّال) activated :

اكتسب الكربون المنشط شهرته في البداية من خلال استخدامه كعنصر امتزاز في الأقنعة الواقية من الغاز في الحرب العالمية الأولى . ولكن معرفة أن الكربون المنتج عن طريق تحلل الخشب يمكنه أن يزيل مادة التلوين من المحاليل تعود إلى القرن الخامس عشر .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ولكن هذه الخصوصية لم تستخدم تجارياً حتى عام 1794 ، عندما استخدمت مرشحات الفحم في معامل تكرير السكر في بريطانيا .

واكتشف فحم العظام عام 1812. يمكن تقسيم الكربونات المنشطة إلى فئتين رئيسيتين : تلك التي تستخدم لامتزاز الغازات والأبخرة ، وتستخدم من أجلها مادة حبيبية ، وتلك التي تستخدم في تنقية السوائل ، وتفضل من أجلها مادة مسحوقة .

الاستخدامات : لاوجود هناك لكربون منشط مميز وفعال لكل الأغراض . والكربون المنشط كمزيل للألوان ، بمساحة سطحه الكبيرة جداً وحجم مسامه ، أكثر فعالية بمئات المرات من فحم الخشب العادي charcoal وبـ 40 مرة على الأقل من فحم العظام .

تتراوح المساحة النوعية للسطح من 300 – 2500 م^2 / غ . والكمية التي يمتزها الكربون المنشط من المادة كبير بشكل يبعث على الدهشة ، إذ كثيراً ماتصل من ربع إلى كامل وزنه مماثل من أبخرة الغازولين ، والبنزين ، ورابع كلوريد الكربون . يمكن استرجاع هذه المواد واستخدامها من جديد .

الامتزاز ظاهرة فيزيائية ، تعتمد إلى حد كبير على مساحة السطح وحجم المسامات . وتحدد البنية المسامية حجم الجزيئات التي يمكن امتزازها ، كما تحدد مساحات السطوح كمية المادة التي يمكن امتزازها ، على افتراض ملاءمة الحجم الجزيئي.

يستخدم الكربون المنشط بصورة رئيسية في تنقية المحاليل ، كما في تنقية محاليل القصب ، والشمندر ، وسكر الذرة ، ولإزالة الطعم والروائح من المياه ، والدهون والزيوت الحيوانية ، والأشربة الكحولية ، والمواد الكيميائية ، والمواد الصيدلانية . ويمثل استرجاع الستربتومايسين تطبيقاً نموذجياً للمعالجة المستمرة للسوائل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدم نموذج الكربون المنشط الماص للبخار في البداية في أقنعة الغاز بسبب قدرته على امتزاز بعض الغازات السامة ، ويستخدم اليوم على نطاق واسع في أقنعة الغاز العسكرية والصناعية . ويستخدم في أجهزة تكييف الهواء لكبح الروائح في المطاعم الكبيرة ، وقاعات الاجتماعات ، وملتقى الممرات في المطارات كما يستخدم بشكل هام في الاسترجاع الصناعي والتحكم بالأبخرة (الصورة 3-8).

الصورة 8-3. مخطط الإنتاج في مصنع لاسترجاع المذيبات باستخدام كربون كولومبيا المنشط . المصنع النموذجي من هذا النمط تسترجع بخار الهيدروكربونات بمعدل 500 كغ / سا من 370م^3 / د من هواء محمل بالبخار يحتاج إلى المواد التالية لكل كيلوغرام من المذيب المسترجع : بخار 3.5 كغ ، ماء 55 ل ، طاقة كهربائية 396 KJ .

ويصل استرجاع هذه الأبخرة إلى ملايين الكيلوغرامات سنوياً ، بقيمة مستعادة تبلغ مئات الملايين من الدولارات . يمكن للكربون المنشط عملياً أن يمتز أي مذيب عضوي عند درجة حرارة 35 ° مئوية تقريباً ويطلقه من أجل استرداده عندما يسخن إلى درجة 126 ° مئوية أو أكثر . ويستخدم على أوسع نطاق في العلب التي تزود بها السيارات لضبط إطلاق أبخرة الغازولين . ويستخدم الصنف المشبع على نحو خاص في مرشحات السجائر .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن اليوم إعداد شكل من الكربون النشيط بالبثق ، الذي يُظهر في امتزاز البخار فقط حوالي نصف مقاومة المسحوق المحبب القديم اللامتجانس للهواء . وهبوط الضغط بواسطة الكربون ، سواء كان كروياً أو حبيبياً ، يعتمد اساساً على متوسط حجم الجسيمات . تضمن المادة الكروية تعبئة أكثر انتظاماً ، وبالتالي توزيعاً أكثر تعادلاً لجريان الهواء .

التصنيع :

يمكن استخدام كثير من المواد الكربونية مثل كوك البترول ، ونشارة الخشب ، والليغنيت ، والفحم ، والخثّ ، والخشب ، والفحم النباتي أو الحيواني ، وقشور الجوز ، ونوى الفاكهة لتصنيع الكربون المنشط ، ولكن خواص المادة النهائية محكومة ليس فقط بالمادة الخام وإنما بطريقة التنشيط المتّبعة . فالكربونات المنشطة المزيلة للألوان تستخدم عادة كمساحيق . ولهذا السبب تستخدم لهذا النوع المواد عديمة البنية أو ذات البنية الضعيفة. ونشارة الخشب والليغنيت يعطيان كربونات من هذا النوع .

تستخدم الكربونات المازة للأبخرة على شكل حبيبات صلبة ويجري إنتاجها عادة من قشور جوز الهند ، أونوى الفاكهة ، أو فحم القوالب والفحم النباتي أو الحيواني . وأهم خاصة فيزيائية هي مساحة السطح .

التنشيط تغيير فيزيائي يزداد فيه بشكل هائل سطح الكربون بإزالة الهيدروكربونات . وهناك عدة طرق لهذا التفعيل . وأكثرها استخداماً هي معالجة المادة الكربونية بغازات مؤكسدة كالهواء ، أو البخار ، أو ثاني أكسيد الكربون ، وكربنة المادة الخام بوجود عوامل كيميائية مثل كلور الزنك ، أو حمض الفسفور .

تصنع كل الكربونات المنشطة في الولايات المتحدة ، بصورة أساسية ، بطريقة التنشيط بالبخار .

وما زالت طريقة التنشيط الكيميائي تستخدم على نطاق واسع في أوروبا وبلدان أخرى . طورت Amoco كربوناً منشطاً على شكل مسحوق (كربون فائق النشاط) مساحة السطح فيه أكبر بـ 200 – 400 مرة من مثيلاتها في الأصناف العادية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستخدم في طريقة التنشيط بالأكسدة الغازية مادة سبقت كربنتها عند درجة حرارة عالية بما يكفي لإزالة معظم المقومات الطيارة، على أن لاتصل إلى حد تحلل الغازات المنطلقة. ويتم إخضاع المادة المكربنة إلى تأثير غاز التأكسد، وهو عادة البخار أو ثاني أكسيد الكربون، في فرن أو معوجّة عند درجة حرارة 800–980 ° مئوية . وتكيف الظروف بشكل تتاح فيه بصورة أساسية إزالة كافة الهيدروكربونات الممتزّة وبعض الكربون ، لكي تزداد مساحة السطح . يسبب استخدام عوامل التشريب الكيميائي تقدم الكربنة في ظل ظروف تحول دون ترسب الهيدروكربونات على السطح الكربوني . ويستخدم عادة لهذا الغرض كمادة خام نشارة الخشب أو الخثّ ، الذي يمزج بعامل كيميائي ، ويجفف ، ويكربن عند درجة حرارة تصل إلى 850 ° مئوية . وعندما تكتمل الكربنة ، تزال ثمالة عامل التشريب عن طريق النّض leaching بالماء .

التجديد أو التنشيط regeneration :

بعد تشبع الكربون النشيط بالبخار vapor أو بصبغ ممتزّ ، إما أن نخرج البخار بالتبخير ، ونكثفه ، ونسترده كما شاهدنا في الصورة 8–3 ، أو أن نقوم بتخريب التلوين فيصبح الكربون جاهزاً للاستخدام من جديد . وأقدم نموذج لهذه المعالجة يستخدم كربوناً لإزالة اللون عرف منذ وقت طويل تحت اسم فحم العظام ، أو أسود العظام . ويتألف هذا من 10 % كربون مرسّب على هيكل ثلاثي فسفات الكلسيوم tricalcium phosphate ويصنع بكربنة العظام الخالية من الدهن في معوجات مغلقة عند درجة حرارة 750 – 950 ° مئوية .

هناك طريقة حديثة لتجديد الكربون المنشط، هي التعليق بالذّرّ atomized suspension، تتضمن إعداد روبة من مسحوق الكربون المستنفذ مع الماء وذرّها في حجرة خالية من الأكسجين وتسخينها إلى أكثر من 650 ° مئوية لتحلل مواد التلويث الممتزّة حرارياً.

الغرافيت الطبيعي :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عرف الإنسان الغرافيت ، كما هو في حالته الطبيعية ، منذ عدة قرون . وقد يكون استخدم لأول مرة في عصور ماقبل التاريخ لأغراض الزخرفة . واستخدم في القرون الوسطى لأغراض الكتابة والرسم .

أطلقت تسمية غرافيت على هذه المادة عام 1879 من قبل ويرنر Werner الخبير بعلم المعادن . يوجد الغرافيت في كل أنحاء العالم على شكل رواسب تختلف إلى حد كبير من حيث النقاوة وحجم البلورات والاكتمال . ويصنف لأغراض هامة كغرافيت متبلر ولامتبلر . والصنف اللامتبلر ليس لامتبلراً فعلاً بل يحمل بنية رقائقية دقيقة البلورات غير مكتملة .

تشكل أسطح السبك الاستخدام الكبير الوحيد للغرافيت الطبيعي ، هذا الاستخدام ، إضافة إلى صناعة الفولاذ ، والمواد القابلة للصهر ، والبواتق يشكل تقريباً 70 % من استهلاك الولايات المتحدة . وتشكل المزلّقات ، وأقلام الحبر ، وبطانات المكابح ، والبطاريات مايقرب من 20 % . كان إنتاج الولايات المتحدة قليلاً في السنوات الأخيرة لكنها تصدر كمية هامة منه .

تصنيع الغرافيت والكربون :

كان الغرافيت الطبيعي هو النوع الوحيد الموجود باستثناء الكميات المختبرية حتى عام 1896 ، عندما ابتكر أحدهم طريقة ناجحة لإنتاج الغرافيت الصناعي على نطاق تجاري ، كنتيجة لعمله في كربيد السليكون. فقد اكتشف أنه عندما يضع معظم أشكال الكربون اللامتبلر في فرن كهربائي مع بعض المواد الحفازة مثل السليكا أو الألومينا ويخضعها لحرارة تقارب 3000 ° مئوية ، تتحول إلى غرافيت متآصل allotropic graphite . وهكذا بات معروفاً أن المعالجة الصناعية في فرن كهربائي تحول الكربون اللامتبلر مباشرة إلى غرافيت .

وفي صناعة الكربون ، تستخدم عبارة " كربون " بصورة طبيعية للمواد الكربونية التي تم تسخينها إلى 1000 – 1300 ° مئوية ، وتستخدم عبارة " غرافيت "

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للمواد التي سخنت إلى أكثر من 2500 ° مئوية ويمكن استخدام الكوك من البترول أو الزفت فقط لتصنيع الغرافيت ، أما السناج فلا يتغرفت graphitize

الاستخدامات والاقتصاديات :

بما أن الكربون والغرافيت يجمعان بين المقاومة الكيميائية وبين عدد من الخواص الفيزيائية المرغوبة في المواد البنيانية للمصانع الكيميائية ، لذلك يعتبران من أوسع المواد اللامعدنية استخداماً في هذا المجال . فهما يقاومان الإجهاد الحراري بشكل جيد ، ويتميز الغرافيت بموصلية حرارية عالية (الصورة 8–4). هذا الجمع ، إضافة إلى إمكانية التشغيل الجيدة ، يجعل من الغرافيت ، والغرافيت الكتيم الخيار الأفضل لكثير من أصناف المعدات الكيميائية .

الصورة 8–4. الموصلية الحرارية لمواد البناء الشائعة.

يصنع الغرافيت الكتيم (أو الكربون الكتيم) بتشريب الغرافيت القاعدي المسامي إلى حد ما (أو الكربون ، إذا أردنا إنتاج الكربون الكتيم) بالراتينج التركيبي . وتستخدم في التشريب دورة ضغط فراغي لإكمال اختراق الراتينج . والراتينج الذي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يستخدم عادة هو من النموذج الفينولي ، الذي يتبلمر بالمعالجة عند درجات حرارة مرتفعة في محمّات موصدة تسخن بالبخار .

المقاومة الكيميائية للغرافيت الكتيم والمواد الكربونية الكتيمة ، التي تنتج بهذه الطريقة ، تشبه عملياً مثيلتها في الخامات الأصلية . وينصح باستخدام المواد الغرافيتية عند درجات حرارة جسم المادة حتى 170 ° مئوية . كما ينصح باستخدام الغرافيت بصورة عملية مع كل الأحماض المعدنية ، والمحاليل الملحية ، والمواد القلوية ، والمركبات العضوية عند درجة حرارة الغليان . يستثنى من ذلك وجود حالات الأكسدة الشديدة ، كما في وجود حمض الكبريت بتركيز أعلى من 96 % ، وحمض الآزوت ، وحمض الكروم المركز، والبروم ، والفلور ، واليود . تستخدم في ملاطات ربط الغرافيت راتينجات مماثلة للراتينجات التي تنتج مادة كتيمة . والمفاصل الثابتة شبه الملحومة تتشكل بمقاومة التآكل وبقوة تكافئ قوة المادة الأساسية أو أقوى منها .

يشيع كثيراً في تطبيقات المعالجة الكيميائية استخدام الكربون والغرافيت على شكل آجر أو كتل كبيرة أو صفائح . تصنع قوالب القطعة المفردة روتينياً بقطر يصل حتى 170 سم وطول حتى 200 سم . وتبين الصورة 8–5 البناء الكتلي الكبير النموذجي للكربون والغرافيت . نموذج مبنى كوخ الكونسيت Quonset-hut هو حجرة من الغرانيت لحرق الفسفور مع الأكسجين لتشكيل P_2O_5 ، الذي يميأ بعدئذٍ في مبنى الكربون الذي يشبه صومعة الحبوب لتشكيل حمض الفسفور ويستخدم مبنى مماثل لبطانات مركزات حمض الكبريت والمرسبات الألكتروستاتية حيث يكون الاستقرار البعدي هاماً . ونصادف بطانة الصهاريج من آجر الكربون في مغاطس تنظيف المعادن ، والتنظيف ، والأعمال الختامية ، وخصوصاً عند التعرض لحمض الهيدروفلور، وفي هضم الصخور الفوسفاتية بحمض الكبريت في تصنيع المخصبات (الأسمدة) الفوسفاتية.

الغرافيت من الصنف المقولب أكثر أهمية من مواد البناء الكربونية والغرافيتية بالنسبة للصناعة الكيميائية . فالغرافيت بصفاته المطواعة في التصنيع الآلي ، إضافة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إلى توفره بحجوم وأشكال كثيرة ، يسمح ببناء سلسلة كاملة من معدات المعالجة، بما فيها المبادلات الحرارية ، والمضخات ، والصمامات ، والأنابيب ، والوصلات ، والأبراج ، وأجهزة الامتزاز . وقدرة الغرافيت العالية في توصيل الحرارة مهمة خصوصاً في تطبيقات التبادل الحراري صورة 8-4 . والمعدات القياسية الأكثر شيوعاً هي المبادلات الحرارية القوقعية والأنبوبية shell and tube ، التي تظهر في الصورة 8-6 ، والتي تتراوح حجماً إلى وحدات يصل سطح انتقال الحرارة فيها إلى 1400 م^2 . وتتراوح ضغوط التشغيل حتى 700 KPag وضغط البخار حتى350 KPag . ويستخدم الغرانيت الكتيم أيضاً في المبادلات الحرارية اللوحية والكتلية ، والمبردات الشلالية cascade coolers ومضخات الطرد المركزي .

كما يستخدم في منافث الصواريخ ، وحوافي الأجنحة المتقدمة والمخاريط الأمامية في سفن العودة بسبب خفة وزنه ومتانته الآلية الجيدة عند درجات الحرارة العالية جداً .

طورت مؤخراً نماذج جديدة من الغرافيت وتتميز بالمرونة وقابلية الانضغاط، ولا تحتوي مواد ربط، أو راتينجات ، أو إضافات أخرى ، وتتميز بالخمول الكيميائي والزلاقة ، وهي صفات نموذجية بالنسبة للغرافيت النقي . يمكن صناعة هذه المواد على شكل صفائح أو أشرطة ، وكذلك على شكل رقائق وزبد (رغوة) foam . وتشتمل الاستخدامات في حقل معدات المعالجة الكيميائية على التغليف وأطواق منع التسرب ، والعزل الحراري عند درجات الحرارة العالية ، حيث يمكن استخدام هذه الخواص المتباينة لإظهار محاسن هذه المواد .

أما التطبيقات الكهربائية الحرارية : كما في إنتاج الفولاذ في أفران قوسية مكشوفة ، إضافة إلى إنتاج السبائك الحديدية والفسفور في أفران قوسية مغمورة ، فتستهلك الجزء الأكبر من الألكترودات الكربونية والغرافيتية .

تصل أطوال ألكترودات الأفران القوسية المكشوفة المصنوعة من الغرافيت إلى 60سم عرضاً و 245سم طولاً ، أما الألكترودات الكربونية ونصف الكربونية (كربون

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

+ حشوة غرافيت) التي تستخدم في الأفران القوسية المغمورة فتصل أطوالها النموذجية إلى 140 سم عرضاً و 265 سم طولاً .

وتتضمن تطبيقات التحلل الكهربائي أنودات لتحلل الأملاح المندمجة كهربائياً لإنتاج الألومنيوم ، والمغنزيوم ، ومعادن الصوديوم ، إضافة إلى تحلل المحاليل الملحية المائية كهربائياً لإنتاج الكلور ، والصودا الكاوية ، والكلورات . وسنورد مخططات الإنتاج لهذه التطبيقات في فصول أخرى .

إن ازدياد متانة الكربون والغرافيت مع ارتفاع درجات الحرارة ، ومنعتهما ضد الإجهاد الحراري ، ومقاومتهما للتأثير التأكلي للخبث المنصهر ، وفشل معظم المعادن في ترطيبهما ، كلها صفات تدفع إلى استخدامهما في الصناعات المعدنية ، كما في أسفل المناطق المائلة bosh zones في الأفران العالية ، وتبطين السطوح المقببة، وأحواض التسرب runout trough، والأطر ، والقوالب ، والبواتق . أما الاستخدامات الكهربائية والآلية فهي في الفراجين brushes ، والمقاومات ، ووسائل التلامس ، والأجزاء الألكترونية في الأنابيب ، وحلقات منع التسرب ، وكربونات التلحيم وأجهزة العرض السينمائي .

يتشكل **الغرافييت الحراري** بالتكسير الحراري لغاز هيدروكربوني كالميثان ، وترسبه على طبقة تحتية substrate . والراسب متباين الخواص إلى حد بعيد ، أي أن الموصلية الحرارية ليست نفسها في كل الاتجاهات . فهي تساوي النحاس في المستوى xy وأكسيد الألومنيوم في الاتجاه z . ويمكن أن يترسب عند الكثافة النظرية وبشكل نقي جداً ، وتشمل استخداماته البواتق لمعالجة المعادن والخلائط مثل الجرمانيوم germanium وزرنيخيد الغاليوم gallium arsenide ، ومنافث الصواريخ ، وطلاء لجزيئات الوقود النووي .

نسبة الصلابة إلى الوزن والمتانة إلى الوزن في **ألياف الكربون** أكبر منها في المواد البنيانية الشائعة . انخفضت أسعار الألياف من 1200 دولاراً للكيلوغرام ، في عام 1965، إلى أقل من 50 دولاراً للكيلوغرام عام 1981. تستخدم المركبات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الراتينجية في مباني الفضاء الجوي والفضاء ، حيث يكون توفير الوزن مهماً ، وفي سلع الألعاب الرياضية ذات الأداء العالي. تستخدم في تطبيقات الفضاء الجوي كل المركبات الكربونية التي تصنع بتحليل مادة الترابط الراتينجية resin matrix حرارياً ، وتستقصى بوصفها مواد احتكاك في المكابح .

الصورة 8-5. وحدة لإنتاج حمض الفسفور. بني البناء (إلى اليمين) كلياً من غرافيت الأفران الكهربائية، أما البرج (إلى اليسار) فقد ركب من أحجار الكربون اللامتبلر.

يستخدم **الغرافيت عالي** النقاوة جداً في كثير من المفاعلات النووية كمهدئ وعاكس فالمهدئ يحتجز الوقود النووي في موضع و" يهدئ " أو يخفف من سرعة حركة النيوترونات إلى سرعات يمكن فيها احتجازها ، وبهذا يمكن التفاعل السلسلي من الاستمرار . يحيط العاكس بالمهدئ ويبعثر النيوترونات الهاربة رجوعاً إلى القلب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

. ويستخدم الغرافيت أيضاً في بعض المفاعلات كمادة ربط matrix ليبعثر فيها الوقود النووي ويحتويه .

ويستخدم الغرافيت ذو النقاوة العالية أيضاً على نطاق واسع في صناعة أشباه الموصلات semiconductors من أجل النمو البلوري المفرد .

Fig. 8.6. Sectional view, impervious graphite shell-and-tube exchanger, single-tube pass. *(Union Carbide Corp., Carbon Products Div.)*

الصورة 8–6. صورة مقطعية ، لمبادل حراري قوقعي وأنبوبي من الغرانيت الكتيم ، ممر أنبوبي واحد .

التصنيع :

ينتج الغرافيت المصنّع من كوك المعوجات أو كوك البترول وفقاً لمخط الإنتاج في الصورة 8–7. والتفاعل أساسي من أجل هذا التغيير التآصلي

$$C(amorph) \rightarrow C(graphite) \qquad \Delta H = -10.5 \text{ KJ}$$

يمكن اختصار الطريقة التي يتضمنها استغلال هذه التفاعلات تجارياً ، كما هو في الصورة 8–7 ، من أجل الإكترودات والمواد الغرافيتية الأخرى كما يلي :

– يتم اختيار الكوك (كوك البترول أو الفحم) وينقل إلى مصنع الغرافيت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– تكلس المادة الكربونية (1250 ° مئوية) بغية تطاير الشوائب الطيارة .

– تحلل المواد المتكلسة بدقة .

– تسحن المواد المتكلسة ، وتنخل ، وتوزن ، وتمزج بمادة رابطة ، وتشكل بالصب في قوالب أو تبثق إلى ألكترودات خضراء ، وترتب في الفرن .

– تشوى الألكترودات الخضراء إلى 900 ° مئوية لكربنة مادة الربط وتأمين ألكترودات لامتبلورة .

– تغرفت graphitize الإلكترودات اللامتبلورة في فرن كهربائي بحرارة عالية (2700 ° مئوية) .

– ينقل الغرافيت وفقاً للطلبات الصناعية ، وتسحن النفاية .

يتألف الفرن المستخدم في تصنيع الغرافيت أساساً من لب الكوك الذي يغرفت ويحاط بطبقة ثقيلة من الرمل ، والكوك ، ونشارة الخشب كمادة عازلة .

تبنى أرضية الفرن وأطرافه بصورة رئيسية من الإسمنت ، مع أنابيب ملتفة للتبريد عند الأطراف لتخفيف درجة حرارة الألكترودات عند تماسها مع الهواء ، ولحمايتها من الاحتراق . تفكك الجدران الجانبية ، التي تبنى من الكتل والألواح السائبة ، بعد كل شوط . يتراوح متوسط الشحنة من 23000 – 90000 كغ من المادة . إن مقاومة الشحنة تتحمل ارتفاع درجة الحرارة إلى 3000 °مئوية . وعندما يتغرفت الكوك ، يهبط الفولتاج (الجهد الكهربائي) من 200 إلى 40 فولطاً بسبب انخفاض المقاومة. يسبب ارتفاع درجة الحرارة تطاير معظم الشوائب المعدنية. تتألف الدورة الكاملة للفرن يوماً للتحميل ، 4–5 يوماً التزويد بالطاقة ، حوالي 14 يوماً التبريد ، يومان للتفريغ. وهكذا تستغرق الدورة بين الشحنة والشحنة 22 يوماً.

بعد التبريد ، يفكك الفرن ويزال الكربون المغرفت . يستخدم العزل بالرمل ، والكوك ، وأي تلويث بكربيد السليكون مرة أخرى .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

In order to produce 1 t of finished graphite, the following materials and utilities are required:

Binder (pitch)	252 kg
Coke	1.5 t
Electricity	24,000–40,000 MJ

الصورة 8–7. مخطط إنتاج تصنيع ألكترودات ومساحيق الغرافيت الصناعي.

نحتاج لصنع 1 طناً من الغرافيت النهائي إلى المواد التالية : مادة ربط (قار) 252 كغ ، كوك 1.5 طناً ، كهرباء 24000–40000 MJ.

ويستخدم أيضاَ في هذه الأيام التيار المستمر ، وتقوم شركة واحدة على الأقل بإجراء الغرفتة في فرن غرفتة ذي صفين بالتيار المتعاكس . يضفي الصف المقابل بعد الغرفته ، حرارته على الكربون الداخل الذي سيغرفت . ولتشغيل هذا الفرن ، يجب أن تكون كل الكتل التي ستغرفت من الحجم نفسه تقريباً .

وفي تصنيع **ألكترودات الكربون اللابلورية** ، يسحن كوك البترول أو فحم الأنثراسيت الذي سيستخدم ويمزج حاراً برابط زفتي (الصورة 8–8). تبثق الكتلة اللينة الناتجة أو تقولب إلى الشكل النهائي للألكترودات . وبعدئذٍ تشوى هذه الألكترودات الخضراء عند درجة حرارة تقارب 950 ° مئوية في فرن يعمل بالغاز أو الكهرباء . وبعد تبريدها ونقلها من الفرن ، تقلب وتحول إلى خيوط بواسطة مخرطة بالطريقة نفسها التي تستخدم مع ألكترودات الغرافيت .

وهناك طريقة مماثلة لصنع الفراجين للمحركات ، يشكل فيها الكربون إلى صفائح صغيرة ، وتقص في الشكل الضروري لصنع الفراجين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تمتلك الألكترودات الغرافيتية مقاومة كهربائية أقل من الكترودات الكربون اللامتبلور ، وبالتالي يمكنها أن تنقل في المقطع العرضي تياراً كهربائياً أكبر ، بكلفة أعلى .

الصورة 8-8. مخطط إنتاج ألكترودات الكربون اللامتبلر.

يتم إنتاج **الغرافيت الحراري** pyrolytic بتكسير الهيدروكربونات حرارياً كالميثان ، والبروبان ، والأسيتيلين عند ضغوط منخفضة أو بالتخفيف بغاز ناقل خامل . يمكن تشكيل الأشكال البنيانية أو الألواح المسطحة حتى ثخانة 2سم تقريباً بتمرير الغاز فوق الشياق mandrel المسخن للشكل المرغوب. تغطى الجزيئات الصغيرة ، أي جزيئات الوقود النووي ، في سرير معجج مسخن يستخدم فيه مزيج من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الهيدروكربون والغاز الناقل الخامل لتعجيج السرير . يمكن تغيير بنية الغرافيت كثيراً ، ومن ثم خواصه ، مع تغيير ظروف التشغيل .

تصنع **ألياف الكربون** بالتحلل الحراري لطليعة الألياف العضوية ، مثل الرايون ، أوالبولي أكريلونتريل ، أو الزفت . تحمل الألياف التي تتكربن عند درجة حرارة 1300–1600 ° مئوية معاملاً نموذجي (modulus) لـ 230 GPa (33million psi) ومقاومة شدٍّ من 2.8 – 2.1 GPa (300 – 400000 psi) . وتزيد الغرفتة إلى 2800 ° مئوية المودول module بعامل 2 أو 3 ، وقد تزداد المتانة أو تنقص اعتماداً على نموذج الليف .

الماس الصناعي :

يتميز الماس بأهمية كبيرة في قص المواد الصلبة ، وتشكيلها ، وصقلها لأنه من أكثر المواد المعروفة صلابة . ويستخدم كثيراً لشحذ الأدوات المصنوعة من كربيد التنغستن ، والزجاج ، والمعادن اللاحديدية ، ولنشر وثقب الإسمنت والحجر. ومن خلال قوالب الماس ، تسحب ملايين الأميال من الأسلاك التي تستخدم في فتائل التنغستن للمصابيح الكهربائية وأنواع أخرى من الأسلاك . وتعد الولايات المتحدة أكبر مستهلك للماس الصناعي في العالم . ويشكل الإنتاج العالمي من الماس الصناعي ، 90 % وزناً من إجمالي إنتاج الماس .

ووفقاً للإحصاءات الحكومية ، استوردت الولايات المتحدة عام 1979 ، مامقداره 11.4×10^{6} قيراطاً (القيراط = 200مع) من الماس الصناعي بلغت قيمتها 79 مليون دولاراً. وبلغ إنتاجها من الماس الصناعي التركيبي عام 1980 ، 50×10^{6} قيراطاً . وفي حين استمر الركود تقريباً في استخدام الماس الطبيعي ، تابع الماس التركيبي نموه باضطراد لأنه يمكن تكييفه بدقة مع الاحتياجات النوعية .

تستخدم أنواع ثلاثة من الماس الطبيعي :

(1) الماس المتبلر crystalline والقابل للشق cleavable، مرتفع ومنخفض اللون والصنف .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(2) البورت bort ، نصف شفاف إلى كامد ، رمادي أو بني داكن ، ذو بنية بلورية مشعة أو مشوشة .

(3) الكربونادو carbonado ، ويعرف بالماس الأسود أو الكربون ، يوجد على شكل كداسة متبلرة كامدة وقاسية بدون تشقق .

والبورت هو الأكثر استخداماً في أحجارالماس الصناعي ، ويأتي معظمه من أفريقيا . أصبح الماس التركيبي هو المعيار لأداء عجلات التجليخ ، والمناشير ، والمثاقب ، وهو العامل الرئيسي في اقتصاد الصناعة. يستخدم الماس الصناعي على نطاق واسع في شحذ الكربيد المشكل أو أطراف السيراميك لخرط وثقب الأدوات. تستخدم مادة رابطة من الراتينج ، أو من مادة زجاجية ، أو معدن ملبد لربط العجلات الماسية المخصصة لشحذ المواد الصلبة الحاكّة كالأدوات المملطة من الكربيد ، والخزفيات ، والزجاج والتي تصنع من بلورات الماس التركيبي أو من مسحوق البورت . الأدوات التي تعمل بالماس الصناعي ضرورة عملية لتسوية وتهذيب عجلات الحك المرهقة في كافة الصناعات حيث ينجز الشحذ بدقة. وتتيح العدة الماسية في المخارط زيادة كبيرة في سرعة التشغيل الآلي لخراطة الأجزاء المعدنية اللاحديدية إلى تفاوتات ضيقة وصقل ناعم ، بسبب صلابة الماس وموصليته الحرارية العالية . تصنع قوالب سحب الأسلاك الدقيقة من الماس ، لأن تواصل سحبها بواسطة قوالب التحويل يسبب كثيراً من التأكل . وتستخدم في صناعة هذه القوالب حجارة بلورية مفردة من نوعية ناعمة ذات ثقب مناسب يفتح فيها. تم مؤخراً صنع قوالب ناجحة لسحب الأسلاك من مدمجات ماسية تتألف من بلورات ماسية ناعمة مرتبطة كلياً مع بعضها. تُشكل الثقوب باستخدام رؤوس ماسية حادة ، أو بشعاع ليزري رفيع ، وتجهز نهائياً بالصقل بغبار الماس الناعم . وعندما تتأكل هذه القوالب ، يمكن إعدادها من جديد لأسلاك من حجم أكبر . كانت قوالب الماس المستخدمة لسحب الأسلاك الحديدية سابقاً بقطر أقل من 2.5 مم ، لكنها حلت اليوم محل قوالب الكربيد لسحب الأسلاك بأقطار

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تصل حتى 4.6 مم . وقد صنعت ثقوب بحجوم تصل إلى 7.6 مم لسحب الأسلاك اللاحديدية .

تحولت شركات كثيرة منتجة لأسلاك النحاس إلى المدمجات الماسية التي حلت محل كربيد التنغستين . تزود لقمة الماس للحفر عبر التكلات الصخرية الصلدة المشكلة للزيت ، أو الغاز ، أو الماء لإحداث فتحات بشحنات التفجير في المناجم والمقالع ، ولحفر الثقوب في لب الأبنية الإسمنتية وانتزاعها بماسات صغيرة كاملة على شكل رباط معدني ملبد . تؤدي الماسات هنا عملاً حقيقياً ، فالرؤوس الفولاذية تعمل على تثبيتها في وضعية القص . وتتيح التيجان الماسية للمثقب بانتزاع اللب الحقيقي للصخور من أعماق كبيرة وفحصها للحصول على معلومات حول المعادن والترسبات الموجودة. يسبب الميل نحو الأتمتة زيادة في الاستهلاك المحلي للماس الصناعي أكبر من زيادة الاستهلاك للمواد الأخرى الحاكّة .

أدخلت شركة جنرال للكهرباء في عام 1957 جريش الماس التركيبي من أجل عجلات الشحذ المرتبطة بالراتينج ، وهو إنتاج يقوم على أساس طريقة اكتشفها العلماء في مختبرات أبحاثها عام 1954. وتستخدم الطريقة الأساسية نفسها حالياً في مصانع جنوب أفريقيا ، وآيرلندة ، والسويد ، واليابان ، وروسيا .

تحتاج هذه الطريقة إلى ضغوط ودرجات حرارة في منطقة الاستقرار الدينمي الحراري للماس (مقابل الغرافيت ، انظر الصورة 8 – 9) والمعدن المنصهر بالحفاز – المذيب الذي يتألف من معدن أو خليطة المجموعةVIII. تستخدم أجهزة الضغط العالي الفائق ، تجمع أجزاؤها مع بعضها بمكابس هيدرولية كبيرة. ويظهر في الصورة 8–10 واحد من المكابس الهيدرولية التي استخدمتها شركة جنرال المذكورة آنفاً . وتتم بشكل متقطع وتحتاج إلى عدة دقائق . تحتاج الجزيئات الماسية أو المحفزات بمختلف نماذجها وحجومها إلى شروط مختلفة من الضغط والحرارة ، والمحفز – المذيب ، ومدة التفاعل . ينظف الماس الخام ويصنف حجماً وشكلاً . وهناك حالياً عدد من مختلف النماذج ، يتراوح من مساحيق الصقل الناعمة حتى البلورات الكبيرة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

من حجم 20 mesh ، والتي تؤدي خدمة ممتازة في المناشر والمثاقب لقص السيراميك ، والحجارة ، والإسمنت .

الصورة 8–9. منطقة تشكل الماس لسبكة النيكل–الكربون .

الصورة 8–10. مكبس هيدرولي 900 طناً يستخدم لتأمين القوة الضاغطة على جهاز سيري مفرط الضغط من أجل الماس التركيبي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن إعداد المسحوق الماسي الناعم جداً للصقل مباشرة من بعض الغرافيتات بالضغط الصدمي . فتعبر الغرافيت موجة صدمية شدتها 300 – 1200 MPa واستمرارية 10^{-6} ثا . في طريقة Dupont ، تتناثر جزيئات الغرافيت في مادة الترابط المعدنية ، فتساعد على انتقال الموجة الضغطية والسقاية الحرارية لمقومات الكربون ذات السخونة العالية من الشبكة مباشرة بعد الضغط. وتساعد السقاية الحرارية في منع غرفتة الماس المتشكل أثناء الضغط . يزال المعدن بالحموض ، والغرافيت الخارجي بمعالجات التأكسد الانتقائية . لاتعتبر هذه المعالجة عاملاً مهماً في صناعة الماس التركيبي . ولا تشغل بشكل مستمر ، وتعطي حبيبات ناعمة بسعر منخفض ، وقد لايعمل بها كثيراً .

كانت قد طورت تقنيات ربط البلورات الماسية إلى مدمجات قوية وقاسية نسبياً. وتستخدم هذه المدمجات في لقم الثقب أو لسمنتة ركيزة كربيد التنغستين لتشكيل قطع أداتية غفل tool blanks . تحمل المدمجات حواف قطع كبيرة حادة وتبقى حادة على مدى حياتها لأن البلورات الماسية الحديثة مكشوفة دائماً أثناء الاستخدام. تحمل القطع الغفل صلابة الماس ومقاومته للحك ومقاومة صدم كربيد التنغستين . تركب المادة الحاكة الشبيهة بالماس ، نتريد البورون التكعيبي ، وتسوق، وتستخدم تجارياً وتصنع من نتريد البورون السداسي عند ضغوط ودرجات حرارة مشابهة لمثيلاتها في الماس التركيبي ولكن مع اختلاف مواد التحفيز – المذيب . وتصنع أيضاً المدمجات من نتريد البورون التكعيبي .

وحبيبة نتريد البورون التكعيبي الحاكة فعالة خصوصاً في شحذ المعادن الحديدية الصلدة التي يميل الماس إلى التفاعل معها . وعموماً ، تفضل أعمال الحك بالماس للمواد اللامعدنية الصلبة ، بينما يفضل الحك بنتريد البورون التكعيبي للمواد المعدنية الصلبة .

يمكن إنتاج الماس من نوعية الحجارة الكريمة في المختبر ، ولكن هذه الطريقة بطيئة ومكلفة ولا تعتبر مناسبة من الناحية الاقتصادية في السوق العادية . ولكنها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتميز بموصلية حرارية أعلى من أية مادة معروفة ، وهي ملائمة أكثر من البلورات الماسية الطبيعية من النموذج II ، وقد تصبح مفيدة كأغلفة حرارية للأدوات الكهربائية الدقيقة ذات الشدة العالية في القدرة في الحالة الصلبة ومن أجل نوافذ أشعة الليزر ذات الشدة العالية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 9

الصناعات الخزفية

Ceramic Industries

تطلق أحياناً على الصناعات التقليدية للخزف تسمية ***نواتج الطين*** أو ***الصناعات السليكاتية clay products*** ، وتتضمن منتوجاتها اساساً على السيليكات وتم في السنوات الأخيرة تطوير منتجات جديدة لتلبية الحاجة إلى مواد تقاوم درجات الحرارة العالية ، أو تقاوم الضغوط الأشد ، أو تتميز بخواص ميكانيكية أفضل ، أو تحمل صفات كهربائية خاصة ، أو يمكنها تحمل المواد الكيميائية الأكالة. وسنقوم في هذا الفصل بدراسة النماذج التالية من المنتجات :

1- **الخزفيات Whitewares** : الصيني ، الآنية الخزفية ، الآنية الفخارية ، الخزف الصيني ، المصنوعات الحجرية ، والآنية الزجاجية .

2- **منتجات البناء الطينية Structural clay products** : آجر البناء ، آجر الواجهة ، الطين النضيج terra - cotta ، أنابيب المجارير ، آجر المصارف drain tile .

3- **المنتجات المقاومة للحرارة أو الصهر Refractories** : الطوب الحراري ، السليكا ، الكروميت ، المغنسيت ، آجر المغنسيت – كروميت ، ومنتجات كربيد السليكون والزركونيوم ، ومنتجات سليكات الألومنيوم والألومينا .

4- **المنتجات الخزفية المتخصصة Specialized ceramic products.**

5- **المينا والمعادن المطلية بالمينا Enamels and enameled metal.**

وسوف نعالج صناعات الزجاج، والسمنت، والمواد الصناعية الحاكّة في فصول مستقلة.

تاريخياً : صناعة الفخار Pottery واحدة من أقدم الصناعات التي عرفتها الإنسانية . فقد أكتشف أن حرق الأواني الطينية يعود إلى حوالي 15000 ق. م

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وظهرت في مصر بعد ذلك بحوالي عشرة قرون . وتحتوي المتاحف ، باعتبارها سجلاً ثقافياً ، على منتجات طينية صنعت بشكل مستقل من مختلف العصور . وأحدث الطلب على المواد الأفضل طيفاً واسعاً من الأنظمة ، وتم التأكيد بشكل أكبر على الإخصاب التهجيني لـ ***كيمياء السليكات*** مع علم التعدين وفيزياء الأجسام الصلبة ، الذي يقترن بكثير من المعالجات الموجهة بأجهزة الحاسوب والأتمتة المتقدمة، التي تميز الطرق الحديثة للصناعة . جرت مؤخراً محاولات لتطوير معالجات من أجل صنع الآجر من نفايات غير عضوية كالرماد المتطاير من وحدات الطاقة ، ورمل المسبك ، ونفايات المناجم ، وخبث الأفران ، وعدد كبير من المعادن الأخرى التي توجد بكميات ضخمة في جميع أنحاء البلاد. وهناك تطويرات أخرى نجدها في المراجع والبراءات .

الاستخدامات والاقتصاديات : نظراً لعدم توفر المعلومات عن مبيعات الخزفيات ، ولأن كثيراً من المنتجات الخزفية تستخدم كمقومات في التجهيزات النهائية لبعض المواد حيث تصنف تحت مجموعات أخرى ، يصعب علينا تحديد مدى هذه المبيعات . ولكن بعض الجهات تبذل جهوداً كبيرة كل عام لدراسة هذه الصناعة . وقد أوجزنا في الجدول 9–1 الإحصائيات الاقتصادية . أنتج الطين عام 1979 في 46 ولاية وفي بورتوريكو. وكانت جورجيا في ذلك العام على رأس الولايات في إنتاج الطين ، حيث بلغ إنتاجها 7.5×10^6 طناً ، وتكساس 3.5×10^6 طناً ، وأوهايو 3.7×10^6 طناً. وكانت جورجيا هي الأولى أيضاً من حيث بلغت العائدات 437.6 مليون دولاراً .

يستهلك 60 % من إجمالي الطين المنتج في صناعة منتجات البناء من الطين الثقيل . ومن هذه النواتج يستهلك طوب البناء ، وأنابيب المجارير ، وآجر المصارف drain tile 38 % من إجمالي إنتاج الطين ، 19 % من الإسمنت البورتلاندي ، و10 % من الكداسة الخفيفة الوزن.

وكما نرى في الجدول 9–1، فقد بلغت قيمة منتجات البناء أكثر من 1061 مليون دولاراً في عام 1980.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

1- إحصائيات الطين ونواتجه في الولايات المتحدة (آلاف الأطنان المترية وآلاف الدولارات).

أو	الصادرات		الاستيراد للاستهلاك		الشحنات المقاومة للحرارة	شحنات طين البناء
يمة	الكمية	القيمة	الكمية	القيمة	القيمة	القيمة
579	2328	160790	33	1917	465442	993508
7172	2422	194914	23	2082	497576	1158278
8460	2914	243722	46	3972	580257	1179058
8989	2922	263147	31	6688	557286	10661507
9888	2864	292914	30	7895	609949	971824

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتستخدم المواد المقاومة للحرارة كميات كبيرة من الطين، ويتزايد استخدامه مبدئياً بسبب استخدام المزائج اللدائنية ، ومزائج الدكّ ، ومزائج الصب . ويستخدم الطين كحشوات في كثير من النواتج كالورق ، والمطاط ، واللدائن ، والدهان ، والمخصبات . وتراب القصار Fuller's earth هو الطين الرئيسي الذي يستخدم في تطبيقات الامتزاز . وتشمل استخدامات مهمة أخرى طين الحفر ، وآجر الأرضيات والجدران ، وتكوير خام الحديد ، والخزفيات .

المواد الخام الأساسية :

المواد الخام الثلاث الرئيسية التي تستخدم في صناعة المنتجات الخزفية التقليدية أو " الثلاثية المحاور " هي الطين ، والفلدسبار feldspar ، والرمل .

الطين هو سليكات الألومنيوم المميأة والمشوبة قليلاً أو كثيراً التي تنتج من تجوية الصخور البركانية التي كان فيها الفلدسبار معدناً أصيلاً جديراً بالملاحظة . ويمكن توضيح التفاعل كما يلي :

$$\underset{\text{Potashfeldspar}}{K_2O.Al_2O_3.6SiO_2}+CO_2+2H_2O \rightarrow K_2CO_3+\underset{\text{kaolinite}}{Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O}+\underset{\text{silica}}{4SiO_2}$$

هناك كمية من نوع فلزي تدعى بفلزات الطين clay minerals ، تحتوي بصورة رئيسية على مزائج الكاؤلينيت Kaolinit $(Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O)$ ، والمونتموريلونيت montmorillonite $[(Mg,Ca)O.Al_2O_3.5SiO_2.nH_2O]$ ، والإيليت illite $(K_2O,MgO,AL_2O_3,SiO_2,H_2O)$ كلها بكميات متغيرة) .

ومن وجهة النظر الخزفية ، يكون الطين لدناً وقابلاً للتشكل عندما يكون ناعماً ومرطباً ، وصلباً عندما يكون جافاً ، وزجاجياً عندما يحرق عند درجة حرارة عالية بشكل مناسب . وتعتمد طرق التصنيع على هذه الخواص .

ترافق الطين كميات مختلفة من الفلزات الطينية هي : الفلدسبار ، والمرو quartz ، وشوائب أخرى مثل أكاسيد الحديد . والكاؤلينيت هو الفلز الأساسي في كل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أنواع الطين تقريباً التي تستخدم في صناعة الخزف ، رغم استخدام طين البنتونيت bentonite clays القائم على أساس المونتموريلونيت حيث تكون اللدونة العالية مرغوبة .

تتأثر خاصية اللدونة أو إمكانية التشكيل كثيراً بالحالة الفيزيائية للطين وتتفاوت إلى حد كبير بين نماذجه . ويختلف الطين كثيراً في خواصه الفيزيائية وفي الشوائب الموجودة التي كثيراً ماتكون ضرورية لرفع نوعيته عن طريق إجراء مساعد. ونجد في الصورة 9–1 المراحل الضرورية لهذا الإجراء ، حيث يزال الرمل والميكا mica . تطبق تقريباً كل الخطوات الواردة في مخطط الإنتاج على التغييرات الفيزيائية ، أو العمليات الموحدة ، كالفرز حسب الحجم بواسطة النخل أو الترسيب الانتقائي ، والترشيح ، والتجفيف .

مع ذلك يتم التحكم بالخواص الغروية بإضافة مواد مناسبة مثل سليكات الصوديوم والشبة . وتتضمن المعالجات المساعدة أيضاً التعويم الرغوي froth flotation . وتستخدم التنقية الكيميائية للمواد ذات النقاوة العالية كالألومينا والتيتانيا titania.

هناك أنماط شائعة ثلاثة من الفلدسبار هي : البوتاس ($k_2O.AL_2O_3.SiO_2$)، والصودا ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) ، والجير ($CaO.AL_2O_3.6SIO_2$) .

ويستخدم كل منها بنسبة معينة في إنتاج الخزف . يتمتع الفلدسبار بأهمية كبيرة كعنصر صهر في الصيغ الخزفية . قد يوجد في الطين عند المعالجة ، أو يمكن أن يضاف حسب الحاجة. تأتي نصف الكمية التي تستخدم في الولايات المتحدة من كارولاينا الشمالية .

الرمل أو الصوان هو المقوم الثالث الرئيسي في الخزف وقد أوجز في الجدول 9–2، خواصه الأساسية لصناعة الخزف ، إضافة إلى الصفات المشابهة للطين والفلدسبار . يجب اختيار الرمل مع قليل من الحديد للحصول على منتجات خزفية فاتحة اللون .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إضافة إلى المواد الخام الرئيسية الثلاث ، يستخدم عدد كبير من المواد الأخرى ، والأملاح ، والأكاسيد كعوامل صهر ومقومات خاصة مقاومة للحرارة.

الصورة 9–1. مساعدة الطين الصيني . لاحظ : لايمكن إعطاء الكميات لأن استرجاع الطين يختلف من 8 – 18 % اعتماداً على الطين الخام المستخدم . والمصنع الذي يظهر هنا مصمم لإنتاج 30 طناً / يوم ، بغض النظر عن اختلاف أنواع الطين الخام .

وفيما يلي بعض عوامل الصهر الأكثر شيوعاً التي تخفف درجة حرارة التزجج ، أو درجة حرارة التفاعل :

Borax ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) بوركس	**Fluorspar (CaF_2)** فلورسبار
Boria acid (H_3BO_3) حمض البوريك	**Cryolite (Na_3AlF_6)** كرايوليت
Soda ash (Na_2CO_3) كربونات الصوديوم	أكاسيد الحديد
Sodiu nitrate ($NaNO_3$) نترات الصوديوم	**Antimony oxides** أكاسيد الأنتيمون
Pearl ash ($K_2 CO_3$) كربونات البوتاسيوم المكلسة	أكاسيد الرصاص
Nepheline syenite سينايت النيفيلين **$[(Na.K)_2Al_2Si_2O_8]$**	فلزات الليثيوم
العظام المكلسة	فلزات الباريوم
Apatite $[Ca_5(F,Cl,OH)(PO_4)_3]$ الأباتيت	

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وفيما يلي بعض من المقومات الخاصة المقاومة للحرارة والأكثر شيوعاً:

الومينا (Al_2O_3)	ديومورتيريت **Dumortierite** ($8Al_2O_3.B_2O_3.6SiO_2.H_2O$)
أوليفين **Olivine** [$(FeO,MgO)_2SiO_2$]	كربورندوم **Carborundum** (SiC)
كروميت **Chromite** ($FeO.Cr_2O_3$)	موليت **Mullite** ($3Al_2O_3.2SiO_2$)
مغنسيت **Magnesite** ($MgCO_3$)	دولوميت **Dolomite** [$CaMg(CO_3)_2$]
جير (CaO) وحجر جيري ($CaCO_3$)	ثوريا **Thoria** (ThO_2)
زركونيا **Zirconia** (ZrO_2)	تيتانيا **Titania** (TiO_2)
سليكات المغنزيوم المائية **Hydrous magnesium silicates**، مثل التالك **talc** ($3MgO.4SiO_2.H_2O$)	سليكات الألومنيوم ($Al_2O_3.SiO_2$) **(kyanite sillimanite, anadalusite)**

الجدول 9–2. المواد الأساسية الخام للخزفيات.

	كاؤلينيت	فلدسبار	رمل أو صوان
الصيغة	$Al_2O_3.2SiO_2.2H2O$	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	SiO_2
اللدونة	لدن	غير لدن	غير لدن
قابلية الانصهار	مقاوم للصهر*	رابط صهور بسهولة	مقاوم للصهر*
نقطة الانصهار	1785 درجة مئوية	1150 درجة مئوية	1710 درجة مئوية
التقلص أثناء الشي أو الحرق	تقلص كبير	ينصهر	لايتقلص

*قابل للانصهار عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة احتراق الفحم (1400° مئوية).

ويستخدم كثير من المواد الخام الأخرى في مجموعات مختلفة ، صنفت منها على الأقل 450 مادة .

التحولات الكيميائية ، بما فيها كيمياء الخزف الأساسية :

تصنع كل المنتجات الخزفية بمزج كميات مختلفة من المواد الخام السابقة ، وتشكيلها ، وتسخينها إلى درجات الإشعال . وتكون مابين 700 ° مئوية من أجل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

السطوح الصقيلة وإلى 2000 ° مئوية بالنسبة لكثير من التزججات . وتسبب درجات الحرارة هذه عدداً من التفاعلات ، تشكل الأسس الكيميائية للتحولات الكيميائية :

1- إزالة أو " تدخين الماء water smoking " عند 150 - 650 ° مئوية.

2- التكليس ، $CaCO_3$ مثلاً بدرجة 600 - 900 ° مئوية .

3- تأكسد المركبات الحديدية والمادة العضوية بدرجة 350 – 900 ° مئوية

4- تشكل السليكات بدرجة 900 ° مئوية وأكثر .

تكون بعض التفاعلات الكيميائية الأولية بسيطة ، كتكليس $CaCO_3$ ونزع مياه وتحلل الكاؤلينيت (الكاؤلين) . التفاعلات الأخرى ، مثل تشكل السليكات ، معقدة جداً وتتغير مع درجة الحرارة ونسب المقومات كما يظهر في الصورة 9-2. تميزت دراسات قاعدة الأطوار phase-rule بأهميتها في تعليل الملاحظات التجريبية في الصناعات الخزفية وفي تقدير توقعات التحسين . فعلى سبيل المثال ، قادت المعلومات الموجودة في الصورة 9-2 حول نظام $Al_2O_3.SiO_2$ إلى تطويرات مهمة في معالجة صناعات مواد الموليت mullite المقاومة للحرارة . ويظهر هذا الرسم التخطيطي أنه يمكن الحصول على أي نسبة من الإسالة، اعتماداً على درجة حرارة محددة ، باستثناء الدرجات الأحادية التباين . وبالتالي إذا منع الانصهار التدريجي من المضي بعيداً عن طريق التحكم بارتفاع درجة الحرارة ، فستبقى مادة هيكلية ذات صلابة كافية لتثبيت الكتلة الحارة مع بعضها. ويظهر هذا المخطط لـ $Al_2O_3.SiO_2$ أن الموليت هو مركب الألومينا والسليكا الوحيد المستقر عند درجات الحرارة العالية .

المنتجات الخزفية بمجموعها مقاومة للحرارة قليلاً أو كثيراً ، فمثلاً ، تحدد مقاومة ناتج ما للحرارة ، ودرجة هذه المقاومة عن طريق الكميات النسبية للأكاسيد المقاومة للحرارة وأكاسيد الانصهار. والأكاسيد المقاومة للحرارة هي: SiO_2 ، وAl_2O_3 ، CaO ، وMgO ، مع ZrO_2 ، وTiO_2 ، وCr_2O_3 ، وBeO والتي تستخدم بشكل أقل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وأكاسيد الانصهار الرئيسية هي : Na_2O ، وK_2O ، وB_2O_3 ، و SnO_2 ، مع الفلوريدات التي تستخدم أيضاً كمواد مساعدة على الانصهار في بعض التركيبات .

يعد الطين هو المقوم الشائع (الكاؤلين عادة) في كل المنتجات الخزفية ، ولهذا السبب تكون التفاعلات الكيميائية التي تحدث عند تسخين الطين مهمة جداً . وأول تأثير للتسخين هو طرد ماء الإماهة ، ويحدث هذا بدرجة 600 – 650 ° مئوية تقريباً ويمتص كمية كبيرة من الحرارة ، مخلفاً مزيجاً لامتبلراً من الألومينا والسليكا ، كما أظهرت ذلك الدراسات بأشعة إكس .

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$$

في الواقع، يمكن استخلاص نسبة كبيرة من الألومينا بحمض كلور الماء في هذه المرحلة . وعند مواصلة التسخين ، تتبدل الألومينا اللامتبلرة بشدة كبيرة عند 940 ° مئوية إلى شكل بلوري من الألومينا ، هو γ-alumina ، مع توليد كمية كبيرة من الحرارة وعند درجات حرارة أعلى بقليل يبدأ عند حوالي 1000 ° مئوية اتحاد الألومينا والسليكا فتشكلان الموليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$). وتتحول السليكا المتبقية عند درجات الحرارة الأعلى إلى كريستوباليت cristobalite بلوري. ولذلك يكون التفاعل الأساسي الإجمالي في تسخين الطين كما يلي:

$$\underset{\text{Kaolinite}}{3(Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O)} \rightarrow \underset{\text{Mullite}}{3Al_2O_3.2SiO_2} + \underset{\text{Cristobalite}}{4SiO_2} + 6H_2O$$

أوجزنا حالة توازن مزائج Al_2O_3-SiO_2 كتابع لدرجة الحرارة في مخطط التوازن الطوري لهذا النظام الذي يظهر في الصورة 9–2. يعمل وجود المواد المساعدة على الصهر إلى خفض درجة حرارة تشكل الموليت وتسريع الاقتراب من التوازن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 9–2. شكل الطور لنظام $\alpha Al_2O_3.SiO_2$.

الميلوت هو $3Al_2O_3.2SiO_2$ ، والكريستوباليت SiO_2 ، والكوروندوم Al_2O_3 .

يحتوي هيكل الخزف الحقيقي على مقومات أكثر بكثير من الطين نفسه . لأن إمكانية حصول التفاعلات الكيميائية أكبر مما يؤدي إلى تشكيل مواد كيميائية أخرى إضافة إلى الموليت والكريستوباليت في الناتج النهائي . فمثلاً قد توجد سليكات وألومينات الكلسيوم والمغنزيوم بمختلف أنواعها ، وربما أيضاً معادن قلوية. ولكن القسم القلوي من الفلدسبار ومعظم عوامل الصهر تصبح جزءاً من الطور الشفاف أو الزجاجي للهيكل الخزفي . تخضع الهياكل الخزفية جميعها إلى قدر ما من التزجج ، أو التشكل الزجاجي ، أثناء التسخين ، وتعتمد درجة التزجج على المقادير النسبية من المادة المقاومة للحرارة وأكاسيد الصهر في المزيج ، وعلى درجة الحرارة ، ومدة التسخين .

يضفي الطور الزجاجي بعض الخصائص المرغوبة على بعض الهياكل الخزفية، بتاثيره كرابط كما يضفي شفافية جزئية على الآنية الخزفية . حتى أن بعض

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التزجج مرغوب في المواد المقاومة للحرارة لكي يعمل كرابط ، ولكن زيادة التزجج تخرب خصوصية الصمود للحرارة. وهكذا نجد أن الهيكل الخزفي يتركب من مادة ربط زجاجية إضافة إلى البلورات التي من أهمها الموليت والكريستوباليت

توفر درجة التزجج ، أو الانخفاض التدريجي في المسامية ، أساساً لتصنيف مفيد للمنتجات الخزفية كما يلي :

1- ***الأواني الخزفية (الخزفيات)*** : اختلاف كميات مواد الصهر ، التسخين عند درجات حرارة عالية نسبياً ، اختلاف التزجج .

2- ***منتجات الطين الثقيل :*** وفرة مواد الصهر ، التسخين عند درجات حرارة منخفضة ، تزجج خفيف .

3- ***منتجات مقاومة للحرارة :*** قليل من مواد الصهر ، التسخين إلى درجات حرارة عالية ، تزجج ضعيف .

4- ***المينا :*** وفرة مواد الصهر ، التسخين عند درجات حرارة معتدلة ، تزجج كامل .

5-***الزجاج :*** اعتدال مواد الصهر ، التسخين عند درجات حرارة مرتفعة ، تزجج كامل .(الفصل 11)

الخزفيات (الصيني) whitewares :

" الصيني " تسمية عامة تطلق على المنتجات الخزفية ، وهي عادة بيضاء وناعمة البنية . وتقوم على أساس أصناف مختارة من الطين تتحد مع كميات متفاوتة من المواد المساعدة على الصهر والمسخنة عند درجات حرارة مرتفعة في فرن (Klin) (1200 – 1500 ° مئوية) . وتختلف درجات التزجج بين الآنية الخزفية تبعاً لاختلاف كميات وأنواع المواد المساعدة على الصهر ، من آنية خزفية إلى خزف صيني مزجج . ويمكن تحديدها كما يلي :

الآنية الخزفية Earthenware : تسمى أحياناً آنية الطعام شبه الزجاجية ، وهي مسامية وليست شفافة خفيفة اللمعان .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المصنوعات الخزفية Chinaware : سلع مزججة نصف شفافة ، متوسطة البريق ، تقاوم الحك إلى حد ما ، وتستخدم لأغراض غير تقنية .

الخزف الصيني Porcelain : سلع مزججة نصف شفافة شديدة اللمعان تقاوم الحك إلى أقصى درجة . وتشمل مادة كيميائية ، ومادة عازلة ، والصلصال الصيني السني .

الأدوات الصحية Sanitary ware : كانت سابقاً تصنع من الطين ، وكانت مسامية عادة ، ولهذا السبب يستخدم المركب الزجاجي في هذه الأيام . يتضمن المركب الثلاثي المحاور أحياناً الطوب الحراري grog الزجاجي المنشى قبل الحرق .

الخزف الحجري Stoneware : واحد من أقدم السلع الخزفية ، استخدم قبل تطوير الخزف الصيني بوقت طويل ، ويمكن اعتباره ، في الواقع ، خزفاً صينياً خاماً من مادة خام رديئة الصنف لم يجر تصنيعها بعناية .

آجر الصيني Whiteware tiles : يوجد في عدد من النماذج الخاصة ، ويصنف عادة باعتباره بلاطاً للأرضيات ، مقاوم للحك وكتيم لنفوذ البقع وقد يكون لامعاً أو غير لامع ، وآجراً للجدران ذا سطح صلب ثابت ، بألوان وأشكال عدة .

تصنيع الخزف الصيني Porcelain : نختار الخزف الصيني كما عرّفناه أعلاه لشرح الطريقة النموذجية للتصنيع في هذه المجموعة . هناك تصاميم ثلاثة لإنتاج الخزف الصيني بـ ***الأسلوب السائل*** *wet-process* ، تستخدم لإنتاج مواد عزل ناعمة الحبيبات عالية اللمعان للخدمة العالية الفولطية ، والخزف الصيني بـ ***الأسلوب الجاف*** ، الذي يستخدم لتسريع إنتاج القطع ذات البنية الأكثر انفتاحاً والأخف فولطية ، و ***الخزف الصيني الصب*** ، وهو ضروري لصنع قطع كبيرة ومعقدة جداً بالطريقتين الأخريين . وتقوم هذه المعالجات الثلاث على أساس المواد الخام نفسها ، لأن الاختلافات في التصنيع تكمن إلى حد كبير في مراحل التجفيف والصوغ (التشكيل) . تتضمن الصورة 9–3 شرحاً للأسلوب السائل . ويمكن تجزئة مخطط الإنتاج إلى الخطوات المتتابعة التالية :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– توزن المواد الخام بنسب ومواصفات مناسبة لإنتاج الخزف الصيني بالنوعية المرغوبة من قواديس علوية إلى عربة الوزن .

– يمزج الفلدسبار ، والطين ، والصوان بالماء في جبّالة (خلاطة الطين والماء) ثم يمرر من خلال فرازة مغنطيسية ، ويصفى ، ويختزن .

– يزال معظم الماء (ويهدر) في مرشح مكبسي . ويزال الهواء بالكامل في خلاطة الطين بمساعدة التفريغ ومدى التقطيع . مما يؤدي إلى الحصول على خزف أقوى وأكثف وأكثر انتظاماً .

– يتم تشكيل الطين المحضّر إلى قطع غفل في مكبس هيدرولي أو عن طريق التشكيل بالكبس على الساخن في قوالب مناسبة .

– تجفف هذه القطع بصورة أولية ، وتشذب ، وتجفف أخيراً بصورة كاملة ، عند شروط دقيق التحكم .

– يمكن الحصول على سطوح شديدة اللمعان عن طريق التلميع بمواد منتخبة

– يجري تزجيج الهيكل وتلميعه في أفران نفقية ، ذات أجهزة دقيقة للتحكم بدرجات الحرارة والحركة .

– تحمى المواد الخزفية بوضعها في صقارات* saggers أحدها فوق الآخر في عربات . ويمثل هذا معالجة واحدة بالنار، يحرق فيها الهيكل والطلاء في وقت واحد. تختبر صلابة هذا الخزف وتفحص كهربائياً .

---

* الصقارات Saggers (مساند) تصنع بمزج الحبيبات الخشنة المتحصلة من طحن الصقارات Saggers القديمة مع طين حديث وماء في خلاطة ملاط وتفريغ الكتلة الشبيهة بالعجين من آلة البثق على شكل رغيف . توضع هذه الأرغفة في مكنة تشكيل القوالب ، بحيث تكتسب شكل العلبة ، ثم تحرق . ويمكن استخدامها عدة مرات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 9–3. تصنيع الخزف الصيني بأسلوب ويستنغهاوس السائل.

تصنع أكثر أواني المائدة بطرقة أكثر تعقيداً من السلع الممثلة بالناتج الخزفي الخاص . تشكل بعض النماذج بإلقائها على دولاب الخزاف حيث تصوغ الأيدي الماهرة الطين اللدن الدائر إلى الشكل المرغوب ، وتصب بعض الأشياء من مزلق الطين في قوالب من جص باريس الماص . وبعد التجفيف ، تنزع وتعالج إلى حد أبعد . يمكن إنتاج الأشكال المعقدة كالسلع الفنية والتجهيزات المخبرية بهذه الطريقة (الصورة 9–4 b). يجري إنتاج الأشياء المستديرة البسيطة ، كالأكواب ، والصحاف ، والأطباق اقتصادياً بالهزّ jiggering ، حيث يضغط الطين اللدن إلى أو على قالب مفرد دوار ، وكثيراً مايستخدم الخزاف عتلة في تشكيل السطح الخارجي وإزالة الطين الزائد ، التي تدلى فوق القالب المشكّل على صورة الهدف المرغوب (الصورة 9–5 b) . ولقد طور التشكيل الآلي ، ولكن المزج بالطاقة العالية والتجفيف بالأشعة تحت الحمراء ضروريان لنجاح الأتمتة. يمكن حرق الخزف بعد التجفيف بطرق ثلاث ، والطريقة الشائعة هي الحرق عند درجة حرارة عالية بما يكفي لإنضاج الهيكل قبل التلميع .

تلميع آنية الصيني مهم وخصوصاً آنية المائدة . ومادة التلميع عبارة عن طبقة رقيقة من الزجاج المصهور على سطح الإناء الخزفي عالي أو منخفض المسامية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتحتوي على مقومين من نموذجين مختلفين بنسب مختلفة : مواد مقاومة للحرارة كالفلدسبار والسليكا ، والصلصال الصيني ، ومواد مساعدة للصهر كالصودا ، والبوتاس ، والفلورسبار ، والبوراكس borax . وتقدم التركيبات المختلفة من هذه المواد والاختلاف لدرجات الحرارة مجالاً واسعاً للبنية والنوعية . يتيح سيينيت النيفيلين Nepheline syenite إحراقاً عند درجة حرارة منخفضة .

الصورة 9–4. مخطط مبسط للإنتاج بطريقة التشكيل .
(a) بثق آجر الطين ، (b) هزّ أطباق الطعام .

يجب أن ترتبط مادة التلميع بالإناء ، كما يجب أن يكون معامل تمددها قريباً من معامل تمدد الإناء لتفادي حدوث عيوب كـ " التجزع " و " التشظي " . ويمكن الإكساء بمادة التلميع بالتغطيس ، أو الرش ، أو السكب ، أو الطلاء بالفراشي . أما

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

زخرفة هذه الآنية فقد تكون ناقصة أو زائدة التلميع . وعبارة إحراق التلميع هي العبارة التقنية التي تطلق على إحراق ماد التلميع. يجب تلميع الفخاريات Earthenware بين 1050 – 1100 ° مئوية ، والخزف الحجري بين 1250–1300 ° مئوية .

المنتجات الطينية الإنشائية :

كثيراً مايجري تصنيع المنتجات ذات الكلفة المنخفضة والمتينة جدا ، كآجر البناء ، وآجر الواجهات ، والطين النضيج ، وأنابيب المجارير ، وقرميد المصارف من أرخص أنواع الطين العادية مع التلميع أو بدونه . يحمل الطين المستخدم عادة كميات من الشوائب تكفي لتأمين السيولة المطلوبة من أجل الربط . يمكن تلميع الطين، كما في أنابيب المجارير أو قرميد المصارف عن طريق إلقاء (" ملح التزجيج ") في نار الفرن . فيتفاعل الملح المتطاير ليشكل طبقة أو غطاء مصهوراً أو مزججاً .

تصنيع آجر البناء :

المواد الخام هي الطين من مجموعات ثلاث : (1) طين الاحتراق الأحمر، و (2) طين الاحتراق الأبيض، و (3) طين الإحراق للتلميع ، وهي عادة مقاومة للحرارة . يجب أن تتوفر في طين آجر الواجهات الشروط التالية : خلوه من الانفتال ، وغياب الأملاح الذؤوبة ، وصلابة كافية عند حرقه بدرجة حرارة معتدلة، والانسجام العام في اللون عند الإحراق. أما شروط الآجر فأقل صرامة ، ويستخدم عادة طين الإحراق الأحمر.

يصنع الآجر بواحدة من طرق ثلاث : الطين اللين ، أو الطين القاسي ، أو بالكبس الجاف . ففي طريقة الطين القاسي السائدة اليوم، يرطب الطين فقط بما يكفي (12 – 15 %) لتماسكه عند التشكيل . يجبر الطين على الخروج بواسطة جهاز باثق الصورة (9–5 a). وتزيد إزالة الهواء من قابلية تشكيل ، ومرونة ، وقوة الآجر غير المجفف عن طريق إنقاص الفراغات. يمكن إعادة كبس القرميد لصنع قرميد الواجهات ، وتضمن إعادة الكبس مزيداً من التناسق في الشكل والتغلب على الضغوط الداخلية التي يحدثها جهاز البثق . يجفف الآجر بطرق مختلفة : في العراء أو في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الظل ، أو في مجففات نفقية. وبعد التجفيف ، يحرق الآجر في أفران من النماذج المشروحة سابقاً عند درجة حرارة تتراوح من 875 ° مئوية إلى حوالي أكثر من 1000 ° مئوية . وقد تم التوجه مؤخراً إلى توحيد الفرن والمجفف .

تستخدم معالجة الطين القاسي عملياً لتصنيع كل الأنواع الطينية ، بما فيه كافة نماذج الآجر ، وأنابيب المجارير ، وقرميد المصارف ، والقرميد الأجوف ، والصامد للنار ، والطين النضيج .

يمكن في بعض الحالات تشكيل الطين مباشرة من جرف إلى آلة الطين القاسي ، ولكن يمكن الحصول على ناتج أفضل لو سحن الطين وسقي قبل الاستعمال . ويحدد نموذج الطين المتوفر محلياً غالباً الناتج الخزفي الذي يمكن أن يصنع بشكل اقتصادي . لقد تم مكننة صناعة نواتج الطين الإنشائية ، لأنه لايمكن للمصانع غير المحدّثة أن تصمد للمنافسة .

المواد المقاومة للحرارة :

تضم المواد المقاومة للحرارة ، التي نطلق عليها تسميات ***حمضية وقاعدية ومعتدلة*** وأيضاً المواد الفائقة المقاومة للحرارة ، تلك المواد التي تستخدم لمقاومة المؤثرات الحرارية ، والكيميائية ، والفيزيائية التي نجدها في إجراءات الأفران .

تباع هذه المواد على شكل طوب حراري ، وسليكا ، ومغنسيت ، وكروميت وآجر مغنسيت – كروميت ، ومواد كربيد السليكون والزركونيا المقاومة للحرارة ، ومنتجات سليكات الألومنيوم والألومينا . يحافظ على كمية المواد المساعدة للصهر اللازمة لربط جزيئات المواد المقاومة للحرارة مع بعضها عند حدها الأدنى لتخفيف التزجج. أدت إمكانية تشكيل مواد مصنوعة من قوامات bodies بدون طين وحتى بدون مرونة طبيعية إلى تصنيع خزفيات ذات مقوم واحد بمواصفات ممتازة، كالأكاسيد النقية المقاومة للحرارة . تعد هذه المواد أحادية البلورة وذاتية الربط مقارنة بالمواد التقليدية المقاومة للحرارة الزجاجية الربط .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 9-5. مخطط مبسط للإنتاج بطريقة التشكيل .

(a) ضغط جاف للمواد المقاومة للحرارة ، (b) آنية فنية بالصب الانزلاقي .

خواص المواد المقاومة للحرارة : عند تصنيع المادة المقاومة للحرارة التي تناسب على أفضل وجه عملية محددة، من الضروري دراسة المواد ، ودرجة حرارة التشغيل في الفرن حيث تكون المادة المقاومة للحرارة لازمة ، ومعدل تغيير درجات الحرارة ، والحمل المستخدم أثناء التسخين ، والتفاعلات الكيميائية التي نواجهها .

نحتاج عادة إلى عدة نماذج من هذه المواد لبناء الفرن ، لأنه مامن مادة مفردة مقاومة للحرارة يمكنها أن تصمد عادة للشروط المختلفة التي تسود في مختلف أجزاء الفرن .

الخواص الكيميائية : تقسم المواد المقاومة للصهر وفقاً لتصنيفها التجاري إلى مجموعات حمضية ، وقاعدية ، ومعتدلة ، مع أنه لايمكن في حالات كثيرة التمييز بينها بشكل واضح . لاريب في أن طوب السليكا حمضي ، وأن آجر المغنسيت عالي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

القلوية ، ولكن آجر الطين الحراري يصنف عادة في المجموعة المعتدلة ، مع أنه قد ينتمي إلى كلتا الفئتين ، اعتماداً على نسبة السليكا إلى الألومينا فيه .

لاينصح عادة باستخدام الآجر الحمضي بالتماس مع الناتج القلوي ، أو العكس ولايمكن اعتبار التفاعلات الكيميائية ولا الخواص الفيزيائية معياراً للسلوك المقبول ويجب دراسة كلتيهما قد يعزى التأثير الكيميائي إلى التماس مع الخبث ، ورماد الوقود، وغازات الأفران إضافة إلى التماس مع نواتج كالزجاج والفولاذ .

المسامية : ترتبط المسامية مباشرة بكثير من الخواص الأخرى الفيزيائية للآجر، بما فيها مقاومة الهجوم الكيميائي . وكلما كانت مسامية الآجر أكبر ، كلما سهل اختراقه من قبل المواد المنصهرة والغازات . وفي صنف ما من الآجر ، يكون الآجر الأقل مسامية أكثر متانة ، وموصلية حرارية ، وسعة حرارية .

نقاط الانصهار : نكتشف نقاط الانصهار باستخدام مخاريط القياس الحرارية لنقاط التلين المقررة سلفاً . يجري تليين معظم المواد التجارية المقاومة للحرارة تدريجياً ضمن مدى واسع وليس لها نقاط انصهار واضحة لأنها تتركب من عدة فلزات مختلفة، متبلورة ولامتبلورة . يمكن الحصول على نقاط انصهار هذه المخاريط الحرارية من المراجع . ونجد في الجدول 9-3 نقاط الانصهار النموذجية للمواد المقاومة للحرارة ، النقية منها والنواتج التجارية .

التشظية spalling : يعرف تصدع ، أو تقشر الآجر أو الكتل المقاومة للحرارة الذي ينجم عن عدم تساوي الإجهاد أو الضغوط الحرارية بسبب كمية الحرارة بـ ***التشظية***. تتمدد المواد المقاومة للصهر عادة عند تسخينها. والآجر الذي يخضع إلى تمدد أكبر، عند معدل التشكيل النهائي ، هو أكثر تعرضاً للتشظية عند إخضاعه لتسخين وتبريد سريعين .

المتانة : تؤثر المتانة على البارد بشكل طفيف فقط على المتانة عند درجات الحرارة العالية . ومقاومة الحك أو التأكل مهمة أيضاً بالنسبة لكثير من مباني الأفران ، مثل جدران أفران الكوك للنواتج الثانوية وبطانة طرف التفريغ في أفران الإسمنت الدوارة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مقاومة التبدلات الحرارية : الآجر منخفض التمدد بالحرارة والذي يحمل بنية أكثر خشونة ، يكون أكثر مقاومة لسرعة التبدلات الحرارية ، كما يظهر إجهاداً أقل

الجدول 9–3. درجات حرارة انصهار المواد المقاومة للصهر.

المادة	درجة الحرارة (مئوية)
آجر الطوب الحراري	1750 – 1600
الكاؤلين ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$)	1785
طوب السليكا	1700
سليكا (SiO_2)	1710
آجر البوكسيت	1850 – 1732
آجر طين الألومينا العالي	1880 – 1802
موليت ($3Al_2O_3.2SiO_2$)	1810
سليمانيت (Al_2SiO_5) sillimanite	1816
فوستريت ($2MgO.SiO_2$) forsterite	1890
كروميت ($FeO.Cr_2O_3$)	1770
آجر الكروم	2200 – 1950
ألومينا (Al_2O_3)	2050
سبينل ($MgO.Al_2O_3$) spinel	2135
كربيد السليكون (Sic)	2700
آجر المغنسيت	2200
آجر الزركونيا	2700 – 2200
نتريد بورون	2720

والآجر الذي يستخدم لفترة طويلة ينصهر غالباً إلى خبث زجاجي على السطح الخارجي أو أنه أيضاً أكثر أو أقل تحاتاً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الموصلية الحرارية : يتميز الآجر الأشد كثافة والأقل مسامية بموصليته العالية للحرارة . ومع أن الموصلية الحرارية مرغوبة في بعض مباني الأفران ، كما في جدران الكظم muffle walls ، فهي غير مرغوبة كبعض الخواص الأخرى للمواد المقاومة للحرارة ، كمقاومة ظروف الإشعال . والعزل مرغوب في بعض المواد الخاصة المقاومة للحرارة .

السعة الحرارية : تعتمد السعة الحرارية للأفران على الموصلية الحرارية ، والحرارة النوعية ، والوزن النوعي للمادة المقاومة للحرارة . يعتبر انخفاض كمية الحرارة التي يمتصها الآجر الخفيف الوزن صفة حسنة عندما تشغّل الأفران بشكل متقطع ، لأنه يمكن الحصول على درجة الحرارة اللازمة لتشغيل الفرن بزمن أقل ووقود أقل . وعلى العكس ، يفضل آجر الطوب الحراري الكثيف الثقيل لشغل مربعات التجديد regenerator checkerwork ، كما في أفران الكوك ، وأفران الزجاج ، ومواقد الأفران العالية .

تصنيع المواد المقاومة للحرارة : تستخدم العمليات الفيزيائية والتحولات الكيميائية التالية في تصنيع المواد المقاومة للحرارة : الطحن والنخل ، والمزج ، والكبس أو القولبة ، وإعادة الكبس ، والتجفيف ، والحرق أو التزجيج . والخاصية الوحيدة الأكثر أهمية أثناء التصنيع هي الكثافة المرتفعة والتي تؤثر على كثير من الخواص المهمة الأخرى ، كالمتانة ، واستقرار الحجم ، ومقاومة التحول إلى خبث، والتشظي ، بالإضافة إلى السعة الحرارية . ونحتاج في صنع المواد العازلة المقاومة للحرارة إلى بنية مسامية ، أي إلى كثافة منخفضة .

الطحن : من الواضح أن حجم الجسيمات في الدفعة هو من أهم العوامل . ومن المعروف أن المزيج الذي تبلغ نسبة الجسيمات الخشنة إلى الناعمة فيه من 45 إلى 55 مع قليل فقط من الجسيمات المتوسطة ، ينتج مزائج كثيفة . ومن الضروري مراعاة الدقة في النخل والفصل ، ثم إنه لابد من إعادة التدوير للتحكم الجيد وتعد هذه الإجراءات فعالة جداً مع المواد عالية التبلور لكنها يصعب تعميمها على المزائج عالية المرونة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المزج : وظيفة المزج هي توزيع المادة اللدنة بحيث تغطي كامل المقومات غير اللدنة . يساعد هذا الإجراء في تأمين مادة التزليق أثناء عملية التشكيل ويتيح ربط الكتلة بأقل عدد من الفراغات .

التشكيل : أدى الطلب الكبير على الآجر المقاوم للحرارة الذي يتميز بكثافة ، ومتانة ، وحجم ، وتجانس أكبر إلى تبني طريقة الكبس الجاف للتشكيل بمكبس يعمل آلياً (الصورة 9–5 a). وطريقة الكبس الجاف ملائمة خصوصاً للدفعات التي تتألف أساساً من المواد غير اللدنة . وعند استخدام طريقة التشكيل بالضغط العالي ، من الضروري القيام بنزع الهواء من الآجر أثناء الكبس لتفادي الترقق والتشقق بعد التحرر من تخفيف الضغط . يقوم الطين عند استخدام الضغط ، بامتصاص الغاز أو تكثيفه . ويستخدم التفريغ من خلال فتحات في علبة القالب . ولكن الأشكال الكبيرة الخاصة لاتكيف بسهولة مع التشكيل الآلي .

التجفيف : يستخدم التجفيف لإزالة الرطوبة التي تضاف قبل التشكيل لإعطاء المرونه . يخرج الماء المزال من الفراغات مما يسبب انكماشاً كبيراً وتوتراً داخلياً. يستغنى عن التجفيف كلياً في بعض الحالات ، وينجز القدر الضئيل الضروري منه خلال مرحلة الإحراق .

الإحراق : يمكن إجراء الإحراق في أفران نموذجية مستديرة ذات تيار الهواء الهابط أو الأفران النفقية المتواصلة . يحدث أمران هامان أثناء الإحراق : يتطور التماسك الدائم عن طريق التزجج الجزئي للمزيج ، وتطور الأشكال المعدنية الثابتة من أجل الخدمة المستقبلية ، والتغيرات التي تطرأ هي إزالة ماء الإماهة ، يليها تكليس الكربونات وتأكسد المركبات الحديدية . قد يتقلص الحجم من خلال هذه التبدلات بمقدار 30 % ، وتحدث توترات شديدة في المادة المقاومة للحرارة . يمكن التخلص من هذا التقلص عن طريق استقرار مسبق للمواد المستخدمة .

تنوع المواد المقاومة للحرارة :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يشكل الآجر غير القاعدي ، مع السليكا (حمض) والطوب الحراري (معتدل) حوالي 95 % من المواد المقاومة للحرارة . وعلى الرغم مما يظن بمعنى قدرة هذه المواد على الصمود لدرجة الحرارة ، هناك في الواقع حالات استثنائية فقط تكون فيها الحرارة هي العامل الوحيد الذي يؤثر في التدمير النهائي . ويحدث هذا التدمير عادة بسبب التأثير الكيميائي عند حرارة التشغيل .

آجر الطوب الحراري : يعد الطوب الحراري من أكثر المواد المقاومة للصهر استخداماً، لأنه ملائم تماماً للعديد من الاستخدامات . ويتراوح في تركيبه الكيميائي من الطوب الذي يحتوي على نسبة عالية من السليكا الحرة إلى الطوب ذي المحتوى العالي من الألومينا . تستهلك صناعة الفولاذ كميات كبيرة من المواد المقاومة للصهر لتبطين الأفران العالية ، والمواقد ، وأفران المجمرة المكشوفة ، والأفران الأخرى . وتستخدم صناعات أخرى لهذا الغرض المسابك ، وأفران الجير ، وأفران الفخار وأفران الدست cupolas ، وأفران البرونز والنحاس ، والأفران المستمرة للخزف والفلزات ، ومجموعات المراجل وتوليد الغاز ، وأفران الزجاج .

طوب السليكا : يحتوي طوب السليكا على مايقرب من 95 – 96 % من SiO_2 و2 % تقريباً من الجير الذي يضاف أثناء الطحن لتأمين التماسك . يخضع هذا الطوب إلى تمدد ثابت ، يحدث أثناء الإحراق ويسببه التحول التآصلي الذي يحدث في السليكا البلورية . ويتمدد بمقدار 1.5 % عند إعادة تسخينه ، ولكن النتيجة تكون عكوسة ويعود الطوب إلى حجمه عند تبريده .

يصنع طوب السليكا في عدد من الحجوم القياسية بمكبس آلي . وهي ذات بنية متجانسة ، وخالية من الجيوب الهوائية وعيوب التشكيل أنها ذات مسامية منخفضة وهذه الخواص مرغوبة جداً لمقاومة اختراق الخبث .

يتميز طوب السليكا عند تسخينه بمتانة فيزيائية أكبر منها في الطوب الذي يصنع من الطين . ومن هنا ، يكون هذا الطوب مناسباً للأقواس في الأفران الكبيرة . ولكن الأفران التي تستخدمه يجب أن تسخن وتبرد بالتدريج ، لتخفيف التشظي والتشقق .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستخدم أفران المجمرة المكشوفة طوب السليكا في أقواسها الرئيسية ، وجدرانها الجانبية ، وأقواس أبوبها ، والحواجز الفاصلة ، لكن المنشآت الحديثة تحتوي على طوب السليكا عالي المقاومة والآجر القاعدي . يتفوق طوب السليكا عالي المقاومة على طوب السليكا التقليدي بمقاومته العالية للصهر وانخفاض نفوذيته للغازات . وبسبب موصليته العالية للحرارة استخدم طوب السليكا في أفران الإنتاج الجانبي للكوك وفي معوجات الغاز .

المواد المقاومة للصهر ذات المحتوى العالي من الألومينا : تستخدم هذه المواد على نحو متزايد لتلبية الطلب على المواد التي يمكنها أن تصمد للظروف الشديدة التي لايصمد لها الطوب الحراري وطوب السليكا القديمين . يصنع الآجر الذي يحتوى على نسبة عالية من الألومينا من طين غني بالبوكسيت والدياسبور diaspore . تزداد مقاومة الصهر ودرجة حرارة التزجج الأولي بحسب محتوى الألومينا (انظر شكل الطور في الصورة 9–2) . وتتميز هذه المواد بخاصية أخرى مهمة هي أنها خاملة عملياً بالنسبة لأول أكسيد الكربون ولا تتفتت في أجواء الغاز الطبيعي حتى 1000 °مئوية .

يصنف الطوب ذو المحتوى العالي من الألومينا بين المواد الفائقة المقاومة للصهر ، ويمكن تصنيف مواد الألومينا النقية (+ 97 %) بين المواد الخاصة المقاومة للصهر التي طورت حديثاً ، وتدعى بالأكسيد النقي (انظر المقطع الخاص بالأكسيد النقي في هذا الفصل) . يستخدم الطوب الذي يحتوي على نسبة عالية من الألومينا في صناعة الإسمنت ، والمواد المقاومة للصهر في مصانع الورق ، وفي قواعد المراجل الحديثة . ويستخدم أيضاً في تبطين أفران الزجاج ، وأفران إحماء الزيت ، ووحدات تقطير الزيت ذات الضغط العالي ، وفي سقوف أفران تليين الرصاص ، وفي مربعات التجديد في الأفران العالية .

المواد القاعدية المقاومة للصهر : يصنع الآجر القاعدي المهم من المغنسيا ، والكروميت ، والفورستريت forsterite . وللحصول على المتانة اللازمة والصفات الأخرى الفيزيائية ، يعالج الآجر القاعدي في مكابس آلية ويربط كيميائياً أو يحرق

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بشدة . وقد أمكن التغلب على مثلبة الافتقار إلى الرباط واستقرار الحجم في هذا النوع من الآجر والأنواع الأخرى عن طريق إدخال التحسينات التالية على عملية التصنيع :

(1) جرى تطوير الملاءمة بين الحبيبات إلى أقصى درجة باستخدام حجوم جسيمات منتخبة ودمجها بنسب ملائمة لملء الفراغات .

(2) تزايد ضغط التشكيل إلى 70 MPa واستخدمت معدات نزع الهواء لخفض الفراغات الهوائية بين الحبيبات.

(3) استخدام رابط كيميائي مقاوم للصهر.

مواد المغنسيا المقاومة للصهر : تصنع هذه المواد من المغنسيتات magnesites المحلية ، أو المغنسيا المستخلصة من المحاليل الملحية (الفصل 10) . لايصمد طوب المغنسيا لزيادة الحمل عند ارتفاع درجات الحرارة ولكن أمكن التغلب على هذه الصعوبة بمزجه مع خامات الكروم . ويمكن الحصول على كثير من المزائج ، تتراوح من المزائج التي تسيطر فيها المغنسيا إلى المزائج التي يسيطر فيها الكروم . يصطلح علمياً لتسميتها حسب المقوم الأساسي في المزيج . وهناك تفاوت كبير في الأسعار تبعاً لاختلاف التركيب . وهذا النوع من الآجر من بين الأنواع عالية الكلفة . كثيراً مايعزز آجر المغنسيا – كروم المتحد كيميائياً بفولاذ طري لتثبيت الهيكل الآجري والتخفيف من الخسارة بالتشظي إلى أدنى حد .

تستخدم المواد المقاومة للصهر هذه في جدران أفران المجمرة المكشوفة وجدران الأفران الكهربائية ، في مناطق الحرق في أفران الإسمنت ، وفي سقوف مختلف الأفران اللاحديدية العاكسة .

يحمل آجر الكروم – مغنسيا المحروق بشدة خواصاً فيزيائية هامة بسبب تركيبه الخاص ، وحجوم جسيماته ، وارتفاع ضغط التشكيل ، وارتفاع درجة حرارة الإشعال . ويتمتع بأهمية مميزة في أفران المجمرة المكشوفة القاعدية .

طورت صيغة حديثة لآجر المغنسيا – كربون لاستخدامه في تبطين الأفران الكهربائية . جرى تطوير هذه الصيغة أصلاً في الخارج ، ولكن أسواق إنتاج الآجر

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في الولايات المتحدة طرحت منتجات تحتوي على نسب مختلفة من الكربون لمختلف الاستخدامات .

يستخدم الفورستريت ($2MgO.SiO_2$) كرابط وكأساس في المواد المقاومة لدرجات الحرارة العالية . وحيثما يشكل الفورستريت أساساً ، تصنع المواد المقاومة للصهر عموماً من الألومينا . وفي تصنيع المواد المقاومة للصهر من الفورستريت يضاف عادة المغنسيت الهامد بالحرق لتحويل بعض المعادن المساعدة إلى فورستريت ، وهي سليكات أكثر استقراراً عند درجات الحرارة العالية . فعلى سبيل المثال ، يوجد الإنستاتيت enstatite أو الكلينوإنستاتيت clinoenstatite في الصخر الأولفيني rock olivine ، وعند تعدينه ، يتحول إلى فورستريت .

$$\underset{\text{Enstatite}}{MgO.SiO_2} + \underset{\text{Magnesia}}{MgO} \rightarrow \underset{\text{Forsterite}}{2MgO.SiO_2}$$

تتميز المواد الفائقة المقاومة للصهر هذه بارتفاع نقطة انصهارها ، وعدم التحول أثناء التسخين ، وعدم تجاوز الاستقرار الحجمي عند درجات الحرارة العالية. ولا ضرورة للتكليس عند تحضيرها . وتستخدم على نطاق واسع في الإنشاءات العلوية للصهاريج الزجاجية والمربعات checkers لأن ارتفاع مقاومتها الجيدة الكيميائية أثناء التدفق ومتانتها عند درجات الحرارة العالية تسمح بتعزيز نتاج الصهاريج . وتجد هذه المواد كثيراً من التطبيقات الصناعية ، كما في الجدران الانتهائية لأفران المجمرة المكشوفة وأفران تنقية النحاس .

الطوب العازل :للطوب العازل نموذجان : لدعم الطوب المقاوم للصهر ولاستخدامه بدلاً من الطوب النظامي المقاوم للصهر . يصنع معظم الطوب المستخدم للدعم من التربة الدياتومية المسامية الطبيعية ، والطوب من النموذج الثاني ، الذي يدعى عادة بالمواد المقاومة للصهر الخفيفة الوزن ، يماثل في تركيبه تركيب الطوب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الثقيل ويدين بأهميته العازلة لطريقة تصنيعه . فعلى سبيل المثال ، تطحن نفاية الفلين cork وتنخل ، ثم تمزج مع طين حراري ، وتصب ، وتحرق . يحترق الفلين في الفرن ، مخلفاً طوباً خفيفاً عالي المسامية . يمكن استخدام المواد المقاومة للصهر هذه ذات الوزن الخفيف بأمان عند درجات الحرارة من 1350 إلى 1600 ° مئوية بينما لايناسب طوب التربة الدياتومية درجات الحرارة التي تتجاوز 1100 ° مئوية ضمن الظروف العادية .

كربيد السليكون Silicon Carbide : اشتهرت المواد ذات المقاومة الفائقة للصهر بسبب مقاومتها الكيميائية وقدرتها على الصمود للتبدلات المفاجئة في درجات الحرارة . ولتحضير هذه المواد، تطحن المواد الخام من فرن كربيد السليكون (الفصل 15) ، ويضاف إلى المسحوق أقل من 10 % من رابط خزفي . وقد يكون هذا الرابط طيناً أو مسحوق كربيد السليكون الناعم نفسه . يعد هذا الآجر مقاوماً عالياً للصهر ويتميز بارتفاع موصليته الحرارية ، وضعف تمدده، وشدة مقاومته للحك والتشظي . وهو متين آلياً ويصمد للأحمال في الأفران عند درجات حرارة تصل حتى 1400 ° مئوية .

تستخدم هذه المواد في أفران اللفع muffles بسبب موصليتها الحرارية . ثم إن قدرتها على امتصاص الحرارة وتحريرها بسرعة ومقاومتها للتشظي في ظل التبدل المتكرر لدرجات الحرارة تجعلها مرغوبة من أجل المرجعات recuperators . وتحل محل منتجات الكربون وسليكات الألومنيوم في الأفران العالية لصناعة الحديد بسبب استقرارها عند تخفيض الظروف ومقاومتها الجيدة للقلويات ، إضافة إلى خواصها الممتازة في نقل الحرارة . وهناك استخدامات أخرى ، مثل منافث الصواريخ ، وأنابيب الأفران والمسخنات الإشعاعية ، وحجرات الاحتراق في المحركات التربينية الغازية ذات الأساس الخزفي .

المواد المقاومة للصهر من الألومينا البلورية أو سليكات الألومنيوم : أظهر البحث أن الموليت mullite والكورندم corundum يتميزان بمقاومة عالية لتشكل الخبث ويبقيان في حالة متبلورة عند درجات الحرارة 1600 ° مئوية وأكثر (انظر

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

شكل الطور في الصورة 9–2) . تؤمن الأفران ذات الحرارة العالية اليوم طوب الألومينا الذي يضاهي بدقة الكورندم النقي في خواصه وطوب الموليت الذي يصنع من الكيانيت kyanite الهندي المكلس ، مع الرابط الطيني القديم الذي استبدل برابط الموليت المؤلف من بلورات متشابكة . وتستخدم هذه المواد عندما يكون تشكل الخبث خطيراً .

مواد الصب الكهربائي أو مواد كورهارت المقاومة للصهر Electrocast or Corhart Refracrories : يصنع كثير من المواد المترابطة المقاومة للصهر من مواد الموليت المنصهرة كهربائياً . ويجري التصنيع عن طريق إدخال طوب الدياسبور Diaspore بمحتواه العالي من الألومينا (لتأمين نسبة $3Al_2O_3$ / $2SiO_2$) إلى أعلى الفرن الكهربائي . عند الضرورة تعدل هذه المواد لتأمين نسبة متوازنة للموليت $3Al_2O_3 / 2SiO_2$. تفرّغ سليكات الألومنيوم من الفرن على فترات عند 1800 ° مئوية وتصب في قوالب مبنية من ألواح رملية تلدن القوالب التي تحتوي على الكتل من 6 – 10 يوماً قبل استخدامها. تحمل المواد المقاومة للصهر الناتجة من هذه المعالجة قواماً زجاجياً لامسامياً يظهر معامل تمدد خطياً يصل إلى نصف مثيله في الطوب الحراري الجيد. لايمكن قص الكتل أو تشكيلها ، ولكن يمكن طحنها بواسطة دواليب الألندوم Alundum ، مع ذلك ، تتقدم مهارة الصب بسرعة ، وتوجد اليوم حجوم كثيرة وأشكال معقدة .

يحتوي الصب الكهربائي على نسبة 0.5 % فقط من الفراغات ، بالمقارنة مع 17 – 29 % في كتل الطوب الحراري . تستخدم المواد المصبوبة المقاومة للصهر في أفران الزجاج ، وفي تبطين المناطق الحارة في الأفران الدوارة ، وفي أفران المراجل الحديثة التي تتعرض للتشغيل الشديد ، وفي معدات المعادن كما في أفران التشكيل . تتميز هذه المواد بطول العمر ، وضآلة التلف ، مما يوازن ارتفاع كلفتها الأولية .

هناك نوع أحدث وأفضل من مواد الصب المنصهرة ، يحتوي على 83 – 95 % الومينا . حيث ينقص المحتوى الزجاجي الخلالي كثيراً ، إضافة إلى الفراغات المحرضة أثناء المعالجة العادية للصب .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأكاسيد النقيـة المقاومـة للصـهر : واجهت صناعة المواد المقاومة للصهر دائماً تزايد الطلب على المنتجات التي تصمد لدرجات حرارة أعلى وظروف تشغيل أكثر شدة . ولتلبية هذه الشروط ، تم تطوير مواد خاصة من أكاسيد نقية مقاومة للصهر . وتعتمد صفاتها الممتازة بالدرجة الأولى على خلوها من المواد المساعدة للصهر . تتصف الأكاسيد المهمة المقاومة للصهر ، بزيادة الكلفة في وحدة الحجم بالتسلسل حسب وجود : الألومينا ، والمغنسيا ، والزركونيا ، والبيريليا beryllia والثوريا thorai ولقد تم تطويرها جميعاً من أجل المواد المقاومة للصهر والخفيفة تشترك المواد الثلاث الأولى في الخواص :

(1) النقاوة العالية (97 % على الأقل من الألومينا *، أو المغنسيا ، أو الزكرونيا المستقرة) .

(2) تتركب بصورة رئيسية من حبيبات تندمج بالصهر كهربائياً.

لاتستخدم البيريليا تجارياً في الأواني الثقيلة لأنها عالية الكلفة وشديدة التطاير فوق 1650° مئوية بوجود بخار الماء . وللثوريا عدد من المثالب ، وخصوصاً لأن نشاطها الإشعاعي يضعها تحت رقابة لجنة الطاقة الذرية .

يستخدم على نطاق واسع من هذه المواد الأكسيدية النقية المقاومة للصهر لبد الألومينا sinter alumina . ويستخدم بنجاح عند درجة حرارة تصل حتى 1870 ° مئوية تقريباً . والمغنسيا مادة قاعدية مقاومة للصهر ويسهل اختزالها عند درجات الحرارة المرتفعة . وتنحصر استعمالاتها بأكسدة الأجواء عند درجات حرارة أعلى بكثير من 2200 ° مئوية . وبما أن الزركونيا تخضع لتبدل بلوري من شكل أحادي الميل إلى شكل رباعي عند 980 ° مئوية ، يترافق بتبدل حجمي شديد أثناء الانقلاب ،

* الألومينا مادة كيميائية متعددة الاستعمالات وتستخدم في مختلف أشكالها ونقاواتها كما يلي: (1) كمادة خام للألومنيوم المعدني ، و (2) كـ " ألومينا منصهرة مشوبة " عندما يصهر البوكسيت ، و (3) كـ " ألومينا منصهرة نقية " عندما تصهر الألومينا المجففة ، و (4) كـ Al_2O_3 بلوري مفرد، أو كصفِّير sapphire (الفصل 15) ، و (5) كـ لبد ألومينا عنما تتحد الحبيبات بواسطة سطح بدئي منصهر أو متلبد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يصبح من الضروري استقرار البنية البلورية إلى شكل مكعب ، لايخضع للانقلاب. ويمكن إنجاز ذلك بإضافة بعض الأكاسيد المعدنية (خصوصاً CaO و MgO) . تعتبر حرارة المعالجة في مدى 2550 – 2600 ° مئوية تجارية في الوقت الحاضر بوجود الزركونيا المنصهرة والمستقرة . وتستخدم على نطاق واسع في الوقت الحاضر كلوازم للأفران في إشعال مقاومات تيتانات الباريوم barium titanate resistors ، ولكن يحتمل إيجاد استخدامات أساسية لها في المستقبل .

المنتجات الخزفية المتخصصة :

المركبات الخزفية : تستمد البنى النخروبية honeycombs أو المتشابكة Webbings ، المشبعة بطور خزفي ، متانتها من المعادن السبيكية العالية ، وجودة خواصها الحرارية من الزبد الخزفي . المدى الحراري لهذه المواد المترابطة عال جداً ، وتستخدم في المعدات الفضائية كدروع حرارية ، ومنافث صواريخ ، وحجرات نفاثة ضاغطية . تتضمن السبائك المعدنية الخزفية Cermets واحدة من مجموعة المواد المعدنية المركبة تتألف من مزيج متآلف من المقومات الخزفية والمعدنية ، عادة على شكل مسحوق . ترص هذه المقومات وتلبّد للحصول على خواص فيزيائية معينة لاتوجد وحيدة في أي من المقومين ، وتستخدم لتبطين المكابح والقوابض لأنها أثقل وزناً وأعلى سرعة ، وأيضاً بسبب سطوحها اللاتزليقية عند درجات الحرارة التي تتراوح من 370 – 815 ° مئوية .

يتكون التفاعل الذي يربط المركبات الخزفية – المعدنية عن طريق تفاعل يوحد المعدنين عند تسخينهما إلى مادون نقطة انصهارهما . يعمل الخزف كمادة حفازة تسبب تأكسد المعدن إلى أكسيد معدني. وعندما يتشكل الأكسيد المعدني، تنمو بلورات الأكسيد ضمن بنية الخزف البلورية . الملاط الرابط متين جدا ودائم ويتشكل بسرعة ، مع ذلك ، تتطلب المتانة المثالية المحافظة على سخونة المادتين لعدة ساعات ريثما يتشابكان مع بعضهما . يمكن لهذا الربط أن يحدث بين كل المعادن ومعظم الخزفيات ، ولكن أكثر الأربطة متانة هي التي تتشكل بين المعادن الكريمة (بلاتين ، ذهب ، فضة) والخزفيات الأكسيدية للألومينا ، والمغنيسيا ، والسليكا ، والزركونيا ، والبيريليا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

. اقترحت عدة استخدامات لهذه المواد كرقائق الخزف المطلية بالذهب للشرائح شبه الموصلة ، والفولاذ المبطن بالزركونيا لاستخدامات مقاومة التأكل ، ولإنتاج التيجان السنية الذهبية المغلفة بالخزف . هذه المعالجة ناجحة أيضاً مع الأحجار الكريمة ، حيث تسمح بربط دائم بين الإطار الذهبي والحجر الكريم .

يمكن تحويل مختلف المواد بالنفخ أو بالسحب إلى ألياف مفيدة خصوصاً للعزل عند درجات الحرارة العالية. تم إنتاج ألياف من المرو الدقيق بالنفخ (بقطر 1−3 μm) وبأطوال 0.31 سم للّيف المسحوب من الألومينو− بوروسليكات alumino-borosilicate (1−11μm قطراً) الذي لايحتاج إلى عامل ربط . إن استخدام الأغطية blankets أو الحجر الانفصالية modules من ألياف الخزف من أجل عزل المعالجة الحرارية في أفران الطلاء بمينا الخزف الصيني ومراجل أفران الخزف ، أحدث وفراً في الوقود بمقدار 30 %.

الخزفيات العازلة ذات الاستقطاب العفوي ferroelectric وذات المغنطيسية الحديدية ferromagnetic : النموذج الخزفي الأكثر شيوعاً في هذا الصنف هو تيتانات الباريوم ($BaTiO_3$) . تظهر التيتانيا Titania ومركباتها خواصاً غير عادية تفيد في التطبيقات الكهربائية ، وأكثرها أهمية يتضمن قدرة عالية في مختلف الترددات . دفع نقص الميكا mica خلال الحرب العالمية الثانية إلى تطوير مكثفات capacitators تركيبية . والطرق المستخدمة في تصنيع قوامات تيتانية وتيتانات خزفية الطابع .

تعزى التحسنات في تصميم المعدات الألكترونية إلى المواد الخزفية ذات المغنطيسية الحديدية ، وتستخدم تلك المعدات في أجهزة التلفزيون ، وأجهزة الحاسوب ، والمفاتيح المغنطيسية ، والمحولات العريضة النطاق ، وأجهزة التسجيل وأجهزة الذاكرة .

الخزفيات عالية المحتوى من الألومينا : وهي عبارة عن مواد كثيفة وقوية ميكانيكياً على خلاف المواد المقاومة للصهر وعادةً تكون مسامية . وتستخدم الخزفيات عالية المحتوى من الألومينا في معظمها للاستفادة من مقاومتها للبلل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والتأكل ، واستقرارها البعدي فضلاً عن صمودها لدرجات الحرارة العالية . تعتبر الألومينا عالية النوعية عندما تحتوي على 85 % أو أكثر من Al_2O_3 . وتشمل استخداماتها تبطين منحدرات ومزالج التعدين ، والعوازل في المرسبات الإلكتروستاتية ، وصمامات الكمامات ، والمقومات الآلية البالغة الدقة .

الطلاء الزجاجي vitreous enamel :

الخزف الصيني أو الطلاء الزجاجي مزيج خزفي يحتوي على نسبة كبيرة من المواد المساعدة للصهر ، يطبق بارداً أو مصهوراً على المعدن عند درجة الحرارة الحمراء المعتدلة . فيحدث تزجج كامل . ويعود استخدامه للذهب ، والفضة والنحاس إلى أقدم العصور. وتميز بالأهمية منذ زمن طويل كمادة فائقة الجمال في حقل فن الزخرفة ، واستخدم تجارياً لأنه يؤمن ناتجاً متيناً وتطبيقاً واسعاً ، يسهل تنظيفه ويقاوم الحتّ . ويستخدم حالياً في تثبيتات السباكة ، وآنية الطبخ ، والمعدات الصناعية ، والفولاذ المطلي بالمينا الزجاجية للاستخدامات الكيميائية . وتقلص سوق الاستخدامات المنزلية بسبب الطليات العضوية المشوية التي راحت تستخدم في الوقت الحاضر ، لولا أن ظهرت أسواق جديدة تتمثل في الإضاءة بالإشعاع الكهربائي وفي صناعة السيارات . وهناك في صناعة السيارات سوق بملايين عديدة من الدولارات للفريتات frits في تصنيع أنابيب انفلات الغاز وكواتم الصوت، حيث يستخدم 0.5 كغ من الفريتة لكل كاتم و0.4كغ لكل أنبوب انفلات .

المواد الخام : يجب أن تكون هذه المواد ليس فقط عالية النقاوة بل ناعمة أيضاً، ومن تركيب معدني مناسب ، وشكل حبيبي ملائم ، وصفات فيزيائية أخرى اعتماداً على الطلاء النوعي .

يمكن تقسيم المواد الخام التي تستخدم في تصنيع هذا الطلاء إلى ست مجموعات مختلفة : المواد المقاومة للصهر ، والمواد المساعدة للصهر ، والمركبات اللانفوذة ، والأصباغ ، وعوامل التعويم ، والكهارل electrolyes .

وتتضمن المواد المقاومة للصهر مواداً كالمرو ، والفلدسبار ، والطين ، التي تسهم بالجزء الحمضي من الصهارة وتضفي قواماً على الزجاج .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتتضمن المواد المساعدة للصهر منتجات كالبوركس ، وكربونات الصوديوم، والكرايوليت cryolite ، والفلورسبار ، التي هي قاعدية في الصفة والتفاعل مع المواد الحمضية المقاومة للصهر لتشكيل الزجاج. وتميل إلى خفض درجة حرارة الطلاء .

والمواد اللانفوذة مركبات تضاف إلى الزجاج فتضفي عليه مظهراً أبيضاً كامداً وهكذا تتميز عن الطلاءات الزجاجية. ولهذه المواد نموذجان رئيسيان : مواد لانفوذة ولاذؤوبة (ثاني أكسيد التيتانيوم ، وأكسيد القصدير ، وأكسيد الزركونيوم) ومواد لانفوذة مزيلة للشفافية (كرايوليت ، وفلورسبار) . ظهرت في عام 1945 طلاءات ثاني أكسيد التيتانيوم اللاشفافة في السوق التجارية ، وحظيت بالقبول العام في الصناعة بسبب لاشفافيتها العالية ومقاومتها الجيدة للحمض . وتتميز بصورة رئيسية في كونها تستخدم بطبقة أكثر رقة من مثيلتها في المواد النخبة السابقة ، ولهذا السبب تكون أكثر مقاومة للتشقق ، إضافة إلى كونها أكثر نعومة ومعامل انعكاسها أكبر أيضاً . وتعمل المواد اللانفوذة المزيلة للشفافية أيضاً كمواد مساعدة للصهر ، فتجعل الطلاء صهوراً أكثر . أما مواد التلوين فقد تكون أكاسيد ، أو عناصر ، أو أملاحاً ، أو فريتات ، وقد تعمل كمواد مقاومة للصهر أو كمواد مساعدة له . ويتم اختيارعوامل التعويم كالطين والأصماغ لتعليق الطلاء في الماء .

ولا بد ان يكون الطين لدناً ونقياً . وتضاف الكهارل ، كالبوراكس ، وكربونات الصوديوم ، وسلفات المغنزيوم ، وكربونات المغنزيوم لشبغرة peptize الطين وتعليق الطلاء على نحو مناسب .

تصنيع الفريتة frit : تحضير الطلاء الزجاجي ، أو الفريتة ، مشابه للمراحل الأولى من تصنيع الزجاج العادي . تمزج المواد الخام بنسب ملائمة وتشحن في أفران الصهر مع المحافظة على درجة الحرارة عند 1370 ° مئوية ، لمدة 1–3 ساعات . وبعد أن تكون الدفعة قد انصهرت بشكل منسجم ، تسكب من الفرن إلى صهريج تبريد سريع يحتوي على ماء بارد ، فتتشظى الصهارة إلى ملايين القطع التي يسهل تفتيتها . وتدعى هذه المادة بالفريتة . يصنع الطلاء بصورة طبيعية بالمعالجة على البارد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بطحن المقومات ، وبصورة رئيسية مزيج الفريتة والطين ، والطين كمساعد تعليق في مطحنة الكريات ، ثم ينخل بمنخل من 200 mesh .

وتمثلت الخطوة الرئيسية على طريق تبسيط المعالجة بتطوير استخدام رشاش ألكتروستاتيكي للرشاش . يتوفر المسحوق جاهزاً للاستعمال ، وبهذا يستغنى عن حاجة طحنه في المصنع . توفر هذه التقنية أيضاً الطاقة التي تستخدم لإزالة الماء بطريقة المعالجة التقليدية الرطبة .

تحضير الأجزاء المعدنية : يعتمد نجاح الطلاء على طبيعة وتناسق الأساس المعدني الذي يصهر الطلاء من أجله والحصول على التطابق بين عوامل تمدد الطلاء والمعدن . كثيراً ماتصنع المصبوبات ، في صناعة طلاء حديد الصب ، في المصنع نفسه الذي تطلى فيه . يشتري الطّلاّء ألواحه المعدنية عادة بحيث تتوفر فيها مواصفات محددة . وقبل تطبيق الطلاء السائل (معلق في الماء) على المعدن يجب تنظيف السطح تماماً من كامل المادة الغريبة ، بحيث تلتصق طبقة الطلاء بالمعدن بصورة جيدة بدون أن تتأثر هي بالذات . ينظف اللوح المعدني في مغطس حامضي يحتوي على حمض كلور الماء أو حمض الكبريت المخفف بدرجة 60 ° مئوية بعد تلدين الحديد .

جاء استخدام المسحوق بالمستحضر المعدني الخالي من محلول التحميض . تنظيف المعدن الأساس فقط هو الضروري للحصول على طلية مرضية بالمسحوق. وبذلت الجهود أيضاً لإجراء معالجة سائلة بدون تحميض. لأن التخلص من نفاية مغاطس التحميض أصبح مكلفاً جداً بسبب المخاوف والقوانين البيئية الحديثة . وسيستفيد من تطوير معالجات بدون مغاطس حمضية كل من المنتج والجمهور .

تطبيقات استعمال الطلاء : تطبق طليات الحديد الصفحي بالتغطيس أو التمليط slushing لأن السلعة تطلى عادة من كل الجوانب . ويختلف التمليط عن **التشريب** draining في كون طبقة الطلاء أثخن ويجب رجّها عن السلعة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والطريقة الثالثة هي الرش . ومعالجة الحديد الصب تشبه معالجة الحديد الصفحي . يجفف الطلاء في الهواء، وتدهن الأصباغ بالفرشاة **وتنقش بالأستنسيل stenciled** . وعادةً يتم طلاء السلع الممتازة مرتين .

في المعالجة بالمسحوق ، يطلى الفولاذ بالرش الألكتروستاتي . وتطورت هذه المعالجة إلى طلية ثنائية ، **طريقة الإحراق المفرد** وتتألف من طلية تأسيس رقيقة بالمسحوق وطلية تغطية بالمسحوق أيضاً . وتعالج الطليتان معاً في النار . تقدم هذه المعالجة ناتجاً نوعياً أقل كلفة بكثير مما هي عليه في المعالجة التقليدية .

الإحراق : يجب حرق كافة الطلاءات فوق السلعة لصهرها إلى طبقة صقيلة ناعمة ومتكاملة على كامل السطح . وللحصول على إحراق الطلاء الجيد بصورة ناجحة ، يجب أن تتوفر الشروط التالية :

(1) درجة حرارة الإحراق ، 750 – 800 ° مئوية .
(2) الزمن من 1 – 15 دقيقة .
(3) دعم مناسب للسلعة .
(4) تناسق تسخين وتبريد السلعة .
(5) جو خال من الغبار .

يبلغ معدل ثخانة طبقات الطلاء في الوقت الحاضر حوالي 0.165 مم مقارنة بـ 0.66 مم في السنوات القليلة الماضية . وتتزايد النواتج التي تصنّع بطلية واحدة لأنها أقل خضوعاً للتشقق ، بسبب الإستخدام الأفضل للمواد اللانفوذة . تجري اختبارات التجهيزات الخاصة المبطنة بالطلاء أو الزجاج ، والتي تستخدم على نطاق واسع في المصانع الكيميائية ، بأجهزة اختبار كهربائية عالية التردد لأن هذه الطريقة فقط يمكنها كشف العيوب ، ولكنها قد تسبب في سياق الاستخدام تشكل تشعبات لنفوذ التآكل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأفران Kilns :

ينجز تزجج المنتجات الخزفية والتحولات الكيميائية السابقة : نزع الماء ، والأكسدة ، والتكليس في أفران يمكن تشغيلها بطريقة دورية أو متواصلة . وكافة المنشآت الحديثة هي أفران نفقية متواصلة ، تتفوق كثيراً على الأفران المتقطعة بانخفاض كلفة العمل ، وزيادة فعالية الوقود ، وقصر الدورة الزمنية للمعالجة ، وضبط أفضل للتشغيل . والوقود الأفضل من الناحية الاقتصادية هو الغاز ، والفحم، والنفط ، ولهذا السبب يستخدم للإحراق على نطاق واسع ، وتستخدم الكهرباء في بعض الحالات .

أفران العمل المتواصل : أكثر الأفران أهمية هي أفران العربة النفقية المتواصلة التي تستخدم لحرق الطوب ، والآجر ، والخزف الصيني ، وأدوات المائدة ، والمواد المقاومة للانصهار . وهناك نموذجان شائعان من هذه الأفران :

نموذج الإيقاد المباشر ، حيث تشتعل غازات الحرق مباشرة بين السلع .

والنموذج غير المباشر (اللغم) ، حيث لايسمح للنواتج بالتماس مع السلع.

يجري تحميل السلع مباشرة على عربات مكشوفة أو مغلقة في سقارات saggers تحافظ على نظافتها . تعبر العربات التيار النفقي بشكل معاكس لغازات الاحتراق من منطقة الحرارة العالية . يمكن تحميل السلع على دلافين تسوية rolls في فرن المجمرة الدوارة بدلاً من تحميلها على عربات تتحرك داخل الفرن . يتألف جهاز النقل من سير دوار من دلافين كربيد السليكون . يلائم هذا النموذج من الأفران خصوصاً إنتاج الأجزاء الكهربائية التي تتميز بمواصفات محددة . تنتقل الحرارة من حجرة إلى أخرى بعكس مجرى السلع. وتتواصل العملية لأن الحجرات تشعل على التوالي . فهناك دائماً حجرة تتبرد ، وأخرى تشعل ، وثالثة تسخن بالحرارة المهدورة من الحجرتين الأخريين . يستخدم هذا النموذج من الأفران لإحراق الآجر والقرميد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأفـران الدوريــة : أفـران الوقـود هـذه ليسـت فعالـة كـالأفران المتواصـلة لكـن استعمالاتها أكثر . تستخدم أفران التيارات الهوائية النازلة ، المستديرة أو المستطيلة الشكل ، فـي حـرق آجـر الواجهـات، وأنابيـب المجـارير ، والسـلع الحجريـة والطـوب العادي . ترفع فيها الحرارة من درجة حرارة الغرفة إلى درجة حرارة الإنهاء في كل عملية إحراق . " يهيأ " الفرن (يشحن بالسلع التي ستحرق) ، ويبدأ التسخين ، وترفع درجة الحرارة بمعدل منتظم محددة حتى الوصول إلى درجة حرارة الإشعال.

أطلقت على هذا الفرن تسمية فرن التيار الهوائي النازل لأن نواتج الإحراق تهبط عبر السلع الموجودة في الفرن . واستخدم فرن التيار الهوائي الصاعد على نطاق أوسع في حرق المنتجات الفخارية لكنه سرعان مااستبدل بالأفران النفقية . يحرق الآجر العادي في أفران سكوف* scove ، وهي أفران تختلف شكلاً عن أفران التيار الهوائي الصاعد . فالفرن نفسه يبنى من الآجر الغض ، وترش أو " تسكف Scoved " الجدران الخارجية بالطين .

* أفران يكدس فيها الآجر غضاً ، وتسد بآجر محروق يرش بملاط خشن ، ثم تشعل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 10

إسمنت بورتلاندي
ومركبات الكلسيوم والمغنزيوم

هيأت الاستعمالات الصناعية للحجر الجيري والسمنتات مشاريع هامة للكيميائيين والمهندسين منذ السنوات الأولى لمعرفة الملاطات الجيرية والسمنتات الطبيعية. وفي العصر الحاضر، لابد للمرء من أن يذكر الجدران والعوارض المعززة بالكونكريت (الإسمنت المسلح) ، والأنفاق ، والسدود ، والطرق لكي يدرك مدى اعتماد الحضارة المعاصرة على هذه المنتجات . وتعتمد هذه التطبيقات أساساً على ملاءمة المنتوجات الإسمنتية ، وانخفاض تكاليفها ، وإمكانية تكييفها ، ومتانتها ، وتحملها .

الاسمنت البورتلاندي :

على الرغم من حداثة الطرق والمباني البيتونية التي نراها في كل مكان من حولنا، يصعب علينا أن ندرك مدى ضخامة نمو صناعة الإسمنت خلال القرن الماضي . اكتشف الإنسان في وقت مبكر بعض الصخور الطبيعية التي تعطي ، من خلال التكلس البسيط، ناتجاً يتصلب عند إضافة الماء . ولكن التقدم الحقيقي لم يحدث حتى وضعت الدراسات الفيزيائية الكيميائية والهندسة الكيميائية أسس المصانع الحديثة الفعالة التي تعمل ضمن شروط موجهة بدقة لمواد خام مختلفة .

تاريخياً : استخدم الإسمنت منذ القدم ، ويمكن للمرء أن يفكر فقط في اكتشافه فقد استخدم المصريون نوعاً من الإسمنت في بناء الأهرامات . ومزج الأغريق والرومان التوفة tuff البركانية بالجير واستخدموا المزيج كالإسمنت ، وما زال كثير من تلك الأبنية قائم حتى الآن . وفي عام 1824 ، سجل جوزيف أسبدين ، وهو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إنكليزي ، نوعاً من الإسمنت الصناعي أعدّه عن طريق تكليس الحجر الطيني الجيري . وأطلق على هذا النوع اسم " بورتلاند " لأن البيتون الذي يصنع منه شبيه بحجر البناء الشهير الذي يحصلون عليه من جزيرة بورتلاند قرب انكلترا . وكانت هذه بداية تصنيع الإسمنت البورتلاندي الذي نعرفه اليوم .

ويعرف الخبث الصلب الذي ينتج من حرق مزيج من طين وحجر جيري أو من مواد أخرى مماثلة تحت اسم الإسمنت البورتلاندي تمييزاً له عن الإسمنتات البزولان pozzolan والإسمنتات الأخرى. البيتون والإسمنت ليسا مصطلحان متماثلان ، فالبيتون حجر صناعي يصنع من مزيج مضبوط بدقة من الإسمنت ، والماء ، وركام ناعم وخشن (رمل وصخور خشنة عادة).

الاستخدامات والاقتصاديات : كان استخدام البيتون ، قبل عام 1900 ، قليلاً نسبياً في الولايات المتحدة لأن كلفة تصنيع الإسمنت البورتلاندي كانت مرتفعة . وبفضل اختراع الآلة التي توفر الجهد ، انخفضت كلفة إنتاج الإسمنت وراح يستخدم في كل مكان في بناء المنازل ، والمباني العامة ، والطرق ، والمنشآت الصناعية ، والسدود ، والجسور وغيرها. ويشير الجدول 10–1 إلى الحجم الكبير لهذه الصناعات . وفي عام 1980 كان في الولايات المتحدة 142 مصنعاً لإنتاج الإسمنت البورتلاندي . ومن الطريف أن عشرة من المصانع الكبرى من بينها تنتج 48 % من إجمالي الإنتاج وتنتج المصانع العشرين الكبرى 72 % .

نماذج الإسمنت البورتلاندي : عرّفوا الإسمنت البورتلاندي على أنه " الناتج المتحصل من سحن الخبث الذي يحتوي ، بصورة أساسية ، على سليكات الكلسيوم المائية ، والتي تحتوي بدورها عادة على واحد أو أكثر من أشكال كبريتات الكلسيوم كإضافة داخلية ". تتميز سليكات الكلسيوم المائية بالقدرة على التصلب من غير تجفيف أو بالتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون الجوي، الأمر الذي يميزها عن الأربطة اللاعضوية كجص باريس . والتفاعلات المشتركة في تصليب الإسمنت هي الإماهة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والحلمأة. هناك خمسة نماذج معروفة (الجدول 10–2) من الإسمنت في الولايات المتحدة :

النموذج 1 : الإسمنتات البورتلاندية النظامية وهي التي تستعمل للمباني العامة . وهناك نماذج أخرى من هذ الإسمنت ، كالإسمنت الأبيض ، الذي يحتوي على كمية أقل من أكسيد الحديد ، وإسمنت آبار النفط ، والإسمنت السريع التصلب ، والإسمنتات غيرها لاستخدامات أخرى .

النموذج 2 : الإسمنتات البورتلاندية التي تتصلب عند درجات الحرارة المعتدلة والمقاومة للكبريتات وتستخدم حيث نحتاج إلى الإماهة عند درجات حرارة معتدلة أو لبناء عام بيتوني مكشوف ، ولتخفيف تأثير الكبريتات . لاينبغي للحرارة المنبعثة من هذه الإسمنتات أن تتجاوز 295 و335 J / g بعد 7 و28 يوماً ، على التوالي .

النموذج 3 : إسمنتات المتانة العالية المبكرة " High-early-cements " تصنع من مواد خام نسبة الجير إلى السليكا فيها أعلى مما هي عليه في الإسمنت من النموذج 1 وتطحن ناعمة أكثر منها أيضاً. وهي تحتوي على نسبة من سليكات ثلاثي الكلسيوم (C_3S) أعلى من الإسمنتات البورتلاندية النظامية. وتسبب سليكات الكلسيوم الثلاثية هذه، مع الطحن الناعم، تسريع التصلب ونشر الحرارة. ويمكن للطرق التي تصنع من هذه الإسمنتات أن تستخدم بعد فترة أقصر مما هي عليه في الإسمنتات العادية .

النموذج 4 : الإسمنتات البورتلاندية المنخفضة الحرارة . وتحتوي على نسبة أدنى من سليكات ثلاثي كلسيوم C_3S وألومينات ثلاثي الكلسيوم (C_3A) ، وهكذا ينخفض توليد الحرارة . وبناء عليه ، يزداد رباعي ألومينوفريت رباعي الكلسيوم)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(C_4AF بسبب إضافة Fe_2O_3 لخفض كمية C_3A (الجدول 10–2) . لاينبغي للحرارة المنطلقة أن تتجاوز 295 J / g بعد 7 و28 يوماً ، على التوالي ، وأقل بمقدار 15 – 35 % من حرارة إماهة اسمنتات المتانة العالية العادية .

النموذج 5 : الإسمنتات البورتلاندية المقاومة للكبريتات وهي تلك التي تقاوم للكبريتات بتركيبها أو معالجتها أكثر من مقاومة النماذج الأربعة الأخرى . ويستخدم النموذج 5. عند الحاجة إلى مقاومة عالية للكبريتات . ويكون محتواها من C_3A أقل منه في الإسمنتات العادية . ونتيجة لذلك ، يكون محتوى C_4AF أعلى .

الجدول 10–1. شحنات الإسمنت البورتلاندي بنماذج 1981

(آلاف الأطنان المترية وآلاف الدولارات) .

	الكمية	القيمة	معدل القيمة بالطن المتري
الاستخدام العام والمعتدل (النموذجان 1 و 2)	56852	192940	56.16
متانة عالية مبكرة (نموذج 3)	2333	135214	57.94
مقاومة السلفات (نموذج 5)	182	12633	69.49
آبار النفط oil well	2974	203990	68.58
أبيض	302	42721	141.56
خبث بورتلاند وبوزلان	621	38189	61.51
مكلف	50	3648	72.97
شتّى*	524	36376	69.47
الإجمالي أو المعدل	63838	665711	57.43

* يتضمن الإسمنت المضاد للماء والحرارة المنخفضة (النموذج 4) .

سحب الهواء :

من المهم استخدام عوامل سحب الهواء (كميات صغيرة جداً من المواد الراتينية ، والشحوم الحيوانية ، والدهون) . لأن هذه المواد تزيد من مقاومة البيتون

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المصلد للتقشر الذي ينجم عن تعاقب التجمد والذوبان واستخدام مزيلات الجليد مثل ($CaCl_2$) . تسمح المواصفات الفيدرالية بإضافة مادة مزيلة للهواء لكل من النماذج الثلاثة ، والتي تسمى بعد ذلك A1، A2، وA3 .

الجدول 10–2. المواصفات الكيميائية للإسمنت البورتلاندي .

المقوم (الأقصى والأدنى %)	نموذج 1 عادي	نموذج 2 المعتدل حرارة التصليب	نموذج 3 ذو المتانة العالية المبكرة	نموذج 4 المنخفض حرارة الإماهة	النموذج 5 المقاوم للكبريتات
ثاني أكسيد السليكون SiO_2 (الأدنى)	–	20			
أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 (الأقصى)	–	6	–	–	*
أوكسيد الحديد Fe_2O_3 (الأقصى)	-	6	–	6.5	*
أكسيد المغنزيوم MgO (الأقصى)	5	6	6	6	6
عندما تكون $3CaO.Al_2O_3$ 8% أو اقل	2.5	3	3.5	2.3	2.3
عندما تكون $3CaO.Al_2O_3$ أكثر من 8%	3	–	4.5		
خسارة الاحتراق (الأقصى)	3	3	3	2.5	3
ثمالة لاذوبة (الأقصى)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
سليكات ثلاثي الكلسيوم $3CaO.SiO_2$ (أقصى)	–	–	–	35	
سليكات ثنائي الكلسيوم $2CaO.SIO_2$ (أقصى)	–	–	–	40	
ألومينات ثلاثي الكلسيوم	–	8	15	7	5

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

% $3CaO.Al_2O_3$					

* يجب أن لايتجاوز ألومينات ثلاثي الكلسيوم 5 % وأن لايتجاوز ألومينوفريت رباعي الكلسيوم ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) مع ضعف كمية ألومينات ثلاثي الكلسيوم 20 %.

إجـراءات التصـنيع : نحتـاج إلـى نمـوذجين مـن المـواد لإنتـاج الإسـمنت البورتلاندي : الأول غني بالكلسيوم (كلسي) ، كحجر الجير ، والطباشير ، إلخ ، والآخر غني بالسليكا (طيني) كالطين .

كانت تصنع سابقاً كميات كبيرة من حجر الجير الطيني ، وعرف باسم الصخر الإسمنتي cement rock ، ويوجد في نيوجرسي وبنسلفانيا . تستخدم بعض المصانع ، إضافة إلى المواد الطبيعية ، خبث الأفران العالية وراسب كربونات الكلسيوم كمنتج ثانوي من صناعة القلويات وسلفات الأمونيوم . ويستخدم أحياناً الرمل ، ونفاية البوكسيت ، وخامة الحديد بكميات صغيرة لتعديل تركيب المزيج كما تضاف نسبة 4 – 5 % من الجص لتعديل زمن تصلب الإسمنت .

تطحن المواد الخام المبينة في (الجدول 10–3) بشكل ناعم ، وتمزج ، وتسخن (تحرق) في فرن دوار لتشكيل خبث clinker الإسمنت . يتضمن (الجدول 10–4) مركبات سائدة تتشكل أثناء التكلس . وتستخدم في صناعة الإسمنت رموزاً مختصرة لمركبات الخبث ، كما يلي :

$CaO = C$	$MgO = M$	$CO_2 = \overline{C}$
$SiO_2 = S$	$SO_3 = \overline{S}$	$H_2O = H$
$Al_2O_3 = A$	$Na_2O = N$	
$Fe_2O_3 = F$	$K_2O = K$	

وهكذا يكون Ca_3SiO_5 ($3CaO.SiO_2$) = C_3S

تحدث مختلف التفاعلات ، كتبخر الماء ، وتولد ثاني أكسيد الكربون ، والتفاعل بين الجير والطين أثناء الاحتراق (الجدول 10–5). تحدث معظم هذه التفاعلات في الطور الصلب ، ولكن يحدث الانصهار المهم عند نهاية المعالجة . ويبدأ تشكل السائل عند 1250 ° مئوية وقد لايحدث تشكل ملحوظ لـ C_3S عند درجة حرارة أدنى من ذلك . و C_3S هو المقوم الرئيسي الذي يسبب متانة الإسمنت وأثناء

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تشكله ينخفض الجير الحر الموجود إلى كمية ضئيلة . يحدث 20 – 30 % من التفاعلات في الطور السائلي النهائي .

الجدول 10–3. المواد الخام المستخدمة في إنتاج الإسمنت البورتلاندي في الولايات المتحدة (بآلاف الأطنان المترية)

المواد الخام	1979	1980	1981
كلسية			
حجر الجير (يتضمن الأراغونيت aragonite، والرخام، والطباشير)	73725	71164	66380
الصخر الالاالاسمنتي (يتضمن المارل marl)	28167	22717	24204
قواقع المحار oyster shell	3089	3080	2809
طينية			
طين	6378	5654	5219
طين صفحي shale	3899	3811	3317
أخرى (تتضمن الستوروليت staurolite، والبوكسيت، وخبث الألومنيوم، والخفاف pumice، ومادة بركانية)	329	284	193
سليكونية			
رمل	1934	1813	1631
حجر رملي ومرو	734	607	667
حديدية			
خامة الحديد، بيريتات pyrites، قشرة مطحونة mill-scale ومادة تأكل الحديد	966	1068	1040
أخرى			
جبس وأنهيدريت anhydrite	3931	3508	3272
خبث الفرن العالي	439	120	86
رماد متطاير	463	546	688
أخرى	5	155	147

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الإجمالي	**124059**	**114529**	**109654**

يجري تصنيع إسمنت الكلنكر بالطريقتين السائلة والجافة . ويفضل طريقة الدورة المغلقة بالطحن (closed – circuit) على طريقة الطحن بالدورة المفتوحة عند تحضير المواد الخام ، لأنه يتم فصل الدقائق الناعمة المتشكلة في الطريقة الأولى ويعاد طحن الجسيمات الخشنة ، بينما تطحن هذه المواد في الدورة الثانية باستمرار حتى يبلغ متوسط نعومتها إلى القيمة المرغوبة (انظر الصورة 10–2 من أجل بعض تصاميم الطحن) . ويقدم بيري تفاصيلاً أكثر عن الدوائر العملية للطحن مع احتياجات الطاقة. لقد استبدلت المعالجة السائلة، رغم أنها هي الطريقة الأصلية، بالمعالجة الجافة، وخصوصاً في المصانع الحديثة ، نظراً لتوفير الحرارة ، ودقة التحكم ، وما تقدمه من مزج للمزيج الخام . أنتجت مصانع المعالجة الجافة ، عام 1980 حوالي 45 % من إجمالي الطاقة الإنتاجية للإسمنت ، لكنها استخدمت فقط 40 % من إجمالي استهلاك الطاقة في المصانع . وقد أوضحنا هذه المعالجات في مخطط الإنتاج العام في الصورة 10–1.

الجدول 10–4. مركبات الكلنكر.

الصيغة	الاسم	الاختصار
$2CaO.SiO_2$	سليكات ثنائي الكلسيوم	C_2S
$3CaO.SiO_2$	سليكات اثلاثي لكلسيوم	C_3S
$3CaO.Al_2O_3$	ألومينات ثلاثي الكلسيوم	C_3A
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	ألومينوفريت رباعي الكلسيوم	C_4AF
MgO	أكسيد المغنزيوم في الحالة الطليقة	M

ملاحظة : انظر **الجدول 10–7** بخصوص كميات الإسمنت .

وفي الطريقة السائلة ، يتم تحويل المادة الصلبة ، بعد السحن الجاف ، إلى حالة تجزئة ناعمة في أنبوب سائل أو في مطاحن الكريات وتمر على شكل روبة عبر مصنِّفات أو مصافٍ حوضية . تضخ الروبة إلى صهاريج تصحيح ، حيث تقوم أذرع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

دوارة بمجانسة المزيج وتسمح بإجراء التعديل النهائـي على التركيب، في بعض المصانع ترشح الروبة بمرشح دوار مستمر وتلقم إلى الفرن .

الجدول 10-5. التفاعلات أثناء تشكل الكلنكر.

درجة الحرارة (مئوية)	التفاعل	تبدل الحرارة
100	تبخر الماء الحر	ماص للحرارة
500 وما فوق	نشوء الماء المتحد من الطين	ماص للحرارة
900 وما فوق	تبلر النواتج اللامتبلرة المزالة الماء	ناشر للحرارة
900 وما فوق	نشوء ثاني أكسيد الكربون من كربونات الكلسيوم	ناشر للحرارة
1200-900	تفاعل رئيسي بين الجير والطين	ناشر للحرارة
1280-1250	بدء تشكل السائل	ماص للحرارة
1280 وما فوق	تشكل إضافي للسائل واكتمال تشكل مركبات الإسمنت	قد يكون ماصاً للحرارة عند التوازن

يمكن تطبيق الطريقة الجافة خصوصاً على صخر الإسمنت الطبيعي وعلى مزيج الحجر الجيري والطين ، أوالطين الصفحي ، أو الأردواز slate . في هذه الطريقة قد تجرش المواد ، وتعبر جهازاً دوامياً وكسارة مطرقية ، تجفف وتصنف حسب الحجم ، ويعاد طحنها لمزيد من النعومة في مطاحن أنبوبية ، تليها أجهزة فصل هوائية . وتشتمل هذه التسلسلات معدات التوزيع النسبي (proportioning equipment) .

قبل دخول الفرن ، يحدث مزج وخلط كاملين بواسطة الهواء أو بوسائل أخرى . يلقم مسحوق المادة الجاف مباشرة إلى الأفران الدوارة ، حيث تحدث التفاعلات الكيميائية التي أتينا على ذكرها آنفاً . تؤمن الحرارة عن طريق حرق النفط ، أو الغاز ، أو مسحوق الفحم ، باستخدام الهواء المسبق التسخين عن طريق تبريد الخبث .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ظهر ميل في السنوات الأخيرة لزيادة طول الفرن الدوار وبالتالي زيادة فعاليته الحرارية . وقد تكون أفران المعالجة الجافة قصيرة بحيث تبلغ 45 م طولاً،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

10–1. مخطط إيزومتري للإنتاج الإسمنت البورتلاندي بالطريقتين الجافة والسائلة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ولكن الأفران بطول 90 - 180 م ليست نادرة في المعالجة الرطبة . يبلغ القطر الداخلي للفرن عادة 2.5 - 6 م. يجري تدوير الأفران من 1 / 2 - 2 دورة/د حسب الحجم . وتكون الأفران مائلة قليلاً ، بحيث ترحل المواد الملقمة في الطرف العلوي ببطء إلى طرف الإشعال السفلي ، وتستغرق في هذه الرحلة 1 – 3 ساعات . وللحصول على وفر أكبر في الحرارة ، يزال جزء من الماء من روبة المعالجة السائلة . وتستخدم بعض الطرق المتّبعة مرشحات الروبة ومثخنات دور Dorr thickensrs .

يفترض في الأفران اليوم أن تستخدم ، لكبح تلوث الهواء بشكل فعال ، معدات المرشحات الكيسية أو أجهزة الترسيب الألكتروستاتية . تستخدم أحياناً مراجل التسخين بالحرارة المهدورة لحفظ الحرارة ، وهي اقتصادية خصوصاً من أجل إسمنت المعالجة الجافة ، لأن الغاز المهدور من الأفران أعلى حرارة من غاز المعالجة السائلة وقد تصل حرارته إلى 800 ° مئوية .

وبما أن بطانة الفرن يجب أن تصمد لشدة التأكل والهجوم الكيميائي بدرجات الحرارة العالية في منطقة التنظيف الدوري للفرن ، لذلك يصعب اختيار بطانة مقاومة للصهر . ولهذا الغرض يستخدم طوب الألومينا العالية وطوب المغنسيا العالية على نطاق واسع . وتستخدم أجهزة الحاسوب اليوم لتحسين التحكم بالأفران.

يتألف الناتج النهائي المتشكل من كتل حبيبية صلبة بحجم 3 – 20 مم ، تدعى الكلنكر clinker . يفرّغ الكلنكر من الفرن الدوار إلى أجهزة تبريد بالهواء ، فتنخفض حرارته بسرعة إلى 100 – 200 ° تقريباً . تعمل أجهزة التبريد في الوقت نفسه على تسخين هواء الاحتراق مسبقاً. وتكتمل العملية بالسحن ، يليه الطحن الناعم بمطاحن الكريات والتعبئة الآلية . تضاف أثناء الطحن الناعم، مثبطات التصليب setting retarders، كالجبس ، أوالجص ، أو ليغنوسلفونات الكلسيوم calcium lignosulfonate ، وعوامل سحب الهواء ، والانتشار ، والتصميد للماء (water

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

proofing) . يطحن الخبث جافاً في مختلف التصاميم ، كما نرى في الصورة 10-2 وعند بيري .

الصورة 10-2. تصاميم معدات طحن سائلة وجافة. (a) مطحنة بسيطة ذات حجرتين في الدارة المفتوحة ، (b) مطحنة ذات حجرتين مغلقة الدارة مع جهاز فصل هوائي ، (c) نظام المرحلتين مع حجرة رئيسية مغلقة الدائرة ، (d) دائرة فعالة مغلقة ذات حجرة أو حجرتين وغربال وجهاز فصل هوائي، (e) جهاز المراحل الثلاث الفعال والدائرة المغلقة في كل مرحلة، (f) مطحنة المرحلة الواحدة والدائرة المغلقة مع جهاز تصنيف هزاز ، (g) دائرة حديثة ذات مرحلتين تستخدم لمختلف نماذج معدات الفصل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تجري مراقبة معالجة الإسمنت بالكامل بأجهزة أشعة x الموصولة بحاسبات يمكن برمجتها لاختبار عينات الناتج باستمرار ، فتعدل آلياً عملية التلقيم الخام للمطحنة للحصول على الناتج المرغوب .

صناعة الإسمنت هي أكبر سادس مستهلك للطاقة الوطنية في الولايات المتحدة. ففي عام 1980 ، استهلك إنتاج 61.75×10^6 طناً من الكلنكر مامقداره 11×10^6 طناً من الفحم ، و 500×10م^3 من النفط ، و 1.78×10^6 م^3 من الغاز الطبيعي .

ولهذا السبب ، بذلت جهود كبيرة لاختراع تقنيات للطاقة أكثر فعالية . ويوصي أحد الاقتراحات باستخدام عوامل مساعدة للصهر تحتوي على الفلوريد لخفض درجة الحرارة الضرورية لتشكل الكلنكر .

المركبات الموجودة في الإسمنت : يحتوي الإسمنت البورتلاندي على مزيج من مركبات (أدرجت سابقاً) توجد بكميات منوطة جزئياً بدرجة بلوغ شروط التوازن أثناء الإحراق . وندرج في الجدولين 10–6 و 10–7 تحاليل مختلف نماذج الإسمنت البورتلاندي وبعض التراكيب النموذجية للإسمنت العادية . تظهر هذه التحاليل أن تركيب الإسمنت البورتلاندي يداني في قيمته التقريبية نظام $CaO-SiO_2$ وعلى التوالي القيم التقريبية للأنظمة : $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ ، و $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ ، و $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO$.

ولكي يكتمل فهم الإسمنت البورتلاندي ، لابد من توفر المعرفة بعلاقات التوازن الطوري لأجزاء الجير العالي لكل من تراتيب المقومات الثاني ، والثالث ، والرابع ، والخامس المشتركة . وتعرف 12 من تراتيب المقومات الثاني والثالث ، وأجزاء من تراتيب المقوم الرابع $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ ، و $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ التي يتوضع فيها الإسمنت البورتلاندي .

وفي عام 1946، قام سوايز Swayze بدراسة ترتيب خمسة مقومات ، $CaO - MgO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ ثم تواصلت تلك الدراسات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتدين تكنولوجيا الإسمنت الحديثة لكل من رانكن Ranken و رايت Wright من المختبر الجيوفيزيائي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 10–6. تحاليل أنواع الإسمنت البورتلاندي (%)

SO_3	أكاسيد قلوية	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
			إسمنت نظامي (معدل 102)		
0.82	0.66	0.60	1.53	3.86	18.58
2.26	2.9	5.24	6.18	7.44	23.26
1.73	1.4	2.47	2.86	5.79	21.08
			متانة عالية مبكرة (معدل 8) : C_3S مرتفع		
2.2	–	–	1.7	4.1	18
2.7	–	–	4.2	7.5	22.9
2.3	–	–	2.6	6	19.9
			خفض الحرارة (معدل 5) : C_3S و C_3A أدنى ، C_2S و C_4AF أعلى		
1.6	–	–	1.9	3.3	21.9
1.9	–	–	5.7	5.4	26.4
1.7	–	–	4.9	4.9	23.8

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 10–7. تركيب احتمالي لبعض أنواع الإسمنت النموذجية (%)

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
نموذج 1	**55**	**19**	**10**	**7**
نموذج 2	**51**	**24**	**6**	**11**
نموذج 3	**56**	**19**	**10**	**7**
نموذج 4	**28**	**49**	**4**	**12**
نموذج 5	**38**	**43**	**4**	**9**

تصلد وتصلب الإسمنت : اتفق عموماً على أن الإماهة والحلمأة تشاركان في تجمد وتصلب الإسمنت ، على الرغم من النظريات التي اقترحت لتوضيح هاتين العمليتين . ومنتجات الحلمأة قليلة الانحلال جداً في الماء . ولو لم يكن ذلك صحيحاً ، لهوجم البيتون بسرعة عند تماسه مع الماء . وقد أوليت الحرارة المنتشرة أثناء إماهة الإسمنت كثيراً من الاهتمام . وتشارك عدة مركبات في حرارة التصلب (أساس ، أوزان مساوية ، أي غرام مقابل غرام) بعد 28 يوماً ، وكما يلي :

$$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$$

يظهر الجدول 10–8 سبب انخفاض محتوى إسمنت التصلب بالحرارة المنخفضة من C_3A وارتفاع محتواها من C_3S. ويتم ذلك:

(1) بإضافة كمية أكبر من Fe_2O_3 ، الذي يُخرج Al_2O_3 من الدوران (circulation) على شكل C_4AF ، فيخفف بالتالي كمية C_3A .

(2) بتخفيض نسبة $SiO_2 \backslash CaO$.

لاحظ هذه الحقائق في التحاليل المدرجة في الجدول 10–6. وهكذا يستخدم الإسمنت المتصلد بدرجة الحرارة المنخفضة في بناء كافة السدود الكبيرة لتفادي تصدع البناء من الضغوط الحرارية أثناء التصلد والتبريد . وكإجراء احتياطي ، يجري تبريد المنشآت أثناء التصلد بمياه باردة تدور عبر أنابيب 2.5 سم خفيفة الوزن ، توضع في كتلة البيتون .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويقدم الجدولان 10–9 و10–10 مزيداً من الحقائق حول عمل مختلف المركبات في تصلد وتصلب الإسمنت . ولإعاقة " الشك السريع flash set " الذي يسببه C_3A ، يعمل الجبس المضاف كمثبط تشكل $C_3A.3CaSO_4.31H_2O$.

تحسّن المزائج (مايضاف للإسمنت من أجل تشكيل البيتون) المؤونة الإسمنتية وتضفي عليها خواصاً أخرى هامة . وتعطي من الإضافات الخاصة نتائج نوعية ، والتي من أهمها مشتقات النفثالين الملدنة superplasticizer naphthalene derivatives . كما يمكن إضافة نتريت الكلسيوم لتثبيط تأكل قضبان التقوية الفولاذية في البيتون .

يستخدم البيتون الذي يقوم على أساس الإسمنت على نطاق واسع وتتزايد كمياته كل عام . الأعمدة والجسور البيتونية ذات الكثافة العالية أو المنخفضة والمسبقة الإجهاد والمصلدة عند درجة حرارة منخفضة تصليداً سريعاً أو بطيئاً أكثر قوة وتوفر الفولاذ . وتؤمن شركة الإسمنت البورتلاندي ، التي تنتشر مكاتبها في كثير من المدن ، معلومات واسعة حول استخدامات هذا الإسمنت .

الجدول 10–8. حرارة الإماهة (جول/غ) .

	أيام				
المركب	**3**	**7**	**28**	**90**	**365**
C_4AF	**290**	**495**	**495**	**416**	**377**
C_3A	**888**	**1557**	**1378**	**1302**	**1168**
C_2S	**50**	**42**	**105**	**176**	**222**
C_3S	**243**	**222**	**377**	**435**	**490**

الجدول 10–9. إسهام متانة مختلف المركبات في الإسمنت البورتلاندي

(المقاومات النسبية **هي** المركبات النسبية الظاهرة لأوزان مماثلة من المركبات المدرجة) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

1 يوماً	$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$
3 يوماً	$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$
7 يوماً	$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$
28 يوماً	$C_3A > C_3S > C_4AF = C_2S$
3 شهراً	$C_2S > C_3S = C_3A = C_4AF$
1 سنة	$C_2S > C_3S > C_3A = C_4AF$
2 سنة	$C_2S > C_3S > C_4AF > C_3A$

الجدول 10–10. وظيفة المركبات.

المركب	الوظيفة
C_3A	يسبب التجمد لكنه يحتاج إلى تثبيط (بالجبس)
C_3S	مسؤول عن المتانة المبكرة (في 7 أو 8 يوماً)
C_2S و C_3S	مسؤول عن المتانة النهائية (في سنة واحدة)
Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Mg وقلويات	يخفض درجة حرارة تشكل الكلنكر

أنواع أخرى من الإسمنت :

يعتبر الإسمنت البورتلاندي غير مناسب في كثير من حالات التأكل . ولهذا السبب تم تطوير كثير من الإسمنت الخاص ، بعضها مهم من الناحية الصناعية . وسوف نستعرض في الفصل 25 نماذج من الإسمنت الخاص التي تقوم على أساس اللدائن العضوية ، والتي تعرف باللصوقات adhesives ، إضافة إلى الغراءات glues .

البزولانات pozzolans : منذ بداية العصر المسيحي استخدم الإيطاليون إسمنت البزولان ، الذي يصنع بطحن 2–4 جزءاً من البزولان مع 1 جزءاً من الجير المطفأ . والبزولان مادة غير إسمنتية في حد ذاتها لكنها تصبح هكذا عند مزجها مع الجير . القوة المبكرة لهذا الإسمنت أدنى من مثيلتها في الإسمنت البورتلاندي ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتماثلها خلال سنة . يتفوق هذا الإسمنت على الإسمنت البورتلاندي بمقاومته للحت الذي تمارسه المحاليل الملحية ومياه البحر.

إسمنتات الألومينا العالية : هي في الأساس إسمنت ألومينات الكلسيوم ، ويجري تصنيعها بصهر مزيج من حجر الجير والبوكسيت ، ويحتوي البوكسيت عادة على أكسيد الحديد ، والسليكا ، والمغنسيا ، وشوائب أخرى . تتميز هذه الإسمنتات بتطوير قوتها بسرعة بالغة ومقاومتها الفائقة لمياه البحر والمياه الحاملة للسلفات (الكبريات) .

إسمنتات السليكات : تقاوم إسمنتات السليكا المصلدة كيميائياً ، والمشبعة بالسليكا كافة تراكيز الحموض اللاعضوية باستثناء حمض الفلور . وهي غير ملائمة مع قيم PH أعلى من 7 أو لأنظمة تشكل البلورات .

يستخدم عادة 2 جزءاً وزناً من مسحوق السليكا الناعم مع 1 جزءاً من سليكات الصوديوم (35 – 40 بوميه) . ولها استعمالان نموذجيان هما : وصل الآجر في صهاريج تفاعل حمض الكروميك وفي صهاريج الشب.

الإسمنتات الكبريتية : كانت الإسمنتات الكبريتية موجودة في السوق التجارية منذ عام 1900 على شكل حشوات بسيطة، ومنذ 1930 ، على شكل كتل مصبوبة متجانسة ملدنة مشبعة بالكبريت . وتتميز بانخفاض معامل تمددها ، ومقاومتها للحموض والأملاح اللامؤكسدة ولكنها لاتستخدم بوجود القلويات ، أوالزيوت ، أوالدهون ، أو المذيبات . ويحد من استخدامها التبدل البلوري في البنية عند درجة حرارة 93 ° مئوية .

حظيت الإسمنتات الكبريتية المشبعة بالسليكا والملدنة بالثيوكول Thiokol بالقبول بوصفها مادة قياسية لوصل الآجر ، والقرميد ، وأنابيب الحديد الصب .

الكونكريت (البيتون) البوليمري polymer concrete : وهذه البيتونات البوليمرية في الواقع بيتونات مرتبطة بالبوليمر ولاتحتوي عادة على الإسمنت البورتلاندي . وتتكون هذه النواتج من كداسة وراتينات مثل الإيبوكسي epoxy ، أو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ميثاكريلات المثيل methyl methacrylate ، أو البوليستر polyester . يضفي كل من هذه الراتينات على البيتون خواصاً نوعية كسرعة الإنضاج ، أومقاومة التآكل ، أو زيادة قوة الانضغاط .

وتعد كلفة هذه البيتونات حتى الآن أعلى من كلفة الإسمنت البورتلاندي العادي ، لكنها رائجة كمنتجات مختصة لاستخدامات نوعية .

إسمنت أوكسيكلوريد المغنزيوم Magnesium oxychloride : ينتج هذا الإسمنت الذي اكتشفه الكيميائي الفرنسي سوريل ، والذي يدعى أحياناً بإسمنت سوريل ، بالتأثير الناشر للحرارة لمحلول كلوريد المغنزيوم20 % على مزيج المغنسيا المتحصل بتكليس المغنسيت magnesite والمغنسيا المتحصلة من المحاليل المالحة :

$$3MgO + MgCl_2 + 11H_2O \rightarrow 3MgO.MgCl_2 + 11H_2O$$

يضفي الأوكسيكلوريد البلوري الناتج ($3MgO.MgCl_2.11H_2O$) تأثير الإسمنت على الإسمنتات التجارية . الناتج صلب وقوي لكنه يتأثر بالماء ، الذي ينض كلوريد المغنزيوم . ويستخدم بصورة رئيسية كإسمنت التبليط ، مع حشوة خاملة وصبغ تلوين ، وكأساس في مواد فرش الأرضيات الداخلية مثل البلاط والتراسات (المساطب) و terrazzo . وهو أكال بشدة للأنابيب الحديدية عند تماسه معها . يمكن إضافة الرمل أو لباب الخشب كمواد للحشو. ولكن الكلفة العالية لهذه الإسمنتات تحصر استخدامها بأغراض خاصة ، فهي مثلاً غير عاكسة للصوت. ويمكن تصنيعها مقاومة للشرارة كما استخدمت على نطاق واسع في مصانع المعدات الحربية .

قد تحتوي المغنسيا المستخدمة على كميات صغيرة من أكسيد ، أو هيدروكسيد ، أو سليكات الكلسيوم ، التي تزيد ، أثناء عملية التصلد ، من التبدلات الحجمية ، وبالتالي تقلل من القوة والاستمرارية . وللتخلص من تأثير الزمن ، تضاف إلى المزيج سلفات المغنزيوم ($MgSO_4.7H_2O$) أو يضاف إليه 10 % من مسحوق ناعم لمعدن النحاس . إن استخدام مسحوق النحاس لايمنع فقط زيادة التمدد ، بل أيضاً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يعزز المقاومة للماء ، والالتحام ، والقوة في حالة الجفاف والسيولة أكثر مما هي عليه في إسمنت أوكسيكلوريد المغنزيوم العادي وحيث يلتصق هذا الناتج بشكل طبقات رقيقة على البيتون ويعمل على سدّ الصدوع فيه .

الجير :

تاريخياً : تعود صناعة الجير واستخدامه إلى عهود الحضارات الرومانية ، والأغريقية ، والمصرية ، ولكن أول المعلومات المكتوبة بشكل واضح فيما يتعلق بالجير تعود إلى العهد الروماني . فقد عالج المهندس المدني ماركوس بوليو Marcus Pollio ، الذي عاش في عهد أغسطس (27 ق.م – 14م) في كتابه " الهندسة " بصورة شاملة تقريباً استخدام الجير في الملاط المستخدم في بناء الموانىء ، والأرصفة البحرية ، والمباني .

وفي أمريكا المستعمرة ، استخدم المستعمرون الحرق غير الناضج في المعالجات البدائية للتصنيع ، فاستخدموا الفرن " الحفيرة " الذي يبنى من الآجر العادي أو بناء في سفح تل ، مع نار الفحم أو الخشب عند القاع ومدة إشعال تصل إلى 72 ساعة . وما زال بالإمكان رؤية هذه الأفران في كثير من المناطق الريفية .

ولم تتطور صناعة الجير إلى صناعة ضخمة إلا في السنوات الأخيرة تحت تأثير بحوث الهندسة الكيميائية والتحكم التقني الدقيق ، الأمر الذي أدى إلى منتجات منسجمة بتكلفة قليلة .

الاستخدامات والاقتصاديات : يمكن استخدام الجير بالذات لأغراض طبية ، وإبادة الحشرات ، ولتغذية النبات والحيوان ، وامتصاص الغازات ، والترسيب ، وإزالة الماء ، وككاوٍ causticizing . ويستخدم في المعالجة السلفيتية sulfite process لصناعة الورق ، وإزالة الشعر من الجلود ، وتصنيع الفولاذ والإسمنت من النوعية الممتازة ، وتيسير الماء ، واسترجاع الأمونيا الناتج الثانوي، وتصنيع الصابون ، والمطاط ، والورنيش ، والمواد المقاومة للحرارة ، وطوب الجير الرملي . والجير ضروري لاستخدامه مع الملاط والجص ويفيد كمادة خام أساسية في إنتاج أملاح

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الكلسيوم ولتحسين نوعية بعض أصناف التربة . ويستخدم حجر الجير والجير ، مباشرة أو بصورة غير مباشرة ، في الصناعة أكثر من أي مادة أخرى . فبلغت منتجات الجير 18.3×10^{6} طناً بقيمة 341.1 مليون دولاراً عام 1972. وبلغ الإنتاج 19×10^{6} طناً في عام 1979 .

يباع الجير عادة كجير حي عالي الكلسيوم ويحتوي على مالايقل عن 90 % من CaO و 0 – 5 % من المغنسيا ، وعلى نسبة بسيطة كشوائب من كربونات الكلسيوم ، والسليكا ، والألومينا ، وأكسيد الحديد .

تعتمد مناسبة الجير ، لأي استخدام خاص ، على تركيبه وخواصه الفيزيائية ويمكن التحكم بتلك الخواص عن طريق اختيار الحجر الجيري وتفاصيل عملية التصنيع . يجب طحن معظم الجير ناعماً قبل الاستخدام .

واعتماداً على التركيب ، هناك عدة نماذج مميزة من الجير . فنحصل على الجير الهيدرولي hydraulic من حرق الحجر الكلسي الذي يحتوي على الطين ، وتتغير طبيعة الناتج المتحصل بعد تماسه مع الماء من معجون إلى الإسمنت الصلب . يتصلب الجير العالي الكلسيوم فقط بامتصاص ثاني أكسيد الكربون من الهواء ، وهي عملية بطيئة ، والجير الهيدرولي أيضاً يتصلب ببطء ، ولكنه يمكن استخدامه تحت الماء .

يلزم للأعمال الكيميائية محتوى عالي من الكالسيوم ، باستثناء معالجة الورق بالسلفيت ، حيث يكون الجير الماغنيسي magnesian lime أكثر فائدة . وهناك أيضاً أوساط كثيرة في صناعة البناء تفضل الجير عالي الكلسيوم لتصنيع جص الملاط الجيري ، كما أن هناك أمكنة يحرق فيها حجر الجير الذي يحتوي على المغنزيوم أو أمكنة يكلس فيها الحجر الدولوميتي . تتركب هذه الحجارة نموذجياً من 35 – 45 % من CaO و 10 – 25 % من MgO . ويفضل بعض مصنّعي الجص هذه النواتج التي تدعى بالجير الماغنيسي أو الدوليم dolimes ويزعم هؤلاء أنها تتشكل بصورة افضل تحت المالج (المسطرين) . وفي حقل التعدين ، يستخدم "

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجير الصامد للصهر " على شكل دولوميت محروق مطفأ أو على شكل دولوميت خام ، كمادة ترميم مقاومة للصهر في أفران المجمرة المكشوفة كما يستخدم بين أشواط التسخين لتصليح البقع المخدوشة والمنجرفة في قاع الفرن . يتزايد قبول الجير المطفأ في تجارة البناء أكثر من الجير الحي ، رغم زيادة وزنه . يطفأ الجير الحي أو يميأ بشكل ثابت تقريباً قبل الاستخدام . وبسبب الدقة في الإطفاء وإزالة الشوائب تكون هيدرات المصنع أكثر نقاوة وأكثر انسجاماً من الجير المطفأ الذي يحضر أثناء العمل .

التصنيع :

كان الجير دائماً سلعة رخيصة لأنه يمكن الحصول بسهولة على رواسب الحجر الجيري في كثير من المناطق . ويجري إنتاجه من الحجر الجيري قرب مراكز الاستهلاك بحيث تكون أجور الشحن منخفضة . ويُحصل على كربونات الكلسيوم والمغنزيوم من رواسب الحجر الكلسي ، أوالرخام ، أوالطباشير ، أوالدولوميت ، أو أصداف المحار . ومن أجل الاستخدام الكيميائي يفضل أن يكون الحجر الجيري نقياً إلى حد ما كمادة انطلاق بغية ارتفاع نسبة الكلسيوم في الجير الناتج . ويُختار لإنتاج الجير مقالع الحجارة التي تنتج صخراً يحتوي علي نسب قليلة من شوائب السليكا ، أو الطين ، أو الحديد . لأن الكتل التي توجد أحياناً في الجير المطفأ هي نتيجة للتبدلات في أكسيد الكلسيوم بالذات بسبب الإفراط في التسخين مع بعض الشوائب التي تتأثر من هذا التسخين ، فتنتج مادة نصف متزججة خاملة نسبياً . وبالمقابل ، كثيراً ما يكون تكليس الحجر الجيري النقي تقريباً غير كاف ، فتبقى كتل كربونات الكلسيوم في الجير. وعندها يُطلق عليه تسمية الجير " الناقص الحرق " . وفيما يلي نورد التفاعلات المشاركة :

التكليس :

$$\mathbf{CaCO_3}(c) \rightleftharpoons \mathbf{CaO}(c) + \mathbf{CO_2}(g) \quad \Delta H_{1300\,^\circ c} = +\,4GJ/t \text{ of lime produced}$$

الإماهة hydration :

$$CaO(c) + H_2O\,(l) \rightarrow Ca(OH)_2(c) \qquad \Delta H = -\,66.5\ KJ$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتقلص الحجم أثناء التكليس ، وينتفخ أثناء الإماهة . تبلغ النسب العادية للوقود من أجل التكليس ، باستخدام الفحم القاري ، 3.23 كغ من الجير لكل 1 كغ من الفحم في أفران المناوبة shaft kilns و3.37 كغ في الأفران الدوارة .

كما شاهدنا فإن تفاعل التكليس عكوس . فيكون ضغط تحلل التوازن لـ CO_2 تحت 650 ° مئوية صغيراً جداً. ويزداد ضغط التحلل بين 650 و900 ° بسرعة ويصل إلى 101 KPa عند 900 °.

وفي معظم أفران التشغيل ، يكون الضغط الجزئي لـ CO_2 في الغازات بالتماس المباشر مع خارج الكتل أقل من 101 KPa ، ولهذا السبب قد يحدث التحلل الأولي عند درجة حرارة أدنى إلى حد ما من 900 °.

وربما تكون درجة حرارة التحلل في وسط الكتلة أعلى بكثير من 900 ° ، لأن هناك ضغطاً جزئياً لـ CO_2 ليس فقط مساوياً أو قريباً من إجمالي الضغط ، بل أيضاً يجب أن يكون عالياً بما يكفي لدفع الغاز للخروج من الكتلة ، بحيث يعبر إلى تيار الغاز .

يمكن تقسيم الحرارة اللازمة لتكليس الطن الواحد من الجير المنتج إلى جزئين : حرارة محسوسة لرفع حرارة الصخر إلى درجة حرارة التحلل ، والحرارة الكامنة للتفكك . تبلغ كمية الحرارة النظرية اللازمة لإنتاج طن واحد من الجير (إذا سخن الصخر فقط إلى 900 ° مئوية) ، حوالي 1.4 GJ للحرارة المحسوسة و2.7 GJ للحرارة الكامنة .

تحتاج عمليات التكليس الفعلية ، لاعتبارات عملية كحجم الكتلة والزمن ، لتسخين الصخر إلى مابين 1200 و1300 ° . وبذلك تزداد متطلبات الحرارة المحسوسة بحوالي 370 kJ وبالتالي تقترب متطلبات العملية من 4 GJ / طن من الجير المنتج في فرن عمودي . تكون كمية الحرارة المحسوسة حوالي 40 % ، والباقي حرارة كامنة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وفيما يلي تظهر الصورتين 10-3 و10-4 تسلسل الخطوات المرتبطة بالتصنيع في الفرن :

- تفجير الحجر الجيري من سطح المقلع أو أحياناً من عروق تحت الأرض ونقله من المقلع إلى المطاحن ، في سكك حديدية صناعية عادة .
- تفتيت وتصنيف الحجارة في فك كسارة لفّافة .
- النخل لفصل مختلف الحجوم .
- نقل الحجارة الكبيرة (10 - 20 سم) بالعربات إلى أعلى الفرن العمودي
- نقل الصخور الصغيرة (دون الـ 10 سم) إلى الفرن الدوار .
- نقل فتات الحجر الجيري لطحنها إلى مسحوق ناعم من أجل الزراعة وأغراض أخرى .
- حرق الحجر الجيري حسب الحجم في أفران عمودية لإنتاج الجير الحي ، أو في أفران أفقية دوارة لإنتاج الجير الناعم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 10–3. جهاز Dorrco Fluosolide لإنتاج الجير من مسحوق الجير أو من كدارة كربونات الكلسيوم. يظهر الرسم مفاعلاً من خمس حجرات.

الصورة 10–4. مركبات المغنزيوم المنقاة من مياه البحر في جنوب سان فرنسيسكو .

– تعبئة الجير النهائي في براميل (80 –120 كغ) أو في صفائح من الحديد أو نقلها إلى جهاز الإماهة .

– إماهة الجير .

– تعبئة الجير المطفأ في أكياس ورقية سعة 25 كغ .

يكلس تقريباً كل الجير المنتج في الولايات المتحدة في أفران دوارة. وقد تصل طاقة هذه الأفران إلى 1600 طن / يوم . يبلغ طول الفرن 45 – 60 م بقطر 5 م تقريباً . وتبلغ نسبة القطر إلى الطول من 10:1 إلى 12:1 .

يصنع الفرن الدوار من الخارج من الفولاذ الثقيل ويبطن من الداخل بآجر مقاوم للصهر . وهو مائل بمقدار 4 % ويدور بعكس عقارب الساعة بسرعة 0.6– 2 دورة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

/ د . يسخن الحجر الجيري مسبقاً لتخفيف استهلاك الوقود وقد تكون حرارته 980 ° مئوية عندما يدخل الفرن . تؤمن كمية الحرارة للتسخين المسبق بالهواء والغازات الحارة الخارجة من الفرن . تعمل هذه الأفران بالفتاتات أو بالكتل الصغيرة للحجر الجيري ، أو الرخام ، أو بكدارة كربونات الكلسيوم المرسبة الرطبة ، وأي منها يعمل على كبح فعالية حرق الوقود وانتظامه في الفرن العمودي. تتميز الأفران الدوارة بطاقة عالية وتنتج جيراً من أكثر النوعيات تجانساً لكنه يحتاج إلى توظيفات مالية أكبر ، ويستهلك كمية كبيرة من الطاقة ، كما يحتاج إلى أجهزة مكلفة جداً لجمع الغبار .

للأفران العمودية مئات التصاميم وتستخدم على نطاق واسع خارج الولايات المتحدة لأن المستهلكين الأمريكيين يفضلون الأفران الدوارة لأنها تنتج نوعية أفضل. تشترك كافة الأفران العمودية بصفة رئيسية ألا وهي وجود أربعة قطاعات نطاقية تخيلية :

1–التخزين .

2– التسخين المسبق .

3–التكليس .

4–التبريد .

يتم شحن حجر الجير إلى أعلى الفرن وتفريغه من أسفله . هناك فرن محسن هو فرن ميرز _ أوفنبا و Maerz - ofenbau الاسترجاعي ذو الجذع المزدوج ، الذي يزيد من الإنتاج ويقلل استهلاك الطاقة. يشغلّ فرن واحد من هذا النوع في دوغلاس _ أريزونا ، في الولايات المتحدة ، ويسخن بالغاز الطبيعي . يتألف الفرن من جذعين يرتبطان بالثلث الأسفل من المبنى . يلقم الوقود بالتناوب إلى الجذعين على فترات فاصلة مدتها 10 – 12 دقيقة . ينقل الجير المبرّد بعد 24 ساعة تقريباً . يحول التكليس المتناوب دون الإفراط في حرق الجير وينتج جيراً مماثلاً في نوعيته للجير الذي تنتجه الأفران الدوارة لكنه يستهلك فقط حوالي نصف ماتستهلكه من وقود .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وفرن دوركو فلوزوليد Dorrco - Fluosolids فرن عمودي ، لكنه يعمل وفقاً لأسس مختلفة . تغذيته مادة حبيبية (0.225 – 2.4 مم) يعجج بهواء موجه بدقة ومزيج غازي مستهلك. وهو امتداد لمفاعل السرير المعجج الذي يستخدم على نطاق واسع في صناعة البترول .

الجبس gypsum :

الجبس معدن يوجد على شكل رواسب كبيرة في كل أنحاء العالم. وهو كبريتات الكلسيوم المائية ، وصيغته $CaSO_4.2H_2O$. وعندما يسخن قليلاً يحدث مايلي :

$$\mathbf{CaSO_4.2H_2O(c) \rightarrow CaSO_4.\tfrac{1}{2}H_2O(c) + 1\tfrac{1}{2}H_2O(g) \quad \Delta H_{25}c^{\circ} = +69\ kJ}$$

يفقد الجبس كل مائه إذا سخن بدرجة حرارة أعلى ويتحول إلى كبريتات كلسيوم لامائية ، أو أنهيدريت anhydrite . يمكن تحويل الجبس المكلس (الملح النصف مائي) إلى جص جدران إذا أضفنا إليه مادة حشوة كالأسبستوس asbestos ، أو لباب الخشب ، أو الرمل . وبدون إضافات هو جص باريس الذي يستخدم لصنع المصبوبات والملاط plaster ، وهو سائلي ويتصلب تحت الماء ، لكنه أيضاً قليل الانحلال فيه ، ولهذا لايجب استخدامه في أمكنة التعرض الرطبة .

تكليس الجبس : تتضمن الطريقة العادية لتكليس الجبس طحن الفلز ووضعه في جهاز تكليس calciner يستوعب 9 – 22 طناً . وترفع درجة الحرارة إلى 120 –150 ° مئوية تقريباً ، مع استمرار التحريك للمحافظة على انتظام درجة الحرارة. يمكن سحب المادة من جهاز التكليس هذا، والتي يعرفها الجمهور تحت اسم جص باريس ويعرفها المصنّعون تحت اسم ***جص الترسب الأول*** وبيعها عند هذه الدرجة، أو يمكن تسخينها إلى 190 ° لإنتاج مادة تعرف تحت اسم ***جص الترسب الثاني*** جص الترسب الأول هو تقريباً $\mathbf{CaSO_4\ \tfrac{1}{2}\ H_2O}$ النصف المائي والشكل الثاني هو الشكل اللامائي . عملياً ، إن كافة ملاطات الجبس التي تباع على شكل جص الترسب الأول تمزج بالرمل أو لباب الخشب . ويستخدم الشكل الثاني في تصنيع الألواح

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المجصصة ومنتجات الجبس الأخرى . يمكن أيضاً تكليس الجبس في أفران دوارة شبيهة بأفران الحجر الجيري .

تصلب الجص : التصلب هو أساساً تحويل بالإماهة الكيميائية ، كما يتمثل بالمعادلة التالية :

$$CaSO_4.\tfrac{1}{2}H_2O + 1\tfrac{1}{2}H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O \qquad \Delta H = -2.9\ kJ$$

هذه المعادلة معاكسة لمعادلة إزالة الماء من الجبس . يتجمد فيها الجص ويتصلب لأن الماء السائل يتفاعل لتشكيل الهيدرات البلورية الصلبة. تحدث الإماهة بالماء السائل عند درجة حرارة دون 99 ° مئوية تقريباً ولهذا يجب تسخين الجص إلى أكثر من 99 ° مئوية لإزالة الماء بصورة عملية . يحتوي الجص التجاري عادة على بعض الغراء والمواد الأخرى لتأخير زمن التصلد لإعطاء الجص فرصة للتطبيق على المادة .

مركبات الكلسيوم المتنوعة :

كربونات الكلسيوم : تستخدم كربونات الكلسيوم على نطاق واسع في الصناعة الكيميائية في حالتيها النقية والمشوبة . وتباع قطع الرخام بأحجام مختلفة كحشوة للحجر الصناعي ، ولمعادلة الحموض ، وجريش للدجاج . ويستخدم غبار الرخام في المواد الحاكة والصوابين . كما يستخدم مسحوق الحجر الجيري الخام بكميات كبيرة لـ " تحلية " التربة . ويجري تصنيع الحجر الجيري بدقة كبيرة على شكل مسحوق من مادة خام نقية جداً للاستغناء عن استيراد الطباشير ومسحوقه النقي ، ويحظى هذا الناتج بالقبول . ومسحوق الطباشير النقي whiting هو كربونات الكلسيوم الناعمة التي تحضّر بالطحن السائلي للطباشير الطبيعي . يمزج هذا المسحوق بـ 18 % من زيت بزر الكتان للحصول على معجون putty يتصلد عن طريق الأكسدة وتشكل ملح الكلسيوم . ويستهلك مسحوق الطباشير أيضاً بكمايات كبيرة في صناعة الخزف .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ينشأ مسحوق الطباشير المرسب أو الصناعي من خلال الترسيب ، أي من تفاعل محلول كلوريد الكلسيوم المغلي مع محلول كربونات الصوديوم المغلي أو بمرور ثاني أكسيد الكربون إلى مستعلق لبن الجير . ويستخدم هذا الشكل كثيراً في صناعة الدهان ، والمطاط ، والأدوية ، والورق .

سلفيد الكلسيوم : يصنع سلفيد الكلسيوم بإرجاع كبريتات الكلسيوم بفحم الكوك . ويستخدم بصورة رئيسية لإزالة الشعر في صناعة دبغ الجلود وفي مواد التجميل . ويستعمل في شكله الناعم في الدهانات النيّرة .

تستعمل السلفيدات المتعددة Polysulfides ، مثل CaS_2 و CaS_5 ، التي تصنع بتسخين الكبريت وهيدروكسيد الكلسيوم كمبيد للفطريات .

أملاح الهاليد Halide salts : نحصل على كلور الكلسيوم التجاري كناتج ثانوي من التصنيع الكيميائي ومن المياه المالحة الطبيعية التي تحتوي على كثير أو قليل من كلور المغنزيوم . ويستخدم بصورة رئيسية لنشر التراب على الطرق العامة (لأنه مائع ويبقى رطباً) ، ولإذابة الجليد والثلج عنها في الشتاء ، ولإذابة الفحم ، في سوائل آبار الغاز والزيت ، وكمادة مضادة للتجمد في البيتون .

يحمل بروميد و يوديد الكلسيوم خواصاً مشابهة لخواص الكلور . ويحضّران بتأثير الحموض الهالوجينية على أكسيد أو كربونات الكلسيوم . ويباعان على شكل هيدرات سداسية hexahydrates للاستخدام في الأدوية والتصوير الفوتوغرافي .

يوجد فلوريد الكلسيوم بصورة طبيعية على شكل فلورسبار fluorspar (الفصل 20) . يحضر هيبوكلوريت الكلسيوم [$Ca(OCl)_2$] بتأثير الكلور على هيدروكسيد الكلسيوم (الفصل 13) . ويستخدم بصورة رئيسية لأغراض صحية في المسابح .

زرنيخات الكلسيوم Calcium Arsenate : تنتج زرنيخات الكالسيوم من تفاعل كلور الكلسيوم ، مع هيدروكسيد الكلسيوم ، وزرنيخات الصوديوم أو بتفاعل الجير وحامض الزرنيخ :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$2CaCl_2(aq) + Ca(OH)_{2(c)} + 2Na_2HAsO_4(aq) \rightarrow Ca_3(AsO_4)_2(c) + 4NaCl(aq) + 2H_2O\ (l) \qquad \Delta H = -27.8\ kJ$$

تحوي عادة بعض من الجير الحر . تستخدم زرنيخات الكلسيوم بشكل واسع كمبيد للحشرات والفطريات .

مركبات الكلسيوم العضوية : تحضر أسيتات acetate ولكتات lactate الكلسيوم بتفاعل كربونات أو هيدروكسيد الكلسيوم مع حامض الأسيتيك وحامض اللكتيك .

كانت الأسيتات سابقاً تحلل حرارياً بكميات كبيرة لإنتاج الأسيتون acetone، لكنها تستخدم اليوم على نطاق واسع في صبغ الأنسجة . وتباع اللكتات لاستخدامها في الأدوية وفي المواد الغذائية كمصدر للكلسيوم ، وهي وسيط في تنقية حامض اللكتيك المتخمر .

تصنع صوابين الكلسيوم ، مثل الإستيارات stearate ، والبلميتات palmitate ، والأبيتات abietate بتأثير الأملاح الصوديومية لهذه الأحماض على ملح كلسيوم منحل مثل كلور الكلسيوم . هذه الصوابين غير منحلة في الماء لكنها منحلة في الهيدروكربونات . وتشكل كثير منها كتلاً شبيهة بالهلام ، وهي مكونات شحوم التزليق . وتستخدم هذه الصوابين بصورة رئيسية كعوامل مقاومة ضد الماء.

مركبات المغنزيوم :

المغنزيوم واحد من أكثر العناصر انتشاراً ، فهو يشغل 1.9 % من القشرة الأرضية . ويوجد عادة في أملاح الكلور ، أوالسليكات ، أوالأكسيد المميأ ، أو السلفات ، أو الكربونات على شكل أملاح مركبة أو بسيطة .

استخدم معدن المغنزيوم تجارياً لأول مرة قبل عام 1914 بقليل ، عندما استهل الألمان صناعته باستخدام كلور المغنزيوم من رواسب ستاسفورت كمادة خام. يحتوي الجدول 10–11 على أرقام الإنتاج الحديث للمغنزيوم ومركباته .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المـادة الخـام والاسـتخدامات : تعد مياه البحار من المصادر المحلية الهامة لأملاح المغنزيوم ، وكذلك بعض مياه الآبار المالحة ، والمياه المرة من ملح البحر، والمحاليل المالحة ، والدولوميت ، والمغنسيت ($MgCO_3$) . تستخدم مركبات المغنزيوم على نطاق واسع للمركبات المقاومة للصهر والمركبات العازلة ، إضافة إلى تصنيع المطاط ، وحبر الطباعة ، والمستحضرات الصيدلانية ، وأدوات الزينة.

واستخدم أكسيد المغنزيوم مؤخراً في أجهزة ضبط تلوث الهواء لإزالة ثاني أكسيد الكبريت من غاز المداخن . وبناء على الاستخدامات الحديثة ، قد يتنامى هذا المعدن كثيراً في المستقبل .

التصنيع : نجح تصنيع مركبات المغنزيوم في ألمانيا منذ زمن طويل . وبنتيجة الدراسات الشاملة ، الفيزيائية والكيميائية ، قام الاتحاد الدولي للمناجم والكيمياء بتصنيع كلوريد المغنزيوم من اللنغبينيت langbeinite ، المتبلور من الكارناليت Carnallite ($KCl.MgCl_2.6H_2O$) . يتحلل هذا الملح المضاعف فينتج كلوريد المغنزيوم .

الجدول 10–11. أرقام إحصائية للمغنزيوم ومركباته لعام 1981

(آلاف الأطنان المترية وآلاف الدولارات) .

	الكمية	القيمة
استخدمات الولايات المتحدة		
مغنسيا كاوية مكلسة ومحددة المواصفات (USP وتقنية)	**145**	**58420**
مغنسيا مقاومة للصهر	**560**	**146963**
دولوميت محروق هامد	**395**	**23789**
إنتاج الولايات المتحدة		
مغنزيوم أولي	**130**	
مغنزيوم ثانوي	**42**	
الإنتاج العالمي		

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن تقسيم إنتاج مركبات المغنزيوم عن طريق فصلها من المحاليل الملحية إلى أربع عمليات :

1- تصنيعها من مياه البحر بدون تبخير، باستخدام هذه المياه والجير كمادتين خام رئيسيتين . تقوم بذلك شركتا Dow و Merck ، حيث تصنّعان هيدرات المغنزيوم التي تحل بحمض كلور الماء 10 % لإنتاج محلول كلور المغنزيوم . ثم يركز كلور المغنزيوم في أجهزة تبخير ، تليها أجهزة تجفيف ، فتنتج كلوريد مغنزيوم 76 % جاهزاً لنقله إلى خلايا ألكتروليتية لصنع المغنزيوم المعدني . (الفصل 14) .

2- تصنيعها من المياه المرة أو من السوائل الأم من التبخير الشمسي لمياه البحر التي يستخرج منها الملح .

3- تصنيعها من الدولوميت ومياه البحر .

4- تصنيعها من مياه الآبار الملحية العميقة . وأظهرت هذه المياه بالتحليل في ميتشغن زيادة في الأنتاج كما يلي : 20.7 % من $CaCl_2$ ، و3.9% من $MgCl_2$ و5.73 % من NaCl . تحرر الكميات الصغيرة من البروم بواسطة الكلور ، وبعد إزالتها يُرسب $Mg(OH)_2$ بواسطة الدوليم النقي المطفأ (الدولوميت المكلس) . ثم يرشح ، ويغسل لتأمين روبة تحتوي على 45 % من $Mg(OH)_2$ بنقاوة عالية تكلس هذه الروبة عند درجة حرارة عالية لإنتاج البيركلاز periclase ، وهو عقدة MgO الملبدة التي تستخدم في صنع الآجر الصامد للصهر .

يتضمن الجدول 10-12 تحليلاً نموذجياً لمياه البحر . يصبح إنتاج مركبات المغنزيوم من مياه البحر ممكناً بفضل الانحلال المعدوم تقريباً لهيدروكسيد المغنزيوم في الماء . ويعتمد النجاح في الحصول على هذه المركبات بهذه الطريقة على :

1- وسائل رخيصة لتيسير الماء بالجير أو بالدولوميت المكلس .

2- تحضير روبة الجير النقي أو الدولوميت المكلس بمواصفات مناسبة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

3- إزالة الهيدروكسيد المترسب من الحجم الكبير للماء المستخدم بكلفة اقتصادية .

4- تنقية الرواسب المائية بكلفة بسيطة .

5- تطوير وسائل لترشيح الطين السائل .

وهذه هي التفاعلات :

$$MgCl_2(aq) + Ca(OH)_2(c) \rightarrow$$

$$Mg(OH_2(c) + CaCl_2(aq) \quad \Delta H = + 9.46 \text{ kJ}$$

$$MgSO_4(aq) + Ca(OH)_2(c) + 2H_2O(l) \rightarrow$$

$$Mg(OH)_2(c) + CaSO_4.2H_2O(c) \quad \Delta H = 13.3 \text{ kJ}$$

تظهر الصورة 10-5 مخططاً لإنتاج منتجات المغنزيوم من مياه البحر . وتمثل الصورة 10-4 مخططاً لإنتاج المواد الكيميائية الناعمة والمستحضرات الصيدلانية كحليب المغنسيا وعدة كربونات مغنزيومية أساسية مثل $3MgCO_3.Mg(OH)_2.4H_2O$ من أجل مساحيق الأسنان والعلاجات المضادة للحموضة ، وتغليف ملح المائدة للحيلولة دون تجبّله ، ولحشوات الدهان . وتستخدم بعض من هذه المركبات أيضاً مع مسرعات المطاط . وحيثما يستخدم الدولوميت المكلس بدلاً من كربونات الكلسيوم ، يجب أن يأتي فقط حوالي نصف المغنسيا من أملاح المغنزيوم في مياه البحر*. وهكذا يكون حجم المصنع أصغر وقد تكون كلفة الناتج أقل .

* تحمل مياه البحر بصورة طبيعية 2.2غ / ل مما يكافئ MgO ، الذي يوجد عملياً بشكل $MgCl_2$ و $MgSO_4$. وبالتالي نحتاج نظرياً إلى 375 م^3 من مياه البحر لإنتاج طن من MgO وعلى أساس حصيلة بنسبة 70% ، يجب أن يضخ 538 م^3 للحصول على كل المغنسيا من مياه البحر ، أو حوالي نصف هذه الكمية عند استخدم الدولوميت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن تكليس $Mg(OH)_2$ عند 700 ° مئوية لتنشيط MgO الكيميائي ، أو عند درجة تتراوح من 1475 – 1650 ° مئوية تقريباً لـ periclase MgO . يختلف $Mg(OH)_2$ هذا تماماً عن $Mg(OH)_2$ المرسب ببطء بواسطة القلويات النحلة أو بلبن الجير .

وفيما يلي التفاعلات الظاهرة في الصورتين 10–4 و10–5 :

التكليس :

$$2CaMg(CO_3)_2(c) \rightarrow$$
$$2CaO(c) + 2MgO(c) + 4CO_2(g) \quad \Delta H = + 610.9 \text{ kJ}$$

الإطفاء :

$$2CaO(c) + 2MgO(c) + 4H_2O(l) \rightarrow$$
$$2Ca(OH)_2(c) + 2Mg(OH)_2(c) \quad \Delta H = - 168 \text{ kJ}$$

الترسيب :

$$2Ca(OH)_2(c) + 2Mg(OH)2(c) + MgCl_2(aq) + MgSO_4(aq)$$
$$+ 2HO(l) \rightarrow \quad 4Mg(OH)_2(c) + CaCl_2(aq) + CaSO_4.2H_2O(s)$$
$$\Delta H = -22.6 \text{ kJ}$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التكليس :

$$4Mg(OH)_2(c) \rightarrow 4MgO(c) + 4H_2O(g) \quad \Delta H = +\ 248.3\ kJ$$

الكلورة :

$$Mg(OH)_2(c) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = +\ 44.7\ kJ$$

يلـزم لتيسـير ميـاه البحـر إلـى 7 % فقـط مـن الـدولوميت المكلـس المطفـأ ، ويستخدم البـاقي لترسيب $Mg(OH)_2$ البلـوري ، الـذي يرشـح ، ويغسـل . ويحـول هذا الهيدروكسيد إلى نواتج أخرى .

الجدول 10–12. تركيب مياه البحر (عدد الغرامات باللـيتر ، الوزن النوعي 1.042) .

NaCl	**27.319**	**$Ca(HCO_3)_2$**	**0.178**
$MgCl_2$	**4.176**	**K_2SO_4**	**0.869**
$MgSO_4$	**1.668**	**B_2O_3**	**0.029**
$MgBr_2$	**0.076**	**SiO_2**	**0.008**
$CaSO_4$	**1.268**	**حديد وألومنيوم R_2O_3**	**0.022**

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 10–5. مخطط لإنتاج $Mg(OH)_2$ من مياه البحر والدولوميت.

كربونات المغنزيوم : تتراوح هذه الكربونات من $MgCO_3$ عالية الكثافة الذي يستخدم في طوب المغنسيت إلى $4MgCO_3.Mg(OH)_2.5H_2O$ و $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$ منخفضة الكثافة جداً التي كانت تستخدم للعزل. وهناك في السوق أيضاً كربونات أخرى قاعدية مختلفة في الدليل الامتزازي والكثافة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الظاهرة . ويستخدم كثير منها كحشوات في الحبر ، والدهانات ، والورنيشات (انظر الصورة 10–4 بخصوص التصنيع) .

أكاسيد وهيدروكسيد المغنزيوم :

يتشكل أكسيد المغنزيوم (MgO) عند تسخين كربونات أو هيدروكسيد المغنزيوم . ولهذا الأكسيد استخدامات كثيرة ، كما في فلكنة المطاط ، وكمادة لتحضير مركبات المغنزيوم الأخرى ، ومادة عازلة ، ومادة مقاومة للصهر ، ومادة حاكة .

يصنع هيدروكسيد المغنزوم بصورة رئيسية ومباشرة من مياه البحر، كما رأينا في الصورتين 10–4 و10–5 . تصفى هذه المياه وتضخ إلى مجموعة مؤلفة من ثلاثة أجهزة للمعالجة بقطر 38 م . يضاف هنا مايكفي من الدولوميت المكلس (لايظهر في الصورة) إلى مياه البحر المعالجة مسبقاً أو الميسرة عن طريق الترسيب بالكربونات، التي تزال بالمجارف .

يجري الماء الميسر إلى مفاعلين رئيسيين بقطر 25 م حيث يغذى فيهما بالإضافة الرئيسية من الدولوميت المكلس لترسيب $Mg(OH)_2$ ، الذي يطفح على شكل مستعلق ناعم إلى ثلاثة مثخنات للقوام ذات دفق مواز وقطر 76 م ، ويعود الفائض إلى البحر .

يلقم الناتج السفلي للمفاعلين الأوليين أولاً إلى مفاعل ثان بقطر 18 م ومن ثم إلى مفاعل ثالث ، ومنه تهدر الثمالة المتفاعلة مرات ثلاث ، والتي تكون الآن إلى حد كبير مادة سليكونية ودولوميت غير متفاعل .

تجمع روبة $Mg(OH)_2$ المتثخنة من أجهزة التثخين الثلاثة وتغسل بالماء العذب الميسر بالدولوميت المكلس في سلسلة مؤلفة من جهازي تثخين بقطر 76 م. يوجه انسياب $Mg(OH)_2$ السفلي عبر خزان إلى مرشح دوار أبعاده 4 × 5.50 م يعمل بدرجة تفريغ تقارب 26.7 KPa ويعطي حوالي 50 % من $Mg(OH)_2$.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يزال هذا الناتج من المرشح الدوار وينقل للبيع أو إلى أحد الأفران الثلاثة التي تعمل عند حرارة تصل حتى 1800 ° مئوية لإنتاج MgO من مختلف النوعيات . وهذا مايعرف بعد التنقية بلبن المغنسيا الذي يستخدم في صناعة الأدوية ونحصل على بيروكسيد المغنزيوم من تفاعل كبريتات المغنزيوم وبيروكسيد الباريوم . ويستخدم كمطهر وعامل قصر .

كبريتات المغنزيوم : تحضر كبريتات المغنزيوم عن طريق تأثير حمض الكبريت على كربونات أو هيدروكسيد المغنزيوم . وتباع بأشكال كثيرة ، أحدها كبريتات المغنزيوم المتبلورة $MgSO_4.7H_2O$ ، والذي عرف منذ وقت طويل تحت اسم ملح إبسوم Epsom salts . وتستخدم مادة منه أقل نقاوة كمادة مالئة وكعامل مقاوم للنار .

كلور المغنزيوم : يصنع من حمض كلور الماء وهيدروكسيد المغنزيوم كما ذكرنا أعلاه . والمركب نفسه شبيه بكلوريد الكلسيوم وله كثير من استخداماته . ويستخدم إضافة إلى ذلك في الخزفيات ، و كحشوة في الورق ، وتصنيع إسمنت الأوكسي كلوريد . كما يستخدم بصورة رئيسية لتحضير معدن المغنزيوم .

سليكات المغنزيوم : تتضمن دراسة سليكات المغنزيوم مركبين موجودين في الطبيعة ويستخدمان على نطاق واسع هما : الأسبستوس والتالك .

والأسبستوس هو سليكات المغنزيوم ممزوجة بكميات مختلفة من السليكات والكلسيوم والحديد . وهو معدن ليفي غير قابل للاحتراق يستخدم في تصنيع كثير من المواد العازلة والمقاومة للنار . وقيدت القوانين الحكومية استعماله لأن أليافه تحمل خواصاً تسبب السرطان .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والتالـــك هـــو ســـليكات المغنزيـــوم النقيـــة إلـــى حـــد مـــا علـــي شـــكل $3MgO.4SiO_2.H_2O$ ، وتوجد في الطبيعة في الحجر الصابوني . يستخدم التالك كحشوة في الورق وفي كثير من مستحضرات التجميل والزينة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 11

الصناعات الزجاجية

يعّرف الزجاج فيزيائياً على أنه سائل صلب rigid ، يبرّد إلى مادون درجة التجمد ، درجة انصهاره غير محددة ، ويحمل لزوجة عالية (أعلى من 10^{12} Pa.s) بما يكفي لمنع التبلور . ويعرّف كيميائياً بوصفه اتحاداً من أكاسيد لاعضوية غير طيارة تنتج من تفكك مع انصهار القلى (alkali) ومركبات التربة القلوية ، والرمل ، والمقومات الأخرى للزجاج ، لتعطي ناتجاً ذا تركيب ذري عشوائي . والزجاج ناتج كامل التزجج ، أو على الأقل ناتج يحتوي على كمية صغيرة نسبياً من مادة لا زجاجية معلقة .

للزجاج استخدامات كثيرة بسبب شفافيته ، ومقاومته العالية للهجوم الكيميائي، وفعاليته كعازل كهربائي ، وقدرته لتحمل ضغوط التفريغ . وهو مادة قصفة تبدي على نحو مميز مقاومة للانضغاط أكبر بكثير من مقاومتها للشد . وقد تم تطوير تقنيات التقوية التي تتضمن في معظمها إجهاداً مسبقاً prestressing لإدخال انضغاط سطحي إلى الدرجة التي يمكن معها استخدام الزجاج في بيئة أكثر عسراً من ذي قبل .

ينتج ما يقرب من 800 مركباً مختلفاً من الزجاج ، يشدد في بعضها بشكل مميز على خاصية واحدة وفي بعضها على مجموعة من الخواص .

تاريخياً : تاريخ اكتشاف الزجاج ، كما هي حال كثير من المواد المألوفة في حضارتنا الحاضرة ، غير معروف تماماً . وأقدم إشارة إلى هذه المادة أوردها بليني Pliny، عندما قصّ الحكاية المألوفة لاكتشاف الزجاج من قبل التجار الفينيقيين القدامى وهم يطبخون الطعام في وعاء وضعوه بصورة عفوية فوق كتلة من النطرون

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Netrona على شاطئ البحر . اجتذب اتحاد القلي والرمل انتباه الرجال وأدى إلى بذل الجهود اللاحقة لتقليده . وحوالي 6000 أو 5000 ق.م ، صنع المصريون حلى زائفة من الزجاج ، وتميزت بمهارة الصنعة والجمال الملحوظ . وذكر زجاج النوافذ حوالي 290 م .

في القرن الثاني عشر ، اخترع راهب اسطوانة النفخ اليدوي لزجاج النوافذ . ونعمت البندقية بالاحتكار بوصفها مركزاً لصناعة الزجاج . ولكن لم ينتشر استخدام زجاج النوافذ حتى القرن الخامس عشر . ولم يصنع الزجاج في بريطانيا وألمانيا حتى القرن السادس عشر . وظهر الزجاج اللوحي في فرنسا كناتج مدلفن عام 1688 .

تأسست صناعة الزجاج في الولايات المتحدة عام 1608 في جيمستاون Jemestown وفي سالم Salem عام 1639. وبقيت المعالجات يدوية واعتمدت على التجربة على مدى أكثر من ثلاثة قرون بعد ذلك التاريخ . ومن وجهة النظر الكيميائية ، اقتصرت التحسينات التي أدخلت خلال تلك الفترة على تنقية مواد الخلطة وزيادة الوفر في الوقود . ونؤكد بأنه قامت بعض العلاقات بين التركيب الكيميائي للزجاج وبين خواصه الإبصارية والخواص الأخرى الفيزيائية ، ولكن صناعة الزجاج بوجه الإجمال كانت قبل 1900 فناً ذي صيغ يُحافظ بدقة على سريتها ، ومعالجات تقوم على التجربة والخبرة بصورة أساسية .

طورت في بلجيكا عام 1914 طريقة فوركلاوت Fourcault المستمرة لسحب صفيحة من الزجاج . وخلال السنوات الخمسين التالية ، أدخل المهندسون والعلماء تعديلات على طريقة سحب الصفائح المسطحة ، كان الهدف منها تخفيف التشوه الإبصاري الذي يميز الزجاج الصفحي (النوافذ) وكلفة إنتاج الزجاج اللوحي المسنفر والمصقول . وأدت تلك الجهود إلى مرحلة أكثر حداثة باتجاه تقنية إنتاج الزجاج المسطح .

وبناء على مفاهيم مسجلة في الولايات المتحدة في 1902 و1905 ، أكملت مجموعة بحث في إنكلترا في الستينات طريقة زجاج الطفو float glass . يحمل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

زجاج الطفو كل المواصفات باستثناء مواصفات الزجاج الصفحي المستبعدة والذي ينتج بوسائل أخرى ، وقد غزا السوق كزجاج نوافذ بشكل رئيسي . ازداد عدد العلماء والمهندسون العاملون بهذا المجال بشكل كبير ، فظهرت منتجات حديثة نتيجة للبحث المكثف . واخترعت معدات آلية لتسريع إنتاج القوارير ، وبصلات المصابيح ، إلخ. ونتيجة لذلك ، أصبحت صناعة الزجاج اليوم حقلاً عالِ التخصص

الاستخدامات والاقتصاديات : تظهر الصورة 11-1 نماذج إنتاج الزجاج والآنية الزجاجية ، فالزجاج متعدد الاستخدامات والتطبيقات ، ولكن يمكن اكتساب بعض المعرفة عن تعدد استعمالات هذه المادة من دراسة مختلف النماذج ، كما سنعرضها في بقية هذا الفصل .

يبلغ إجمالي إنتاج صناعة الزجاج في الولايات المتحدة ما قيمته 7000 مليون دولاراً سنوياً . ويمثل زجاج السيارات ما يقرب من نصف الإنتاج السنوي من الزجاج المسطح . وتعمد الهندسة المعمارية لزيادة استخدام الزجاج على نطاق أوسع في المباني التجارية وفي زجاج خاص ملون .

التركيب : على الرغم من ظهور آلاف الصيغ أو التراكيب للزجاج خلال السنوات الثلاثين الماضية ، يجدر بنا أن نشير إلى أنه مازالت مواد الجير ، والسليكا ، والصودا ، كما كانت قبل 2000 سنة ، تشكل أكثر من 90 % من كامل الزجاج في العالم . وهذا ليس دليلاً بأنه لم يحدث تغيير مهم في التركيب خلال هذه الفترة . بل على الأصح ، كانت التغييرات طفيفة في المقومات الرئيسية وكبيرة في المقومات الثانوية . المقومات الرئيسية في هذه الصناعة هي : الرمل ، والجير ، ورماد الصودا وأي من المواد الخام الأخرى التي قد تعتبر مقومات ثانوية، حتى لو كانت النتائج الحاصلة ذات أهمية رئيسية . والعوامل الأكثر أهمية في صناعة الزجاج هي لزوجة الأكاسيد المنصهرة والعلاقة بين هذه اللزوجة والتركيب . ويبين الجدول 11-2 التركيب الكيميائي لمختلف أنواع الزجاج .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 11-1. قيمة الزجاج والآنية الزجاجية المنقولة (بملايين الدولارات) .

الإنتاج	1972	1977
إجمالي الزجاج المسطح	937.2	1576.6
زجاج الضغط والنفخ	1267	2120.1
الحاويات الزجاجية	2126.5	3664.2

1- السليكا المنصهرة : تصنع السليكا المنصهرة ، أو السليكا الزجاجية بالتحليل الحراري عند درجات حرارة عالية لرابع كلور السليكون Silicon Tetrachloride أو عن طريق صهر المرو Quartz أو الرمل النقي ويشار إليها ، عن طريق الخطأ أحياناً ، على أنها زجاج المرو ، وتتميز بقلة التمدد وارتفاع درجة التلين التي تضفي مقاومة حرارية عالية وتتيح استخدامها في مجالات درجات حرارية تتجاوز مثيلاتها في أنواع الزجاج الأخرى . هذا النوع من الزجاج شديد الشفافية بالنسبة للأشعة فوق البنفسجية .

2- السليكات القلوية : السليكات القلوية هي الزجاج الوحيد الثنائية التركيب ذات الأهمية التجارية . يصهر الرمل ببساطة مع رماد الصودا ، ويتراوح مدى تركيب الناتج من $Na_2O.SiO_2$ إلى $Na_2O.4SiO_2$.ساعدت معرفة علاقات التوازن في هذه المجموعة ذات التركيب الثنائي تقنيي الزجاج على فهم سلوك الأنظمة الأكثر تعقيداً . وسليكات محلول الصودا ، التي تعرف أيضاً تحت اسم الزجاج المائي (الذؤوب) ، تستهلك على نطاق واسع كلاصق للورق في تصنيع العلب الورقية المموجة . وتستخدم أيضاً للمقاومة ضد النار . وتستخدم أنواعها ذات المحتوى القلوي العالي لغسل الملابس وكمنظفات وكمواد مقوية للفعل التنظيفي للصابون .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

3- زجاج الصودا - الجير : يشكل زجاج رماد الصودا 95 % من إجمالي تصنيع الزجاج . ويستخدم في جميع أنواع القوارير ، والزجاج المسطح ، ونوافذ السيارات والنوافذ الأخرى ، والأقداح ، وأدوات المائدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 11–2. التركيب الكيميائي للأنواع النموذجية من الزجاج (%) .

Class	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Pl
Egyptian , 1500 B.C.	67.8		4.40		4	2.3	13.7	2.3	
Pompean windows	69.4		3.5	1.10	7.2		17.3		
Windows, American cylinder, 19th century	72.5		1.4		13.3		14		
Windows Machine cylinder 1920	73		0.8		12.7	0.2	12.7		
Windows, Fourcault, 1929 American	71.8		1.4	0.1	8.9	3.30	14.3		
Windows, Fourcault, European	70.6		0.8	0.1	10.6	0.1	17		
Plate with SbO_2	72.7		0.5	0.1	13		13.2		
Soda - lime container, American 1949	72		2.1		10.2		14.9		
Electric lamp bulb	72.4		0.8	0.4	5.3	3.7	17.4		
Jena laboratory, before 1910	66.4	4	2.4			5.2	15.6		
Pyrex laboratory	81	12.5	2				4.5		
Tableware - soda - lime	72.4		1	0.1	8.1	0.2	18.1		
Tableware - lead crystal	67.2				0.9		9.5	7.1	14
96% silica, Vycor	96.3	2.9	0.4						
Fused silica	100								
Class for fibers	55	10	14		13	5	0.5		

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حدث تحسن عام في النوعية الفيزيائية لكل أنواع الزجاج المسطح ، كزيادة التسطيح لإزالة التموجات والإجهادات ، ولكن التركيب الكيميائي لم يتغير كثيراً . ويقع التركيب عادة بين الحدود التالية (الجدول 11 – 2) :

1- SiO_2 ، 70 – 74 % .

2- CaO ، 8 – 13 % .

3- Na_2O ، 13 – 18 % .

تنصهر نواتج هذه النسب عند درجة حرارة منخفضة نسبياً . وهي نواتج لزجة إلى الحد الذي لا تفقد معه شفافيتها ولكن هذه اللزوجة ليست كبيرة جداً بحيث تكون قابلة للتشكيل عند درجات حرارة معقولة . والتحسن الكبير الذي حدث هو استبدال جهاز التشغيل اليدوي بأجهزة آلية التحكم . وكان التقدم كبيراً أيضاً في الطبيعة الآلية لزجاج القوارير . ولكن التأثير الناجم عند التعامل بالخمور دعى المصنّعين لزيادة نسبة الألومينا والجير في السلعة الزجاجية وخفض نسبة المادة القلوية . انصهار هذا النوع من الزجاج أكثر صعوبة لكنه أكثر مقاومة للتأثير الكيميائي . ويصبح لون زجاج القوارير أفضل من السابق نظراً لتحسن اختيار وتنقية المواد الخام واستخدام السلينيوم selenium لإزالة اللون .

أوضحت تطبيقات دراسات قاعدة الأطوار كثيراً من الملاحظات التجريبية السابقة لصانعي الزجاج ، وأدت إلى بعض التحسينات (مزيداً من الدقة في تصنيع زجاج الجير – صودا) ، ووضعت الأساس لصيغ زجاجية جديدة . إن مخططات شكل الطور لكثير من المجموعات معروفة وقد تم نشرها ، كما جرى على نحو خاص تفصيل المجموعة Na_2O-CaO-SiO_2 .

4- الزجاج الرصاصي : نحصل على الزجاج الرصاصي عن طريق استبدال أكسيد الكلسيوم بأكسيد الرصاص عند صهر الزجاج (انظر في الجدول 11-2) . يتميز هذا النوع من الزجاج بأهمية كبيرة في مجال البصريات بسبب ارتفاع قرينة (معامل) انكساره وانتشاره .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المحتوى الأعظمي للرصاص في هذا النوع من الزجاج يصل حتى 92 % (بكثافة 8 ، ومعامل انكسار 2.20) . يعزى اللمعان في " زجاج القص cut glass " الجيد إلى تركيبه الذي يحتوي على الرصاص . وتستخدم كميات كبيرة منه في تركيب بصلات المصابيح الكهربائية ، وأنابيب اللافتات النيونية ، والمشعات نظراً لمقاومته الكهربائية العالية . وهو مناسب أيضاً للحماية من الإشعاع الذري .

5- زجاج البوروسليكات Borosilicate glass : يحتوي هذا الزجاج عادة على 10-20 % تقريباً من B_2O_3 ، و80-87 % من السليكا ، وأقل من 10 % من Na_2O . معامل التمدد منخفض في هذا النوع من الزجاج ، وهو أعلى مقاومة للصدمات ، ويتميز باستقراره الكيميائي الجيد، ومقاومته الكهربائية العالية . تباع السلع المختبرية المصنوعة منه تحت اسم بيركس Pyrex . ولكن هذه التسمية أصبحت تستعمل مؤخراً لكثير من السلع الزجاجية المصنوعة من تراكيب أخرى ، كزجاج سليكات الألومنيوم الذي يستخدم للأجزاء العليا من المواقد . ويستخدم ، إضافة إلى استخدامه في الأدوات المختبرية ، في أجهزة العزل والغسالات عالية الإجهاد ، وخطوط الأنابيب ، وعدسات التلسكوب كالقرص 500 سم في Mt. Plomar.

6- الزجاج الخاص : وهو عبارة عن خزفيات زجاجية وزجاج ملون ، مطلي ، عقيقي ، شفاف ، آمن وفوتوكرومي ، وتختلف تراكيبه حسب نوع المنتج النهائي .

7- الألياف الزجاجية : تنتج الألياف الزجاجية من مركبات الزجاج الخاص المقاومة للظروف الجوية . تتعرض هذه الألياف بحكم اتساع مساحة سطحها إلى خطر مهاجمتها من قبل الرطوبة الجوية . محتواها من السليكا منخفض إذ يبلغ 55 % تقريباً ، ومحتواها القلوي منخفض أيضاً (انظر الجدول 11-2) .

المواد الخام : تستخدم سنوياً في الولايات المتحدة حمولات كبيرة من رمل الزجاج لإنتاج الزجاجيات المختلفة . يستخدم للمساعدة في صهر هذه السليكا رماد الصودا، والكعكة الملحية salt cake (سلفات الصوديوم) وحجر الجير أو الجير . يضاف إلى ذلك الاستهلاك الكبير لأوكسيد الرصاص ، وكربونات البوتاسيوم ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ونترات البوتاسيوم ، والبورق ، وحمض البوريك ، وثالث أكسيد الزرنيخ ، والفلدسبار ، والفلورسبار ، إضافة إلى عدد كبير من الأكاسيد المعدنية ، والكربونات ، والأملاح الأخرى اللازمة للزجاج الملون . وتستهلك لعمليات التشذيب نواتج شتى كالمواد الحاكة وحمض الهيدروفلوريك .

يجب أن يكون ***الرمل*** الذي يصنع منه الزجاج من المرو النقي تقريباً . إن منجم الرمل الزجاجي هو الذي يحدد أحياناً موقع مصنع الزجاج . يجب أن لايتجاوز محتوى الرمل من الحديد 0.45 % بالنسبة لآنية المائدة أو 0.015 % بالنسبة لزجاج البصريات ، لأن الحديد يؤثر عكساً على لون أكثر أنواع الزجاج .

تزودنا ***الصودا*** (Na_2O) بصورة رئيسية برماد الصودا الكثيف (Na_2CO_3). والمصادر الأخرى هي بيكربونات الصوديوم ،والكعكة الملحية ، ونترات الصوديوم . تفيد نترات الصوديوم في أكسدة الحديد وتسريع الانصهار .

والمصادر المهمة للجير (CaO) هي : حجر الجير والجير المحروق من الدولوميت ($CaCO_3.MgCO_3$) ، ويقوم هذا الأخير بإدخال MgO إلى الدفعة أو الشحنة .

يحمل ***الفلدسبار*** الصيغة العامة $R_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ ، حيث R_2O تمثل Na_2O أو K_2O أو مزيجاً من كليهما . يتفوق الفلدسبار على كثير من المواد الأخرى كمصدر لـ Al_2O_3 ، لأنه رخيص ، ونقي ، وصهور ويتألف كلياً من الأكاسيد التي تشكل الزجاج . ويستخدم Al_2O_3 بالذات فقط عندما تكون الكلفة مسألة ثانوية . يزودنا الفلدسبار أيضاً بـ Na_2O أو K_2O أو SiO_2 . يساعد الألومنيوم في خفض نقطة انصهار الزجاج ويثبط زوال الشفافية .

أما ***البورق*** borax ، كمقوم ثانوي ، فيزود الزجاج بـ Na_2O وأكسيد البوريك . ومع أنه قلما يستخدم في زجاج النوافذ والزجاج اللوحي ، إلا أن استخدامه شائع في مختلف أنواع زجاج القوارير . وهناك أيضاً زجاج البورات ذو الدليل العالي الذي يحمل قيمة انتشارية منخفضة ودليلاً انكسارياً أعلى من أي زجاج عرفناه حتى الآن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وهو مهم كزجاج بصريات . وإضافة إلى قدرته الكبيرة في المساعدة على الصهر فإنه يخفض معامل التمدد ، ويزيد قوة التحمل الكيميائية durability . يستخدم حمض البوريك في الشحنات حيث يلزم كميات صغيرة فقط من القلى . ويبلغ ثمنه ضعف ثمن البورق .

استخدمت ***الكعكة الملحية*** منذ مدة طويلة كمقوم ثانوي للزجاج ، وكثيراً مانجد سلفات أخرى كسلفات الأمونيوم والباريوم في كافة أنواع الزجاج .

ويذكر أن الكعكة الملحية تزيل الزبد المزعج من الأفران الصهريجية . يجب استخدام الكربون مع السلفات لإرجاعها إلى سلفيتات . ويمكن إضافة ثالث أكسيد الزرنيخ لتسهيل إزالة الفقاعات .

تعمل ***نترات*** الصوديوم أو البوتاسيوم على أكسدة الحديد وتخفف من وجوده في الزجاج النهائي . وتستخدم ***نترات*** أو كربونات البوتاسيوم في كثير من الأصناف الممتازة لزجاج المائدة ، وزجاج الزينة ، وزجاج البصريات .

كسارة الزجاج cullet هي زجاج مسحوق من أدوات غير كاملة ، ونفاية تهذيب ، وزجاج مهدور . تساعد على الانصهار وتخفيف الهدر . وقد تنخفض نسبتها في الشحنة لتصل إلى 10 % أو ترتفع لتصل إلى 80 % .

طوّر ***الطوب المقاوم للحرارة*** refractory blocks لصناعة الزجاج لمواجهة الظروف الصعبة . فالزركون ***الملبد*** Sinterd zircon ، والألومينا ، والموليت mullite ، والألومينا – موليت mullite - alumina ، والمصبوبات الكهربائية مثل ألومينا السليكا – زركونيا zirconia-alumina-silica والألومينا – كروم نماذج لهذا الطوب من أجل صهاريج الزجاج أنظر مواد الصب الكهربائي المقاومة للصهر في الفصل التاسع .

تستخدم أحدث التطبيقات مواد قاعدية مقاومة للصهر بسبب الغبار والأبخرة القلوية . وتحدد درجات حرارة التشغيل في الأفران بصورة رئيسية عن طريق تيجان من آجر السليكا ، حيث أنها أقل كلفة في الاستخدام الصناعي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التفاعلات الكيميائية. يمكن اختصار التفاعلات الكيميائية المشاركة كما يلي :

$$Na_2CO + aSiO_2 \rightarrow Na_2O.aSiO_2 + CO_2 \quad (1)$$

$$CaCO_3 + bSiO_2 \rightarrow CaO.bSiO_2 + CO_2 \quad (2)$$

$$Na_2SO_4 + cSiO_2 + C \rightarrow Na_2O.cSiO_2 + SO_2 + CO \quad (3)$$

قد يحدث التفاعل الأخير كما في المعادلات (4) أو (5) أو (6) :

$$Na_2SO_4 + C \rightarrow Na_2SO_3 + CO \quad (4)$$

$$2Na_2SO_4 + C \rightarrow 2Na_2SO_3 + CO_2 \quad (5)$$

$$Na_2SO_3 + cSiO_2 \rightarrow Na_2O.cSiO_2 + SO_2 \quad (6)$$

نسبتا SiO_2 / Na_2O و SiO_2 / CaO ليستا نسبتين جزيئيتين غراميتين . يمكن مثلاً أن تكون النسبة من نوع $1.8SiO_2$ / Na_2O . وتقارب النسب الجزيئية الغرامية في الزجاج العادي للنوافذ $1.5\ Na_2O$ مول ، و $1\ CaO$ مول ، و $5\ SiO_2$ مول . وتختلف الزجاجيات الأخرى كثيراً (الجدول 11–2) .

يمكن تجزئة مراحل التصنيع النموذجية المتتالية كما يلي :

- نقل المواد الخام إلى المصنع .
- نخل بعض المواد الخام حسب حجمها .
- تخزين المواد الخام .
- نقل المواد الخام ، ووزنها ، ومزجها وتلقيمها إلى الفرن الزجاجي .
- حرق الوقود لتأمين الحرارة اللازمة لتشكيل الزجاج .
- التفاعلات في الفرن لتشكيل الزجاج .
- توفير الحرارة بالتجديد أو الاسترجاع .
- نقل المنتجات الزجاجية .
- تلدين المنتجات الزجاجية .
- تشذيب المنتجات الزجاجية .

ولتنفيذ هذه المراحل ابتكرت مصانع حديثة للزجاج مزودة بمعدات آلية للتصنيع المستمر ، بالمقابلة مع المصانع القديمة التي كانت تستخدم الـ " مجرفة والعربة اليدوية ".

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ولكن رغم تحديث المصانع ، مازالت الأفران الصغيرة تستخدم طرق الشحن اليدوي التي تسبب اغبرار الجو . ويتم الاتجاه اليوم إلى استخدام أجهزة آلية مغلقة تماماً لنقل الدفعات ومزجها بحيث لاينبعث عملياً أي غبار في أي مرحلة من معالجة الزجاج أو المواد الخام .

طرق التصنيع :

يمكن تقسيم التصنيع (قارن الصورة 11-1) إلى أربعة أطوار رئيسية : (1) الصهر ، و(2) الصوغ أوالتشكيل ، و(3) التلدين ، و(4) التشذيب .

الصهر : يمكن تصنيف الأفران الزجاجية إلى أفران مرجلية pot وأفران صهريجية tank (قارن الصورة للفرن الصهريجي 11-2) .

تستخدم الأفران المرجلية ، بطاقة 2 طناً أو أقل ، على نحو مفيد لإنتاج الكميات الصغيرة من الزجاجيات الخاصة أو حيث تستدعي الضرورة حماية الدفعة المنصهرة من منتجات الاحتراق. وتستخدم بصورة رئيسية لزجاج البصريات وزجاج الصناعات الفنية بطريقة الصب .

والمرجل عبارة عن بوتقة حقيقية يصنع من طين منتخب أو من البلاتين . يصعب جداً صهر الزجاج في هذه الآنية بدون تلويث الناتج أو صهر الحاوية ذاتها جزئياً ، إلا في حال استخدام البلاتين .

تشحن مواد الدفعة في الفرن الصهريجي إلى طرف واحد من " صهريج " كبير مبني من آجر مقاوم للصهر ، أبعاد بعضها 38 × 9 × 1.5 م وطاقتها 1350 طناً من الزجاج المصهور . يتجمع الزجاج في الجزء السفلي من الفرن ، ينطلق اللهب خلاله بالتناوب من جانب وآخر . يخرج الزجاج المنقّى من الطرف الآخر للفرن ، لأن العملية متواصلة . تتآكل الجدران تدريجياً في هذا النموذج من الأفران بتأثير الزجاج الحار كما في الأفران المرجلية . تعتمد نوعية الزجاج وعمر الصهريج على نوع آجر البناء . ولهذا السبب تولى المواد المقاومة للصهر في الأفران الزجاجية عناية كبيرة . تدعى الأفران الصهريجية الصغيرة بالصهاريج اليومية ، وهي تؤمن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطلب اليومي في مدى 1–10 طناً من الزجاج المصهور . وتسخن بالحرارة الكهربائية أو بالغاز .

النماذج السابقة أفران استرجاعية تعمل في دورتين بمجموعتين من الحجرات checkerwork chambers . بعد أن تطلق غازات اللهب بعض حرارتها

تحتوي الشحنة التي تدخل الفرن تقريباً على : مقدرة بـ(كغ)

رمل	45.5	جير	6.8
رماد الصودا ، كثيف	16	كوليت Cullet	22.7
كعكة ملحية	4.5	أخرى	1–0.5
مسحوق الفحم	0.2		

الصورة 11–1. مخطط سير تصنيع الزجاج المسطح .

أثناء مرورها عبر الفرن الذي يحتوي على الزجاج المنصهر ، تهبط نزولاً عبر إحدى مجموعتي الحجرات المكدسة بالطوب أو المربعات . وتنتقل هناك كمية كبيرة من محتوي الحرارة المحسوسة للغازات ، تتراوح درجة الحرارة التي تبلغها المربعات من 1500 ° قرب الفرن إلى 650 ° في جهة الخروج . يُسخن الهواء مسبقاً في الوقت نفسه بمروره صعوداً عبر الحجرة الاسترجاعية المسخنة سابقاً ويمتزج بغاز* الوقود

* إذا استخدمنا غاز المولدات ، نقوم أيضاً بتسخينه مسبقاً ، ولكن قلما يستخدم ذلك مع نموذج أعلى من الطاقة ، كالغاز الطبيعي أو الزيت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المحروق ، وتكون حرارة اللهب الناتج أعلى مما يمكن أن تكون عليه لو لم يسخن الهواء مسبقاً. ينعكس جريان أو دورة مزيج الهواء والوقود على فترات منتظمة ، مدتها من 20–30 دقيقة ، ليدخل الجهة المقابلة عبر المربعات المسخنة مسبقاً، ماراً من خلال المربعات الأصلية ، والتي أصبحت الآن باردة جداً نسبياً . يوفر هذا المبدأ الاسترجاعي كثيراً من الحرارة ، كما يتم التوصل إلى أعلى درجة حرارة .

يمكن رفع درجة الحرارة عند مباشرة الإنتاج بعدة درجات فقط يومياً اعتماداً على قدرة المادة المقاومة للصهر المستخدمة ومقاومتها للتمدد . حالما يتسخن الفرن الاسترجاعي ، يحافظ في كل الأوقات على درجة حرارة 1200 ° مئوية على الأقل ويضيع معظم الحرارة بالإشعاع من الفرن ، ويستهلك عملياً جزء أقل بكثير في عملية الصهر .

ولكن مالم تترك الجدران تتبرد إلى حد ما بالإشعاع ، فإن حرارتها سترتفع كثيراً بحيث يمكن للزجاج المنصهر أن يحللها أو يحتها . ولتخفيف هذا التأثير ، كثيراً ماتوضع أنابيب ماء التبريد في جدران الفرن .

الصوغ أو التشكيل : يمكن صوغ الزجاج بالقولبة الآلية أو اليدوية . والعامل الهام الذي يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار في ***القولبة الآلية*** هو أن يكون تصميم آلة تشكيل الزجاج من النوع الذي يجعل تشكيل الأدوات الزجاجية يكتمل خلال ثوان .

يتغير الزجاج خلال هذه الفترة القصيرة نسبياً من سائل لزج إلى صلب صاف . ولذلك يمكننا أن ندرك بسهولة تعقيدات مشاكل التصميم ، كانسياب الحرارة ، واستقرار المعادن ، وتفريغ المحامل . ونجاح هذه الآلات تقدمة بارزة لمهندس الزجاج . وسوف نشرح في الدراسة التالية النماذج الأكثر شيوعاً من الزجاج المشكّل آلياً ، كزجاج النوافذ ، والزجاج اللوحي ، وزجاج الطفو ، وبصلات المصابيح ، والأنابيب والقوارير .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الـ

صورة 11-2. مقطع عرضي في فرن صهريجي للزجاج يظهر حجرات الاسترجاع .

زجاج النوافذ : كان زجاج النوافذ ، وعلى مدى فترة طويلة ، يصنع بالمعالجة اليدوية الشاقة التي تتضمن تجميع كمية كبيرة من الزجاج عند طرف أنبوب النفخ ونفخه ليصبح أسطوانياً . وكانت الاسطوانة مفصولة الطرفين مشقوقة الجوف ، وتسخن في فرن ثم تسطّح . استبدلت هذه الطرق اليدوية الشاقة كلياً بالطرق المستمرة أو بتعديلاتها ، كطريقة فوركاولت وطريقة الطفو ، كما حددنا في مخطط الإنتاج في الصورة 11-2.

في معالجة ***فوركاولت*** Fourcault process ، تملأ حجرة السحب بالزجاج من صهريج الصهر . ويسحب الزجاج عمودياً من الفرن بواسطة مايعرف بـ " جهاز السحب debiteuse " الذي يعمل آلياً . يتألف هذا الجهاز من قارب حراري في وسطه شق يجرى من خلاله الزجاج صعوداً عندما يغمر القارب جزئياً يُدلّى

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطعم المعدني إلى الزجاج عبر الشق ، في الوقت نفسه الذي يدلّى فيه القارب ويبدأ السحب عندما يبدأ الزجاج بالجريان .

يستمر سحب الزجاج صعوداً على شكل وشاح بالسرعة نفسها التي يتدفق فيها الزجاج صاعداً عبر الشق ، فيتبرد سطحه بواسطة أنابيب الماء الملتفة المجاورة . يعبر الوشاح الذي تساعد حركته الشاقولية دلافين ، من خلال مدخنة أو فرن طويل lehr للتلدين بطول 7.5 م . وعند خروجه من هنا ، يقص إلى ألواح بالحجم المرغوب ويتابع طريقه إلى التصنيف والقص . ويظهر ذلك في الصورتين 11-1 ، 11-3.

تعمل صناعة إنتاج زجاج البنفيرنون بطريقة فوركاولت المعدلة لإنتاج زجاج البنفيرنون Pennvernon . فتصنع صفائح الزجاج بعرض 3 م وثخانة تصل إلى 0.55 سم بتغيير سرعة السحب من 96 سم / د للمقاومة المفردة* إلى 30 سم / د لثخانة 0.55 سم . استبدلت هذه الطريقة جهاز الطفو للسحب بقضيب سحب مغمور لضبط وتوجيه الصفيحة . يقص الزجاج بعد سحبه عمودياً إلى مسافة 8 م معظمها في الفرن الطويل . يخضع الزجاج لتلدين ثان في فرن قياسي أفقي للتلدين بطول 36 م ، إذا أريد لمقاومته أن تكون فوق المقاومة المفردة والمزدوج .

الزجاج اللوحي : قامت شركة فورد للمحركات وصناعة منتجات زجاج البنفيرنون ، في الفترة من 1922-1924 ، بمفردها بتطوير معالجة آلية مستمرة لصناعة الزجاج المدلفن الخشن على شكل وشاح متواصل . يصهر الزجاج في أفران كبيرة مستمرة تتسع لـ 1000 طناً أو أكثر . تلقم المواد الخام إلى أحد طرفي الفرن ، ويعبر الزجاج المنصهر ، عند درجة 1595 ° مئوية منطقة التنقية ويخرج من الطرف المقابل بجريان مستمر . ويمر الزجاج المنصهر من المخرج الواسع المقاوم للحرارة بين مدلفنتي تشكيل بالماء البارد ، فيكتسب شكل وشاح لدن. يسحب الوشاح نزولاً

* تبلغ ثخانة زجاج النوافذ ذو المقاومة المفردة 2.2-2.5 مم؛ وثخانة المقاومة المفردة 3-3.35 مم.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

فوق سلسلة من المدلفنات الصغيرة المبردة بالماء تدور بسرعة سطحية أعلى بقليل من مدلفنات التشكيل . يتسطح الوشاح بتأثير المط الذي ينتج عن اختلاف السرعات وتقلص الزجاج عند تبرده لدى دخوله إلى فرن التلدين.

بعد التلدين ، يمكن قص الوشاح إلى صفائح من أجل السنفرة grinding والصقل ، أو قد يتقدم آلياً لمسافة 50–100 م ، حيث يخضع للتلدين ، والسنفرة ، والصقل ، والمعاينة قبل عبوره إلى آلات القص وتحويله إلى ألواح للبيع .

تزيل السنفرة والصقل حوالي 0.8 مم من الزجاج من كل سطح . تم تعديل هذا النظام بصورة أساسية بعد ثلاثين سنة بسنفرة وصقل كلا جانبي الوشاح المتواصل في وقت واحد .

زجاج الطفو Flaot Glass : وقد تم تطوير زجاج الطفو من قبل الأخوة بلكنغتون Pilkington في انكلترا . ويعتبر هذا التطوير تحسيناً أساسياً أدخل على تصنيع الزجاج المسطح من النوع الممتاز . كان معروفاً منذ وقت طويل أن الزجاج المصقول في النار يتميز بارتفاع معامل انعكاسه وصموده . تستخدم المعالجة بالطفو نظام الصهر في فرن صهريجي (الصورة 11–2) حيث تلقم فيها المادة الخام إلى إحدى نهايتي الفرن ويمر الزجاج المنصهر عبر منطقة التنقية إلى قناة ضيقة تتصل بالفرن بواسطة ممر (الصورتان 11–4 و 11–5) . يجري التحكم الدقيق بسرعة الجريان بوساطة بوابة على شكل جسر فوق القناة ترفع وتخفض آلياً. يتوجه الزجاج المنصهر فوق وعلى امتداد تجمع من القصدير المنصهر في جو غير مؤكسد ضمن شروط حرارية مضبوطة بدقة . يعمل ضبط الحرارة لصهر كل الشواذات وإنتاج زجاج مسطح ومتواز من كلا الجانبين .

أدخلت صناعة منتجات زجاج البرفيرنون عام 1975تحسيناً جوهرياً على معالجة بلكنغتون عن طريق جعل تيار من الزجاج المنصهر يخرج من فرن الصهر بالعرض المرغوب (4 م عادة) عندما يجري فوق المغطس المنصهر . الأمر الذي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يخفف من تأثيرات التحول من الكتلة الكثيفة غير المتشكلة إلى الصفيحة التي تحدث تشوهاً إبصارياً .

الصورة 11–3. مخطط تصويري لمعالجة فوركاولت المعدلة لإنتاج الزجاج المسطح . يسحب الزجاج هنا عمودياً بصورة مستمرة بمدلفنات عبر نفق التلوين إلى جهاز القص الآلي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 11–4. مخطط أنتاج في المعالجة المستمرة لتصنيع زجاج الطفو.

الصورة 11–5. مقطع من مغطس بلكنغتون للطفو ، يتشكل فيه وشاح زجاجي بعرض 2.5 م. تتراوح درجة حرارة التشغيل في قطاع الصهر من 1500 – 1200 ° مئوية .

يتم تبريد الزجاج وهو مايزال فوق المعدن المنصهر حتى يتصلب السطح بما يكفي لدخوله الفرن الطويل دون أن تؤذي المدلفنات سطحه السفلي . يمكن إنتاج حوالي 50000 م^2 / يوم من الطفو float بثخانة 3 – 19 مم وعرض 3 – 3.5 م . استبعدت هذه المعالجة عملياً إنتاج الزجاج اللوحي المسنفر والمصقول .

الزجاج المسلح والمزخرف : في تصنيع الزجاج المزخرف ، يجري الزجاج المنصهر فوق حافة الفرن ويمر بين دلفينين معدنيين نقش عليهما الشكل المطلوب للزخرفة . يشكل الدلفينان الزجاج ويطبعان الشكل بعملية واحدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ينشر هذا الزجاج الضوء ويوفر قدراً معيناً من العزلة ، التي يستحسن استخدامها في تسوير الحجرات، والأبواب ، ومرذات الاستحمام . ويمكن تسليح هذا النوع من الزجاج بالأسلاك أثناء التشكيل الأولي لأغراض السلامة الخاصة ، مثل النوافذ القريبة من مخارج النجاة من الحريق . وتمثل الصورة 11–6 كلتا العمليتين .

الصورة 11–6. مخطط تصويري لوشاح 1.5م من زجاج مسلح ومزخرف .

الزجاج المشكل بالنفخ : نفخ الزجاج واحد من الفنون القديمة جداً ، اعتمد حتى القرن الماضي على رئتي الإنسان لتوليد القدرة اللازمة للتشكيل والصوغ . ولكن المطالب الحديثة للزجاج المشكل بالنفخ تحتاج إلى تطوير طرق للإنتاج أكثر سرعة وأقل كلفة .

فالآلة التي تصنع القوارير هي مجرد عملية صب تستخدم ضغط الهواء لإحداث تجويف . وهناك عدة أنماط من الآلات لإنتاج الكتل الزجاجية المشكلة جزئياً parisons ، أو القوارير المشكلة جزئياً أو نماذج القوارير .

أحدها من نمط التغذية بالمص ويستخدم ، مع بعض الاختلاف ، في إنتاج بصلات المصابيح والأكواب . والآخر من نمط التغذية الكتلية gob-feed type ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويستخدم لتصنيع كافة أنواع السلع بالضغط ، أو النفخ ، أو بالجمع بين " الضغط والنفخ " .

في نمط التغذية بالمص ، يسحب الزجاج الموجود في صهريج ضحل دائري دوار إلى قوالب بواسطة المص . وعندئذٍ يدور القالب مبتعداً عن سطح الزجاج ، وينفتح ، ويهبط مبتعداً ، مخلفاً الكتلة الزجاجية التي يثبتها العنق . وبعدئذٍ يرتفع قالب القارورة إلى موضع حول الكتلة ، ويجري الزجاج إلى القالب بتأثير نفخة من الهواء المضغوط . يبقى القالب حول القارورة حتى تحدث عملية تجميع أخرى ، وهنا تهبط القارورة وترتفع لتغلق حول كتلة جديدة . هذه العمليات كلها آلية ، وسرعات 60 وحدة في الدقيقة ليست نادرة .

يمثل جهاز التغذية الكتلوي gob feeder واحداً من أهم التطورات في تشكيل الزجاج . يجري الزجاج المنصهر بموجب هذه العملية من الفرن عبر حوض مزود بفتحة في نهايته السفلى . ينحدر الزجاج من خلالها ويقص بواسطة مقص آلي إلى كتلة بالحجم المطلوب تماماً . ويتم إيصال الكتلة من خلال قمع إلى قالب الكتلة الزجاجية ، الذي يبدأ بتشكيل القوارير في وضعية معكوسة ، كما نلاحظ في الصورة 11–7 يرتفع محور عنقي neck pin إلى المكان ويهبط غاطسplunger آخر من الأعلى ، وعندئذٍ يقوم الهواء المضغوط الناجم عن قوى " النفخ الثابت " بإرغام الزجاج على تشكيل العنق النهائي . يسد القالب من الأعلى (أي أسفل القارورة) ، ويسحب المحور العنقي ويحقن الهواء بـ " نفخ معاكس " عبر عنق حديث التشكل لكي يشكل الجوف الداخلي. يفتح قالب الكتلة ، وتنعكس الكتلة أثناء عبورها إلى المرحلة التالية ، بحيث تصبح القارورة المتشكلة جزئياً في وضع قائم. يطوق الكتلة قالب النفخ blow mold ، الذي يعاد تسخينه لفترة وجيزة . وعندئذٍ يحقن الهواء للنفخ النهائي ، لتشكيل السطوح الداخلية والخارجية للقارورة في وقت واحد . ويدور قالب النفخ مبتعداً ، وتتحرك القارورة نحو الفرن الطويل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 11–7. التصنيع الآلي للقوارير بواسطة الآلة I-S .

تتألف آلات النفخ الآلية عادة من منصتين دائريتين ، تعرفان تحت اسم منصة قالب الكتلة الزجاجية المشكلة جزئياً parison-mold table ومن منصة النفخ .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتحرك الزجاج حول محيط المنصة ، فتحدث مختلف العمليات التي تكلمنا عنها آنفاً ويمكن التحكم بحركة المنصة بواسطة الهواء المضغوط الذي يشغّل كباساً ترددياً ، وتنسق مختلف العمليات التي تجري على المنصة مع حركتها بواسطة آلية توقيت تعمل بمحرك . وتشكل هذه الأداة واحداً من أكثر أجزاء المعدات حيوية وكلفة .

بصلات المصابيح : يختلف نفخ البصلات الرقيقة عن تصنيع الزجاج في أن دفع الهواء بالذات ، وليس القالب ، هو الذي يحدد بدئياً شكل البصلة وحجمها . يجري الزجاج المنصهر عبر فتحة حلقيّة في الفرن ثم ينحدر بين دلفينين مبردين بالماء ، يحمل أحدهما تجاويف دائرية تسبب انتفاخات في الوشاح الزجاجي تتزامن مع حدوث فجوات دائرية في ناقل سلسلي أفقي ينتقل إليه الوشاح فيما بعد . يهبط الزجاج تحت تأثير ثقله الخاص عبر هذه الفجوات . وهناك قالب تحت كل فجوة . تتدلى فوق سطح الوشاح منافث هوائية ، بمعدل منفث واحد فوق كل انتفاخ زجاجي أو فجوات الناقل .

وعندما يتحرك الناقل إلى الأمام ، تقذف هذه المنافث نفخة من الهواء الذي يشكل فقاعة أولية في الوشاح . وهنا يرتفع قالب يدور بشكل مغزلي ، وتؤدي نفخة ثانية من الهواء ، تحت ضغط أقل بكثير من النفخة الأولى ، إلى توجيه الفقاعة إلى القالب وتشكيل البصلة . ينفتح القالب فتقوم مطرقة صغيرة بقرع البصلة لتحريرها من الوشاح . تسقط البصلات على سير يحملها إلى رف الفرن ، حيث تنزلق ، وأعناقها إلى الأسفل ، بين شريطين عمودين متوازيين يعملان على إسنادها أثناء التلدين . يبلغ إجمالي الزمن اللازم لجميع هذه العمليات ، بما فيه التلدين ، حوالي 8 دقائق . وقد أمكن التوصل إلى سرعات آلية بمعدل 2000 بصلة في الدقيقة .

الأنابيب التلفزيونية Television Tubes : تصنع هذه الأنابيب في الوقت الحاضر بعرض 68 سم وتتألف من ثلاثة أجزاء رئيسية : شاشة الواجهة المفسفرة ، التي تظهر عليها الصورة ، والغلاف ، ومدفع الإلكترونات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يطبق الفسفور على شاشة الواجهة بواسطة الترسيب أو التعفير. كان تصنيع الغلاف الزجاجي صعباً حتى اخترع صب الأغلفة بقوة الطرد المركزي ، الذي يستخدم قالباً دواراً لإنتاج ثخانة جدارية أكثر تناسقاً . تبرشم الأجزاء الزجاجية مع بعضها ، باستخدام لهب الغاز أو الغاز والكهرباء . يطبق الفسفور على السطح الداخلي للشاشة في الأجهزة الملونة. يركب ستار مثقب خلف الشاشة لتوجيه حزمة الإلكترونات بالشكل المناسب . وهنا ، لا يمكن استخدام درجات الحرارة العالية التي تستخدم في البرشمة ، لأنها قد تسبب إتلاف الفسفور .

الأنابيب الزجاجية : يجري الزجاج المنصهر في طريقة دينر Danner فوق الطرف الأعلى لقضيب دوار أجوف من الطين بميل 30 ° تقريباً . ينفخ الهواء عبره فيجري الزجاج فوقه ببطء نحو الطرف الأسفل فيسحب ليشكل أنبوباً . يمسك سيران بالأنبوب ويسحبانه بسرعة منتظمة . يتم التحكم بالقطر وثخانة الجدران عن طريق درجة الحرارة وسرعة السحب ، وحجم الهواء الذي ينفخ خلال القضيب . ولا تحتاج هذه الأنابيب إلى تلدين .

تصاغ يدوياً قوالب ألوح الأبراج الزجاجية وأكواب الفقاقيع ، والمواشير ، وأكثر أنواع الزجاج الأخرى البصرية ، ومعظم أواني المطبخ ، والعوازل ، وبعض أنواع الزجاج الملون ، والزجاج المعماري ، وكثيراً غيرها من المواد . وتشتمل الطريقة أساساً على سحب كمية من الزجاج ، تعرف بـ ***الجمع*** ، من وعاء أو صهريج وتحمل إلى القالب . هنا، تقص الكمية الصحيحة من الزجاج اللازم بمقص ، ثم يدفع مكبس القالب إلى مقره يدوياً أو بالضغط الآلي .

يجري تشكيل بعض أنواع الزجاج بطرق نصف آلية ، حيث تشترك في هذه المعالجات القولبة الآلية واليدوية التي ذكرناها آنفاً . تصنع بهذه الطريقة القوارير الحجمية ، وشرائح البيركس الاسطوانية للأبراج .

التلدين : تلدين السلع الزجاجية جميعها ضروري لتخفيف الإجهاد ، سواء جرى تشكيلها يدوياً أو آلياً . وباختصار ، يتضمن التلدين عمليتين :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(1) الاحتفاظ بحرارة الكتلة الزجاجية فوق درجة حرجة معينة لفترة تكفي لتخفيف الإجهاد الداخلي عن طريق تسيّل لزج إلى أقل من حد أعلى مقرر مسبقاً .

(2) تبريد الكتلة إلى درجة حرارة الغرفة ببطء يكفي لإبقاء الإجهاد دون الحد الأقصى .

الفرن ، أو موقد التلدين ، ليس أكثر من حجرة مسخنة مصممة بعناية يمكن فيها التحكم بسرعة التبريد بحيث تلبي الشروط السابقة . إن تثبيت علاقة كمية بين الإجهاد والانكسار المزدوج الذي يسببه الإجهاد ساعد تقنيي الزجاج على تصميم زجاج يلبي شروط الإجهاد الآلي والحراري . وأنتج المهندسون ، اعتماداً على المعلومات السابقة ، معدات للتلدين المتواصل ، تتميز بالتنظيم الآلي للحرارة والدوران الموجه ، تلدينها أفضل وكلفة وقودها أقل وكذلك خسارة الناتج .

التشذيب : يجب أن تخضع كل نماذج الزجاج الملدن إلى عمليات تشذيب محددة ، وهذه العمليات بالغة الأهمية رغم بساطتها . وتتضمن التنظيف ، والسنفرة ، والصقل ، والقص ، والتنظيف بالسفع الرملي ، والطلي ، وتعيير القياس (الانتخاب) . ومع أن هذه العمليات غير لازمة لكافة أنواع الزجاج ، لكنها ضرورية دائماً لنوع أو أكثر .

تصنيع الزجاج الخاص :

توحي نماذج وصفات الزجاج الحديث والمحسن بأهمية الجهود المبذولة في البحث والتطوير . ونخصص هذا المقطع لوصف بعض من هذه المنتجات الزجاجية الحديثة .

زجاج السليكا المنصهرة : قد يصنع زجاج السليكا المنصهرة ، أو السليكا الزجاجية عن طريق صهر السليكا النقية ، ولكن هذه المنتجات فقاعية عادة ويصعب إنتاجها بأشكال شفافة . ويجرى إنتاجها اليوم من قبل كورننغ Corning بتحلل رابع كلور السليكون حرارياً في الطور البخاري وعند درجات الحرارة العالية . يستسلم هذا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النمط من المعالجة بصورة طبيعية لأجهزة التحكم التي تتيح الحصول على SiO_2 نقي كيميائياً .

تنتج السليكا بهذه الطريقة على شكل ألواح أو كرات . وتميل درجة حرارة التفاعل المرتفعة إلى طرد مواد التلويث غير المرغوب بها ، بحيث تكون نسبة الشوائب في السليكا المصهورة جزءاً واحداً في 100 مليوناً . يحمل زجاج السليكا المصهورة خواصاً مهمة (الجدول 11–3) ، ويتميز بانخفاض امتصاصه فوق الصوتي لأية مادة . ويستخدم في مرايا التلسكوبات، كما في مرايا 158 سم في تلسكوب المرصد البحري Naval observatory في الولايات المتحدة ، وذلك بسبب انخفاض تمدده الحراري .

زجاج مرتفع السليكا high-silica glass : يشكل الناتج ، الذي يعرف تحت اسم فايكور Vycor ، تقدماً مهماً نحو إنتاج زجاج يقارب السليكا المنصهرة تركيباً وخواصاً . وقد تم إنجاز ذلك بتجاوز القيود السابقة على الصهر والتشكيل .

تحتوي المواد النهائية على مايقارب 96 % من السليكا و 3 % من أكسيد البوريك ، ويتألف الباقي من الألومينا والقلى . تستخدم مركبات زجاج البوروسليكات Borosilicate التي تحتوي على 75 % من السليكا في مراحل المعالجة المبكرة ، التي يتم فيها صهر الزجاج وتشكيله . ويجري إخضاع المواد بعد التبريد إلى المعالجة الحرارية والتلدين ، الذي يحرض الزجاج على الانفصال إلى طورين فيزيائيين مميزين . يحتوي أحد الطورين على مقدار عال من أكسيد البوريك والأكاسيد القلوية ، الذين ينحلان بسرعة في المحاليل الحمضية الحارة ، في حين يكون الطور الثاني غنياً بالسليكا وبالتالي لاينحل بهذه المحاليل . تغمر المادة الزجاجية في مغطس من حمض كلور الماء 10 % (98 ° مئوية) لمدة تكفي عملياً لاكتمال فصل الطور المنحل . ثم تغسل كلياً لإزالة آثار هذا الطور إضافة إلى الشوائب ، وتخضع لمعالجة أخرى حرارية تعمل على إزالة الماء من الهيكل وتحويل البنية الخلوية إلى مادة زجاجية vitreous glass لامسامية . تخضع السلع الزجاجية في سياق هذه الطريقة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إلى تقلص خطي في أبعاده يصل إلى 14 % من حجمها الأصلي. ونجد في الجدول 11-3 مقارنة لخواصها مع خواص السلع الزجاجية الأخرى .

نحصل بطريقة التصنيع هذه على ناتج إذا ما سخن إلى درجة الاحمرار وغمس بعد ذلك بماء جليدي ، فإنه سوف لن يصاب بسوء . ويصمد هذا الزجاج أيضاً بصورة جيدة للمواد الكيميائية وهو مستقر جداً تجاه جميع الأحماض باستثناء حمض الهيدروفلوريك ، ومع ذلك يكون هجوم هذا الحمض عليه أبطأ منه على الأنواع الأخرى من الزجاج . وتقلصه متناسب أيضاً ، حتى أنه يحافظ على شكله الأصلي .

الجدول 11-3. الخواص المقارنة للزجاج.

	الجير العادي	بوروسليكات البيركس	سليكا فيكور 96%	سليكا منصهرة	بيروسيرام
درجة التلين (مئوية)	715	746	1530	1525	1250
درجة التلدين (مئوية)	527	450	1020	1058	
الوزن النوعي	2.50	2.23	2.18	2.20	2.60
معامل يونغ GPa	70		68		

الزجاج الملون والمطلي : مع أن الزجاج الملون استخدم على مدى قرون للزخرفة فقط ، فإن الزجاج الملون الشفاف يستخدم في الوقت الحاضر بصورة أساسية في الأغراض التقنية والعلمية ويجري إنتاجه بمئات الألوان . قد يكون الزجاج الملون واحداً من ثلاثة نماذج :

(آ) يُنتَج اللون عن طريق امتصاص ترددات ضوئية معينة بواسطة عوامل على شكل محلول في الزجاج . وعوامل التلوين في هذه المجموعة هي أكاسيد العناصر الانتقالية ، وخصوصاً المجموعة الأولى ، التيتانيوم ، الفاناديوم ، الكروم ، المنغنيز، الحديد ، الكوبلت ، النيكل ، النحاس . ويمكن تقسيم هذه الفئة إلى فئات أصغر ، منها ما يعزى اللون فيها إلى بيئة بنيوية كيميائية ، ومنها ما يحدث اللون

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

فيها بتأثير الاختلافات في حالة التأكسد . وكنموذج للحالة الأولى ، يعطي NiO المنحل في زجاج الصوديوم – الرصاص لوناً بنياً ، لكنه ينتج في زجاج البوتاس لوناً أرجوانياً معتدلاً . وفي الحالة الثانية ، تنتج أكاسيد الكروم ألواناً تتراوح من الأخضر إلى البرتقالي ، اعتماداً على نسبة الأكسيد القاعدي Cr_2O_3 إلى الأكسيد الحمضي وتركيب الزجاج ، أي فيما إذا كان قاعدياً أو حمضياً .

(ب) يُنتَج اللون بواسطة جزيئات غروانية مترسبة ضمن زجاج عديم اللون أصلاً عن طريق المعالجة الحرارية . والنموذج التقليدي هو ترسب الذهب الغرواني، الذي ينتج زجاجاً ذهبياً – ياقوتياً .

(ج) يُنتَج اللون بوساطة جزيئات مجهرية أو كبيرة قد تتلون ذاتياً ، كألوان السلنيوم (SeO_2) selenium الحمراء التي تستخدم في شارات المرور الضوئية، وكرات الفوانيس السحرية ، إلخ ، أو جزيئات قد تكون عديمة اللون ، تنتج زجاجاً براقاً .

تصنع السلع الزجاجية المطلية بترسيب طبقات معدنية شفافة رقيقة على سطح زجاج صاف أو ملون . تصمم هذه الطبقات لإضفاء صفات انتقال وانعكاس نوعية ، وهي صفات مهمة بالنسبة للمهندس المعماري في الوقت الحاضر .

زجاج أوبال ، أو نصف الشفاف صاف عند صهره ، لكنه يصبح براقاً عند صياغته إلى شكل ما ، بسبب انفصال وتعليق الجزيئات الدقيقة المختلفة نمطاً ، وحجماً ، وكثافة في الوسط ، الذي ينثر النور المار عبره .

كثيراً مايجري إنتاج زجاج أوبال عن طريق تنمية بلورات لامعدنية من جزيئات فضية منوّاة تطور من زجاج نقي أصلي يحتوي على الفضة . يستخدم زجاج أوبال في إنجازات معمارية ، كما في أباجورات النوافذ ، ولانتقال الأطوال الموجية المحددة ، ولآنية المائدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

زجاج الأمان : يمكن تصنيف هذا النوع من الزجاج في فئتين واسعتين : زجاج الأمان الرقائقي وزجاج الأمان المقوى بالحرارة (أو المسقي) أو المصلد بالتغليف . ويمكن أيضاً اعتبار الزجاج المسلح زجاج أمان (الصورة 11–6) .

زجاج الأمان الرقائقي : يستخدم على نطاق واسع ، ويتألف من صفيحتي زجاج لوحي رقيقتين ، ثخانة كل منهما حوالي 3 مم ، بينهما صفيحة من مادة لدنة غير هشة . تغسل المادة اللدائنية والزجاج ، وتطبق مادة لاصقة على الزجاج (ليس دوماً ولكن فقط عند لزوم ذلك) . تضغط الصفيحة الزجاجية واللدائنية تحت تأثير حرارة معتدلة لبرشمة الحواف . ثم يجري إخضاع الزجاج إلى درجات حرارة معتدلة وضغوط هيدرولية في مِحمٍّ موصد ، لتحقيق التماس المتآلف لكامل الطبقة البينية ، وبعدئذٍ يمكن برشمة أطراف الطبقة البينية بمركب مقاوم للماء .

يحمل الزجاج المستخدم في تصنيع زجاج الأمان الرقائقي الخواص الفيزيائية نفسها التي يحملها الزجاج العادي ، وبالتالي تعتمد ملامح الأمان فقط على قدرة الطبقة البينية اللدائنية على الاحتفاظ بالشظايا الناجمة عن كسر عرضي للزجاج نفسه . وأول مادة لدائنية استخدمت تجارياً هي نترات السليولوز ، التي استبدلت بـ أسيتات السليولوز . تستخدم عملياً في الوقت الحاضر راتينات بوتيرال بولي فينيل polyvinyl butyral resin في كافة أنواع زجاج الأمان الرقائقي . والمادة الفينيلية اللدائنية هذه أكثر مرونة من أسيتات السليولوز ، لأنها تمتط تحت تأثير الإجهادات المنخفضة نسبياً وصولاً إلى حد مرونتها ، وبعد ذلك يحتاج إفشالها إلى إجهاد إضافي كبير . وتبقى صافية عديمة اللون عند كل ظروف الاستعمال ، فلا تتأثر بنور الشمس ، ولا يحتاج تصنيعها لمادة لاصقة أو مركب مقاوم للماء .

إسقاء الزجاج وتقويته : الزجاج المسقي أو المقوى متين وصلب جداً . يستخدم لأبواب ونوافذ السيارات وللأنابيب . ويحمل إجهادات داخلية عالية ، ويتناثر إلى قطع كثيرة عند كسر السطح . يتضمن تصنيعه تلوين حرارياً موجهاً تستبدل فيه الإجهادات غير المنتظمة بأخرى منتظمة ، وموجهة ، ومنخفضة المستوى . هذا الزجاج في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الواقع قوي جداً أمام الضغط وضعيف جداً أمام التوتر . والإسقاء الفيزيائي ثمرة لدراسة التلدين وهو أقل عنفاً من المعالجة بالتبريد التي استخدمت طويلاً في تصنيع قطرات الأمير روبرت .

ولإضفاء التقوية عن طريق الإسقاء أو التلدين ، يسخن الوعاء أو الصفيحة الزجاجية المشكلة حديثاً إلى درجة ما حول 425 ° مئوية ، أي إلى مادون درجة التلين مباشرة ، وعندئذٍ تبرد في الهواء ، أو ملح منصهر ، أو زيت . وأثناء السقاية ينتج تأثير الطبقة البينية عندما يتبرد ظاهر أو قشر الزجاج ويتصلب بسرعة ، بينما يتبرد داخله باستمرار وبطء أكبر ويتقلص بعد أن يتصلب ظاهره . وهكذا ينشد الداخل إلى السطح الجانبي ، ويضغطه ، في حين يتطور الداخل لتعويض الإجهاد ورفع القوة إلى ثلاثة أضعاف .

والشيمكور Chemcor زجاج مقوىً كيميائياً وقد يكون أقوى بثلاثة أو خمسة أضعاف قوة حتى النواتج المسقية فيزيائياً. فهو يضاعف الإجهادات الموصوفة بالوسائل الفيزيائية (التبريد الموجه) . ويتم ذلك عن طريق التبادل الأيوني مع الطبقة الخارجية للزجاج عن طريق غمر زجاج الصوديوم في مغطس ملح الليثيوم المنصهر ، فينتج زجاج الليثيوم على السطح وزجاج الصوديوم في الداخل . يؤدي استبدال القلى إلى ناتج ذي سطح تحت تأثير الضغط ، لأن معامل التمدد في زجاج الليثيوم أقل وبالتالي يكون تقلصه عند التبريد أقل من تقلص زجاج الصوديوم في الداخل. يمكن طيّ هذا الزجاج المسقي وثنيه . ولا ينكسر بسهولة كالزجاج العادي، وتشير الاختبارات إلى أن آنية المائدة التي تباع تحت اسم سنتورا Centura ، والتي تصنّع بالسقاية الكيميائية ، أخف وزناً وأقوى بثلاث مرات من آنية المائدة العادية .

الفوتوفورم Fotoform : زجاج الفوتوفورم حساس للضوء ويحتوي أساساً سليكات ليثيوم معدلة بأكسيد البوتاسيوم وأكسيد الألومنيوم ويحتوى على مقادير ضئيلة من مركبي السيريوم cerium والفضة كمقومين حساسين للضوء . عند التعرض للأشعة فوق البنفسجية ، تتشكل النوى عن طريق الفضة التي تتحسس بالسيريوم ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويتشكل حوله طيف من ميتا سليكات metasilicate الليثيوم عند التطوير بالمعالجة الحرارية عند 600 ° مئوية . يمكن إزالة ميتاسليكات الليثيوم الذؤوبة بالحمض بواسطة حمض الهيدروفلوريك 10 % .

عند تعريض الضوء من خلال صورة سلبية (تعدّ فوتوغرافياً من رسم ما)، يُحصل على زجاج معاد إنتاجه بدقة كبيرة وتفصيل معقد . فمثلاً ، يمكن تصنيع إجمالي broads الدارات الكهربائية من الزجاج الصفحي بكلفة رخيصة وبدقة . وقد أطلقت على هذه الطريقة تسمية التصنيع الكيميائي الآلي للزجاج .

زجاج السليكات الفوتوكرومي photochromic silicate Glases : يكمل هذا النوع من الزجاج زجاج الفوتوفورم الذي تحدثنا عنه أعلاه لكنه يحمل الصفات الاستثنائية التالية : معتم في الضوء من الأشعة فوق البنفسجية من خلال طيف مرئي ، ومبهر ، أو مبهت في الظلمة ، أو مبهر حرارياً عند درجات الحرارة العالية . هذه الخواص الفوتوكرومية عكوسة حقاً ولا تخضع ***للتعب*** . فمثلاً ، جرى تعريض عينات من هذا الزجاج إلى آلاف الدورات دون حدوث أي تغيير في أدائها .

تشرح المعالجة الفوتوكرومية علمياً عل أنها تصنيع الزجاج الذي يحتوي على جزيئات هاليد الفضة دون المجهرية ، والتي تتفاعل على نحو مختلف عن هاليدات الفضة الفوتوغرافية العادية عند تعرضها للضوء . يبلغ قطر مثل هذه الجسيمات الصغيرة 5 nm وبتركيز 10^{15} / سم^3 ، وهي محتواة في زجاج صلب ، وكتيم ، وخامل كيميائياً ، يضمن عدم انتشار مراكز التحليل الضوئي للّون بعيداً ، وتنمو إلى جسيمات من الفضة مستقرة وأكبر أو تتفاعل كيميائياً لإحداث تحللاً لاعكوسياً لهاليد الفضة ، كما يحدث في المعالجة الفوتوغرافية عندما تتشكل جسيمات فضية أكبر غير شفافة . ويمكن تصوير المعالجتين كما يلي :

المعالجة الفوتوكرومية اللاعكوسة

$$n\mathrm{AgCl} \xrightarrow{\text{light}} n\mathrm{Ag}^0 + n\mathrm{Cl}^0$$

$$n(\mathrm{Ag}^0) \text{ latent image silver particle}$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المعالجة الفوتوكرومية العكوسة

$$AgCl \underset{\text{light 2 or heat}}{\overset{\text{light 1}}{\rightleftharpoons}} Ag^0 + Cl^0 \text{ or}$$

light 1 outdoors, day

light 2 outdoors, night

$$Ag^+ + Cu^+ \underset{\text{light or heat}}{\overset{\text{light}}{\rightleftharpoons}} Ag^0 + Cu^{2+}$$

التفاعل الأولي للتحليل الضوئي هو تحرير إلكترون Cl^- لكي يحتجز من قبل أيون Ag^+ ، مما يؤدي إلى $Ag^0 + Cl^0$.

ويستخدم هذا الزجاج في النظارات الواقية من أشعة الشمس ، والنوافذ ، والأدوات ، وفي المعالجات التي تتطلب توجيهاً ديناميكياً لأشعة الشمس .

خزف الزجاج Glass-ceramic : خزف الزجاج مادة تصهر وتشكل إلى زجاج، ثم تحول على نطاق واسع إلى خزف بلوري عن طريق المعالجات الموجهة لإزالة الشفافية. والخزفيات عادة أجسام ذات جسيمات بلورية عالية الانصهار تتحد مع بعضها في مادة ربط زجاجية vitreous matrix أو بالتحامها عند حدودها الحبيبية . تنتج مادة الربط الزجاجية من التفاعلات الكيميائية بين كميات قليلة من المواد المساعدة للصهر موجودة في المواد الخام والمقومات البلورية . يتلو التصنيع الآلي لهذه الخزفيات الزجاجية في الحالة الصقيلة ، نمو محفَّز حول مقوم صغير لكنه مهم كـ TiO_2 من خلال معالجة حرارية. ويتم ذلك بتسخين الزجاج بمقدار 30 – 100 ° مئوية فوق درجة التلدين وإبقائة عندها لمدة ساعة أو أكثر . وعندئذٍ تنمو البلورات فوق النوى بتسخين الزجاج إلى 750 – 1100 ° مئوية ، الذي يقع ضمن مدى إزالة شفافية تركيب الجسيمات المتواجدة . هذه البلورات أصغر من بلورات الخزفيات التقليدية وأكثر انتظاماً.

تحمل الخزفيات الزجاجية المنتجة من الزجاج صفات أكثر شبهاً بصفات الخزفيات منها بصفات الزجاج غير المحول . ويتميز خزف الزجاج بصلابة أعلى وخواصاً حرارية وأخرى آلية مرغوبة . وقوامها عادة صقيل وغير شفاف ، سواء كانت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بيضاء أو ملونة ، وغير مسامي ، كما تحمل بعض تراكيبها خواصاً كهربائية بارزة. تقاوم الخزفيات الزجاجية اللامسامية ذات البنية المجهرية البلورية والحبيبية الناعمة الثني لدرجة أعلى منها في الخزفيات التقليدية من تركيب كيميائي مماثل ، والذي يتراوح حتى 200 MPa وأكثر . وهي أكثر مقاومة للحرارة من الزجاج العادي لكنها أقل مقاومة لها من المواد الأكسيدية العادية . ويمكنها أن تصمد لدرجات حرارة تتراوح بين 1000 – 1100 ° مئوية لمدة تزيد عن 1000 ساعة دون حدوث تغيرات محسوسة في الخواص . إن حدوث التمدد الحراري المنخفض مقاوم للكسر بالإجهاد الحراري . يمكن تصنيع هذه المنتجات بتفاوتات بعدية مسموحة محكمة لعدد كبير من الأشكال والحجوم ، باستخدام الطرق التقليدية لتصنيع الزجاج . يستخدم خزف الزجاج في قبب هوائيات الرادارات في الطائرات ، وتوجيه الصواريخ ، وفي مختلف الوسائل الإلكترونية ، وفي أدوات التجميد التي تستخدم في الطبخ تحت التسمية التجارية بيروسيرام Pyroceram .

الزجاج الليفي : يدين الزجاج الليفي (قارن الفصل 35 ، الألياف التركيبية) رغم أنه ليس ناتجاً جديداً بفائدته المعززة إلى نعومته الشديدة (كثيراً ماتكون 10 ميكرومتر ، لكنها قد تكون أقل من 5 ميكرومتر أو أقل) . ويمكن سحبه إلى خيوط أو نفخه بشكل رقائق mat للعزل ، والأشرطة ، ومرشحات الهواء . تستخدم الأسلاك المسحوبة لتسليح مختلف اللدائن ويصنع الناتج التركيبي إلى أنابيب ، وصهاريج ، وتجهيزات رياضية ، كقضبان صيد السمك ومزالج الجليد . وأكثر الراتينات استخداماً هي راتينات الإيبوكسي epoxies والبوليسترات polyesters .

يستخدم زجاج خاص ، خفيض السليكا ، لإنتاج الألياف (الجدول 11–2) . وبذلت جهود لإنتاج ليف لتسليح البيتون الذي لا يتأثر بالقلويات ويضعف . وأكثر هذه الألياف نجاحاً في مقاومة القلى تصنع من زجاج يحتوي على نسبة تصل حتى 17 % من ZrO . ولكن هذه الزيادة تجعل الزجاج عالي الكلفة ، ويصعب إنتاج

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ألياف منه . ويقال أن الألياف المنتجة من زجاج الأردواز – حجر الجير أسهل إنتاجاً من ألياف الزجاج – الزركونيا وتقاوم القلى على نحو أفضل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 12

الملح

و

بعض مركبات الصوديوم

لكثير من أملاح الصوديوم ضرورة صناعية محددة . فهي تشتق في معظمها بصور مباشرة أو غير مباشرة من الملح العادي وذلك حسب محتواها من الصوديوم. يمكن ببساطة اعتبار الصوديوم كحامل للأنيون الأكثر نشاطاً الذي يدين له المركب بأهميته الصناعية . ففي سلفيد الصوديوم مثلاً ، يتميز الجزء السلفيدي في كونه الجزء الأكثر أهمية . وكذلك الحال مع ثيوسلفات الصوديوم sodium thiosulfate وسليكات الصوديوم . ولكن يمكن استعمال ملح البوتاسيوم المماثل في معظم الحالات ، ويمكن تصنيع أملاح الصوديوم بكلفة أقل ونقاوة كافية لتلبية المتطلبات الصناعية . وإضافة إلى أملاح الصوديوم التي سندرسها في هذا الفصل ، سنقوم في فصول تالية بدراسة أملاح الصوديوم الأخرى ككلورات الصوديوم وبيركلورات الصوديوم الفصل 14 وهيبوكلوريت الصوديوم الفصل 13 ، الذي يتضمن مختلف مركبات الصوديوم القلوية ، وفسفات الصوديوم الفصل 16 ونترات الصوديوم الفصل 18 وثاني كرومات الصوديوم وبورات الصوديوم الفصل 20 .

وسندرج إنتاج أملاح الصوديوم في الولايات المتحدة في الجدول 12-1.

كلوريد الصوديوم أو الملح العادي :

تاريخياً : تعد صناعة الملح قديمة كقدم الجنس البشري . فقد كان منذ أمد طويل عنصراً أساسياً في الغذاء البشري . واستخدم كمادة للعبادة وكوسيلة للتبادل ، كما في التيبت ومنغوليا حيث كانت كتل الملح تستخدم بدلاً من النقود . وكانت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الحكومات القديمة تستخدم توزيعه كسلاح سياسي ، وفرضت عليه بلدان المشرق ضرائب باهظة . والملح سلعة أساسية حيوية للحياة لكنه أيضاً مصدراً لكثير من المواد الكيميائية التي تشكل الدعامة الأساسية لحضارتنا الصناعية المعقدة . وقد اشتقت كلمة " راتب salary " من كلمة " ملح salt " .

الجدول 12–1. إنتاج أملاح الصوديوم في الولايات المتحدة (آلاف الأطنان المترية) .

	1962	1968	1972	1982
كلوريد (كلور) الصوديوم	**17550**	**36360**	**40520**	**37335**
سلفات (كبريتات) الصوديوم اللامائية	**187**	**652**	**720**	**467**
ملح غلوبر والكعكة الملحية الخام	**756**	**681**	**473**	**665**
سلفيت الصوديوم	**39**	**216**	**200**	**135**
هيدروسلفيد الصوديوم	**18**	**32**	**27**	**18**
هيدروسلفيت الصوديوم	**23**	**36**	**42**	**50**
سليكات الصوديوم	**467**	**570**	**597**	**666**

الاستخدامات والاقتصاديات : يشكل كلور الصوديوم المادة الخام الأساسية لعدد كبير من المركبات الكيميائية ، ماءات الصوديوم ، وكبريتات الصوديوم ، وحمض كلور الماء ، وفسفات الصوديوم ، وكلورات وكلوريت الصوديوم ، وهو مصدر لكثير من المركبات الأخرى من خلال مشتقاته . فجميع الكلور الذي ينتج في العالم، يصنّع عملياً عن طريق تحليل كلوريد الصوديوم كهربائياً . يستخدم الملح في تنشيط ميسرات الماء التي تستخدم زيوليت الصوديوم sodium zeolite وكثيراً مايستخدم في تصنيع المواد الكيميائية العضوية .

يستهلك إنتاج الكلور وهيدروكسيد الصوديوم 50 % من الملح في الولايات المتحدة . ويستهلك تصنيع رماد الصودا (كربونات الصوديوم) 6 % ، ولكن هذه النسبة ستنخفض في السنوات القادمة نظراً لازدياد إنتاج رماد الصودا الطبيعية من النطرون Trona وإغلاق المزيد من مصانع رماد الأمونيا – صودا القديمة لأنها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تلوث الأنهار بالدرجة الأولى . وتستخدم في الطرق العامة نسبة 21 % ، وفي الطعام والأنشطة المتعلقة به 3 % . أما احتياجات المواد الكيميائية الأخرى بجميع أنواعها فتبلغ حوالي 20 % من إجمالي الاستخدام .

وصل الإنتاج العالمي للملح عام 1980 إلى أكثر من 163 × 10 ^{6} طناً . وكان إنتاج الولايات المتحدة 37 × 10 ^{6} طناً ، صدرت منه 4.8 × 10 ^{6} طناً بلغت قيمتها 700 مليون دولاراً . يعد الاحتياطي في البلدان الرئيسية المنتجة للملح كبيراً ، ولكن أصنافها غير معروفة . وتقدم المحيطات معيناً لاينضب من الملح . يمكننا أن نجد الأسعار الجارية للملح في عدد من المنشورات ومنها نشرة تسويق المواد الكيميائية .

التصنيع :

يوجد الملح في كامل أراضي الولايات المتحدة. ففي عام 1980 ، كانت لويزيانا أكبر الولايات إنتاجاً إذ بلغ إنتاجها 31 % من إجمالي الإنتاج ، وبعدها تكساس 24 % . وأنتجت ولاية نيويورك 14% ، وأوهايو 7 % ، ومتشغن 6 % ، وكنساس 4 % ، وفرجينيا الغربية 2 % .

يتم الحصول على الملح بطرق ثلاثة هي : تبخير المياه على شواطئ المحيط الهادي بأشعة الشمس أو من المياه المالحة في البحيرات الغربية ، ومن الصخور الملحية بالتعدين ، ومن مياه الآبار المالحة . تصل نسبة نقاوة الملح المستخرج من مياه البحر إلى أكثر من 99 % . ويتفاوت تركيب الملح المستخرج بالتعدين بشكل كبير ، اعتماداً على الموقع ولكن نقاوته في الحالة الطبيعة تزيد عن 95 % . كما تصل نقاوة بعض أنواع الملح الصخري أحياناً إلى 99.5 % . أما محلول الآبار فتصل نقاوته عادة إلى 98 % اعتماداً على مدى نقاوة المياه التي تحقن فيها لحل الملح من السرير الصخري . يعتبر الملح المستخرج من المناجم وبالتبخير المباشر للمحاليل الملحية نقياً بما يكفي لاستخدامه في أغراض كثيرة ، ولكن يجب تنقية جزء منه لإزالة مواد مثل كلوريدات الكلسيوم والمغنزيوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كثيراً مايستخدم التبخير الشمسي في الطقوس الجافة (dry climates) ، حيث أن سرعة التبخير تعتمد على رطوبة الهواء ، وسرعة الرياح ، وكمية الطاقة الشمسية الممتصة . ولهذا تعتبر سان فرنسيسكو ، وكاليفورنيا الجنوبية ، ومنطقة البحيرات الملحية من مناطق الإنتاج الأولى في الولايات المتحدة . ويمثل الإنتاج بالتبخير جزءاً بسيطاً نسبة إلى إجمالي الإنتاج في الولايات المتحدة ولكنه يعتبر كبيراً بالنسبة للإنتاج العالمي .

تستخدم في تعدين الملح الصخري المعدات نفسها التي تستخدم في تعدين الفحم . تتشكل عند نقل استخراج الملح غرف كبيرة ، يتم تدعيمها بأعمدة من الملح يُحصل على المحاليل المالحة بضخ المياه إلى الراسب الملحي ثم استعادة المحاليل إلى السطح . يستخدم لذلك أنبوبان متحدا المركز حيث يحقن الماء نزولاً في الأنبوب المركزي ويعود المحلول الملحي إلى السطح عبر فجوة حلقية بين الأنبوبين . ولكن الآبار الحديثة تحفر غالباً إلى قاعدة الكهف الملحي ، ويحقن الماء تحت الضغط إلى إحدى الآبار ويستخرج المحلول الملحي من البئر المجاورة عن طريق تطبيق ضغط كاف على البئر الأولى لتحقيق الاتصال بين البئرين . وهذا مايعرف بالتصديع الهيدرولي الذي يختزل الوقت للحصول على إنتاج أقصى.

يعد نظام التبخير تحت الفراغ ، الذي يظهر في الصورة 12-1 ويستخدم التبخير متعدد المراحل ، من أكثر الطرق شيوعاً لإنتاج الملح من المحاليل الملحية. قد يختلف نوع المبخر ، ولكن الوحدات الحديثة هي وحدات دوران قسري من معدن المونل Monel .

سلفات (كبريتات) الصوديوم (الكعكة الملحية وملح غلوبر) :

يجري إنتاج الكعكة الملحية salt cake أو سلفات الصوديوم الخام بالتساوي تقريباً إما من الموارد الطبيعية أومن الناتج الثانوي للرايون Rayon ، والليثيوم ، وحمض الهيدروكلوريك ، وتصنيع المواد الكيميائية الكرومية . ويُحصل على الناتج الطبيعي في الولايات المتحدة من المياه المالحة في بحيرة سيرلز في ترونا ، كاليفورنيا ، والمياه المالحة المستخرجة من تحت الأرض في سيغرافس وبراونفيلد، وتكساس ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وبحيرة الملح الكبرى في يوثا . وتستورد أيضاً كميات كبيرة من كندا بالدرجة الأولى . وقد بلغ إنتاج الكعكة من الموارد الطبيعية عام 1980 مامقداره 525000 طناً ، ومن إنتاج الموارد الثانوية 607000 طناً ، وتم استيراد 225000 طناً . ولكنها صدرت 375000 طناً . وبلغ سعر البيع بالجملة 55 دولاراً للطن المتري .

الصورة 12–1. نظام التبخير تحت الفراغ (الخوائي) لإنتاج الملح من المياه المالحة .

الاستخدامات والاقتصاديات : يستخدم حوالي 50 % من سلفات الصوديوم ، الذي يستهلك داخل الولايات المتحدة، في تصنيع عجينة الكرافت Kraft pulp . ويستفاد من الكعكة الملحية ، بعد إرجاعها إلى سلفيد صوديوم أو حلمأتها إلى مادة كاوية ، كمادة مساعدة لتليين لب الخشب وحل مادة الخشبين lignin . ويستخدم حوالي 38 % في تركيب المنظفات المنزلية ، والباقي في صناعة الزجاج وعلف الماشية ، والأصباغ ، والأنسجة ، والأدوية .

التصنيع : تبلغ نسبة إنتاج سلفات الصوديوم من المياه المالحة الطبيعية 46% من ثلاثة أجهزة للإنتاج (الصورة 12–2). وأهم مصدر للإنتاج الثانوي اليوم يأتي من تصنيع المواد الكيميائية الكرومية (الفصل 20) .

وفيما يلي معادلتي إنتاج الكعكة الملحية من حمض الكبريتيك (الكبريت) والملح بطريقة مانهايم :

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$
$$NaHSO_4 + NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 12–2. مخطط إنتاج سلفات الصوديوم الموجودة بصورة طبيعية بطريقة المراحل الثلاث . لاحظ : أن 71% من الإماهة تنجز بمجففات اسطوانية ، و29% بمجففات التسخين المباشر .

وسنأتي على شرح طريقة هذين التفاعلين للاستثمار التجاري في الفصل 20 تحت عنوان حمض كلور الماء . عندما تصل درجة الحرارة إلى المستوى المناسب في الفرن ، يشحن بمسحوق الملح والمواد الأخرى الخام . يعمل الفرن باستمرار ، دفعة بعد دفعة ، حتى يغلق دورياً من أجل التنظيف والإصلاح .

تستخدم معظم منتجات فرن مانهايم في تصنيع مواد أخرى في المصنع نفسه حيث يعمل الفرن .

هناك طريقة أخرى لتصنيع سلفات صوديوم عالي الجودة ، نشأت في أوروبا، هي معالجة هارغريفز Hargreaves . وفيما يلي معادلة التفاعل :

$$4NaCl + 2SO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4HCl$$

تصنيع ملح غلوبر Glauber's salt : ($Na_2SO_4.10H_2O$) يصنع ملح غلوبر بحل الكعكة الملحية في السائل الأم ، وإزالة شوائبها ، وتنقيتها ، وبلورتها . وبعدئذٍ يعالج المحلول بمعجون كلوريد الجير (كلور الكالسيوم) ، ثم بلبن الجير (ماءات الكالسيوم) بكميات تكفي لتعديله . وتترك شوائب الحديد ، والمنغنيز ، والكلسيوم حتى تترسب ، ويسيل المحلول النقي إلى أجهزة التبلور من خلال فتحات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

جانبية . يغسل الطين المترسب بالماء ، ويستخدم ماء الغسل لإكمال المعالجة . عندما يبرد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة ، يجفف الحوض وتجمع البلورات وتؤخذ إلى طاردات مركزية .

تستخدم سلفات الصوديوم اللامائية في تصنيع ورق الكرافت . وتصنع بنزع الماء من ملح غلوبر في فرن دوار مبطن بالآجر ، وذلك ببلورة المحلول الحار المركز ، أو بتبريده ونزع الماء منه . وتبين الصورة 12–2 مراحل إنتاج سلفات الصوديوم من ملح غلوبر الموجود في الطبيعة .

ثاني سلفات الصوديوم ، أو كعكة النتر Niter Cake :

يسمى ثاني سلفات الصوديوم عادة بكعكة النتر لأنها كانت تتحصل عن طريق المعالجة القديمة بتفاعل نترات الصوديوم ، أو النتر ، مع حمض الكبريت :

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

وقد تتشكل عند تسخين الملح باعتدال مع حمض الكبريت :

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

وتستخدم بصورة رئيسية في تصنيع مواد التنظيف من النمط الحمضي لتنظيف أحواض الاستحمام وفي التنظيف الصناعي والمغاطس الحمضية لتنظيف المعادن. كما تستخدم على نطاق ضيق في مغاطس الأصبغة ، وكربنة الصوف ، ومختلف المعالجات الكيميائية .

ثاني سلفيت الصوديوم :

الاستخدامات والاقتصاديات : يستخدم ثاني سلفيت الصوديوم Sodium bisulfite في الصناعة بشكليه السائل أو الصلب وهو في شكله الصلب خال من الماء ، ويحمل الناتج النقي الصيغة $NaHSO_3$. ويتألف الناتج التجاري

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تقريباً من $Na_2S_2O_5$ (بيروسلفيت الصوديوم) ، أو ميتابيسلفيت الصوديوم ، الذي هو مشتق لامائي من جزيئي ثاني سلفيت الصوديوم . يمكن بسهولة نقل المحاليل ، وتخزينها ، ومعالجتها في ستانلس ستيل 316 . والكينار Kynar والكلوريد المتعدد الفينيل (polyvinyl chloride (PVC ملائمان أيضاً كمادتين بنائيتين عند درجة حرارة محددة بشكل مناسب . يباع هذا المركب عادة على شكل محلول بتركيز 38 % أو 43 % .

يستخدم ثاني سلفيت الصوديوم بصورة رئيسية كمادة كيميائية وسطية (Inter mediate) ، وفي المستحضرات الصيدلانية ، وفي حفظ المواد الغذائية . ويستخدم على نطاق ضيق كمضاد للكلور في عجينة الورق ، والورق ، والأنسجة وفي معالجة المياه وكبح التلوث . كما يستخدم في صناعة الدباغة كعامل إرجاعي للسوائل الكرومية وفي تصنيع المواد الكيميائية ، الضوئية والعضوية . ويعتبر عامل قصر في حقل النسيج ومادة خام في تصنيع محاليل الهيدروسلفيتات .

التصنيع :

ينتج ثاني سلفيت الصوديوم عن طريق تمرير ثاني أكسيد الكبريت 7–8 % عبر سائل أم من معالجات سابقة يحتوي على كميات بسيطة من ثاني سلفيت الصوديوم عل شكل محلول وكمية لابأس بها من رماد الصودا على شكل معلق فيحدث التفاعل التالي :

$$2NaHSO_3 + \underline{2Na_2CO_3} + 2H_2O + 4SO_2 \rightarrow \underline{6NaHSO_3} + 2CO_2$$

يكون الناتج بشكل معلق ، يزال من المحلول بقوة الطرد المركزي .

سلفيت الصوديوم Sodium Sulfite :

الاستخدامات والاقتصاديات : سلفيت الصوديوم مركب يتأكسد بسهولة كبيرة. ولهذا السبب ، يستخدم في أكثر الحالات التي يلزمها اعتدال عامل الإرجاع ، كما في قصر الصوف والحرير ، كمضاد للكلور بعد قصر الغزل ، والنسيج ، والورق، وكمادة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حافظة في المواد الغذائية ، وللحيلولة دون تلوين محاليل السكر الخام عند التبخير . ويستخدم على نطاق واسع في تحضير مواد التظهير للتصوير الفوتوغرافي لمنع تأكسد الهيدروكوينون hydroquinone والعوامل الأخرى . ويطبق على نطاق ضيق في الحقل الطبي كمطهر وكمانع لإنتشار العدوى في الاستعمال الداخلي . ويستخدم في صناعة الورق التي تمثل نسبة 60 % من إجمالي سوقه التجارية .

ومع أن الطاقة التجارية السنوية تصل إلى حوالي 145000 طناً ، فإن طاقة مصانع الورق للاستخدامات المقيدة تصل إلى ضعف هذا الرقم . تستهلك معالجة مياه تغذية المراجل من سلفيت الصوديوم مانسبته 15 % والتصوير الفوتوغرافي 12 % . ويستخدم لإزالة الأكسجين من الماء وبالتالي يحول دون التآكل وتشكل القشرة . كان في الولايات المتحدة أربعة منتجين رئيسيين في عام 1981، يؤمن أحدهم ما نسبته 50 % من هذا الناتج .

التصنيع : تتضمن الطريقة التجارية الأكثر أهمية لتحضير هذا المركب مرور ثاني أكسيد الكبريت إلى محلول رماد الصودا حتى يخضع الناتج لتفاعل حمضي . وهنا يتألف المحلول بصورة رئيسية من بيسلفيت الصوديوم . ويمكن أن يتحول بيسلفيت الصوديوم هذا إلى سلفيت الصوديوم بإضافة المزيد من رماد الصودا إلى المحلول وغليه حتى ينطلق كامل ثاني أكسيد الكربون . وبعد ترويق المحلول ، يتم تركيزه ، فتترسب أثناء التبريد بلورات $Na_2SO_3.7H_2O$.

هيدروسلفيت الصوديوم Sodium Hydrosulfite :

الاستخدامات والاقتصاديات : هيدروسلفيت الصوديوم هي واحدة من المواد الأكثر أهمية في صناعة الصباغة والطباعة . فهي عامل إرجاع قوي وتؤثر بشكل نوعي على كثير من الأصباغ ، وخصوصاً أصباغ الحوض (vat dayes) حيث ترجعها لتصبح قابلة لإنحلال . يستخدم عامل الإرجاع هذا لنزع بعض الأصباغ من الأقمشة ولقصر القش والصوابين . كانت إحدى الصعوبات الرئيسية التي ترافق استخدام هذا المركب سابقاً قلة استقراره ، ولكن أمكن فيما بعد التغلب على هذه

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصعوبة ، وأصبح اليوم بالإمكان نقله وتخزينه . ويطلق عليه عمال الصباغة تسمية " هيدرو " .

أخذت صناعة العجينة والورق تتحول من استخدام الزنك في القصر إلى استخدام هيدرو سلفيت الصوديوم تنفيذاً للأنظمة التي تقضي بالتخلص من الزنك في المصانع . ومن المتوقع أن يزداد الطلب على الـ " هيدرو " ، في الصناعة الطينية حيث يستخدم لأزالة اللون الحديدي الأحمر من الطين الذي يستخدم في تصنيع الورق والصيني المصقول . ويستخدم على نطاق واسع في صبغ الدنيم denime بلون النيلة . فإذا ماتقلصت شعبية الدنيم الأزرق ، فإن أعمال هيدروسلفيت الصوديوم سوف تتضرر من ذلك .

كان هناك في عام 1981 منتجان يملكان ستة مصانع لإنتاج هذه المادة ، ووصل الطلب عليها إلى 50000 طناً .

التصنيع : هناك طريقتان لتصنيع هيدروسلفيت الصوديوم ، يلزمها مسحوق الزنك .

في المعالجة الأولى : يتيح مسحوق الزنك إرجاع بيسلفيت الصوديوم عند درجة حرارة الغرفة :

$$2NaHSO_3 + H_2SO_3 + Zn \rightarrow ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$$

تعالج نواتج التفاعل بلبن الجير لمعادلة أي حمض طليق، ولتخفيف من انحلالية $ZnSO_3$ الذي يتم ترشيحه. يضاف كلوريد الصوديوم لترسيب ملح $Na_2S_2O_4.2H_2O$ ، الذي ينزع ماؤه بالكحول ويجفف . وتكون البلورات مستقرة فقط في الحالة الجافة . وتتألف المعالجة الثانية من معالجة معلق مسحوق الزنك في الماء بالفورمالديهيد مع ثاني أكسيد الكبريت عند درجة 80 ° مئوية . وعندئذٍ يحدث تفاعل انحلال مزدوج مع رماد الصودا لتشكيل ملح الصوديوم . فنحصل على ناتج نقي عن طريق التبخير الخوائي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وهناك طريقة أخرى هي إرجاع محلول سلفيت الصوديوم بملغم الصوديوم [المتشكل في إنتاج الكلور باستخدام خلية زئبق (الفصل 13) مع ضبط قيمة PH بين 5 – 7] .

يمكن أيضاً إنتاج هيدروسلفيت الصوديوم من فورمات الصوديوم Sodium formate التي تتشكل كناتج ثانوي في تصنيع بنتاإرثريتول Pentaerythritol . تتفاعل فورمات الصوديوم في محلول كحولي قلوي مع ثاني أكسيد الكبريت :

$$HCOONa + 2SO_2 + NaOH \rightarrow Na_2S_2O_4 + CO_2 + H_2O$$

إن ارتفاع تكاليف معدن الزنك ومعارضة قوانين التلوث سوف تعدل الصناعة عن استخدامه في المعالجة . وسيستمر تصنيع هيدروسلفيت الصوديوم عن طريق المعالجة بالملغم أو الفورمات لفترة طويلة .

سلفيد الصوديوم (Sodium Sulfide) :

الاستخدامات والاقتصاديات : سلفيد الصوديوم مادة لاعضوية احتلت مكانة مهمة في الصناعة الكيميائية العضوية . تستهلك كعامل إرجاع في تصنيع المركبات الأمينية وتدخل في تحضير كثير من الأصبغة . وتستخدم أيضاً على نطاق واسع في الصناعات الجلدية كمزيل للشعر . يعد بولي سلفيد الصوديوم Sodium polysulfide واحداً من المتفاعلات الضرورية لصناعة مطاط الثيوكول التركيبي .

ويدخل في حقول صناعية أخرى هامة كصناعة الرايون rayon ، والمعادن ، والتصوير الفوتوغرافية ، والنقش .

التصنيع : يمكن الحصول على المادة الكيميائية على شكل بلورات سلفيد صوديوم 30% أو على شكل قشور 62 % . ويمكن نقل محاليلها في أوعية من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفولاذ . والميوعة هي واحدة من الخواص السيئة لسلفيد الصوديوم . يتبلور مع تسعة جزيئات من الماء ، $Na_2S.9H_2O$.

أقدم طريقة لإنتاجه تكون بإرجاع سلفات الصوديوم بمسحوق الفحم في فرن عاكس . وهناك معالجة أخرى تقضي بإرجاع كبريتات الباريوم barite بالطريقة نفسها ، والنّضّ ، والتحلل المضاعف مع رماد الصودا . تواجهنا ظروف صعبة جداً في إجراء تفاعلات إرجاع الكعكة الملحية . ويتوجب إجراء التفاعلات عند درجة حرارة تزيد عن 900 ° مئوية. وفيما يلي تلك التفاعلات :

$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO$$

$$Na_2SO_4 + 4CO \rightarrow Na_2S + 4CO_2$$

ولكن الصعوبات ستكون أقل فيما لو صممت أفران عاكسة صغيرة ، لتفادي الإفراط في تسخين الشحنة . يحدث التفاعل في الطور السائل ويكون سريعاً جداً . استخدمت مع بعض النجاح لهذه التفاعلات أفران دوارة من النموذج الذي يستخدم لتكليس الحجر الجيري . إن طريقة إرجاع الباريوم شبيهة جداً بهذه الطريقة . تستخدم الأفران الحديثة معدات من النيكل أو مغلفة به لتخفيف التلوث بالحديد . وتعرف المادة التي تخرج من الفرن باسم الرماد الأسود .

وهناك طريقة أخرى للإنتاج تتضمن إشباع محلول الصودا الكاوية بسلفيد الهيدروجين وإضافة جزيء آخر من هيدروكسيد الصوديوم وفقاً للتفاعلين التاليين :

$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O$$

$$NaHS + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يجري ترشيح سلفيدات المعادن الثقيلة من محلول هيدروسلفيد الصوديوم . ويركز المحلول ثم يفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم لإعطاء ناتج عالي النقاوة . يستخدم الستانلس ستيل كمادة إنشائية .

هيدروسلفيد الصوديوم Sodium hydrosulfide :

الاستخدامات والاقتصاديات : يستخدم هيدروسلفيد الصوديوم (NaHS) في تعويم المعادن (30 %) ، ومعالجة المواد الصبغية (20 %) ، وكمزيل للشعر (20 %) ، وفي تصنيع الرايون والمواد الكيميائية العضوية (10 %) وصناعة المعادن . كان هناك ، في عام 1981 ، خمسة من المنتجين التجاريين يقومون بتشغيل ستة من المصانع لإنتاج هذه المادة . ووصل إجمالي الطلب عليها إلى 18000 طناً سنوياً .

التصنيع : يمكن الحصول على المادة الكيميائية كسائل بتركيز 44– 46 % أو كمادة قشرية 72 – 75 % . وتحضر عن طريق معالجة هيدروكسيد الصوديوم مع سلفيد الهيدروجين ، أو يمكن الحصول عليها كناتج ثانوي من صناعة ثاني سلفيد الكربون ، حيث يعالج مزيج من ثاني سلفيد الكربون وغازات سلفيد الهيدروجين مع هيدروكسيد الصوديوم لإنتاج هيدروسلفيد الصوديوم وثاني سلفيد الكربون . ويمكن أيضاً تشكيل المركبتان Mercaptans مع الهيدروكربونات ، وبالتالي لايمكن استخدام هذا الناتج في كل التطبيقات .

ثيوسلفات الصوديوم Sodium Thiosulfate :

الاستخدامات والاقتصاديات : بلورات ثيوسلفات الصوديوم عموماً مواشير شفافة ، عالية الزوبان وتحمل خمسة جزيئات من الماء . وهي عامل إرجاع معتدل ، كسلفيت الصوديوم . تستخدم كعامل مضاد للكلور بعد تبييض النواتج السليولوزية وكمصدر لثاني أكسيد الكبريت في تبييض الصوف ، والزيت ، والعاج. وتستخدم في التصوير الفوتوغرافي ، الذي يشكل 90 % من النسبة الحالية للاستعمال ، لحل مركبات الهالوجين الفضية اللامتغيرة من الصور الفوتوغرافية ، السلبية والإيجابية ، حيث تطلق عليها عادة تسمية " هيبو hypo " وتستخدم كعامل وقاية ضد تخمر

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأصباغ وتساعد في تشكيل الوسط الكاوي (mordant) . كما تستخدم على نطاق ضيق في إرجاع النيلة ، وتحضير الزنجبار cinnabar ، ومحاليل التفضيض ، والأدوية .

يتناقص ببطء استخدام ملح الصوديوم في أعمال التصوير الفوتوغرافي ، لأن ثيوسلفات الأمونيوم تحقق ربحاً أكبر .

التصنيع : هناك عدة طرق لتحضير ثيوسلفات الصوديوم أكثرها أهمية تحضيرها من سلفيت الصوديوم والكبريت الطليق (الحر) :

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

يركز السائل الناتج ويبلّور. وتغلف البلورات ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) المتشكلة حالاً في حاويات كتيمة للهواء للحيلولة دون تزهرها Efflorescence .

والطريقة الثانية هي تحضير ثيوسلفات الصوديوم من سلفيد الصويوم . وفيها يمر ثاني أكسيد الكبريت إلى محلول مؤلف من سلفيد الصوديوم وكربونات الصوديوم بتركيز منخفض (ليس أكثر من 10 % لكل منهما) :

$$Na_2CO_3 + 2Na_2S + 4SO_2 \rightarrow 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

ويتم الحصول على ثيوسلفات الصوديوم عن طريق التبخير والتبلور.

نتريت الصوديوم Sodium Nitrite :

الاستخدامات والتصنيع : نتريت الصوديوم مادة كيميائية بالغة الأهمية في صناعة الأصباغ . فهي تستخدم لديأزة diazotization الأمينات في صنع أصباغ آزو azo dyes . وتستخدم في حفظ اللحوم لمنع حدوث التسمم ، كما تستخدم عند مزجها مع نترات الصوديوم في معالجة المعادن . وتستخدم أيضاً لقصر الألياف وفي التصوير الفوتوغرافي ، وفي صناعة الأدوية ، وكانت تحضر وفقاً للتفاعل التالي :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$NaNO_3 + Pb \rightarrow NaNO_2 + PbO$$

ويصنع حالياً عن طريق امرار ناتج أكسدة الأمونيا في محلول رماد الصودا

$$NaCO_3 + 2NO + ½\ O_2 \rightarrow 2NaNO_3 + CO_2$$

وتفصل نترات الصوديوم المتشكلة عن طريق التبلور .

سليكات الصوديوم Sodium Silicates :

الاستخدامات والاقتصاديات : تتميز سليكات الصوديوم بإمكانية تغيير نسبة الأجزاء التي تكونها ، Na_2O و SiO_2 ، للحصول على الخواص المرغوبة . وهناك في الوقت الحاضر أكثر من 40 نوعاً منها ، ويستخدم كل نوع في حقل محدد .

تطلق على سليكات الصوديوم التي تحمل نسبة جزيئة غرامية $1Na_2O/1.6SiO_2$ إلى $1Na_2O/4SiO_2$ تسمية السليكات الغروانية .

تحمل ميتاسليكات الصوديوم نسبة 1جزيء من Na_2O إلى 1جزيء من SiO_2 . ويسمى المركب الذي يحتوي على كمية أكبر من Na_2O ، مع 1.5 جزيء من Na_2O إلى1 جزيء من SiO_2 ، السليكات الأحادية النصفية (sesquisilicate) ($Na_4SiO_4.Na_2SiO_3.11H_2O$) .

وهناك مركب آخر يحتوي على كمية أكبر من Na_2O هو أورثوسليكات الصوديوم (Na_4SiO_4) ، الذي يحتوي على 2 جزيء من Na_2O إلى 1جزيء من SiO_2 .

تستخدم سليكات الصوديوم بصورة رئيسية في تصنيع المواد الحفازة على أساس السليكا وهلاماتها . كما تستخدم على نحو هام في إنتاج الصوابين والمنظفات، والمواد الصبغية ، والمواد اللاصقة وفي تنظيف المعادن ، ومعالجة المياه والورق .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تباع نسبة كبيرة من السليكات ذات المحتوى الغرواني المنخفض (الزجاج المائي) على شكل محاليل بتركيز 32 – 47 % وتستخدم كمواد لاصقة في أنواع كثيرة من المواد ، وخصوصاً في الورق المقوى الذي يستخدم في الحاويات المموجة . وتستهلك هذه المحاليل أيضاً وحيدة أو ممزوجة مع كثير من المواد الأخرى كمواد للصق الخشب الرقائقي ، وألواح الجدران والأرضيات ، والرقائق المعدنية .

وتوجد ميتاسليكات الصوديوم بشكل مميأ وتباع بشكل صلب . وهي قلوية أكثر من رماد الصودا وتستخدم في تنظيف المعادن وكمنظف قلوي شديد .

وتستخدم سليكات الصوديوم الأحادية النصفية وأورثوسليكات الصوديوم في الحقول ذاتها التي تستخدم فيها الميتاسليكات ولكن عند لزوم ناتج قلوي أكثر قوة .

وصل الطلب على السليكات عام 1980 إلى 665000 طناً . كما كان هناك عشرة منتجين و 33 مصنعاً للإنتاج .

التصنيع : تصنع هذه السليكات عن طريق صهر كربونات الصوديوم والسليكا (رمل) في فرن يشبه الفرن المستخدم في تصنيع الزجاج ، كما نلاحظ في الصورة 12–3. ويحدث التفاعل عند 1400 ° مئوية تقريباً .

$$Na_2CO_3 + nSiO_2 \rightarrow Na_2O.nSiO_2 + CO_2$$

n تساوي 2 أو 3.2 في معظم السليكات التجارية الشائعة .

ونحصل على المركبات الوسطية بالمزج ، وعلى نسب أكثر قلوية بإضافة الصودا الكاوية أو بالصهر الأولي للرمل مع الصودا الكاوية . يشكل الناتج عند تبريده زجاجاً صافياً ذا لون أزرق فاتح . وينجم اللون من الشوائب التي توجد بنسبة أقل من 1 % ، وهي عادة من الحديد .

إذا كانت المادة ستباع كمحلول يطحن الناتج ويحل في الماء أو البخار تحت الضغط عندما تكون نسبة السليكا إلى القلى أكبر من 2 . وتظهر هذه الطريقة في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 12–3 ، ولكن عندما تعدّ السوائل مباشرة ، تسيل الصهارة من الفرن وتمر بدون تبريد إلى جهاز حلٍّ دوار مكشوف حيث يتميأ في البخار والماء تحت الضغط .

يباع المحلول الناتج من كلا الطريقتين عادة كمحلول مركز بقدر الإمكان . يكون الحد الأعلى للتركيز 43 ° بوميه ، في حالة كون النسبة $3.2SiO_2/1Na_2O$ أو 54 % من الجوامد ، بينما يكون هذا الحد 40 % في حالة كون النسبة $2SiO_2/1Na_2O$ والتركيز 60 ° بوميه . ويمكن استبدال رماد الصودا بهيدروكسيد الصوديوم .

في المعالجة الثانية ، يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم ، والرمل ، والماء ، وروبة الرمل المعاد تدويرها عند درجة حرارة وضغط معتدلين لتشكيل سليكات الصوديوم .

بيروكسيد الصوديوم SodiumPeroxide :

الاستخدامات والاقتصاديات : بيروكسيد الصوديوم مسحوق مسترطب يحمل لوناً أصفر فاتحاً . يمتص الرطوبة من الجو مشكّلاً الهيدرات الثلجية البيضاء ، $Na_2O_2.8H_2O$. ويشكل هذا المركب عند إضافته إلى الماء هيدروكسيد الصوديوم والأكسجين . يستخدم بصورة رئيسية كعامل تأكسد قوي ، ويستخدم على نحو مهم في تبييض الصوف والحرير والمواد القطنية الناعمة وفي تركيب المواد الكيميائية .

يتفاعل بيروكسيد الصوديوم مع أول أكسيد الكربون لتشكيل كربونات الصوديوم ، ومع ثاني أكسيد الكربون لتشكيل الكربونات مع تحرير الأكسجين :

$$Na_2O_2 + CO \rightarrow Na_2CO_3$$

$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + \tfrac{1}{2} O_2$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لإنتاج 1 طناً من الزجاج المائي 40 % نحتاج إلى المواد والمعدات التالية :

كربونات الصوديوم (كثافة 58 %)	**156 كغ**	**ماء**	**666 ل**
غاز MJ1.05	**156 م**	**بخار**	**520 كغ**
رمل	**293 كغ**	**كهرباء**	**MJ 85.7**
عمل مباشر	**2.8–33 ساعة عمل**		

الصورة 12–3. مخطط إنتاج لتصنيع سليكات الصوديوم

أدت هذه التفاعلات إلى استخدام بيروكسيد الصوديوم لتنشيط الهواء في الأجواء المغلقة .

التصنيع : يجري تصنيع بيروكسيد الصوديوم عن طريق حرق الصوديوم بفائض من الهواء أو الأكسجين .

ويكون الناتج نقياً بنسبة 96 % تقريباً . يجب الانتباه أثناء المعالجة ، لأن حرارة إماهة المادة تكفي لإحداث حريق عند وضعها على الورق أو الصوف . يتفاعل بيروكسيد الصوديوم المنصهر مع البلاتين ، والحديد ، والنحاس ، والقصدير ، والنحاس الأصفر ، ولكنه لايتفاعل مع النيكل .

ويتفاعل بيروكسيد الصوديوم بقوة مع الإيتر ، والغليسرين ، وحمض الخل الثلجي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بيربورات الصوديوم Sodium Perborate :

بيربورات الصوديوم عامل أكسدة معتدل يستخدم في الحقول الطبية والسنية . وينصح به كغسول فموي بسبب تأثيراته المؤكسدة والمنظفة . ويستخدم أيضاً كعامل أكسدة وتبييض في مواد التجميل ، والصوابين ، والأنسجة .

يصنع عن طريق مزج محاليل البورق Borax ، وبيروكسيد الصوديوم ، وبيروكسيد الهيدروجين وتسخين المزيج قليلاً وتركه يتبلور :

$$Na_2B_4O_7 + Na_2O_2 + 3H_2O_2 \rightarrow 4NaBO_3 + 3H_2O$$

أميد الصوديوم Sodium Amide :

أميد الصوديوم مادة كيميائية أخرى وجدت لها كثيراً من الاستخدامات في ميدان الكيمياء العضوية . وهو عامل قوي في إزالة الماء ولذلك يستخدم في تصنيع النيلة وفي تحضير الهيدرازين hydrazine . وهو أيضاً مركب وسيط في تحضير سيانيد الصوديوم ويجد تطبيقاً له كعامل أميَنَة aminating agent . ويحضر بتمرير الأمونيا في الصوديوم المعدني عند 200 − 300 ° مئوية :

$$NH_3 + Na \rightarrow NaNH_2 + ½\ H_2$$

يجب معالجة هذا المركب بعناية ، لأنه يتحلل بشكل انفجاري بوجود الماء . ولا يجب الاحتفاظ به أيضاً بل يجب استعماله عند صنعه ، نظراً للانفجارات الكارثية التي نتجت عن معالجة المادة المختزنة .

سيانيد وفرّوسيانيد الصوديوم Sodium Cyanid and Ferrocyanide :

سيانيد الصوديوم ليس مهماً فقط في حقلي الكيمياء اللاعضوية والعضوية ، بل يستخدم كثيراً في التطبيقات المعدنية . فهو يستخدم في معالجة خامة الذهب ، وفي التصليد المغلّف للفولاذ ، وفي الطلاء بالكهرباء ، وفي التفاعلات العضوية ، وفي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تحضير حمض الهيدروسيانيد ، وفي تحضير الأديبونتريل adiponitrile . يمكن تحضير سيانيد الصوديوم من أميد الصوديوم المسخن مع الكربون عند 800 ° مئوية ، حيث يرمى الكربون كفحم نباتي إلى أميد الصوديوم المنصهر . فيتحول أولاً إلى سياناميد الصوديوم :

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow{600C^o} Na_2NCN + 2H_2$$

$$Na_2NCN + C \xrightarrow{800C^o} 2NaCN$$

وهناك طريقة أخرى للتصنيع تقضي بصهر كلوريد الصوديوم مع سياناميد الكلسيوم في فرن كهربائي .

ويحضر تجارياً من معادلة حمض الهيدروسيانيك بالصودا الكاوية :

$$HCN + NaOH \rightarrow NaCN + H_2O$$

ويصنّع فرّوسيانيد الصوديوم من سيانيد الصوديوم الخام الذي يحضّر من سياناميد الكلسيوم بصهره مع كلوريد الصوديوم في فرن كهربائي . يحدث تفاعل الفرّوسيانيد في محلول مائي حار مع كبريتات الحديد . فتتشكل فرّوسيانيدات منحلة للكلسيوم والصوديوم ، وتترسب سلفات الكلسيوم .

يتحول فرّوسيانيد الكلسيوم إلى ملح الصوديوم بإضافة رماد الصودا ، فتترسب كربونات الكلسيوم . تصفى الروبة وتغسل ، ويزال ماؤها ، ويتبلور عند التبريد $Na_4Fe(CN)_6.10H_2O$.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 13

صناعات

الكلور– القلى (القلويات) :

كربونات الصوديوم ، ماءات الصوديوم ، الكلور

إن صناعة كربونات (رماد الصودا) وماءات الصوديوم (الصودا الكاوية) والكلور واحدة من أهم الصناعات الكيميائية الثقيلة . وتصنف هذه المواد في مرتبة قريبة من مرتبة حمض الكبريت والأمونيا من مدى قيمة الاستخدام مقدرة بالدولار. وتستخدم لأغراض مختلفة حتى أنه قلما يباع ناتج استهلاكي ولا يعتمد في مرحلة ما من مراحل تصنيعه على الكلور أو القلويات . وتباع النواتج الثلاثة بصورة كلية تقريباً للصناعة من أجل إنتاج الصابون ، والمنظفات ، والألياف ، واللدائن ، والزجاج ، والبتروكيماويات ، والعجينة والورق ، والمخصبات ، والمذيبات ، وغيرها من المواد الكيميائية .

تاريخياً : تستخدم حالياً طريقة سلفاي Solvay لتصنيع كربونات الصوديوم. وكانت تستخدم سابقاً على نطاق شامل طريقة ليبلان LeBlanc (1773) . كانت هذه الطريقة تقوم على أساس تحميص الكعكة الملحية مع الكربون وحجر الجير في فرن ثم غسل الناتج بالماء لإزالة ملوحته . وكانت تطلق على ناتج التفاعل تسمية الرماد الأسود Black ash . وكان يغسل على البارد وعندئذٍ تحدث بعض الحلمأة ما للسلفيدات . وكانت هذه تبدل إلى كربونات بمعالجتها بثاني أكسيد الكربون، الناتج من غازات فرن الرماد الأسود . وكان يركز محلول كربونات الصوديوم الناتج لبلورة الكربونات ، ومن ثم تجفيفها أو تكليسها .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لم ينشأ في الولايات المتحدة أي مصنع للمعالجة بطريقة ليبلان ، ولا وجود اليوم لأي واحد من ذلك النوع في العالم .

وفي عام 1861 ، بدأ إرنست سولفاي بتطوير طريقة الأمونيا – صودا . واجهت هذه الطريقة في البداية صعوبة كبيرة في منافسة طريقة ليبلان القديمة الراسخة ، لولا أن عملت هذه الطريقة خلال سنوات قليلة على خفض ثمن رماد الصودا إلى الثلث . وبعد صراع ، حاول من خلاله منتجو صودا ليبلان إخماد المنافسة عن طريق المضاربة بالأسعار ، حلت طريقة الأمونيا – صودا محل معالجة ليبلان في عام 1915 .

حافظت طريقة سلفاني على أهميتها في أوروبا وفي البلدان التي لاتحتوي أراضيها على رواسب من كربونات الصوديوم الطبيعية ، ولكن مع حلول عام 1982 ، لم يبق سوى مصنع واحد فقط يواصل العمل في الولايات المتحدة . وقد أبقي عليه عن طريق انخفاض كلفة الإنشاء وارتفاع معدلات الشحن .

تسيطر اليوم الصودا " الطبيعية " من رواسب يومنغ على السوق المحلية وتلاقي أيضاً رواجاً كبيراً في تجارة التصدير . يلزم لتصنيع 1 طناً من رماد الصودا بطريقة سلفاي 18.4 GJ من الطاقة ، ولإنتاج طن متري واحد من رماد الصودا الطبيعية 8.4 GJ وهكذا تعمل تكاليف الطاقة على مساندة التعدين . انظر الجدول 13–1 من أجل أرقام إنتاج كربونات الصوديوم .

كان تحويل الصودا إلى صودا كاوية يتم أصلاً عن طريق معالجة " رماد " صودا لبلان بالجير وبالطريقة المتقطعة بالاعتماد على كون كربونات الكالسيوم غير منحلة غالباً في المحلول القلوي :

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + \underline{CaCO_3}$$

كان الإنتاج الإلكتروليتي للصودا الكاوية معروفاً في القرن الثامن عشر ، ولكن المواد الكاوية لم تنتج عملياً بهذه الطريقة للاستهلاك الصناعي حتى عام 1890. وحتى قبل الحرب العالمية ، كانت كميات الصودا الكاوية التي تباع كناتج شريك للكلور من المعالجة الإلكتروليتية ضئيلة تقريباً بالمقارنة مع الكميات المصنوعة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عن طريق معالجة رماد الصودا بالجير . ولكن في عام 1940 بدأت المادة الكاوية المحضرة إلكتروليتياً تتجاوز تلك المحضرة بالجير– صودا ، ثم مالبثت هذه أن اختفت تقريباً بحلول عام 1962. وتبين الصورة 13–1 مجالات استخدام الصودا الكاوية .

الجدول 13–1. إنتاج الولايات المتحدة من رماد الصودا(بآلاف الأطنان المترية سنوياً)

السنة	معالجة صودا–أمونيا (سولفاي)	كربونات الصوديوم الطبيعية	الإجمالي
1965	4478	1358	5836
1970	3994	2435	6429
1975	2547	3957	6504
1976	2131	4742	6873
1977	1645	5562	7207
1978		6160	
1979		7545	
1980		7540	
1981		7760	9200
1982		7500 (تقديراً)	8690

يعود تاريخ أول براءة تتعلق باستخدام الكلور صناعياً إلى عام 1799 (ربع قرن بعد اكتشافه) ومنحت من أجل التبييض . وصنع الكلور من حمض كلور الماء بمعالجة ديكون Deacon ، التي لم يكن توازنها مرضياً :

$$2HCl + ½ O_2 \rightleftharpoons H_2O + Cl_2$$

واستخدمت أيضاً معالجة ويلدون Weldon، وكانت تعمل على تأكسد HCl بثاني أكسيد المنغنيز المكلف .

أدى تطوير معدات التوليد الكهربائي ذات التيار المستمر والسعة العالية في نهاية القرن الثامن عشر إلى التخلي عن معالجة التحويل الكاوية ، وفي أواسط القرن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

العشرين ، أصبح أكثر من 99 % من الإنتاج العالمي للكلور يتم بالمعالجة الإلكتروليتية .

الاستخدامات والاقتصاديات : رماد الصودا مادة صلبة خفيفة الوزن تنحل باعتدال في الماء ، وتحتوي عادة على 99.3 % من Na_2CO_3 . وتباع على أساس ماتحتويه من أكسيد الصوديوم ، الذي يبلغ عادة 58 % . ونوجز في الصورة 13–1 والجدول 13–3 أكثر استخدامات رماد الصودا أهمية .

يتجاوز رماد الصودا المنتج من رواسب النطرون trona الطبيعية ، في الوقت الحاضر ، مثيله المنتج من الأمونيا – صودا . عانت المعالجة التركيبية من مشكلات ارتفاع التكاليف والتلوث وهي آخذة بالاختفاء في الولايات المتحدة .

الصودا الكاوية النقية : مادة صلبة بيضاء هشة تمتص الرطوبة وثاني أكسيد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 13–1. مخطط صناعات الكلور – القلى

الكربون بسهولة من الجو . وتباع على أساس ماتحويه من Na_2O وتحتوي عادة على Na_2O 76 % مكافئاً لـ NaOH 98 % . يستخدم تعبير الصودا الكاوية على نطاق واسع لأنه مركب أكال للبشرة . ويبين الجدول 13–4 تعدد أشكال توزعها واستخدامها . وما تزال استخداماتها التقليدية أساسية في حقول الصابون ، والأنسجة ، وتكرير البترول ، ويتزايد استخدامها في حقل إنتاج المواد الكيميائية . وبما أن نسبة NaOH إلى Cl_2 المصنّع يثبت عن طريق التناسبات في NaCl، لذلك توجد باستمرار صعوبة في التسويق . وهناك حالياً طلب شديد على المادة الكاوية ويتوقع له أن يبقى هكذا ، ولكن الطلب على الكلور تجاوز العرض خلال العقد الماضي . إن مشاكل تخزين الكلور وتكاليف تخزين وتصريف فائض المواد الكاوية يسبب تقلبات شديدة في الأسواق . ويبين الجدول 13–2 إنتاج الكلور في الولايات المتحدة . تزايدت بصورة مضطردة أهمية **الكلور** المستخدم أصلاً بصورة كلية تقريباً في التبييض .

الجدول 13–2. إنتاج الولايات المتحدة من الصودا الكاوية والكلور (بآلاف الأطنان المترية)

السنة	صودا كاوية (100 %) (NaOH)	الكلور
1960	4356	4215
1965	6220	5925
1970	9219	8876
1975	8454	8334
1976	9079	9435
1978	10296	10047
1979	11273	11027
1980	10600	10450
1981	9910	9730
1982	8450	8360

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وهذا ناجم إلى حد كبير عن استخدامه في تركيب المـواد الكيميائية العضوية ، وهي مركبات لا يظهر الكلور في كثير من نواتجها النهائية ولكنه يدخل إلى المراحل الوسطية .

الجدول 13–3. التوزيع المقدر لرماد الصودا في الولايات المتحدة (لعام 1981)

صناعة الاستهلاك	آلاف الأطنان المترية سنوياً	%
الزجاج	4150	50
تصنيع المواد الكيميائية	1735	18
الصابون والمنظفات	377	5
العجينة والورق	226	3
معالجة المياه ومياه الصرف	226	3
شتى(بما فيها التصدير)	830	21
الإجمالي	7544	100

الجدول 13–4. توزع استخدام الصودا الكاوية في الولايات المتحدة

الاستهلاك الصناعي	آلاف الأطنان سنوياً	%
التصنيع الكيميائي	5783	50
العجينة والورق	2374	20
منتجات التنظيف	733	6
الرايون والقطن الممرسر	500	4
معالجة الزيت والغاز	570	5
شتى	1676	15
الإجمالي	11636	100

يعرض الجدول 13–5 استهلاك الكلور . لا تتضمن الاستخدامات المعدنية فقط فائدة الخامات والصهر ، بل أيضاً استخلاص النحاس ، والرصاص ، والنيكل،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والذهب ، والبلاتين . وتتضمن النواتج النهائية مواد اللباس ، والحلى ، والدهانات ، والمواد الغذائية ، والورق ، والإطارات ، والدمى .

الجدول 13–5. توزع استهلاك الكلور في الولايات المتحدة .

الاستهلاك الصناعي	آلاف الأطنان سنوياً	%
كلوريد الفينيل	**1500**	**17**
كلوروإيثانات Chloroethanes	**1200**	**14**
العجينة والورق	**1100**	**13**
المواد الكيميائية اللاعضوية	**900**	**10**
الفلوروكربونات	**800**	**9**
أكسيد بروبلين	**800**	**9**
مواد عضوية شتى	**800**	**9**
كلوريد المثيلين	**300**	**3**
معالجة مياه الصرف	**500**	**6**
شتى	**800**	**9**
الإجمالي	**8700**	**99**

تصنيع رماد الصودا :

تستخدم طريقة سولفاي : الملح ، وحجر الجير ، وفحم الكوك أو الغاز الطبيعي كمواد خام وتستخدم الأمونيا كمساعد دوري . ويعتمد نجاحها على واقع أن الأمونيا، وثاني أكسيد الكربون ، والماء بالنسب الملائمة تتفاعل لتشكيل بيكربونات الأمونيوم ، التي تتفاعل بدورها مع كلوريد الصوديوم لتشكيل بيكربونات الصوديوم ، وهي قليلة الانحلال نسبياً في المحلول المستخدم ويمكن ترشيحها وتحميصها لتشكيل رماد الصودا . يحول كلوريد الأمونيوم المتشكل من جديد إلى أمونيا بالتفاعل مع الجير ، وكلوريد الكلسيوم المتشكل على هذا النحو هو المادة الملوثة الرئيسية من هذه المعالجة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يحتوي حوض النهر الأخضر في جنوب يومنغ على رواسب ضخمة من النطرون trona ، التي توجد فيها بصورة طبيعية كربونات الصوديوم الأحادية النصفية ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$) ، ويوجد بعضها أيضاً في البحيرات الجافة في كاليفورنيا . وبالرغم من إنشاء مصنع في عام 1982 يستخدم التعدين بالانحلال فقد استخدمت اسرة يومنغ Wyoming beds بتقنيات التعدين التقليدي تحت الأرض . ويتوقع للتعدين بالإذابة أن يخفض التكاليف بصورة أساسية ، ويزيد التصدير ويجعل وضع مصانع سولفاي أكثر حرجاً . يحتاج النطرون إلى معالجة بسيطة جداً . إذ تكفيه الإذابة ، والتصفية ، والترشيح ، والبلورة ، والتجفيف ، والتكليس . واعتماداً على درجة الحرارة وتركيز CO_2 يمكن أن تكون الكربونات الأحادية النصفية sesquicarbonate، أو كربونات الصوديوم الوحيدة الهيدرات sodium carbonate monohydrate أو بيكربونات الصويوم هي الناتج النهائي.

وتعالج بالكربنة أيضاً من أجل رماد الصودا مياه بحيرة سيرل المالحة والحاوية على البورق كما تبين ذلك في الصورة 13–2. وتجري الكربنة تحت ضغط 93 KPa. تحول الكربنة الكربونات الموجودة إلى بيكربونات ، التي تجرف بعد ذلك بالشطف من المياه المالحة ، وتجفف ، وتسخن . حيث تعطي CO_2 الذي يعاد استخدامه . ويسترجع جزء إضافي من CO_2 من غاز المداخن في حجرة المراجل عن طريق الامتصاص بمحلول أحادي الإيثانول أمين monoethanolamine solution . وينتج التبييض بـ $NaNO_3$ والحرق عند درجة حرارة عالية ناتجاً أبيضاً . وعلى الرغم من وجود سوق لكلا النوعين من الكربونات ، الخفيفة والكثيفة ، إلا أن الخفيفة (640 كغ/م^3) تشكل حجماً كبيراً بالنسبة لاقتصادية الشحن ، ولهذا يعملون على إنتاج المادة النهائية بكثافة (993 كغ/م^3) .

تصنيع بيكربونات الصوديوم :

تصنع بيكربونات الصوديوم ، أو صودا الخبيز ، بمعالجة محلول رماد الصودا المشبع بـ CO_2 في برج تماس عند درجة 40 ° مئوية تقريباً . يزال معلق البيكربونات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المتشكل من أسفل البرج، ويرشح، ويغسل فوق مرشح اسطواني دوار . وبعدئذٍ تطرد الكعكة مركزياً وتجفف فوق سير ناقل متواصل عند درجة 70 ° مئوية . تصل نقاوة البيكربونات المصنّعة بهذه الطريقة إلى 99.9 % . تستعمل بيكربونات الصوديوم على نطاق واسع في تصنيع المواد الغذائية ، وصناعة المطاط ، وفي المستحضرات الصيدلانية كمضاد للحموضة ، وفي أجهزة إطفاء الحريق ، وفي تصنيع الصابون والمنظفات ، وأجهزة تنظيف السجاد ، وعلف الحيوانات ، والأنسجة ، والجلد والورق ، ولغسل غاز المداخن ، ولكثير من الاستخدامات البسيطة الأخرى .

بلغت قدرة التصنيع في الولايات المتحدة عام 1980 ، 250000 طن / سنة

توجد في حوض بيسين في كولورادو طبقات من الناكوليت nahcolite (بيكربونات الصوديوم الطبيعية) بين رواسب الطفل الزيتي . وهناك مشروع قيد التنفيذ لاستخلاص هذه المادة بالتعدين الجاف تحت الأرض . ويمكن استخدام المادة الخام مباشرة في غسل غاز المداخن لإزالة ثاني أكسيد الكبريت ، أو كمادة تضاف إلى علف الماشية .

الصورة 13–2. مصنع كير – ماكجي لرماد الصودا يعالج 38 م^3 / د من المياه المالحة

قلويات شتى :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستهلك تجارياً مواد قلوية بتراكيز مختلفة ، وفقاً لما تحتويه من NaOH أو Na_2CO_3 أو $NaHCO_3$. وبعض هذه المواد مزائج آلية ، كرماد الصودا المحول كاوياً (رماد الصودا بمادة كاوية 10–50 %) لغسل القوارير وتنظيف المعادن ، ومركبات الصودا المعدلة (رماد الصودا مع $NaHCO_3$ 25–75 %) لتلبية الطلب على القلى الخفيف ، كما في صناعة الدباغة . بيكربونات الصوديوم الأحادية النصفية ، أو النطرون المعدني الطبيعي ، مستقر جداً ويمكن استخدامه بدون تعديل . ويستخدم في تنظيف الخشب وغسل الملابس . تعرف كربونات الصودا ($Na_2CO_3.10H_2O$) أيضاً تحت اسم صودا الغسيل أو بلورات الصودا . تميل هذه المادة إلى فقدان الماء إلى الجو أثناء التخزين ويتغير مظهرها بشدة .

تصنيع الكلور والصودا الكاوية :

ينتج الكلور والصودا الكاوية بصورة عامة تقريباً بالتحليل الكهربائي للمحاليل المائية للكلوريدات المعدنية القلوية ، أو من الكلوريدات المصهورة أو بالتحليل الكهربائي للمياه المالحة .

ينتج الكلور عند الأنود والهيدروجين مع الهيدروكسيد القلوي عند الكاثود. فإذا كان كل من الكلور والهيدروكسيد القلويين ناتجين نهائيين ، فيجب أن يكون تصميم الخلية من النوع الذي يبقيهما بدون مزج . لقد ابتكرت كثير من التصاميم البارعة للحصول على خلايا عملية. وهناك ثلاثة نماذج من هذه الخلايا الشائعة اليوم في المجال الصناعي : الخلية الرّقيّة diaphragm cell ، والخلية الغشائية membrane cell ، والخلية الزئبقية mercury cell ويتفرع كل من هذه النماذج إلى عدد كبير من الأشكال المختلفة .

التفاعلات وتبدلات الطاقة :

فولطية الانحلال والفعالية الفولطية : تنتج الطاقة المستخدمة في التحليل الكهربائي للمياه المالحة من جريان التيار وجهد الخلية . ويمكن استخراج الفولطية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النظرية ، أو الأصغرية اللازمة للمعالجة من معادلة جبس – هيلمهولتس Gibbs-Helmholz ، التي توضح العلاقة بين الطاقة الكهربائية وحرارة التفاعل في الجهاز:

$$E = \frac{-J\Delta H}{nF} + \frac{TdE}{dT}$$

حيث:

E = الفولطية النظرية للتحلل

ΔH = تبدل المحتوى الحراري للتفاعل (انتالبية التفاعل)

J = المكافىء الكهربائي للحرارة

T = درجة الحرارة المطلقة

F = ثابت فراداي

n = عدد المكافئات المشاركة

ويمكن إيجاد حرارة التفاعل في تحليل الملح كهربائياً من كميات حرارة التشكيل لكل المقومات في التفاعل العام :

$$NaCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(aq) + \frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Cl_2(g)$$

ويمكن تجزئة هذا التفاعل إلى تفاعلات التشكل التالية :

$$Na(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow NaCl(aq) \qquad \Delta H = 407 \text{ KJ}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 286 \text{ KJ}$$

$$Na(s) + \frac{1}{2} O_2(g) + \frac{1}{2} H_2(g) \rightarrow NaOH(aq) \qquad \Delta H = 469 \text{KJ}$$

وينتج صافي ΔH لإجمالي التفاعل من:

$$+ 407 + 286 - 469 = 224 \text{ KJ}$$

عند استبدال قيمة ΔH في معادلة جبس – هيلمهولتس وإهمال التبدل في الفولطية مع درجة الحرارة ، تبين أن قيمة E هي 2.31 فولطاً . ويشتمل إسقاط TdE / dTعلى خطأ يقل عن 10 % لمعظم الخلايا .

ونسبة الفولطية النظرية إلى الفولطية المستخدمة فعلاً هي الفعالية الفولطية للخلية . وتتراوح الفعاليات الفولطية من 60–75 % . ووفقاً لقانون فراداي ، فإن تياراً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كهربائياً 96500 كولون يعبر الخلية ينتج مكافئاً غرامياً واحداً للتفاعل الكيميائي على كل ألكترود . وتحتاج الخلايا عادة إلى أكثر من هذه الكمية بسبب التفاعلات الجانبية . تعرّف نسبة التيار النظري إلى التيار الفعلي المستخدم على أنها فعالية التيار . وتتراوح فعاليات التيار من 95–97 % ، وبدون تحديد آخر ، تعرّف بوصفها فعاليات تيار الكاثود . بتقسيم التيار على مساحة المنطقة التي يؤثر عليها يعرف بكثافة التيار. ويفضل القيمة العالية . وفعالية الطاقة للخلية هي ناتج فعالية الفولطية وفعالية التيار.

هناك تعبير آخر هو فعالية التحلل ، وهو نسبة المكافئات المنتجة في الخلية إلى المكافئات المشحونة. وتصل فعالية التحلل في الخلية التجارية العادية إلى 60–65 % . ويقال بأن فعاليات الانحلال تصل إلى 75–80 % تقريباً في الخلايا الغشائية الكبيرة الحديثة . يجري تشغيل الخلايا الرّقّيّة للحصول على فعاليات انحلال عالية لمواجهة مصاعب هجرة أيونات الهيدروكسيل عائدة إلى الأنود ، مما يؤدي إلى تشكل أيون الهيبوكلوريت . تنحل أيونات الهيدروكسيل على الأنود بالتفاعل التالي :

$$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$$

يتفاعل الأكسجين المتشكل مع غرافيت الأنودات ، الأمر الذي يسبب نقصاً في عمرها . ولكنه لايتفاعل في الخلايا ذات الأنودات المعدنية .

نماذج الخلايا : منذ سنوات قليلة فقط ، بدا وكأن السيطرة في هذه المجال ستكون للخلايا الزئبقية بسبب جودة إنتاجها وتخفيض حاجة التبخر ، ولكن برزت صعوبات غير متوقعة . فقد اكتشف أن تفريغ الزئبق إلى المياه المجاورة ، ولو بكميات قليلة ، هو مصدر الزئبق المثيلي الذي تسبب بداء الضعف وأول مالوحظ عند الأطفال اليابانيين . أدى هذا الربط إلى تخفيض شديد في إجازة تفريغ الزئبق إلى الهواء أو الماء ، **وأدى اليوم إلى قيام بعض البلدان بحظر إنتاج الخلايا الزئبقية بصورة تامة .**

عملت التصاميم المحسنة للخلايا الغشائية وتصاميم التنقية الأكثر حداثة والأقل كلفة على خفض التكاليف الى الدرجة التي يبدو معها اليوم وكأن الخلايا الغشائية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التـي تحمـل أنـودات التيتـانيوم الثابتـة بعـدياً هـي علـى وشـك أن تسـيطر علـى هـذه الميدان. وفـي هذه العمل الذي يتقدم ببطء لابد أن تكون التغييرات بطيئة أيضاً. فـي عام 1979، كان 50 % من الإنتاج العالمي من الخلايا الزئبقية و49 % من الخلايا الرّقّية . وفـي الولايات المتحدة، استخدمت 74.3 من المصـانع الخلايا الرقّيّة و20.3 % الخلايا الزئبقيـة . وفـي اليابـان ، نجد أن الخلايا الزئبقيـة قد استبدلت كلياً بحلول عام 1984 ، ستكون الخلايا الغشائية هي التقنية المختارة .

لاشـيء يحـرض تحسين المعالجـة كالمنافسـة الشـديدة التـي تهدد الوجـود، ومـن هنا، ربما تتحسن الخلايا الزئبقية والرّقّية بسرعة وتبقى فترة أطول.

الخلايا الرّقّية diaphragm cells :

تحتـوي الخلايـا الرّقّيـة علـى رق diaphragm ، يصـنع عـادة مـن أليـاف الأسبستوس ، لفصل الأنود عن الكاثود . ويسمح بمرور الأيونـات عبره عن طريق الهجـرة الكهربائيـة لكنـه يـنقص انتشـار النـواتج . وكانـت الأنـودات تصـنع عـادة مـن الغرافيت ، والكاثودات من الحديد الصب . تسمح الرقاق ببنـاء الخلايا المتراصـة ذات مقاومـة ضـعيفة لأنـه يمكـن وضـع الألكتـرودات قريبـة مـن بعضـها . ينسـد الـرق مـع الاستخدام ، ويستدل على ذلك بهبوط أكبر للفولطية وضـغط هيدروستاتي أعلى أثنـاء التغذية بالمياه المالحـة . ولذلك يجب استبداله بانتظام . تسمح الرقاق بجريان السائل المـالح مـن الأنـود إلـى الكـاثود وبـذلك تقلـل إلـى حد كبير أو تمنـع حدوث التفـاعلات الجانبيـة (تشـكل هيبوكلوريـت الصـوديوم) . قلمـا تظهـر الخلايـا ذات الكـاثودات المعدنية (من تيتانيوم مغلف بأكاسيد ترابيـة نـادرة ، أو بلاتين ، أو معادن كريمـة ، أو أكاسيد) انسدادات فـي الرقـاق وتعمل لمدة 12–24 شـهراً دون الحاجـة إلـى استبدال الرقاق فيها . ويتوقـع للرقـاق المصـنوعة من اللدائن المقاومـة للتأكل أن تزيد فـي عمر التشـغيل وتقضـي علـى احتجاجـات أنصـار البيئـة علـى أي معالجـة يمكـن أن تطلـق ألياف الأسبستوس إلـى البيئـة. تظهر الصـورة 13–3 خلية رقية حديثة أحادية القطب وتظهرالصورة 13–4 مكان الخلية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتميز الخلية الرّقّية إمكانية تشغيلها بسائل ملحي مخفف (20%) مشوب تقريباً . وتنتج هذه السوائل الملحية المخففة هيدروكسيد صوديوم مخففاً (NaOH 11% مع NaCl 15% عادة) ملوثاً بكلوريد الصوديوم كناتج . يجب أن يكون التركيز 50 % كمستلزمات الشحن ، الأمر الذي يستهلك قدراً كبيراً من الطاقة حتى باستخدام أجهزة تبخير متعددة التأثير. ويجب تبخير حوالي 2600 كغ من الماء لإنتاج طن واحد من مادة كاوية 50 % . ومع أن الملح عالي الإنحلال جداً في المحلول الكاوي المركز ، فإن الكمية القليلة من أيون الكلوريد التي تبقى لاتحظى بالقبول في بعض الصناعات (كصناعة الرايون) . وكلورات الصوديوم أيضاً غير مرغوب فيها عندما يتوجب استعمال مادة كاوية في تصنيع الغليسرين ، وسلفات الصوديوم ، والبنتاإرثيريتول ، وهيدروسلفات الصوديوم ، والسيلوفان ، والعديد من المواد الأخرى الكيميائية . يمكن للإرجاع التحفيزي بالهيدروجين أن يزيل كلورات الصوديوم بدون اللجوء إلى استخلاص الأمونيا .

الخلايا الغشائية Membrane cells :

يستخدم في هذه الخلايا غشاء شبه منفذ لفصل حجرتي الأنود والكاثود. في الخلايا الرقّية تكبح عودة الأيونات المهاجرة بسرعة جريان السائل عبر الغشاء ، وتنظم سرعة السائل عن طريق الضبط الدقيق لمستوياته في الحجرتين . وتفصل بين الحجرات في الخلايا الغشائية صفائح لدائنية مسامية نشيطة كيميائياً تسمح لأيونات الصوديوم بالمرور وترفض أيونات الهيدروكسيل . وجرى تطوير عدد من البوليمرات لتلبية هذا المطلب .

فقد قام دوبونت DuPont بتطوير بوليمر حمض بيرفلوروسلفونيك perfluorosulfonic acid polymer (Nafion) ، بينما استخدم آشاي Ashai الغشاء المتعدد الطبقات لبوليمر حمض بيرفلوروسلفونيك المغلف في جانب منه ببوليمر حمض بيرفلوروكربوكسيل perfluorocarboxylic .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 13–3. خلية كلور كاوي أحادية القطب.

الصورة 13–4. حجرة خلية رقية بالكلور الكاوي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والغرض من وجود الغشاء هو استبعاد أيونات OH^- و Cl^- من حجرة الأنودات ، وبالتالي خفض الملح في الناتج إلى أدنى مما هو عليه في الخلية الرقية .

تشتغل الخلايا الغشائية بمحلول ملحي أكثر تركيزاً وتعطي ناتجاً أكثر نقاوة وتركيزاً (NaOH 28 % الذي يحتوي على 50 ppm من NaCl) ولقد تم حديثاً إنتاج بتركيز 40 % من NaOH . يحتاج هذا الناتج فقط إلى تبخير 715 كغ من الماء ليعطي طناً مترياً من مادة كاوية 50 % وهذا يشكل وفراً مهما في الطاقة وفي نفقات الشحن.

وقد تحدث الوحدات الصغيرة الفعالة ثورة في توزع صناعة الكلور – القلي ، وخصوصاً إذا حافظت هذه الوحدات على ارتفاع فعالياتها على ارتفاعها في الوحدات الصغيرة . لم تكن هناك في الولايات المتحدة وحدات غشائية تعمل بحجم تجاري 1982.

قدمت اقتراحات جدية بأن مصنعاً مشتركاً يستخدم نتاج الخلايا الغشائية لتغذية الخلايا الرقية قد يؤدي إلى تطبيق أمثل لكلا النموذجين ويخفض الكلفة الإجمالية بشكل هام . وقد استخدم هذا الجمع بتغذية نتاج الخلايا الزئبقية إلى الخلايا الغشائية . تنسد الخلايا الغشائية بسرعة أكبر مما هي عليه في الخلايا الرقية ، ولهذا يفقد بعض الوفر بسبب الحاجة إلى إعادة معالجة محلول التغذية المالح لإزالة الكلسيوم والمغنزيوم قبل القيام بالتحليل الكهربائي .

والخلية الغشائية اليوم أكبر بعشرين مرة من الخلايا التي قدمت عام 1981. ويمكن لوحدة خلوية من هذا النوع أن تنتج 240 طناً من الكلور سنوياً ، واستهلاكها للطاقة أقل بكثير من استهلاك الخلايا الزئبقية أو الرّقية. ويمكن لوحدة من الخلايا ذات القطب الثنائي أن تنتج سنوياً 20000 طناً بالكثافة الحالية $4kA/m^2$

الخلايا الزئبقية mercury cells :

تعمل الخلايا الزئبقية بصورة مختلفة تماماً عن عمل النماذج الأخرى . الأنود هنا من الغرافيت أو التيتانيوم المعدل كالسابق ، ولكن الكاثود يتألف من تجمع متدفق

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

من الزئبق . وينتج التحليل الكهربائي خليطاً من الزئبق والصوديوم (ملغماً) لايتحلل بالمحلول الملحي الموجود . ولكنه يتحلل في وعاء مستقل وفقاً للتفاعل التالي :

$$2Na.Hg + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + 2Hg$$

وعندما تستخدم الكمية الصحيحة تماماً من الماء، يمكن إنتاج NaOH بتركيز 50 % وبمحتوى منخفض جداً من الملح (30 ppm) ، فلا حاجة عندئذٍ لتبخير الناتج. ولكن الخسارة البسيطة للزئبق إلى البيئة تمثل مشاكل عنيفة .

حظرت اليابان استخدام الزئبق بعد عام 1975 (ثم مددته إلى مابعد عام 1984) . وعلى الرغم من حدوث نقص رئيسي في تفريغ الزئبق ، فإن بناء الخلايا الزئبقية توقف فجأة في الولايات المتحدة . إن ضبطاً دقيقاً للمعالجة ، واستخدام تيار مائي أو هوائي قد يساعد معامل الزئبق على تلبية المعايير البيئية وبقاء تلك المصانع على قيد الحياة ، ولكن معظم الشركات تتردد في إقامة وحدات جديدة .

تستهلك الخلايا الرقية والغشائية الكمية نفسها تقريباً من الطاقة الكهربائية ، أما الخلايا الزئبقية فاستهلاكها أكبر إلى حد ما . وتبلغ النسبة 3 إلى 4 تقريباً .

الخلايا الهجينة Hybrid fuel cells : يمكن للهيدروجين من أي نوع من الخلايا أن يتفاعل في خلية كفوءة لإنتاج كمية مهمة من الطاقة الكهربائية . فإذا استخدمت هذه الطاقة في التحليل الكهربائي، فسوف تنخفض التكاليف بحوالي 20 % . ويتوقع لهذا التطور أن يتحقق خلال العقد التالي .

طرق أخرى :

هناك طرق أخرى لتصنيع الكلور وهي تتضمن خلية داونز Downs sell (لتصنيع الصوديوم ، الفصل 14) ، وتصنيع البوتاس الكاوي ، وانحلال كلوريد الهيدروجين (الفصل 14) ، وطريقة كلوريد النتروزيل nitrosyl chloride ، وطريقة معالجة الملح بحمض النتريك لتشكيل نترات الصوديوم والكلور مع كلوريد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النتروزيل (الذي يحتوي على رابع أكسيد النتروجين 4–10 %) كناتج ثانوي . يوضع بخار كلوريد النتروزيل على تماس مع الأكسجين لإنتاج رابع أكسيد النتروجين والكلور :

$$2NOCl + O_2 \rightarrow N_2O_2 + Cl_2$$

وبعد تسييل الكلور وتقطيره ، يمتص الماء رابع أكسيد النتروجين لتشكيل حمض النتريك ، الذي يعاد تدويره للاستخدام :

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

تفيد هذه الطريقة في إنتاج الكلور لا الصودا الكاوية .

يعمل الطلب المحدود على نترات الصوديوم على تنظيم كمية الكلور المنتجة بهذه الطريقة. ويمكن تبسيط إجمالي التفاعلات كما يلي :

$$3NaCl + 4HNO_3 \rightarrow 3NaNO_3 + Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

$$2NOCl + 3HNO_2 + 3O_2 + H_2O \rightarrow 5HNO_3 + Cl_2$$

بدأ دوبون بمصنع طاقته 550 طن / يوم لاسترجاع الكلور من كلوريد الهيدروجين مستخدماً معالجة كيل–كلور Kel-Chlor process. تقبل هذه الطريقة كلوريد الهيدروجين غازياً أو مائياً وتحوله إلى كلور، باستخدام عملية المراحل الأربع التي تقوم على أساس طريقة ديكون لكنها تشرك حمض كبريتيك النتروزيل ($NHSO_5$) كمادة حفازة فكان تطوير تقنية الكلورة المؤكسدة oxychlorination هو العامل الرئيسي في إنقاص زيادة مورد كلوريد الهيدروجين كناتج ثانوي من معالجات الكلورة العضوية .

هناك معالجة حرارية أخرى صممت لإنتاج الكلور من أملاح الكلوريد دون تفاعل كلوريد الصوديوم بالتحليل الكهربائي مع حمض الكبريتيك ، وعندئذٍ يتفاعل كلوريد الهيدروجين مع الأكسجين من خلال مزيج من K_2SO_4-V_2O_5 كمادة حفازة لتشكيل الكلور . ونظراً لتوقع ازدياد الطلب على المادة الكاوية أكثر منه على الكلور ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

فإن هذه المعالجة لاتحظى حالياً باهتمام كبير ، ولكن الوضع قد يتغير بمرور الزمن .

العمليات الموحدة والتحولات الكيميائية :

تنقيــة المحاليــل الملحيــة : تميـل مركبـات الكلسـيوم ، والحديـد ، والمغنزيـوم جميعها إلـى سدّ الرقاق . ويشيع استخدام الترسيب برماد الصودا والصودا الكاوية. وتحتاج الخلايا الغشائية إلى معالجة إضافية بالفوسفات وبمواد أخرى غير مكشوفة حتى الآن . يمكن إزالة السلفات بالمعالجة بكلوريد الباريوم . ويسخن السائل الملحي بواسطة تيارات أخرى لتخفيف متطلبات الطاقة .

تحليل السائل الملحي كهربائياً : تحتاج كل خلية 3–4.5 فولطاً أياً كان نموذج هذه الخلايا . فعندما تربط الخلايا على التوازي ، وتؤمن فلطية منخفضة لكل خلية ، يعرف الربط بالربط الأحادي القطب . وعندما تربط الخلايا على التسلسل ، الأمر الذي يتيح توليد واستخدام فولطية أعلى ، تعرف الخلية بالخلية ثنائية القطب . ونحتاج إلى كمية أقل من قضبان التوصيل في الأجهزة الثنائية القطب .

التبخير وفصل الملح : تفرغ الخلايا الرقية سائلاً ملحياً يحتوي على NaOH 11 % و NaCl 15 % . وعند تركيز NaOH إلى 50 % في أجهزة تبخير أنبوبية متعددة التأثيرمن النيكل ، يتبلور معظم الملح وتمكن إزالته من أجل إعادة الدوران . وحيثما كان وجود ملح 1 % لايدعو إلى الاعتراض ، فإن محلول الـ 50 % هذا ينقل بوصفه محلولاً ذا تركيز تجاري قياسي . والتركيز إلى محلول كاوي 73 % يقلل من كلفة النقل ، لكنه يفاقم كثيراً مشكلة النقل والتفريغ لأن ارتفاع نقطة انصهار المادة المعالجة يجعل الخطوط المسخنة بالبخار وتدفئة العربات الصهريجية بالبخار ضرورية . ونقطة انصهار محلول 50 % هي 12 ° مئوية ، ومحلول 73 % هي 65 ° .

المادة الكاوية التي تنتجها الخلايا الغشائية أكثر تركيزاً من تلك التي تنتجها الخلايا الرقية (28–40 %) ومحتواها من الكلور قليل جداً ، وبالتالي لاتحتاج إلا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لقليل من التبخير أو المعالجة . وعند استخدام الخلايا الزئبقية ، لانحتاج إلى تبخير لإنتاج محلول بتركيز 50 % .

التبخير النهائي : يمكن تركيز المادة الكاوية 50 % المبردة والمرسبة أو المادة الكاوية المنقّاة على نحو خاص في جهاز تبخير نهائي وحيد المفعول أو في جهاز تبخير عال إلى NaOH 70–75 % ، عن طريق استخدام البخار عند ضغط KPa 500–600 . يجب معالجة هذه المادة الكاوية الشديدة التركيز في أنابيب بخارية راجعة لمنع تجمدها. ثم توجّه إلى آنية الإنهاء. وهناك طريقة أخرى لنزع الماء من المادة الكاوية 50 % يستخدم فيها ترسيب NaOH أحادي هيدرات . ويحتوي أحادي الهيدرات هذا على كمية من الماء أقل منها في المحلول الأصلي . وينجز الترسيب بإضافة الأمونيا إلى محلول 50 % ، ويعمل هذا المحلول أيضاً على تنقية المادة الكاوية. إذا عولج محلول 50 % بأمونيا لامائية ، وخصوصاً في جهاز ذي تيار عكسي، فإن البلورات اللامائية الطليقة من الجريان تنفصل من الأمونيا المائية الناتجة . ويجب القيام بهذا الإجراء في آنية ضغط .

إنهاء المادة الكاوية في الأوعية : مع أن المادة الكاوية 50 % كانت تنهى أحياناً في أوعية خاصة محببة مقفلة من الحديد الصب والإيقاد المباشر، فإنها تترافق بانخفاض الكفاية الحرارية إلى حد تعالج فيه بهذه الطريقة فقط NaOH 70–75 % . تبلغ درجة الحرارة النهائية 500–600 ° مئوية ويغلي كل شيء إلا 1 % أو أقل من الماء . استبدلت هذه الأوعية اليوم بأجهزة تبخير داوثرم المسخنة Dowtherm heated evaporators، حتى فوق 50 % . تعالج المادة الكاوية الساخنة الخالية من الماء بالكبريت لترسيب الحديد وفصله . ويضخ الناتج بمضخة تعمل بقوة الطرد المركزي ، وتعمل على تفريغ المادة المنصهرة إلى اسطوانات فولاذية رقيقة تتسع لحوالي 320 كغ ، أو إلى ماكينة تقشر flaking machine . يجري تصنيع المادة الكاوية إلى كريات ، يظن بعضهم أن معالجتها أسهل من معالجتها كقشور. المادة الكاوية بمختلف أشكالها الصلبة مكلفة (50 % تقريباً)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أكثر من المحاليل الكاوية لكن مايطرح منها في السوق قليل . ويجري تصدير معظم المواد الصلبة نظراً للوفر المهم المتحقق في أجور الشحن .

تنقية خاصة للمادة الكاوية : تتألف بعض الشوائب المزعجة في المادة الكاوية 50 % من الحديد الغرواني ، و $NaCl$ ، و $NaClO_3$. كثيراً مايزال الحديد بمعالجة المادة الكاوية بـ 1 % وزناً من مسحوق كربونات الكلسيوم الناعم وترشيح المزيج الناتج بواسطة مرشح فاليه Vallez filter فوق طبقة مسبقة من كربونات الكلسيوم . ويمكن إزالة الكلوريد والكلورات بترك المادة الكاوية 50 % بالنزول عبر عمود من محلول النشادر المائي 50 % . نحصل بهذه الطريقة على مادة كاوية خالية من الكلوريدات والكلورات كالمادة التي نحصل عليها بالمعالجة بالزئبق . ولتخفيف محتوى الملح في مادة كاوية ما ضرورية لاستعمال خاص ، تبرد هذه المادة إلى 20 ° مئوية في جهاز كالجهاز الموجود في الصورة 13-5. ولكن هناك طريقة أخرى للتبلور تستخدم صناعياً تقضي بفصل فعلي لمركب $NaOH.3\frac{1}{2}H_2O$ أو $NaOH.2H_2O$، فيتخلف $NaCl$ في السائل الأم. وطريقة أخرى أيضاً تخفف محتوى الملح في محلول الصودا الكاوية تجري عن طريق تشكيل ملح معقد قليل الانحلال هو $NaCl.Na_2SO_4.NaOH$.

أما المعالجة النموذجية المستمرة لاستخلاص $NaCl$ و $NaClO_3$ على شكل محلول كاوي 50 % فتجري عن طريق الاستخلاص بتيار معاكس في أعمدة قائمة بأمونيا 70-95 % . تنتج طرق التنقية أو التصنيع المذكورة مادة كاوية من صنف ممتاز يحتوي على أقل من 1 % من الشوائب (أساس لامائي) .

تجفيف الكلور : يحمل الكلور الحار المنطلق عند الأنود كثيراً من بخار الماء. فجرت أولاً عملية تبريد لتكثيف معظم البخار ومن ثم تجفيفه بحمض الكبريتيك في جهاز غسل أو في برج كما نلاحظ في الصورة 13-5. وحتى في برج حمض الكبريتيك ، يجب تناول الكلور الرطب بالبوليستر polyster ، أو كلوريد البوليفينيل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

polyvinyl chloride ، أو أي مادة مقاومة مماثلة ، ويمكن استخدام الحديد أو الفولاذ بعد التجفيف .

ضغط الكلور وتمييعه : يضغط الكلور المجفف إلى 240 KPa ، أو إلى 550 KPa أحياناً . ويستخدم من أجل ضغوط أقل ، ضاغطاً دوار ذي مكبس سائلي ، يبنى من الحديد ، مع حمض الكبريتيك المركز كسائل ختم . وللحصول على قدرات أكبر وضغوط أعلى ، تُختار ضواغط ترددية لا انزلاقية تعمل بقوة الطرد المركزي .

لإنتاج 1طناً من مادة كاوية 76%، و879 كغ من الكلور، 274.7 م^3 من الهيدروجين (25.2 كغ من H2) ، نحتاج إلي المواد والمعدات التالية :

ملح	**1.6 طناً**	**كهرباء**	**KJ 1197**
كربونات الصوديوم	**29.2 كغ**	**تبريد**	**0.91 طناً**
حمض الكبريتيك (66 بوميه)	**100.5 كغ**	**عمل مباشر**	**20 ساعة عمل**
بخار	**10600 كغ**		

الصورة 13-5. مخطط جريان لتنقية الصودا الكاوية والكلور باستخدام الخلية الرقّيّة.

وتستخدم عادة حلقات المكبس الكربونية أو قمصان الاسطوانة في الضواغط الترددية ، وتكون الأجزاء الأخرى من الحديد الصب .

تزال حرارة الضغط ويكثف الغاز . ويختزن الكلور السائل في اسطوانات صغيرة ، أو في اسطوانات من سعة الطن الواحد ، أو في خط أنابيب ، أو في شاحنات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

صهريجية سعة 50 طناً تنقل إلى المستهلكين . وتستخدم أيضاً المراكب البرجية التي تحمل 550 أو 1000 طناً. وهناك دائماً ثمالة ما ، أو غاز نفخ blow gas يصنع من مزيج متوازن من الكلور والهواء .

يستخدم غاز النفخ لصنع مشتقات الكلور ، العضوية وغير العضوية ، وخصوصاً مسحوق التبييض .

التخلص من الهيدروجين : كثيراً مايصنع الهيدروجين إلى مركبات أخرى ، كحمض الهيدروكلوريك أو الأمونيا ، أو يستخدم لهدرجة المركبات العضوية . ويمكن أيضاً حرقه لتوليد الحرارة ، أو استخدامه في خلية الوقود لإنتاج الكهرباء .

مسحوق التبييض (المسحوق القاصر) :

يتناقص وزن غاز الكلور الذي يشارك في إنتاج مسحوق التبييض ، بسبب عدم استقراره أولاً وبسبب النسبة الكبيرة للمادة الخاملة فيه. وفيما يلي التفاعل الذي يتم به تصنيع مسحوق التبييض :

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow Ca \begin{matrix} \diagup & O & \\ & & .H_2O \\ \diagdown & Cl & \end{matrix}$$

يحدث هذا التفاعل تحت درجة الحرارة 50 مئوية بطريقة التيار العكسي بتمرير الكلور عبر اسطوانة فولاذية دوارة تحمل ريشات رفع داخلية ترذ المادة الصلبة في مسلك الغاز . وعندما يستقر في الهواء ، يمتص مسحوق التبييض ثاني أكسيد الكربون . وستعمل أيضاً حموض أخرى غير عضوية على إطلاق HOCl .

$$2CaCl(OCl) + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCl_2 + CaCO_3 + 3HClO$$
$$2HClO \rightarrow 2HCl + O_2$$

ولكن يحدث أثناء التخزين التحلل التالي :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$2CaCl(OCl) \rightarrow 2CaCl_2 + O_2$$

وعند الانحلال في الماء يعطي التفاعل أيونات الكالسيوم والكلوريد وهيبوكلوريت :

$$2CaCl(OCl) \rightarrow 2Ca^{2+} + 2Cl^- + 2OCl^-$$

ينحل الأيون OCl^- مطلقاً الأكسجين . ومسحوق التبييض عادة هو عامل تأكسد . ولكن نشاطه يقاس بما يدعى بالكلور المتيسر (الفعال) ، والذي يعرّف على أنه وزن الكلور الذي سيمارس التأثير نفسه كمركب الكلور الذي نحن بصدده . ففي حالة مسحوق التبييض ($CaOCl_2$) يكون الكلور المتيسر ضعف نسبة (49.6) الكلور الموجود (99.2 %).

وهذه طريقة أخرى تفيد بأن مولاً واحداً من الكلور يكافىء في قدرته على الأكسدة قدرة مول واحد من HOCl ، أو قدرة أيون واحد من OCl^-. يحتوي مسحوق التقصير بهذا العرف عل حوالي 35 % أو أقل من الكلور المتيسر عندما يحضّر حديثاً . يمكن توضيح مفهوم الكلور المتيسر إلى حد أبعد بالتفاعلات التالية :

لـ هيبوكلوريت الكلسيوم

$$Ca(OCl)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2HOCl$$

or $$Ca(OCl)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OCl^-$$

يزودنا مول واحد من مسحوق التبييض فقط بنصف هذه الكمية من أيونات OCl^-.

لـ الكلور

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$$

هيبوكلوريت الكلسيوم Calcium Hypochlorite :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن تصنيع هيبوكلوريت الكلسيوم بالذات بعدة طرق . والطريقة التي كانت تستخدم هي كلورة هيدروكسيد الكلسيوم ، كما في تصنيع مسحوق التبييض ، يتلوه فصل $Ca(OCl)_2$ بالتمليح من المحلول بـ NaCl .

ويجري تحت التبريد تصنيع هذه المادة أيضاً بتشكيل $[Ca(Ocl)_2.NaOCl.NaCl.12H_2O]$ ، التي تحضّر بكلورة مزيج من هيدروكسيدات الصوديوم والكلسيوم . ويتفاعل المزيج مع روبة الجير المكلورة ، ويرشح لإزالة الملح ، ويجفف ، فيحتوي الناتج النهائي المستقر على $Ca(OCl)_2$ 65−70 % . وفيما يلي التفاعل النهائي :

$$[\,2Ca(OCl)_2.NaOCl.NaCl.\ 12H_2O\,] + CaCl_2 + Ca(OCl)_2 \rightarrow 4Ca(OCl)_2.2H_2O + 4NaCl + 16H_2O$$

يتميز $Ca(OCl)_2$ بحسنة كبيرة هي كونه لايتحلل أثناء التركيد كمسحوق التبييض. وتبلغ قوته أيضاً ضعف قوة مسحوق التقصير العادي وهو غير مسترطب .

هيبوكلوريت الصوديوم Sodium Hypochlorite :

يستخدم هيبوكلوريت الصوديوم كمادة مطهرة ومزيلة للرائحة في معامل الألبان ومشتقاتها ، والموارد المائية ، والتخلص من مياه الصرف ، وللأغراض المنزلية . ويستخدم أيضاً كمادة قصر في مغاسل الملابس . واستخدم خلال الحرب العالمية الأولى في معالجة الجروح كمحلول مستقر متساوي التوتر . وهو كعامل تبييض مفيد جداً للقطن ، والكتان ، والجوت ، والرايون ، وعجينة الورق ، والألوان البرتقالية . وفي الواقع ، إن كثيراً من الكلور الذي يشترى لتبييض منتجات السليولوز ، يجري تحويله إلى هيبوكلوريت قبل الاستعمال . والطريقة الأكثر شيوعاً لإجراء ذلك هي معالجة محلول هيدروكسيد الصوديوم بكلور غازي.

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NaOCl$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وهناك طريقة أخرى كانت تستخدم على نطاق واسع ايضاً هي التحليل الكهربائي لمحلول ملحي مركز ، يصنع منه الناتج نفسه . لاتحمل هذه الخلايا الألكتروليتية رقاقاً أو أغشية وتعمل بتيار عالي الكثافة في محلول متعادل تقريباً . تصمم الخلايا للعمل عند درجة حرارة منخفضة ولجعل محلول الصودا الكاوية الكاثودي على تماس مع الكلور المنطلق عند الأنود .

كلوريت الصوديوم Sodium Chlorite :

أدخل كلوريت الصوديوم ($NClO_2$) في عام 1940 من قبل شركة ميثيسون الكيميائية .Mathieson Chemical Co (وتعرف اليوم باسم شركة أولن .Olin Corp) . وتحتوي المادة التجارية 80 % على 125 % كلور متيسر تقريباً . ويجري تصنيع كلوريت الصوديوم من الكلور من خلال كلورات الكلسيوم إلى ثاني أكسيد الكلور ، انتهاء بالتفاعل :

$$4NaOH + Ca(OH)_2 + C + 4ClO_2 \rightarrow 4NaClO_2 + CaCO_3 + 3H_2O$$

بعد ترشيح كربونات الكلسيوم ، يبخر محلول $NaClO_2$ ويجفف في اسطوانة . و$NaClO_2$ عامل تأكسد قوي لكنه مستقر . ويمكنه قصر أكثر الألوان في المواد السليولوزية دون إضعاف ألياف السليولوز . ويستخدم في صناعات العجينة والنسيج ، وخصوصاً في التبييض النهائي لورق الكرفت . وعلاوة على استخدامه كعامل أكسدة ، يعتبر $NaClO_2$ أيضاً مصدراً آخر من مصادر مركب الكلور ، هو ثاني أكسيد الكلور ، من خلال التفاعل :

$$NaClO_2 + ½\ Cl_2 \rightarrow NaCl + ClO_2$$

تبلغ قوة التبييض التي يحملها ثاني أكسيد الكلور ضعفين ونصف مثيلتها التي يحملها الكلور وهو مهم في تنقية المياه ، وكبح الروائح ، ولتبييض العجينة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 14

الصناعات الإلكتروليتية
Electrolytic industries

تستهلك الصناعات الكيميائية قدراً كبيراً من الطاقة الكهربائية ، ليس فقط لتأمين القدرة للمحركات الكهربائية، بل أيضاً لرفع درجات الحرارة ولإحداث تغيير كيميائي مباشر. وتحدث الطاقة بشكلها الكهربائي تفاعلات كيميائية تستخدم في الصناعات الإلكتروليتية التي سنتحدث عنها في هذا الفصل . والحرارة التي تنتجها الكهرباء هي مصدر درجة الحرارة العالية اللازمة في الصناعات الحرارية الكهربائية ، والتي سنتحدث عنها في الفصل 15.

طورت معظم الطرق الإلكتروليتية منذ الحرب العالمية الأولى ، وقلة منها كانت أقدم من ذلك التاريخ . تتراوح المواد التي تصنّع بمساعدة الكهرباء من المواد الكيميائية التي تنتج أيضاً بطرق أخرى ، كالصودا الكاوية ، والهيدروجين ، والمغنزيوم ، إلى المواد الكيماوية التي لايمكن في الوقت الحاضر تصنيعها بشكل اقتصادي بأية طريقة أخرى إلا بالكهرباء ، كالألمنيوم وكربيد الكلسيوم (الجدول 14–1) .

هناك عدد من المعادن الأخرى ، علاوة على الألمنيوم والمغنزيوم والصوديوم التي سندرسها في هذا الفصل ، تصنع إلكتروليتياً . ومن بين هذه المعادن الكادميوم cadmium ، والكروم chromium ، والنحاس copper ، والنيكل nickle ، والتيتانيوم titanium ، والزنك zinc . وتصنع بعض المعادن الأخرى على نطاق ضيق جداً . حذفت الدراسة حول معالجة هذه المعادن لأن معالجتها تترافق عادة بعمليات معدنية وتعدينية بدلاً من الطرق الكيميائية .

الجدول 14–1. المواد الكيميائية والمعادن التي تصنع بطريقة كهرو كيميائية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المادة	المعالجة	MJ/Kg	الفولطية في الخلية أو الفرن	استهلاك الطاقة سنويا
ألومينا مصهورة	صهر كهربائي حراري	12 – 8	110 – 100	كبير
ألمنيوم	إرجاع الألومينا إلكتروليتياً إلى ألمنيوم	95 – 75	7 –5.50	كبير جداً
أمونيا	هيدروجين إلكتروليتي ، هدرجة ضغطية	51	–	قليل
كادميوم	ترسيب إلكتروليتي لثمالات الزنك – رصاص	6	2.6	قليل
كلسيوم	إرجاع كهربائي حراري	190 – 175	–	قليل
كربيد الكلسيوم	إرجاع كهربائي حراري	11 – 10	–	كبير جداً
سياناميد الكلسيوم	إرجاع كهربائي حراري	10	–	كبير
صودا كاوية، كلور	تحلل الماء المالح كهربائياً	10.6	4.3 – 3.4	كبير حداً
نحاس	استخلاص النحاس إلكتروليتياً	12 – 8	2.4 – 1.9	كبير
	تنقية إلكتروليتية	1.3 – 0.7	0.4 – 0.18	كبير جداً
فرّوكروميوم 70%	صهر كهربائي حراري	24 – 16	120 – 90	كبير
فرّومنغنيز 80%	إرجاع كهربائي حراري	24 – 12	115 – 90	قليل جداً
فرّوموليبدينوم 50%	صهر كهربائي حراري	32 – 24	150 – 50	قليل
فرّوسليكون 50%	صهر كهربائي حراري	28 – 16	150 – 75	كبير جداً
فرّوتنغستن 70%	صهر وتنقيةكهربائياً حرارياً	16 – 12	120 – 90	قليل
فرّوفناديوم	صهر كهربائي حراري	28 – 16	250 – 150	قليل
ذهب	تنقية إلكتروليتية	1.2	12.6 – 1.3	قليل جداً
غرافيت	تغيير كهربائي حراري	16 – 12	200 – 80	كبير
هيدروجين وأكسجين	تحلل الماء القلوي كهربائياً	438	–	قليل
هيبوكلوريت	التحلل الكهربائي للمحلول الملحي بالمزج	–	–	وسط
حديد	الإرجاع في فرن قوسي	12 – 8	–	لاشيء
مصبوبات حديدية	صهر كهربائي			
	نظام مزدوج	0.55	–	قليل جداً
	مستمر	1.78		
حديد اسفنجي	إرجاع كهربائي حراري بدرجة منخفضة	1.6	–	قليل جداً
رصاص	تنقية إلكتروليتية	0.7	0.6 – 0.35	قليل
مغنزيوم معدني	تحلل كلوريد المغنزيوم كهربائياً	100 – 60	7–6	كبير جداً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المادة	المعالجة	MJ/Kg	الفولطية في الخلية أو الفرن	استهلاك الطاقة سنويا
حمض الفسفور	إرجاع كهربائي حراري إلى فسفور ، أكسدة	21	–	كبير
فسفور	إرجاع كهربائي حراري	32 – 43	–	كبير
هيدروكسيد البوتاسيوم	تحلل محلول كلوريد البوتاسيوم كهربائياً	8 – 9.5	–	قليل
كوارتز منصهر	صهر كهربائي حراري	40 – 63	–	قليل
سليكون	إرجاع كهربائي حراري	48	–	قليل
كربيد السليكون	إرجاع كهربائي حراري	25 – 30	75 – 230	كبير
صوديوم معدني	تحلل كلوريد الصوديوم المنصهر كهربائياً	56 – 58	–	كبير
كلورات الصوديوم	تحلل محلول كلوريد الصوديوم كهربائياً (مزج)	20	2.8 – 3.5	قليل
مصبوبات الفولاذ	صهر الكهربائي لشحنة باردة	2 – 2.4	–	كبير
صبّة فولاذية	صهر كهربائي أو تنقية الشحنة المنصهرة	0.8	–	كبير
زنك (توتياء)	ترسيب إلكتروليتي	11 – 12	3.5 – 3.7	كبير جداً

إن كلفة الطاقة الكهربائية هي عادة العامل الحاسم في الصناعات الكهربائية الكيميائية . ولذلك توطدت هذه الصناعات في المناطق التي تكون فيها هذه الطاقة رخيصة ، كشلالات نياجارا ، وشمال غربي المحيط الهادي ، والنرويج . ولكن انخفاض أسعار الطاقة في طريقه إلى الزوال بسبب تزايد الطلب الشعبي عليها . الأمر الذي دفع كثيراً من الشركات إلى محاولة إنشاء مصانعها وراء حدود الولايات المتحدة .

يشير الجدول 14–4 إلى كمية الطاقة اللازمة لإنتاج 1طناً من مختلف المواد المدرجة فيه . ويمكن تصنيع الصوديوم ، والألمنيوم ، والمغنزيوم على نحو اقتصادي فقط باستخدام التيار المستمر كعامل كيميائي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدمت مجموعات محركات التوليد ، والمولدات اللاحلقية ، والمقومات القوسية الزئبقية لإنتاج التيارات منخفضة الفولطية عالية الأمبيرية اللازمة ، لكنها هجرت جميعها ، رغم أن بعضها مازال يستخدم حتى الآن . وعلى ضوء الرغبة بالتيار المويجي الخفيف ، فإن مقومات الطور المتعدد في الحالة الصلبة والمقومات الموجهة بالسليكون هي خيارات التيار .

الألمنيوم Aluminum :

الألمنيوم هو المعدن الأكثر وفرة في العالم . فهو يشكل 8 % من الجزء الصلب للقشرة الأرضية . وتشتمل كل بلد على موارد كبيرة من المواد التي تحتوي على الألمنيوم ، ولكن الطرق للحصول على ألمنيوم معدني من معظم هذه المركبات ليست اقتصادية .

تاريخياً : حصل أورستد Oersted على معدن الألمنيوم في شكله النقي لأول مرة عام 1825 ، بتسخينه كلور الألمنيوم مع ملغم البوتاسيوم – الزئبق . وفي عام 1845 ، أنتج هنري سانت – كلير دوفيل الألمنيوم من كلور الصوديوم – ألمنيوم بتسخينه مع صوديوم معدني . واستخدمت هذه المعالجة على مدى 35 سنة وبيع المعدن بمبلغ 220 دولاراً للكيلوغرام . وفي عام 1886 ، انخفض سعر الكيلوغرام إلى 17 دولاراً . وفي عام 1886 أيضاً ، قام شارلز هول لأول مرة بإنتاج الألمنيوم على نطاق كبير بالطريقة ذاتها المستخدمة في العصر الحاضر ، أي تحليل الألومينا كهربائياً في مغطس من الكرايوليت cryolite المنصهر . وفي العام نفسه ، منح بول هيرول براءة فرنسية من أجل طريقة شبيهة بطريقة هول . وفى عام 1893 ، تزايد الإنتاج بسرعة كبيرة بفضل طريقة هول إلى الحد الذي انخفضت معه الأسعار إلى 4.40 دولاراً للكيلوغرام الواحد .

قامت هذه الصناعة التي تنامت باضطراد على أساس أسواق جديدة ومتوسعة تكونت إلى حد كبير عن طريق دراستها لخواص الألمنيوم وسبل استهلاك هذه المادة بطريقة اقتصادية . وترافق نمو التصنيع بانخفاض كبير في الكلفة ، الأمر الذي تسبب في خفض الأسعار بنسبة 33 % للكيلوغرام (عام 1945) . وارتفعت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأسعار تدريجياً في عام 1980 حتى بلغ سعر الكيلوغرام الواحد 1.58 دولاراً ، الأمر الذي يعكس التضخم وزيادة التكاليف الكهربائية . والألمنيوم هو المعدن الرئيسي الذي لايحتوي على حديد .

الاقتصاديات والاستخدامات : يتزايد استهلاك الألمنيوم كما نرى في الجدول 14–2. ويبين الجدول 14–3 المسالك الرئيسية لتوزيع هذه المادة . إن اجتماع الخفة مع المتانة يجعل هذا المعدن صالحاً للاستعمال لأغراض كثيرة لاتصلح لها المعادن الأخرى .

الجدول 14–2. الإنتاج الرئيسي* للألمنيوم في سنوات مختارة (في الولايات المتحدة)

السنة	الإنتاج ، Kt	السنة	الإنتاج ، Kt
1920	63	1974	4457
1930	105	1975	3526
1938	130	1976	3865
1943	836	1977	4126
1952	852	1978	4367
1960	1831	1979	4566
1965	2504	1890	4664
1970	3615	1981	

* الألمنيوم البكر فقط ، فقد حصل قدر كبير من الاسترجاع الثانوي

(حوالي 20% من الإجمالي) . والولايات المتحدة هي المصدّر الأساسي للألمنيوم .

تبلغ موصلية الألمنيوم وزناً لوزن ضعف موصلية النحاس ولدونة أكبر أيضاً عند درجات الحرارة المرتفعة . يخلط الألمنيوم عادة مع معادن أخرى ، كالنحاس ، والمغنزيوم ، والزنك ، والسليكون ، والكروم ، والمنغنيز ، ومن هنا تزداد أهميته . فيستخدم الألمنيوم المعدني أو خلائط الألمنيوم وخصوصاً مع المغنزيوم ، في بناء الطائرات والسيارات ، والشاحنات ، وعربات الخطوط الحديدية ، وللموصلات الكهربائية ، وللأجزاء البنائية المصبوبة أو المطاوعة . وهو مقاوم جيد للتآكل عند استخدامه بالشكل المناسب وتزداد متانته ولدونته عند درجات الحرارة تحت الصفر ، وهذا يناقض مايحدث مع الحديد والفولاذ .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التصنيع : يجري إنتاج الألمنيوم المعدني بإرجاع الألومينا النقية إلكتروليتياً في مغطس من الكرايوليت المنصهر . ومن أجل الألومينا النقية ، انظر الفصل 20 لايمكن إرجاع الألومينا بالكربون نظراً لتشكل Al_2C_3 ولأنه يحدث تفاعلاً عكسياً بين بخار الألمنيوم وCO_2 في المكثف ويشكل بسرعة أكسيد الألمنيوم الأصلي من جديد .

الجدول 14–3. توزيع الاستخدام النهائي للألومونيوم في الولايات المتحدة

(آلاف الأطنان المترية)

الاستخدام النهائي	1966	1971	1978	%
المباني والإنشاءات	902	1258	1292	24
النقل	887	814	1242	22
الحاويات والتغليف	336	688	1264	23
الاستخدامات الكهربائية	591	649	594	11
المواد الاستهلاكية المتينة	414	440	462	8
الآلات والمعدات	297	292	395	7
السلع المصدرة	265	258	غير متوفر	
أخرى	413	331	247	4
الإجمالي	4105	4730	5496	99

ويحصل تغير المحتوى الحراري enthalpy حسب التفاعل :

$$Al_2O_3 + 1\frac{1}{2}\,C \rightarrow 2Al + 1\frac{1}{2}\,CO_2 \qquad \Delta H = 1100 \text{ KJ at } 1000\ ^{\circ}C$$

مكافئاً لـ 20.3 MJ من الطاقة في الكغ من الألمنيوم المنتج . من الناحية العملية تستخدم بعض الطاقة لرفع حرارة المتفاعلات reactants ويفقد بعضها في الحرارة المحسوسة للنواتج . يتشكل بعضاً من أول أكسيد الكربون في التفاعل فيزداد بذلك ΔH الإيجابي ، الذي يرتفع عملياً إلى 47.5–71.4 MJ / Kg. وهكذا لايمكن تصنيع هذا المعدن على نحو اقتصادي مالم تتوفر الطاقة الكهربائية بأسعار منخفضة . يأتي كربون الإرجاع من الأنود ، هذا الإرجاع الذي يحتاج من 0.5 – 0.6

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

kg من الكربون لكل كيلوغرام من المعدن . ومع أن الكمية النظرية اللازمة في المعادلة هي 0.33 كغ ، فإن ثاني أكسيد الكربون المنبعث يحتوي على 10–50 % من أول أكسيد الكربون ، ولذلك نحتاج إلى المزيد في التطبيق العملي.

الصورة 14–1. رسم لمقطع عرضي في بوتقة لإنتاج الألمنيوم .

تتضمن (الصور من 14–1 إلى 14–3) الطرق التي يشتمل عليها إنتاج معدن الألمنيوم .

– تركب بطانة الخلية أو تستبدل .

– يتم تصنيع أنودات الكربون وتستخدم في الخلية .

– يحضّر مغطس الكرايوليت ويضبط التركيب .

– تحل الألومينا في مغطس الكرايوليت المنصهر .

– يحلل كهربائياً محلول الألومينا في الكرايوليت المنصهر لتشكيل معدن الألمنيوم ، الذي يقوم بدور الكاثود .

– يؤكسد إلكترود الكربون بالأكسجين المنطلق .

– يصرف الألمنيوم المنصهر من الخلايا ، ويخلط (عند الحاجة) ويصب إلى كتل ، ويبرّد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الخلايا الأكتروليتية عبارة عن حاويات فولاذية صندوقية ضخمة . في داخل كل منها حجيرة كاثودية مبطنة بمزيج مدكوك من القار وفحم الأنثراسيت أو الكوك المحمص في الموضع المناسب بمرور تيار كهربائي ، أو بلوكات كاثودية محمصة سلفاً ملتصقة مع بعضها . قد يكون تجويف الحجيرة الكاثودية من 30 – 50 سم عمقاً و3 م عرضاً و9 م طولاً اعتماداً على نموذج الخلية والحمل الذي صممت من أجله . وتتراوح ثخانة بطانة التجويف من 15–25 سم على الجوانب إلى 26 –46 سم في القاع . توضع مادة العزل الحراري التي تتألف من الطوب الحراري ، أو بلوكات الأسبستوس ، أو مواد أخرى مشابهة بين بطانة التجويف والخلية الفولاذية . تطمر قضبان فولاذية كبيرة، تعمل كمجمّعات لتيار الكاثود ، في الجزء الأسفل من بطانة التجويف وتمتد خارجة عبر فتحات في الغلاف لترتبط مع موصل الكاثود .

الصورة 14–2. بوتقة إرجاع الألمنيوم، تظهر الأجزاء الحقيقية التي رسمت في الصورة 14–1 مع قادوس الألومينا بين أنودات الكربون .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تخدم بطانة الخلايا في الحالة الطبيعية لمدة تصل إلى 2–4 سنوات . وعندما يحدث عطل ناتج عن اختراق المعدن لمجمّعات الكاثود التي تحل ، أو لنفوذ المعدن خارجاً إلى الغلاف الفولاذي حيث يتسرب حول المجمعات. وعندئذً يجري استبدال كامل البطانة والمادة العازلة والمجمع. وكلفة إعادة بطانة الخلية جزء لا يستهان به من كلفة الإنتاج متضمنة ليس فقط كلفة العمل ، ومواد المجمعات ، والبطانة ، والعزل ، بل أيضاً خسارة المواد الإلكتروليتية التي تمتصها البطانة المستهلكة (يسترد المنتجون اليوم على الأقل بعضاً من هذه المواد الإلكتروليتية) .

يستخدم في طريقة هول – هيرولت Hall - Heroult نموذجان من الخلايا : الخلايا ذات الأنودات المتعددة المحمصة مسبقاً (الصورتان 14–1 و14–2) ، والخلايا ذات الأنود المحمص ذاتياً ، أو أنود سودربيرغ . وفي كلا النموذجين تعلق الأنودات من هيكل علوي يمتد عبر تجويف الخلية ويربط بموصل أنود متحرك بحيث يمكن تعديل وضعها العمودي . يجري تصنيع بلوكات الأنودات المحمصة مسبقاً من مزيج الكوك والقار أو قطران البترول المكلس منخفض الرماد ، والذي يتشكل في مكابس هيدرولية ، ويحمص عند درجة حتى 1100 ° مئوية .

تحمل خلايا أنودات سودربيرغ (الصورة 14–3) أنوداً كبيراً مفرداً يمتد تحت كامل تجويف الخلية . يستقر الأنود في غلاف فولاذي مفتوح ذي جوانب عمودية تتم من خلالها التغذية نزولاً إلى الإلكتروليت . وعندما يجري تشغيل الخلايا لأول مرة ، تسخن إلى درجة حرارة التشغيل عن طريق التسخين بالمقاومة الكهربائية ، حيث توضع الأنودات على تماس مع طبقة من جسيمات الكوك في قاع تجويف الخلية ويمر التيار عبر الخلية بدارة مُقَصَّرَة Short Circuit وصولاً إلى درجة الحرارة المرغوبة . تضاف المواد الإلكتروليتية إلى تجويف الخلية حول الأنودات ، وبما أن هذه المواد تنصهر تدريجياً ، فإن الأنودات ترفع لتشغيل الخلية. في الحالة الطبيعية ، يبعد الأنود عن الكاثود حوالي 5 سم .

يتألف الإلكتروليت المنصهر بصورة رئيسية من الكرايوليت ($3NaF.AlF_3$) إضافة إلى زيادة ما من AlF_3 و6–10 % وزناً من CaF_2

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

و 2–6 % من Al_2O_3 . يصدر بعض الكرايوليت من غرينلند ، مع أنه في معظمه ينتج تركيبياً . يُنتج AlF_3 أيضاً تركيبياً من فلوريد الهيدروجين وهيدروكسيد الألمنيوم .

إن ضبط تركيب الإلكتروليت عملية مهمة في المعالجة لإنتاج الألمنيوم . فعندما تكون درجة حرارة الانصهار الكرايوليت النقي 1009 ° مئوية ، فإن الإلكتروليت الذي يحتوي على الفلورسبار (CaF_2) وزيادة ما من AlF_3 ، مع الألومينا المصهورة يخفض ، درجة حرارة الانصهار بما يسمح للخلايا بالعمل عند 940 – 980 ° مئوية . وترتفع كفائة الخلايا أيضاً عند زيادة AlF_3 . تبلغ نسبة وزن NaF/AlF_3 في الكرايوليت 1.50 ، وتعدل زيادة AlF_3 في الإلكتروليت لتكون نسبة NaF/AlF_2 ضمن المجال 1.10 – 1.40 .

الصورة 14–3. تعديل سوميتومو Sumitomo لخلية سودربيرغ . استهلاك الطاقة 50.4 MJ لكل طن متري من الألمنيوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في الأسابيع الأولى بعد تشغيل الخلية المبطنة حديثاً ، يمتص الإلكتروليت بسرعة إلى البطانة والمادة العازلة ، مع تفضيل مميز لامتصاص الجزء ذي المحتوى الأعلى من الصوديوم ، وميل لتخفيض نسبة NaF/AlF_3 إلى أدنى من النسبة المرغوبة . ويعوض عن هذا بإضافة مادة قلوية كرماد الصودا .

$$3Na_2CO_3 + 4AlF_3 \rightarrow 2(3NaF.AlF_3) + Al_2O_3 + 3CO_3$$

بعد الأسابيع الأولى من تشغيل الخلايا، يميل الإلكتروليت لأن يستنفذ من AlF_3 عن طريق تطاير المركبات الغنية بـ AlF_3 ومن خلال التفاعل مع ثمالة الصودا الكاوية الموجودة في الألومينا والحلمأة من الهواء أو المواد المضافة :

$$3Na_2O + 4AlF_3 \rightarrow 2(3NaF.AlF_3) + Al_2O_3$$
$$3H_2O + 2AlF_3 \rightarrow Al_2O_3 + 6HF$$

تجمع الفلوريدات الطيارة وفلوريد الهيدروجين الغازي، مع الغازات الأخرى المنبعثة من الخلايا ، بواسطة أغطية أو مواسير لجمع الغاز وتمرر عبر قنوات كبيرة إلى المعالجة المركزية للغاز وتجهيزات الاسترجاع .

تستعيد أجهزة غسل الغاز على الناشف الجسيمات المادية وتفاعل HF مع Al_2O_3 ، الذي يغذى عندئذٍ إلى الخلية . يجب أن تكون الاستعادة فعالة جداً، لأن وجود الفلوريدات بكميات بسيطة في الجو يلحق ضرراً شديداً بالنباتات . تستلزم الخسارة التي تلحق بالإلكتروليت إضافات دورية من AlF_3 للمحافظة على التركيب المرغوب . تكفي النسبة البسيطة من الجير ، الموجودة في الحالة الطبيعية على شكل شائبة في الألومينا ، للمحافظة على الفلورسبار بالتركيز المرغوب من خلال التفاعل التالي :

$$3CaO + 2AlF_3 \rightarrow 3CaF_2 + Al_2O_3$$

تتشكل أثناء تشغيل الخلية ، قشرة متجمدة على سطح المغطس المنصهر . تضاف الألومينا فوق هذه القشرة، حيث تسخن ويزال ماؤها الذي كانت قد امتصته آلياً. يجري تكسير القشرة دورياً ، وتمزج الألومينا بالتحريك في المغطس للمحافظة على تركيز 2–6 % . ويلزم نظرياً 1.89 كغ من الألومينا لكل كيلوغرام من الألمنيوم ، وفي التطبيق العملي ، يصل ذلك حتى 1.91 كغ . عندما تستنفذ الألومينا الموجودة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في المغطس ، يحدث التأثير المعروف للأنود ، حيث تتشكل عن طريقه طبقة رقيقة من رباعي فلوريد الكربون carbon tetraflouride على الأنود بحيث يتوقف المغطس عن تبليل سطح الأنود ، مما يسبب ارتفاعاً مفاجئاً في فولطية الخلية ، الذي يستدل عليه بواسطة مصباح أو جرس إشارة متفرع عبر الخلية ولا يعمل ضمن الفولطية الطبيعية للخلية. وعندما يحدث هذا ، تمزج الألومينا في الخلية ، رغم عدم التزامن مع الإضافة الدورية الروتينية للألومينا ، وتعود المعالجة بالتحلل الكهربائي وفولطية الخلية إلى الحالة الطبيعية . وما تزال غير مؤكدة الآلية الفعلية التي تذوب فيها الألومينا في مغطس الصهر وتتفكك إلكتروليتياً . ينتج في النهاية إطلاق الأكسجين إلى الأنود وترسب معدن الألمنيوم على الكاثود . ويشارك الأكسجين مع أنود الكربون لإعطاء CO و CO_2 ، بسيطرة CO_2 .

معالجات بديلة : بسبب الكمية الكبيرة من الطاقة الكهربائية التي تستخدم في تحضير الألومونيوم ، يجر بحث جدي من أجل الحصول على أجهزة فعالة لإنتاجها، وإن أجهزة من هذا النوع غير موجودة في الوقت الحاضر . وقد خفضت دقة الانتباه إلى تفاصيل التصنيع مقدار الطاقة اللازمة في معالجة هول – هيرولت بنسبة 20 % ، ولكن المصنّعين يسعون إلى تخفيض أكبر . ويظهر الجدول 14–4 كمية الطاقة المستخدمة في المعالجة الحالية . توفر إعادة تدوير الألمنيوم كثيراً من الطاقة ، وتتوسع هذه الممارسة بصورة سريعة .

الجدول 14–4. الطاقة اللازمة لإنتاج طن متري واحد من الألمنيوم.

العملية	الطاقة الحرارية اللازمة MJ	الطاقة الكهربائية اللازمة MJ	الإجمالي MJ
التعدين والتنقية	30000	5200	35200
الاستخراج	27000	158900	185900
عمليات الطحن	30000	17700	47700
المجموع	87000	181800	268800

اقترح وجرِّب الإرجاع بالكربون (carbothermic) ، وأيضاً بالصوديوم (sodiothermic) ، وأيضاً بالمنغنيز (metallothermic) ، وتفاعلات خاصة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتضمن AlF_3 أو $AlCl_3$ ، وتحلل $AlCl_3$ كهربائياً (تفادي طريقة باير المكلفة لتنقية البوكسيت) . والإرجاع بالكربون غير عملي للأسباب التي أتينا على ذكرها. والإرجاع بالمنغنيز لم يختبر بدرجة كافية لإجراء تقييم تقني أو اقتصادي. أما الإرجاع بالصوديوم فتكاليفه باهظة .

ويبدو الإرجاع بالكلور ، الذي يتضمن التفاعل التالي ، واعداً إلى الحد الذي أنشىء معه مصنع لهذه المعالجة وهو قيد العمل الآن .

$$AlCl_3(g) + 2Al \rightleftharpoons 3AlCl(g) \qquad 700\text{-}800\ C^{\circ}$$

يعمل التفاعل على تطاير AlCl الذي يتم خارج منطقة التفاعل ، عندئذٍ ينعكس التفاعل عند درجات الحرارة الأخفض ليتحرر الألمنيوم . وأثبت المشروع بأنه غير عملي بسبب صعوبة مشكلات التأكل .

وتبين الطريقة التي تحقق تخفيضاً في الطاقة مقدراره 30 % من خلال أفضل خلايا هول – هيرولت تعمل على نطاق معتدل عند ألكاو Alcoa . وتستخدم جهازاً مغلقاً والتفاعلين التاليين :

$$2Al_2O_3 + 3C + 6Cl_2 \rightarrow 4AlCl + 3CO_2$$
$$2AlCl_3 \xrightarrow{\text{electrolysis}} 2Al + 3Cl_2$$

الجدول 14–5. المصادر المحتملة للألمنيوم في الولايات المتحدة.

المعدن	المصدر 10^6 طناً
البوكسيت $Al_2O_3.2H_2O$	33
الكاؤلين $xAl_2O_3.ySiO_2.2H_2O$	290
الطين	690
الطين الصفحي	58
الألونيت $K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$	29
داوسونيت $Al_2(CO_3)_3.Na_2CO_3.nH_2O$	3000
أنورثوزيت $(Na,Ca)Al(Si,Al)Si_2O_8$	13600
نفاية الفحم Coal refuse	3000

تستهلك رواسب البوكسيت من الصنف الممتاز بسرعة ، وهي في معظمها خارج الولايات المتحدة . ولذلك يتركز الاهتمام على مصادر أخرى محتملة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ومصادر من هذا النوع غير قليلة ، ولكن المشكلة تكمن في الاستخلاص الاقتصادي لكمية كافية من الألومينا النقية . يظهر الجدول 14-5 وجود وحجم المصادر البديلة للألومينا .

المغنزيوم :

المغنزيوم معدن أبيض فضي خفيف جداً يتمتع بموقع مهم في الميدان الصناعي . وهو العنصر الثامن من حيث الوفرة في العالم . وتتوزع مواده الخام على نطاق واسع على امتداد الكرة الأرضية ، وخصوصاً لأن مياه البحر هي المصدر العملي والأكثر أهمية لمركبات المغنزيوم . والخامات الرئيسية هي الدولوميت ($CaCO_3.MgCO_3$) ، والمغنسيت ($MgCO_3$) ، والكرنليت ($MgCl_2.KCl.6H_2O$) . يحتوي كيلومتر مكعب من مياه البحر على 1.3×10^{6} طناً من المغنزيوم ، مما يجعل البحر مصدراً لكمية تقارب 1.7×10^{24} طناً . ولهذا سوف لن يحدث أي نقص في المواد الخام الاقتصادية لمعدن المغنزيوم وأملاحه . ولقد دراست هذه الأملاح في الفصل العاشر .

تاريخياً : على الرغم من قيام بوسي Bussy بفصل المغنزيوم المعدني لأول مرة في عام 1829 ، إلا أن ديفي Davy اكتشف وجوده منذ عام 1808 . وحتى عام 1918 ، كان إنتاج المغنزيوم يستخدم بالكامل للمسحوق الومضي في التصوير الفوتوغرافي وفي صناعة الصواريخ النارية .

بلغ إنتاج الولايات المتحدة عام 1918 فقط 129144 كغ . وقد أوجد البحث المكثف كثيراً من الاستخدامات الجديدة للمغنزيوم . وجرى في عام 1930 تصنيعه إلى مصبوبات وصفائح معقدة ومشغولات مشكلة بالحدادة ، واكتملت أيضاً طريقة تلحيمه . وطورت خلائط المغنزيوم ضعيفة الوزن والتي تتميز بالمتانة المفرطة والأهمية الكبيرة في صناعة الطائرات بحيث استجابت للطلب خلال الحرب العالمية الثانية وما بعدها . وتوسع إنتاج المغنزيوم بشكل هائل. وخلائط المغنزيوم الشائعة هي AZ91B للصب الضغطي في قوالب والمكونة من 6.5Al % ، و 0.2 Mn %

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

و Zn 3 % والباقي مغنزيوم ، و AZ31 للمنتجات المطاوعة المكونة من Mn 1.5 % والباقي مغنزيوم .

الاستخدامات والاقتصاديات : يستخدم المغنزيوم ، وهو المعدن البنياني الأكثر خفة في العالم ، بصورة رئيسية في خلط الألمنيوم ، لاستخدامه في مواضع متنوعة كالعربات الفضائية وأجزاء السيارات .

وهناك استخدامات أخرى تتضمن تحضير كاشف غريغنارد Grignard reagent ، وفي صناعة الصواريخ النارية ، والمواد المتفجرة ، والأنودات الذوابة لمنع التأكل ، والأغطية خفيفة الوزن لمعدات القدرة والسيارات ، وكعامل إرجاع في إنتاج التيتانيوم ، والزركونيوم ، واليورانيوم والبريليوم .

وصل الإنتاج الأولي للمغنزيوم خلال الحرب العالمية الثانية إلى أكثر من 96000 طناً سنوياً ، ثم هبط تدريجياً إلى حوالي 9100 طناً سنوياً ، ولكنه راح يتزايد باضطراد منذ عام 1974 : 72000 ، 1976 : 109052 ، 1980 : 154425 طناً.

وفي عام 1980 ، عملت أربع شركات في الولايات المتحدة على إنتاج المغنزيوم الأولي مع المنتج الرئيسي دو Dow . ومثل المغنزيوم الثانوي المسترجع بتوفير كبير في القدرة، نسبة 20 % من إجمالي إنتاج ذلك العام . وكما هي العادة في سياق التطور من الندرة إلى الحجوم الكبيرة ، فقد هبطت أسعار المغنزيوم من 4 دولاراً في 1918 إلى 75 سنتاً للكيلو غرام الواحد في عام 1970، رغم أنها ارتفعت إلى 2.55 دولاراً للكيلوغرام منذ ذلك الحين . يستخلص قدر كبير من المغنزيوم من النفاية scrap (7817 طناً عام 1977) ، وبما أننا نحتاج إلى 170 MJ/Kg لإنتاج مغنزيوم أولي ، لكن استرجاعه من إعادة التدوير مرغوب جداً لأنه يحتاج فقط إلى 6.7 MJ/Kg .

التصنيع : تعد المعالجة الإلكتروليتية هي الطريقة الأقل كلفة لتصنيع المغنزيوم . وقد جرى تصنيعه أثناء الحرب العالمية الثانية بطريقتين أخريين ، المعالجة السليكونية الحرارية أو الفرّوسليكونية والمعالجة بالإرجاع الكربوني . ولكن المعالجة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بالإرجاع الكربوني لم تكن مرضية أبداً ، وتوقف العمل بها منذ أمد طويل . وما زالت المعالجة السليكونية الحرارية معمولاً بها في المناطق التي تكون فيها الطاقة مكلفة وحيث تكون كمية المغنزيوم اللازمة قليلة . (الصورة 14–4)

التحلل الكهربائي لكلور المغنزيوم :

نحصل على كلوريد المغنزيوم الذي يلزمنا من :

(1) المحاليل الملحية

(2) مياه الآبار المالحة

(3) تفاعل هيدروكسيد المغنزيوم (من مياه البحر أو الدولوميت) مع حمض الهيدروكلوريك (الصورة 14–5) .

قامت الشركة الرائدة للإنتاج ، شركة داو الكيميائية ، في فريبورت وفيلاسكو، في تكساس ، بتحضير المغنزيوم عن طريق التحلل الكهربائي لكلوريد المغنزيوم من مياه البحر ، مستخدمة أصداف المحار بدلاً من الجير اللازم . ولهذا الغرض ، تحرق هذه الأصداف ، المؤلفة من كربونات الكلسيوم النقية ، وتطفأ ، وتمزج بمياه البحر ، وعندها يترسب هيدروكسيد المغنزيوم (الصورة 14–5) . يصفى هيدروكسيد المغنزيوم ويعالج بحمض الهيدروكلوريك المتشكل من الكلورالمنطلق من الخلايا . فيتشكل محلول كلوريد المغنزيوم الذي يبخر في أجهزة تبخير بنار مباشرة إلى كلوريد مغنزيوم صلب ، ويعقب ذلك تجفيف في رفوف . يميل الكلوريد إلى التفكك أثناء التجفيف .

وبعد تجفيفه ، يلقم كلوريد المغنزيوم إلى الخلايا الإلكتروليتية ، حيث يتحلل إلى المعدن وغاز الكلور . وهذه الخلايا عبارة عن أوعية مستطيلة كبيرة من الفولاذ المغلف بالخزف ، بعرض 1.5 م ، وطول 3.30 م ، وعمق 1.8 م ، وتتسع لحوالي 9 طناً من كلوريد وأملاح المغنزيوم المنصهرة . تعمل الأجزاء الداخلية للخلية ككاثود ، ويتدلى من أعلى الخلية 22 أنوداً من الغرافيت .

والترتيب هنا شبيه جداً بالترتيب في خلية الصوديوم عند داونز Downs Sodium cell (الصورة 14–6) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يضـاف كلوريـد الصـوديوم إلـى المغطـس لخفـض نقطـة الانصـهار وزيـادة الموصـلية أيضـاً . يحـافظ علـى الأمـلاح فـي حالـة انصـهار بواسـطة تيـار كهربـائي يستخدم لاستخلاص المغنزيوم إضافة إلىالحرارة الخارجية التي تؤمنها الأفران الخارجية المسخنة بالغاز . تبلغ درجة حرارة التشغيل العادية 710 ° مئوية ، وهي تكفي لصهر المغنزيـوم (نقطـة الغليـان 651 ° مئويـة) . تعمـل كـل خليـة عنـد 6 فـولط و80000 – 100000 آمبيـر ، بكفـاءة تيـار تزيـد عـن 80 % . يحتـاج المغنزيـوم النـاتج إلى 63.4 Kg / MJ من الطاقة . ويتحرر المغنزيوم المنصـهر عند الكاثود ويرتفع إلى سطح المغطس ومنه إلى أحواض معدنية أمام الخلية يجرف

الصورة 14–4. مخطط مجمل للمعالجات البديلة لإنتاج المغنزيوم المعدني .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 14–5. معدن المغنزيوم من مياه البحر– طريقة داو.

المغنزيوم بنقاوة 99.9 % عدة مرات في اليوم ، ويحتوي كل مغطس على معدن بما يكفي لملء قالب تكوير ذاتي سعة 20 كغ .

الصورة 14–6. خلية الصوديوم عند داونز . (A) أنود غرافيتي ، (B) كاثود حديدي ، (F) قبة لجمع الكلور ، (K)أنبوب لنقل الكلور بعيداً ، (G) مجمِّع حلقي للصوديوم ، (H) و (I) أنابيب لتوصيل الصوديوم إلى الوعاء (J) ، (L) و (M) مناخل معدنية مدعمة بـ (F) وتعمل لفصل النواتج الخلوية ، (C) غلاف الخلية مصنوع من الفولاذ لكنه مبطن بآجر مقاوم للصهر ، (N) باب لشحن الملح ، و (O) مستوى المغطس .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المعالجة السليكونية الحرارية أو الفرّوسليكونية : قامت حكومة الولايات المتحدة خلال الحرب العالمية الثانية بتمويل بناء ستة مصانع سليكونية حرارية (الصورة 14–4) بطاقة إجمالية 64000 طن / سنة ، والتي جردت في النهاية من المعدات . وقامت المصالح الخاصة فيما بعد ببناء مثل هذه المصانع في عدة مواقع في ولاية واشنطن . وفيما يلي التفاعل الأساسي لهذه المعالجة :

$$2(MgO.CaO) + 1/6\ FeSi_6 \rightarrow 2Mg + (CaO)_2\ SiO_2 + 1/6\ Fe$$

تتألف الطريقة من مزج مسحوق الدولوميت المحروق الهامد مع مسحوق الفرّوسليكون 70–80 % وفلورسبار (تصلبي) 1 % وتكوير المزيج . تشحن الكريات إلى الفرن . ويطبق تفريغ وتسخين عاليان (1170 ° مئوية) . يشكل أكسيد الكلسيوم الموجود في الدولوميت المحروق سليكات الكلسيوم الثنائية التي تزال من المعوجة في نهاية الشوط . وهناك شكل مختلف للمعالجة (جهاز مغنطيسي حراري) يضيف مايكفي من Al_2O_3 لإنتاج خبث سائل ، وهي عملية تكون عند درجة حرارية (1600 ° مئوية) . تجهز معوجة خليطة الكروم بأنبوب مكثف دون بطانة . يحدث التفاعل بتفريغ عال جداً (13–20 Pa) ، ويجمع المغنزيوم المتحرر فوق بطانة المكثف .

وفي نهاية الشوط يبرّد الفرن جزئياً ، ويزال المغنزيوم من المكثف بإجراء أساسه الاختلاف في تقلص المغنزيوم والفولاذ، ويؤخذ إلى فرن إعادة الصهر . هذه المعالجة ليست تنافسية في الوقت الحاضر .

الصوديوم :

الصوديوم معدن أبيض فضي ، نشيط جداً . يتفاعل بشدة مع الماء ويحفظ عادة في حاويات تحت دثار من النتروجين أو على درجة أقل رضاءً ، تحت كيروسين سائل جاف . ويدخل حوالي 60000 طناً من الصوديوم سنوياً في تصنيع رباعي إثيل – ورباعي مثيل الرصاص tetraethyl-and tetramethyl lead ، ويستخدم الباقي في إرجاع المعادن (وخصوصاً التيتانيوم) ، Na_2O_2 ، وإزالة قشور

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المعـادن ، والأصـباغ ، والمستحضـرات الصـيدلانية ، ومبيـدات الأعشـاب . بلـغ استهلاك الولايات المتحدة من الصوديوم 102000 طناً عام 1981 .

التصنيع :

أهم طريقة لتحضير الصوديوم هي التحلل الكهربائي لكلور الصوديوم المنصهر . وفيما يلي التفاعل :

$$2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$$

تتألف خلية التحلل الكهربائي هذا من صندوق فولاذي مستطيل مغلق مبطن بمادة مقاومة للصهر (الصورة 14–6) .

يصنع الأنود من الكربون والكاثود من الحديد. ينظم الأنود والكاثود في حجرتين منفصلتين لتسهيل استرجاع الصوديوم والكلور . لكلوريد الصوديوم درجة انصهار عالية (804 ° مئوية) ، إنما يضاف كلوريد الكلسيوم لخفضها ، وتعمل الخلية بدرجة 600 ° مئوية . والإلكتروليت يتألف من كلوريد صوديوم 33.2 % وكلوريد كلسيوم 66.8 % . يطيل انخفاض درجة الحرارة من عمر البطانة المقاومة للصهر في الخلية ، ويسهّل عليها جمع الكلور ، ويمنع الصوديوم من تشكيل ضباب يصعب استخلاصه . يتجمع مزيج الصوديوم – كلسيوم على الكاثود ، ولكن انحلالية الكلسيوم في الصوديوم تنقص مع نقص درجة الحرارة بحيث تبرد بلورات الكلسيوم الأثقل ، التي تشكلت كمزيج، وتترسب عائدة إلى المغطس . ويرشّح الصوديوم الخام بدرجة 105 – 110 ° مئوية ، فيعطي صوديوماً بنقاوة 99.9 % . ويتم تفريغه منصهراً إلى شاحنة صهريجية مملوءة بالنتروجين ، ويترك حتى يتصلب ، ثم يتم شحنه .

الكلورات والبير كلورات Chlorates and Perchlorates :

يجري تصنيع كلورات الصوديوم بكميات كبيرة (حوالي 58000 طناً عام 1981) . ويستخدم نصف الإنتاج تقريباً لقصر عجينة الورق ومع الوقود الصلب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لدفع الصواريخ (بواسطة بيركلورات الأمونيوم) ، ومبيدات العشب ، والمواد المزيلة للأوراق ، وبيركلورات البوتاسيوم لصناعة المواد المتفجرة التي تستهلك معظم الباقي .

التصنيع :

يجري إنتاج ***كلورات الصوديوم*** عن طريق التحلل الكهربائي للمحلول الملحي المشبع المحمّض ، والممزوج بثاني كرومات الصوديوم (2غ / ل تقريباً) لإنقاص تأثير التأكل الذي يمارسه حامض الهيبوكلوروز الموجود . وتبين الصورة 14–7 الخطوات الأساسية المتبعة في إنتاج هذه المادة الكيميائية .

يحضّر المحلول الملحي من ماء يسر أو من ناتج تكثيف جهاز التبخير والملح الصخري بعد تنقيته من الكلسيوم والمغنزيوم . تملأ الخلية الفولاذية المستطيلة بالمحلول الملحي أو بمحلول ملحي مسترجع ، أعدّ من كلورات مسترجعة تحتوي على الكلورات ، منحلة في ناتج التكثيف من جهاز التبخير. تكون إلكترودات الخلايا الصغيرة من الغرافيت والفولاذ ، ومن الغرافيت والغرافيت للخلايا الأكبر ، ومن التيتانيوم المغلف للأنودات المستقرة حجماً (DSA) في تصاميم الخلايا الحديثة . وجربت أيضاً أنودات التنتالم tantalum والنيوبيوم niobium .

يؤدي تحسين الأنودات إلى مردود أعلى للخلايا وكثافات أعلى في التيار . تتم المحافظة على حرارة الخلية عند 40 ° مئوية (أعلى عند استخدام أنودات DSA) بواسطة ماء التبريد . عملياً ، تكون نواتج التحلل هي هيدروكسيد الصوديوم على الكاثود والكلور على الأنود ، ولكن نظراً لعدم وجود رقٍّ diaphragm في الخلية ، يحدث المزج ويتشكل هيبوكلوريت الصوديوم ، الذي يتأكسد بعد ذلك إلى كلورات . وفيما يلي التفاعل الإجمالي :

$$NaCl(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow NaClO_3(aq) + 3H_2(g) \quad \Delta H = 937\ KJ$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يضخ السائل النهائي من الخلية إلى الصهاريج حيث يجري تسخينه بالبخار الحي إلى 90 ° مئوية لتخريب أية كمية موجودة من الهيبوكلوريت . يتم تحليل السائل لتقدير محتوى الكرومات ، ويتم إدخال الكمية اللازمة من كلوريد الباريوم لترسيب الكرومات الموجودة بالكامل تقريباً .

يترسب طين الغرافيت من الألكترودات وكرومات الباريوم إلى قاع الصهريج ، ويضخ السائل النقي عبر جهاز ترشيح إلى أحواض التخزين في جهاز التبخير . تتم معادلة السائل في صهريج التخزين برماد الصودا ويبخر في جهاز تبخير ذي تأثير مزدوج إلى أن يحتوي على مايقرب من 750 غ / ل من كلورات الصوديوم . يترك السائل بعد التبخير حتى يستقر لإزالة كلوريد الصوديوم ، الذي يشكل الملح والكلورات المستخلصين، لاستخدامهما من جديد . يجري ترشيح السائل المستقر وتبريده . ثم تدوّر بلورات كلورات الصوديوم المترسبة في جهاز طرد مركزي وتجفف .

لإنتاج طن واحد من كلورات الصوديوم ، نحتاج إلى المواد والأدوات التالية : ملح (كلوريد الصوديوم) 514 كغ ، حمض الهيدروكلوريك 12.3 كغ ، ثاني كرومات الصوديوم .045 كغ ، كلوريد الباريوم 5.9 كغ ، غرافيت مستهلك 7.70 كغ ، طاقة كهربائية (تيار مستمر) 18.400 MJ ، بخار 5 طناً، متطلبات محرّكة 228 MJ، ماء (عند 25 ° مئوية) 22 طناً ، عمل 8/ سا .

الصورة 14–7. مخطط إنتاج لتصنيع كلورات الصوديوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يجري تحضير ***بيركلورات الصوديوم*** بتحويل كلورات الصوديوم إلى بيركلورات صوديوم في خلايا فولاذية إلكتروليتية ، تحتوي على أنودات من البلاتين وتعمل عند 5.50 – 6 فولطاً ، و 2500 آمبير ، ودرجة حرارة 65 ° مئوية . يضاف محلول كلوريد البوتاسيوم بعد ترشيحه إلى بيركلورات الصوديوم ، فتترسب بلورات بيركلورات البوتاسيوم ، وتطرد مركزياً ، وتغسل ، وتجفف . والآن يحتوي السائل الأم على كلوريد الصوديوم ، الذي يمكن استخدامه لتغذية الخلايا من أجل تصنيع كلورات الصوديوم . يمكن أيضاً تصنيع بيركلورات البوتاسيوم بالتحلل الكهربائي لمحاليل كلوريد البوتاسيوم .

تستخدم كلورات البوتاسيوم في تصنيع الثقاب ، والمنتجات الصيدلانية ، ومزائج الصواريخ النارية . إن معظم مزائج المواد العضوية والكلورات هي مزائج متفجرة ، ولذلك يجب أن يحصر استخدامها بالخبراء فقط .

نواتج أخرى :

نقدم في مكان آخر من هذا الكتاب بضع معالجات إلكتروليتية ، كما في الفصل الخاص (13) المتعلق بالصودا والكلور الكاويين . وقد أوردنا في الفصل السابع، حول الغازات الصناعية ، الهيدروجين والأكسجين الإلكتروليتيين مع طرق أخرى فيما يتعلق بالهيدروجين . وسنأتي على ذكر الفلور في ألمانيا ، في الفصل 20 . يجري تحلل HCl كهربائياً إلى كلور وهيدروجين 66 ° مئوية .

المركبات العضوية :

ماأن اكتسب علم الكيمياء العضوية الكهربائية موطئ قدم ، حتى بدأت التكنولوجيا تتجذر وتظهر علامات على توسع كبير . الكهرباء طاقة مكلفة ، ولكنها رخيصة نسبياً كمعامل reagent . جربت عدة معالجات كهربائية عضوية ثم هجرت فيما بعد عندما اكتشفت طرق كيميائية أو بيولوجية أقل كلفة . جرى تحضير السوربيتول sorbitol ، والمانيتول mannitol ، وحمض الغلوكونيك gluoconic acid وأملاحه بأكسدة الغلوكوز كهربائياً . وتستخدم اليوم على نطاق واسع طريقة تحويل الأكريلونتريل acrylonitrile إلى أديبونتريل adiponitryle.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وهناك مصانع أخرى تعمل على نطاق ضيق أو انها جربت في الخارج ، تتضمن حمض الافتاليك phthalic acid إلى حمض ديهيدروفتاليك dihydrophthalic acid ، والأسيتون acetone إلى بيناكول pinacol ، وأديبات أحادي المثيل monomethyladipate إلى سباكات ثنائي المثيل dimethyl sebacate ، والفلورة الفوقية perfluorination لمختلف الأمينات والأحماض العضوية ، بعضها أقل من مشتقات مفلورة فوقياً perfluorinated derivatives ، ورباعي إتيل الرصاص tetraethyl lead .

الخلايا الأولية والثانوية :

يمكن استخدام التفاعلات الكيميائية لتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية وهي طريقة على عكس الطرق التي قدمناها في أجزاء سابقة من هذا الفصل . ويمكن إحداث التفاعلات الكيميائية في وحدة مصممة خصوصاً بهدف الحصول على طاقة كهربائية . وتشيع تسمية هذه الوحدات بالخلايا أو البطاريات . تنتج ***الخلايا الأولية*** الكهرباء بواسطة تفاعل كيميائي غير قابل للعكس بسهولة ، ولذلك يتوجب استبدال المواد الكيميائية بعد حدوث التفاعل . وتعتمد ***الخلايا الثانوية*** على التفاعلات الكيميائية العكوسة بالطاقة الكهربائية ولذلك لاتحتاج إلى استبدال مقوماتها الكيميائية . كلفة الطاقة الكهربائية التي تحتويها هذه البطاريات عالية جداً، وخصوصاً إذا استخدمت لإنتاج كميات كبيرة من الكهرباء . بلغ إجمالي بيع البطاريات 3300 مليون دولاراً عام 1979، كان منها 600 مليوناً على الأقل من أجل مواد كيميائية ، بما فيها المعادن .

إن تطوير الخلايا الثانوية ذات الوزن الخفيف والمحتوى العالي من الطاقة قد تحدث ثورة في استخدام الطاقة عن طريق تسويتها leveling out لعامل التحميل في مصانع القدرة ، مما يجعل الناقلات المزودة بالطاقة كهربائياً مرضية للاستخدام العام ، وقد تجعل بالإمكان استخدام الطاقة المستمدة من الرياح والمد والجزر على نحو اقتصادي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الخليـة الجافـة العاديـة جهـاز قـديم جـداً ، تحـدرت مباشـرة مـن خليـة لكلانشـيه Leclanche cell. يكون فيها مجمِّع التيار الكاثودي قضيب من الكربون ، والأنود مـن الزنـك ، والإلكتروليـت هـو كلوريـد الزنـك أو مـزيج مـن كلوريـد الزنـك وكلوريـد الأمونيـوم ، يحضّـر فـي قـوام معجـون مـع مـادة غروانيـة (اسـتخدم النشـاء والـدقيق) وثاني أكسيد المنغنيز الموجود كمانع للاستقطاب . يحيط بهذه الخلية غلاف من ورق مقوى وبلاستيك لعزل هذه الخلية " الجافة " .

خلايا الوقود هي خلايا أولية تستخدم معالجات الاحتراق المحفّز لتوليد الكهرباء . وهي خلايا ممتازة حيثما أمكن الحصول على الموثوقية ، وانخفاض الوزن في وحدة الطاقـة المنتجـة ، وحيثمـا لاتؤخـذ الكلفـة بعـين الاعتبـار . وهـي أيضـاً وحـدات واعـدة بالتوليد الفعال علـى نطـاق واسـع . وتقام اليوم منشـآت أساسية تحمل أجزاء متحركـة ستولد الطاقة بهدوء للاستخدام المنزلـي . ويمكن وضـعها قريبـاً من المستهلك لأنهـا تتصف بالهدوء وعدم تلويث الجو ، الأمر الذي يوفر كلفة التوزيـع . (انظر الفصل الرابـع بخصـوص النظريـة والدراسـة) يتضـمن الوقـود المسـتخدم الهيـدروكربونات ، والميثـانول ، والأمونيـا ، والهيـدرازين hydrazine ، والهيـدروجين مـع الهـواء أو الأكسجين ، وهو المؤكسد العادي .

الخليـة الثانويـة الأكثر أهميـة هـي ***المركم الرصاصـي*** lead storage batter. والتفاعلات التي تحدث عند التفريغ بين إلكترودين غاطسين في حمض الكبريتيك (الكبريت) المخفف جزئياً هي :

على صفيحة البيروكسيد الرصاصية الإيجابية (الكاثود)

$$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$
$$Pb^{2+}(aq) + \mathbf{SO_4^{2-}}(aq) \rightarrow PbSO_4(s)$$
$$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + \mathbf{SO_4^{2-}}(aq) + 2e \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

على صفيحة الرصاص الإسفنجي السلبية (الأنود)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$\begin{array}{c} Pb(s) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2e \\ Pb^{2+}(aq) + \mathbf{so}_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) \\ \hline Pb(s) + \mathbf{so}_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4 + 2e \end{array}$$

التفاعل الإجمالي :

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{-2}(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$

تتولد الطاقة الكهربائية عندما تحدث هذه التفاعلات . ولتجديد النشاط ، أي إعادة شحن البطارية ، تستخدم الطاقة الكهربائية وتنعكس التفاعلات . تتألف البطارية من صفائح من الرصاص على شكل شبكة تمتلىء ، عندما تشحن ، بـ بيروكسيد الرصاص على الصفيحة الإيجابية وبالرصاص الإسفنجي على الصفيحة السالبة . تفصل الصفائح عن بعضها حواجز مصنوعة من مواد ذات مسامات دقيقة ككلوريد البولي فينيل ، أو البوليستر ، أو البوليبروبلين ، أو المطاط ، أو الزجاج . تملأ البطارية بحمض الكبريتيك المخفف . وتتألف البطارية العادية من 13–15 صفيحة في الخلية وتضم عدة خلايا على التسلسل . وتولد كل خلية 2 فولطاً .

وهناك خلية أخرى تستخدم على نطاق واسع هي ***بطارية إديسون*** . تتألف الصفيحة الإيجابية فيها من بيروكسيد النيكل وقشور معدن النيكل ، والصفيحة السالبة من الحديد المطحون ناعماً . ويتألف الإلكتروليت من مزيج من هيدروكسيد البوتاسيوم وهيدروكسيد الليثيوم . تستخدم هذه البطارية على نطاق واسع في التشغيل الصناعي العنيف وفي استخدامات الخطوط الحديدية .

تشبه الخلية الثانوية المؤلفة من **النيكل – كادميوم** خلية إديسون المؤلفة من النيكل – حديد ، لكن مدة تخزينها أفضل ، وتفقد فقط حوالي 10 % من قدرتها خلال أول 48 ساعة وبعدئذٍ تفقد حوالي 3 % أو أقل شهرياً . تستخدم هذه الخلية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للإلكترودات الموجبة والسالبة ، على التوالي ، هيدروكسيد النيكل وهيدروكسيد الكادميوم – كادميوم كمواد نشيطة كهرو كيميائياً . والإلكتروليت فيها هو محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المائي . ويمكن تمثيل التفاعل الإجمالي في الخلية كما يلي :

$$2Ni(OH)_3 + Cd \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

مشحونة مفرّغة

تبلغ فولطية التفريغ الإسمية للخلية حوالي $1\frac{1}{2}$ فولطاً . هذه الخلايا متينة ، يتصاعد منها قليل من الغازات ، فعالة عند درجات الحرارة المنخفضة ، وتستخدم، على الرغم من كلفتها العالية ، في الخدمات الاحتياطية والطارئة ، والخدمة المتحركة ، وفي الأجهزة التطبيقية العديمة القلب كمكنات الحلاقة الكهربائية وفراشي الأسنان . وكان القمر الصناعي تلستار قد حمل جهاز اتصال زود بالقدرة بواسطة 19 بطارية نيكل – كادميوم .

يتواصل تطوير البطاريات بقوة وكذلك الصفائح الرصاصية الواعدة . ويبين الجدول 14–6 بعض الخصائص التي يمكن الحصول عليها من مجموعات البطاريات الأقل شيوعاً مقارنة بأفضل وحدات الرصاص – الحمض .

يجب مراجعة الأرقام بحذر، لأن التطورات الحالية تعمل على تغييرها بسرعة. لأن السيارة تحتاج لاجتياز 100 ميلاً بسرعة معقولة من غير تجديد الشحن ، إلى طاقة كثافتها 356 KJ / Kg بقدرة إجمالية مقدارها 178000 KJ بكلفة منخفضة نسبياً .

وهذا الهدف لايمكن تحقيقه في الوقت الحاضر. ولكن هناك تطور جديد يبشر بتقدم حقيقي في هذا الميدان ، رغم عدم نجاح التكنولوجيا والكلفة في حل هذه المسألة .

وتتميز بكثافة جيدة في الطاقة البطاريات العضوية التي لاتستخدم معدناً في تركيبها وتحتوي على إلكترودات من بولي أسيتيلين أو بارا فينيلين (p-phenylene)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وإلكتروليت هو بيركلورات أمونيوم – تترابوتيل في كربونات بروبيلين ، وتعطي تيارات كبيرة جداً بالنسبة لحجمها .

وتجري أيضاً دراسة البطاريات التي تستخدم المعالجات البيولوجية .

الجدول 14–6. صفات أنظمة البطاريات القابلة لتجديد الشحن.

	كثافة الطاقة في الخلية KJ / Kg	درجة حرارة التشغيل (مئوية)	عمر الخلية ، مواعيد إعادة الشحن
رصاص – حمض	200–160	30–20	1000
ليثيوم – سلفيد الحديد	670–630	450–380	1000
صوديوم – ثلاثي كلوريد الأنتيمون	400	200	175
صوديوم – كبريت	555	300–250	400
نيكل–زنك	240	30–20	250
نيكل – حديد (إديسون)	160	30–20	3000
زنك – كلور	200	50	100

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 15

الصناعات الحرارية الكهربائية
(الكهروحرارية)

تحتاج كثير من المنتجات الصناعية التي تصنع عند درجة حرارة عالية إلى استخدام فرن كهربائي . يمكن للأفران الكهربائية أن تنتج حرارة عالية تصل إلى 4100 °مئوية . وقد يتباين هذا مع أعلى درجات الحرارة التي تنتجها أفران الاحتراق التجارية والتي تصل إلى 1700 ° مئوية .

لدرجة الحرارة العالية نتائج مضاعفة : زيادة سرعة التفاعل ، وتوطيد ظروف جديدة للتوازن . وقد أدت هذه الظروف الجديدة للتوازن إلى إنتاج مركبات لم تكن معروفة قبل الفرن الكهربائي . وتعد كربيدات السليكون والكلسيوم نماذج من المنتجات الجديدة المتشكلة على هذا النحو .

يقدم الفرن الكهربائي ضبطاً أكثر دقة وتركيزاً للحرارة وتكون الخسارة الحرارية أقل مما هو محتمل في الأنماط الأخرى من الأفران. يعود ذلك لنقص غاز المداخن وارتفاع تدرج درجة الحرارة بين مصدر الحرارة والكتلة المسخنة. الفرن الكهربائي أنظف وأكثرملاءمة في العمل من فرن الاحتراق . وهو يعمل بتيار متناوب ذي أمبيرية عالية ، وفولطية معتدلة عادة ، في حين تحتاج الصناعات الإلكتروليتية إلى تيار مستمر .

النماذج الرئيسية للأفران الكهربائية هي : الفرن القوسي Arc ، والفرن بالحث Inducation ، وفرن المقاومة Resistance ، وفرن البلازما Plasma .

ينتج الفرن القوسي الحرارة عن طريق قوس كهربائي يقع بين إلكترودين أو اكثر من الغرافيت أو الكربون عادة وقد تستهلك أو لاتستهلك أثناء التشغيل ، أو بين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الإلكترودات وشحنة الفرن . الفرن نفسه عادة عبارة عن غلاف أسطواني مبطن بمادة مقاومة للصهر . ولا ينحصر استخدامه للصناعات التي صمم من أجلها .

يجري حالياً تصنيع حوالي 20 % من الإنتاج العالمي للفولاذ في أفران الحث والقوس الكهربائية . كما يجري أيضاً إنتاج السبائك الحديدية في هذه الأفران . ويتم التشغيل عادة في هذه العمليات بالطريقة المتقطعة . أما الأفران القوسية القائمة الغاطسة (submerged one shaft furnaces) فتعمل بتلقيم المواد الصلبة من الأعلى بشكل متواصل وبزل هذه المواد دورياً بعد انصهارها وجمعها في الأسفل . وتستخدم هذه الأفران لإنتاج عنصر الفوسفور وكربيد الكلسيوم .

قد تستخدم أفران الحث فقط من أجل مواد التوصيل كالمعادن ، حيث تتحول الطاقة الكهربائية إلى حرارة بوساطة تيار مستحث ينشأ في الشحنة . يمكن اعتبار الفرن كمحول ، يتألف الملف الثانوي فيه من شحنة معدنية والملف الأولي من وشيعة ثقيلة من النحاس ترتبط بمصدر للطاقة . تعمل أفران الحث بترددات من 60 – 500000 هرتز (Hz) ، ولكن الأفران التي تستخدم للمعالجات الحرارية الكهربائية بمقياس تجاري لاتستخدم عادة ترددات أعلى من 6000 هرتز . نحصل على أثر التسخين بخفض شدة المجال عندما يزداد التردد . يجب وضع الشحنة حول قلب (لب) حديدي في الفرن ذي التردد المنخفض ، ولكن هذا القلب ليس ضرورياً في الأفران ذات التردد العالي . عند إتمام شحن المادة للفرن يجب أن تكون هناك مقاومة معينة لازمة للتسخين ويتم التسخين بشكل مباشر عن طريق المقاومة وذلك عند إضافة مواد عالية المقاومة إلى الشحنة وإلا فيجب التسخين بصورة غير مباشرة . تستخدم أفران المقاومة التي تعمل بطريقة متقطعة لإنتاج كربيد السليكون وإلكترودات الغرافيت . وتستخدم أفران المقاومة المستمرة ذات الجذوع العمودية لتكليس الأنثراسيت anthracite من أجل إنتاج كربون توصيل لبناء كاثودات خلايا الألمنيوم . وغالباً ماتستخدم الأفران القوسية وأفران المقاومة في الصناعة الكهربائية الكيميائية (الكهرو كيميائية) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أما فرن البلازما القوسي فهو فرن غازي يسخن كهربائياً وينتج درجة حرارة عالية (3730 – 4730 ° مئوية) . ويمكن تقريباً استخدام أي غاز في هذا الفرن ويعتبر الغاز قوساً كهربائياً يشتعل باستمرار بين إلكترودين ويتأين جزئياً . وعندئذٍ يدخل الغاز المسخن المتأين (البلازما) إلى حجرة التفاعل . اقترح هذا الجهاز لتحويل خامة الحديد ، ولكنه لم يستخدم كثيراً على الصعيد التجاري بسبب ارتفاع كلفته . مع ذلك ، أصبح عامل الكلفة أقل أهمية بسبب التشديد على مراقبة البيئة وسلامة العمل .

المواد الحاكّة الاصطناعية :

تاريخياً : كانت المواد الحاكّة جميعها قبل عام 1891 منتجات طبيعية كالماس ، والياقوت corundum ، والسنفرة emery ، والعقيق الأحمر garnet ، والكوارتز quartz، والكيزلغور kieselguhr ، وأحمر الصقل rouge . في تلك السنة أنتج إ . ج. آكسون أول مادة تركيبية حاكّة في فرن قوسي كهربائي محلي الصنع أثناء محاولته تصليد الطين . واكتشف أن البلورات الأرجوانية حديثة التصلد هي كربيد السليكون . وعندما اكتشف أن صلابة هذه البلورات تكفي لقص الزجاج قام ببيعها ، تحت اسم كربورندوم Carborundum ، إلى صاقلي الأحجار الكريمة بمبلغ 1940 دولاراً للكيلوغرام . وبيع ناتج آخر من كربيد السليكون تحت اسم تجاري هو كريستولون Crystolon . يجري تصنيع أكسيد الألمنيوم المنصهر، وهي المادة الحاكة الأوسع استعمالاً ، في الفرن الكهرو حراري . ويعد نتريد البورون Boron nitride ، أو البورازون Borazon ، من أكثر المواد التركيبية صلابة ، وينتج كهرو حرارياً .

الاستخدامات والاقتصاديات : اتسمت بداية تطور أدوات التجليخ الحديثة باكتشاف وإنتاج مواد الحكّ الاصطناعية ، التي تتمتع بأهمية كبيرة في الصناعة الدقيقة في هذه الأيام ، كصناعة الأجزاء المعدنية للسيارات ، والطائرات ، والآلات ، والقوالب ، والمواد الأخرى المصنّعة في العصر الحاضر . ولتخفيف التأكل ، يعمل علماء المعادن على تطوير خلائط أصلب وأصلب ، يمكن بعد ذلك صوغ أكثرها على نحو اقتصادي فقط بوساطة هذه المواد الحاكة الاصطناعية الصلبة . ويستخدم أيضاً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كربيد السليكون والألومينا كمادة مقاومة للصهر ، كلتاهما على شكل آجر ومادة سائبة للدك في المكان المناسب . ويستخدم بين 30 و50 % من إنتاج كربيد السليكون لإضافته في تصنيع الحديد والفولاذ . وتستهلك المواد المقاومة للصهر والصناعة المعدنية في الوقت الحاضر حوالي 70 % منه ، ويستهلك جزء بسيط منه تقليدياً في صناعة المواد الحاكّة .

يتجاوز إنتاج كربيد السليكون في الولايات المتحدة وكندا 225000 طناً ، ويصل الكربيد المستخرج من الألومينا المنصهرة إلى حوالي 180000 طناً سنوياً. يصمد كربيد السليكون الكتيم لدرجة حرارة تصل حتى 1000 ° مئوية ويقاوم التأكل ، والحتّ ، والحت المشترك coerosion .

كربيد السليكون Silicon Carbide : ينتج كربيد السيلكون من خامات الرمل والكربون . نحصل على الكربون من كوك البترول ، ويحتوي الرمل على سليكا 98–99.5 % . وتعطى معادلات التفاعل على النحو :

$$SiO_2(c) + 2C(amorph) \rightarrow Si(c) + 2CO(g) \qquad \Delta H = +\ 606\ KJ$$
$$Si(c) + C(amorph) \rightarrow SiC(c) \qquad \Delta H = -\ 127.7\ KJ$$

ويحدث التفاعل الإجمالي بتوحيد هاتين المعادلتين :

$$SiO_2(c) + 3C(amorph) \rightarrow SiC(c) + 2CO(g) \qquad \Delta H = +\ 478.3\ KJ$$

تمثل الصورة 15–1 مخططاً لإنتاج كربيد السليكون . وتظهر الصورة 15–2 الفرن نفسه . يمزج الرمل والكربون بنسبة جزيئية غرامية تقارب 3:1 ويشحن إلى الفرن . وإذا أضيفت نشارة الخشب ، ازدادت مسامية الشحنة وسمحت بدوران الأبخرة وانفلات أول أكسيد الكربون المنتج .

الفرن عبارة عن حوض يتراوح طوله من 12–24 م ، وعرضه 3 م أو أكثر ، وارتفاعه 2–3 م . تشكل الألكترودات أطراف الحوض ، وتربط إلى قلب من الغرافيت للتسخين المركزي . جدران الفرن من الآجر السائب المقاوم للصهر ، الذي يثبت في المكان بواسطة إطار فولاذي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لإنتاج 1 طناً من كربيد السليكون النهائي (بما فيه الشحنة غير المحولة) ، نحتاج إلى المواد والأدوات التالية : رمل 2.10 طناً ، كوك 1.40 طناً ، نشارة خشب (في حال استعمالها) 0.5 طناً ، كهرباء 28 – 23 MJ .

الصورة 15–1. مخطط تصنيع كربيد السليكون

لاتحدث خسارة كبيرة في الحرارة لأن الشحنة الخارجية غير المتفاعلة تعمل كعازل . وعندما يتشكل كربيد السليكون ، تزداد موصلية الشحنة وتتعدل القدرة عن طريق انخفاض الفولطية . يكون التيار الابتدائي النموذجي بين الإلكترودات 6000 آمبير عند 230 فولطاً ، وقد يكون التيار النهائي 20000 آمبير عند 75 فولطاً . مبدئياً ، يسخن القلب حتى 2040 ° مئوية ولكن الحرارة تعود إلى الهبوط تدريجياً إلى 1600 ° مئوية . تبقى الأطراف الخارجية للفرن عن درجة 1370 ° مئوية . ويجب أن لاترتفع الحرارة كثيراً ، وإلا تفكك كربيد السليكون مع تطاير السليكون وتشكل الغرافيت . وفي الواقع ، تم اكتشاف الغرافيت الصناعي بهذه الطريقة .

يتم التفاعل عند التسخين لمدة 36 ساعة والتبريد لعدة أيام . وبعد التبريد ، تزال بلورات كربيد السليكون ، بحصيلة 11.3 طناً لكل 75 طناً من شحنة الفرن . يتم تكسير القطع الكبيرة من البلورات ، وغسلها ، وتنظيفها بالمعالجة الكيميائية بحمض الكبريت وماءات الصوديوم . تصنف البلورات وتنخل ، ويتراوح الناتج النهائي من 6– mesh إلى مسحوق ناعم . يضم الجزء الخارجي اللامتفاعل من الشحنة إلى الشحنة التالية للفرن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 15–2. فرن مقاومة كهربائية ينتج كربيد السليكون من ماركة الكربورندم .

أكسيد الألمنيوم المصهور : قد تكون المادة الخام للمواد الحاكة المصنوعة من أكسيد الألمنيوم المنصهر ، كتلك التي تباع تحت أسماء تجارية مثل ألوندم Alundum وألوكسيت Aloxite ، من البوكسيت المشوب ، وتدعى غالباً البوكسيت الأحمر red bauxite . تمارس الشوائب ، ويتكون بصورة رئيسية من أكاسيد الحديد والسليكون ، تأثيراً كبيراً على التركيب والخواص ويتوجب ضبطها بدقة . تصهر أيضاً ألومينا باير النقية (انظر الفصل 20) من أجل احتياجات خاصة ، أي عندما يتوجب إبقاء حرارة عجلة التجليخ منخفضة . وفي جميع الأحوال ، يجب تكليس المادة الألومينية قبل شحنها إلى الفرن .

يتألف فرن المقاومة القوسي العمودي من غلاف فولاذي دائري بارتفاع 2 م تقريباً يرتكز فوق قاعدة من كربون البواتق بقطر 1.5 م تقريباً . يستدق الغلاف قليلاً في أعلاه لتسهيل انتزاعه من الكتلة المصبوبة . يبرّد السطح الخارجي للفرن بالماء بحيث تشكل الألومينا اللامنصهرة حول الجدران بطانة للفرن مقاومة للصهر

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتتدلى إلكترودات الكربون المستديرة في الفرن ، وتسحب الأقواس بينها ويتم شحن فرن الصهر . يبدأ الانصهار عادة بتشكل خندق (حفرة) في أعلى دفعة البدء يحشى بكوك خشن لنقل التيار .

تضاف خراطة التجويف الحديدية لإزالة خبث الشوائب السليكونية . تدلّى الإلكترودات لإحداث تماس مع النهايات المقابلة للخندق. عندما تبدأ الألومينا بالانصهار ، تنقل التيار ، ويستهلك كوك البدء بسرعة .

تتألف شحنة الفرن النموذجية من بوكسيت مكلس (89 %) ، وكوك (2 %) ، وخردة حديد (9 %) . تضاف الشحنة حالما تنصهر بين الأقواس، وتنقل الألومينا المنصهرة التيار، ويرجع الكثير من الحديد والسليكا لتتشكل سبيكة ثقيلة تغوص إلى القاع . عندما يرتفع مستوى الألومينا المنصهرة ، ترتفع الإلكترودات ، ويضاف المزيد من الشحنة ، حتى يمتلىء الفرن في النهاية . يغلق التيار وتبرّد الكتلة بالكامل ضمن ظروف موجهة للحصول على التركيب المرغوب. ومع أن هذا الناتج يحمل صلابة 9 على مقياس موهز للياقوت corundum ، لكنه فقاعي في تركيبه وغير منتظم ولذلك لاتصنع سطوح الارتكاز منه . تفتت المصبوبات المبرّدة بكسارات اسطوانية ، وتغسل بمحاليل كيميائية ، وتصفى . ويجري تصنيع الناتج إلى عجلات وورق ومساحيق للتجليخ أو إلى أشكال مقاومة للصهر بواسطة التلبيد sintering .

الياقوت الصناعي corundum أوالزفير sapphire : يصنع عادةً الياقوت الصناعي ، أو الياقوت الأبيض من أجل سطوح الارتكاز الصلبة اللازمة للساعات والأدوات الحديثةعن طريق بلورة الألومينا النقية من خلال الصهر في لهب الهيدروجين – الأكسجين المقلوب عند درجة 1925 ° مئوية بطريقة فيرنويل Verneuil process . تقص الكرات البلورية وتصقل وفقاً للرغبة . ويصنع بهذه الطريقة كثيراً من الأحجار الكريمة كالياقوت النجمي والشفاف والأزرق والأبيض .

كربيد البورون Boron Carbide : مادة شديدة الحك . ظهرت لأول مرة عام 1934 تحت اسم نوربيد Norbide . ويسير تفاعل إنتاجه كما يلي :

$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتفاعل حمض البوريك مع الكوك في فرن المقاومة الكربونية عند درجة 1600 ° مئوية . ويكون الناتج B_4C 99 % تقريباً . ويجد له استخداماً متخصصاً كمسحوق حاكٍّ بأشكال مصوغة كمنافث للتنظيف بالسفع الرملي .

نتريد البورون Boron Nitride: البورازون Borazon هو نتريد البورون في شكله المكعب ، ويتشكل عند 6.9 GPa و 1650 ° مئوية ، الذي يبدل نتريد البورون السداسي العادي إلى هذا الشكل المكعب . وصلابته تضاهي صلابة الماس، ولكنه أفضل بكثير من ناحية مقاومته للأكسدة . تقوم بتصنيعه شركة جنرال إلكتريك ، ويوجد بحجوم كبيرة ، وهو ملائم على الأخص لإنتاج المجلخات .

كربيد الكلسيوم Calcium Carbide :

تاريخياً : أنتج كربيد الكلسيوم لأول مرة عن طريق الصدفة . ففي عام 1892 ، كان ت. ل. ويلسون يحاول تحضير الكلسيوم المعدني من الجير والقطران في فرن كهربائي في سبراي ، في كارولاينا الشمالية . ولما تبين أن الناتج المتحصل لم يكن كلسيوماً ، ألقي في نهر مجاور ، وأصيب ويلسون بالدهشة عندما لاحظ أن هذا الناتج يطلق كميات كبيرة من الغازات القابلة للاحتراق . وأنشئ أول معمل لإنتاج كربيد الكلسيوم عام 1896 عند شلالات نياغارا .

الاستخدامات والاقتصاديات : يستخدم كربيد الكلسيوم لتصنيع السيناميد cyanamide باتحاده مع النتروجين ، ولتحضير الأسيتيلين عن طريق تفاعله مع الماء . ويصنع السياناميد بتسخين كربيد الكلسيوم في جو من النتروجين (الفصل 10) . كان كربيد الكلسيوم يستخدم سابقاً بكميات كبيرة لتصنيع الأسيتيلين ، ولكن الأسيتيلين القائم على أساس الهيدروكربونات الأكثر شيوعاً في هذه الأيام . هبط إنتاج الولايات المتحدة من هذه المادة من 1×10^6 طناً في الستينات إلى 242000 طناً في عام 1979 .

التصنيع : يحضّر كربيد الكلسيوم من الجير الحي والكربون عند درجة 2000 − 2200 ° مئوية :

$$CaO(c) + 3C(amorph) \rightarrow CaC2(l) + CO(g) \quad \Delta H = + 466\ KJ/mol$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الكوك ، أو الأنثراسيت ، أو كوك البترول هو في العادة مصدر الكربون . ولكن الكوك أكثر استخداماً . ويجب أن يكون متراصاً ، وقليل المحتوى من الرماد ، ونقطة اشتعاله منخفضة ، ومقاومته الكهربائية عالية ، بحيث يكون حجم شحنة الفرن عالية المقاومة لانسياب الطاقة . وبالتالي تتركز الطاقة ، مما يؤدي إلى زيادة في سرعة التفاعل واكتماله . يجب عدم وجود الفوسفور ، لأنه يشكل الفسفيد phosphide الذي يتحول إلى فوسفين سام PH_3 عندما يصنع الكربيد إلى أسيتيلين

ونحصل على الجير الحي بحرق الحجر الجيري الذي يحتوي على 97 % على الأقل من كربونات الكلسيوم . تعيق الإنتاج شوائب ، كالمغنسيا ، والسليكا ، والحديد ويكون الكربيد أقل نقاء في حال وجودها .

فرن الكربيد ليس فرناً حقيقياً لمقاومة القوس الكهربائي ، لكنه نموذج مطور من الفرن القوسي المعروف . في صناعة الكربيد، استبدلت أفران الصب ، الشبيهة بأفران إنتاج أكسيد الألومونيوم المصهور ، بأفران الصب المستمرة أو المتقطعة التي تنتج الكربيد المنصهر . يتألف الفرن من غلاف فولاذي ذي جدران جانبية مبطنة بطوب حراري عادي ، وقاعه مغطى بقوالب من الكربون أو الأنثراسيت يساعده على الصمود لشدة الحرارة ، والظروف القلوية . تستخدم معظم الأفران الكبيرة تياراً كهربائياً ثلاثي الأطوار وثلاث إلكترودات عمودية معلقة في الغلاف . وأدخلت تحسينات تضمنت الفرن " المغلق " ، حيث يتم تقريباً جمع واستخدام كل أول أكسيد الكربون الناتج من التفاعل ، والإلكترودات سودربرغ المتواصلة للتجفيف الذاتي ، التي تتيح أفراناً ذات طاقة أكبر من الإلكترودات القديمة ذات التجفيف المسبق . تتراوح قدرة الأفران عادة بين 18 – 65 MJ أو أكثر ، وينتج فرن الصب الثلاثي الأطوار ذو القدرة 90 MJ حوالي 180 طناً من الناتج التجاري (كربيد 85 % عادة) يومياً. يستهلك إنتاج طن واحد من الكربيد من المواد مايقرب من 860 كغ من الجير ، و590 كغ من الكوك ، و16 كغ من معجون الإلكترود ، و108 MJ من الطاقة . يتم الشحن بالجير والكوك بصورة مستمرة مع التفريغ المتقطع أو المتواصل للناتج السائل مباشرة إلى آنية تبريد من الحديد الصب سعة كل منها حوالي 5 طناً . يبرد الكربيد ، ويسحن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

، ويصنف حسب الحجم ، ثم يعبأ في براميل فولاذيةمن سعة 4.5 – 100 كغ أو في حاويات للشحن من سعة 5 طناً .

منتجات كهروحرارية شتى :

السليكا المنصهرة Fused Silica : وهي مادة أساسية للعديد من الصناعات الكيميائية تسخن إلى درجة حرارة الصّنع في فرن كهربائي .

بلورات الكوارتز (المرو) التركيبية Synthetic Quartz Crystals : تم تنمية هذه البلورات بنجاح بالمعالجة الحرارية المائية في مختبرات تلفون بل وشركة وسترن إلكتريك بإبقاء محلول السليكا المشبع في هيدروكسيد صوديوم N 1 على تماس مع أطباق حاوية على بلورات بدء التبلور من المرو عند 206 MPa لمدة ثلاثة أسابيع وعند درجة حرارة 400 ° مئوية تقريباً . تنمو هذه البلورات في محم خاص موصد ، مع جهاز كهربائي للتسخين ذي منطقتين يحمل درجة حرارة أعلى لمنطقة الانحلال ، ويدخل إلى المحلول قطعاً صغيرة من المرو ، ويسمح بعدئذٍ بالنمو على أطباق بلورات الكوارتز المحضرة بدرجة أقل تقريباً من 55 مئوية . يمكن الحصول بهذه الطريقة على ناتج أقل كلفة من من الكوارتز المستخرج من منجم . وبلورات المرو هذه مهمة جداً ، وضرورية في الواقع ، لاستخدامها في الرادار، والسونار sonar ، وأجهزة الإرسال في الإذاعة والتلفزيون والاتصالات الهاتفية . يمكن لسلك هاتف وحيد أن يحمل في وقت واحد مئات الرسائل ، بفضل قدرات عدم الخلط بين الإشارات التي توفرها مرشحات بلورات المرو .

الغرافيت والإلكترودات الصناعية : أتينا على وصف الغرافيت والإلكترودات الصناعية في الفصل الثامن ، الذي كرسناه للكربون ، وسنستعرض الفوسفور في الفصل 16 ، ومن أجل الصناعات الفوسفورية ، أنظر أيضاً الجدول 14–1 للاطلاع على موجز لمختلف الصناعات التي تصنع بالمعالجات الحرارية الكهربائية.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 16

الصناعات الفوسفورية

تزايد إلى حد كبير استخدام المخصّبات الاصطناعية ، وحمض الفوسفور ، وأملاح ومشتقات الفوسفات ، والسبب الرئيسي في ذلك هو التشجيع المغامر والعقلاني للاستهلاك من قبل المصنّعين والوكالات الفيدرالية . ولكن لابد قبل إمكانية التوصل إلى استهلاك كامل المنتجات من تطوير طرق إنتاج أكثر مردوداً وأقل كلفة . وخلال العقود الحديثة ، سارت الصناعات المختلفة للفوسفات بخطوات سريعة في خفض تكاليف الإنتاج والتوزيع فساعدت على استخدام الفوسفور ، وحمض الفوسفور وأملاحه في مجالات أوسع ، وعلى إدخال مشتقات جديدة .

وتم إكمال التطوير للصناعات الفوسفورية الأكثر مردوداً بالدراسات الكيميائية الصرفة للفوسفور في مركباته القديمة والحديثة. هذه الفوسفات ليست مواداً كيميائية لاعضوية بسيطة، كما كان يعتقد قبل عدة عقود ، وأصبحت دراستها فرعاً فريداً ومعقداً من علم الكيمياء قد يضاهي في يوم ما فرعي الكربون (العضوي) أوالسليكون الذي نعرفه في الوقت الحاضر .

خواص المواد الكيميائية الفوسفورية فريدة بسبب أهمية دور الفوسفور في كثير من المعالجات الكيميائية الحيوية ، وقدرة البولي فوسفات على تركيب أو تنحية كثير من الكاتيونات المعدنية، وتعددية استخداماتها في تشكيل نماذج مختلفة من البوليمرات العضوية واللاعضوية .

تاريخياً : بدأ استخدام المواد الفوسفاتية كمخصبات منذ وقت طويل وغير معروف قبل قيام الكيميائي الألماني براند Brand بفصل الفوسفور واكتشافه عام 1669 م . فمنذ 200 ق.م ، نصح القرطاجيون باستخدام روث الطيور لزيادة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

محاصيل حقولهم . وثمّن شعب الإنكا Incas في البيرو إلى حد بعيد ذرق الطيور البحرية (الغوانو guano) وروث الطيور الأخرى فوق جزرهم لدرجة اعتبروا معها قتل هذه الطيور جريمة خطيرة. ونعرف كيف كان الهنود الأمريكيون يستخدمون السمك والعظام في طرقهم الزراعية البدائية . وبقيت العظام والغوانو المصدر الرئيسي للفوسفور وحمض الفوسفور إلى مابعد منتصف القرن التاسع عشر ، ولكن هذه الموارد كانت وما زالت محدودة . صدرت في بريطانيا عام 1842 براءة باسم جون ب. لويس لابتكاره معالجة رماد العظام بحمض الكبريت . وكانت هذه البراءة بداية التوسع الذي طرأ على صناعة الفوسفات الحمضية التي أصبحت أساساً لصناعة المخصبات المحلية . واكتشفت بعد ذلك مباشرة عدة أصناف من الخامات الفوسفاتية في إنكلترا . وكانت في البداية تطحن ناعمة وتستخدم مباشرة للتربة . ولكن سرعان مااكتشف أن معالجة هذه المعادن الفوسفاتية بحمض الكبريت يزيد من فائدة وفعالية الفوسفات في الأغراض الزراعية . وفي الوقت الحاضر ، يتم تعزيز قيم المخصبات عن طريق تحميضها بحمض النتريك أو بحمض الفوسفور القوي .

الصخر الفوسفاتي :

الاستخدامات والاقتصاديات : انظر الجدول 16-1. تستخدم الصخور الفوسفاتية بصورة رئيسية في صناعة المخصبات . انظر الفصل 26 حول الصناعات الزراعية . وندرج في الجدول 16-2 مجموعة من طرق المعالجة للصخور الفوسفاتية . وتستخدم أيضاً فوسفات ثلاثي الكلسيوم الموجودة في العظام الخام و/أو المغلية بالبخار ومنزوعة الدهون وفي الخبث الأساسي بعد الطحن كمخصّب فوسفاتي مباشر . تعالج أحياناً نسبة بسيطة منه بحمض الكبريت للحصول على سوبر فوسفات أو لتوفير مصدر لمادة الكيماويات الفوسفاتية . يجري تحويل كميات كبيرة من الصخور الفوسفاتية إلى فوسفور أو إلى حمض الفوسفور ومشتقاتهما.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصخور الفوسفورية المحلية هي في الأساس فلورأباتيت fluorapatite ممزوج بنسب مختلفة من مركبات أخرى كالكلسيوم ، والفلور ، والحديد ، والألمنيوم ، والسليكون .

وصيغة الفلور أباتيت $CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2$، تكافئ $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$. وهو مركب غير قابل للانحلال . ولكن يمكن جعل P_2O_5 أكثر انحلالاً عن طريق

الجدول 16-1. إحصائيات الصخور الفوسفاتية

(آلاف الأطنان المترية وآلاف الدولارات مالم يذكر غير ذلك) .

	1977	1978	1979	1980	1981
الولايات المتحدة					
الإنتاج المنجمي	166893	173429	185757	209883	183733
الإنتاج الرائج	47256	50037	51611	54415	53624
القيمة ($)	821657	928820	1045655	1256947	1437986
المعدل بالطن المتري ($)	17.39	18.56	20.26	23.10	26.82
بيع أو استخدم من المنتجون	47437	48774	53063	54581	45526
القيمة ($)	829084	901378	1063517	1243297	1212433
المعدل بالطن المتري ($)	17.48	18.48	20.04	22.78	26.63
الصادرات	13230	12870	14358	14276	10395
محتوى P_2O_5	4251	4118	4611	4554	3300
القيمة ($)	288603	297357	356481	431419	373129
المعدل بالطن المتري ($)	21.18	23.10	24.83	30.22	35.90
الواردات للاستهلاك	158	908	886	486	13
قيمة الجمارك ($)	6079	24379	21595	12856	420
المعدل بالطن المتري ($)	38.47	26.85	24.37	26.45	32.31
الاستهلاك	34365	36812	39591	40791	35144
الإنتاج العالمي	119310	128620	132913	138333	138630

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تصنيع مختلف أنواع السوبرفوسفات ونزع فلورة الفلور أباتيت بتكليسه مع السيلكا أو حمض الفوسفور عند درجات حرارة بدئية للصهر تتراوح من 1400 – 1500 ° مئوية .

الجدول 16–2. معالجة الصخور الفوسفاتية ، والنواتج ، والنواتج الثانوية .

المعالجة	المواد الخام والمتفاعلات	النواتج الرئيسية والمشتقات	النواتج الثانوية
التحميض	الصخور الفوسفاتية ، حمض الكبريت ، حمض النتريك ، حمض الفوسفور ، حمض كلور الماء ، الأمونيا، كلوريد البوتاسيوم	سوبر فوسفات ، حمض الفوسفور (معالجة رطبة) ، سوبر فوسفات ثلاثية ، فوسفات أحادي الأمونيوم ، فوسفات ثنائي الأمونيوم ، فوسفات أحادي البوتاسيوم	مركبات الفلور ، فاناديوم ، يورانيوم (محدود)
الإرجاع في فرن كهربائي	الصخور الفوسفاتية، مساعد صهر سليكوني، كوك (للإرجاع)، طاقة كهربائية، ماء تكثيف	فوسفور ، حمض الفوسفور ، سوبر فوسفات ثلاثية ، مختلف أملاح $Na , K , NH_4 ,$ Ca ، خامس أكسيد الفسفور وهاليدات فوسفورية	مركبات الفلور ، أول أكسيد الكربون ، خبث (ركام رصف الخطوط الحديدية ، والحشوات، إلخ.) ، فرّوفوسفور ، فاناديوم
ميتافوسفات الكلسيوم	الصخور الفوسفاتية ، فوسفور ، هواء او اكسجين ، فيول	ميتافوسفات الكلسيوم	مركبات الفلور
التكليس أو نزع الفلور	الصخور الفوسفاتية ، السليكا، ماء او بخار ، فيول	فوسفات منزوعة الفلور	مركبات الفلور

يتمركز إنتاج الصخور الفوسفاتية في فلوريدا، وتصل نسبته حتى 87 % من إجمالي الإنتاج ، وتسهم الولايات الغربية بنسبة 10 % ، وولاية تنسي بنسبة 3 %

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتم في عام 1980 إنتاج 54 × 10 ^{6} طناً بقيمة 1200مليوناً من الدولارات . ويبين الجدول 16–3 مختلف استخدامات هذه الصخور .

عندما تطحن الصخور الفوسفاتية ناعمة جداً ، فإنها تستخدم مباشرة ، وبشكل محدود ، كمادة مخصّبة ، وبصورة رئيسية بسبب الانخفاض النسبي لتوفر P_2O_5 وتستخدم بشكل رئيسي كمادة خام لتصنيع حمض الفوسفور ، والسوبرفوسفات ، والفوسفور ، والمركبات الفوسفورية .

الجدول 16–3. الصخور الفوسفاتية المباعة أو المستخدمة من قبل المنتجين في الولايات المتحدة، باستخدام (آلاف الأطنان المترية) .

الاستخدام	1980		1981	
	صخور	محتوى P_2O_5	صخور	محتوى P_2O_5
حمض الفوسفور بالمعالجة الرطبة	33884	10444	29085	8956
سوبرفوسفات عادية	333	107	184	60
سوبر فوسفات ثلاثية	1348	436	1198	378
صخور منزوعة الفلور	430	145	492	166
استخدامات مباشرة	37	8	27	6
فوسفور أولي	4083	1067	4055	1049
فرّوفوسفور	190	49	89	22
الإجمالي	40305	12256	35131	10638
الصادرات	14276	4554	10395	3300
الإجمالي العام	54581	16810	45526	13939

المعالجة : يجري في فلوريدا تعدين الفوسفات الصخرية ، الصلبة والحصوية . وتوجد الفوسفات الصخرية الصلبة على شكل عقيدات وجلاميد في جيوب غير منتظمة ، ولكن استثمارها محدود. توجد الرواسب الحصوية الأكثر امتداداً والأرخص تعديناً تحت غطاء صخري أو ترابي بثخانة 6 م تقريباً ، ولكن أهميتها الفوسفاتية منخفضة جداً بالنسبة للمعالجة الاقتصادية . تبلغ ثخانة الرواسب الحصوية نفسها ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التي تدعى بمادة الترابط Matrix، من 3 إلى 9 م . وتتركب هذه المادة من مواد غروية طينية ، وسليكا ، ورمل ، وحصىً فوسفاتي . تتراوح حجوم الحصى من 1 إلى 27 ملم .

يزال الغطاء ويقلب إلى حفرة منجمية معدة سلفاً . وتزيل خطوط السحب التي تعمل كهربائياً مادة الترابط وتلقيها في منطقة محفورة . وتعمل المرشات الهيدرولية على تفتيت الطين في مادة الترابط وتجرفه إلى مضخة السحب ، حيث ينقل عبر الأنابيب عن طريق مضخات رملية إلى مصنع التحسين benefication plant (الصورة 16–1) .

اكتشفت في تنيسي Tennessee أربعة نماذج من الصخور الفوسفاتية ، العقيدية ، والزرقاء ، والبيضاء ، والبنية . ويجري تعدين الصخور البنية فقط في الوقت الحاضر ، باستخدام الطرق الجافة في حفرة مكشوفة . يختلف الغطاء الترابي إلى حد كبير ويتراوح عمقه من 1.8 – 2.4 م . ومع أن الصخور الفوسفاتية تترسب أصلاً في طبقات أفقية ، إلا أنها في الحقول الغربية خضعت للانثناء ، والتصدع ، والارتفاع بتأثير التشوهات التي لحقت بالقشرة الأرضية وتشبه العروق الصدعية .

قد تحتوي الصخور على مايقرب من 75 % من فوسفات الجير العظمية bone phosphate of lime ، ولكنها بسبب مزجها بمادة جدارية ، فإن نسبة فوسفات الجير العظمية BPL تقارب 70 % (الجدول 16–4) . وتحتوي الصخور على رطوبة بنسبة 4–6 % بسبب بنيتها اللينة إلى حد ما . ويجري تعدينها عادة بطرق تحت أرضية .

تحتوي الصخور الفوسفاتية في الولايات الغربية في أي مكان على كمية تتراوح من 50 – 200 غ من اليورانيوم في كل طن متري منها . ويتبع اليوم لاسترجاع اليورانيوم من الصخور الفوسفاتية معالجة معقدة ومكلفة هي المعالجة الرطبة بحمض الفوسفور ، وبعد المعالجة بحمض الكبريت ينتقل اليورانيوم إلى المحلول وبعد الترشيح ، نعثر على جرم اليورانيوم في الرشاحة الحمضية . يسترجع بعضه بتقنية التبادل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأيوني . ويستخلص من الصخور أيضاً ناتجان ثانويان قيَمان هما الفلور والفاناديوم .

الصورة 16–1. مخطط إنتاج تحسين الصخور الفوسفاتية في فلوريدا .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في المنطقة الحصوية في فلوريدا لم تسترجع في البداية إلا الصخور الفوسفورية الخشنة ، ذات المحتوى العالي من فوسفات الجير العظمية ، وهدرت الدقائق الخام التي تحتوي على نسبة متدنية من الفوسفات. في العشرينات ، بدأ عمل تجريبي لتطوير معالجة طفوّ الزبد التي تزيد من فوسفات الجير العظمية في الدقائق الناعمة أو مادة الترابط الخام من 40 % إلى 66 أو 68 % على الأقل . وكثيراً ماتطلق على هذا الإجراء تسمية ***التحسين beneficiation***، وتظهر الصورة 16-1 إحدى المعالجات الناجحة التي تستخدم في الوقت الحاضر . تتزايد أهمية العمليات التي طورت لتحسين المردود ، لأن رواسب الصخور الفوسفاتية من النوعية الجيدة ومن المعادن الأخرى سوف تستنفذ . لا تقدم هذه العمليات ناتجاً من درجة أعلى ، لكنها تيح استخلاص كميات أكبر ، ذات فائدة ، وتستخدم حتى في حالة ناتج منخفض السعر كالصخور الفوسفاتية.

تستقبل مادة الترابط المستخرجة من الرواسب الحصوية الفوسفاتية في فلوريدا في مصنع التحسين على شكل روبة slurry . وهناك تغسل لإزالة الطين والجزيئات الناعمة. يفصل الناتج الحصوي أكبر من + 16 mesh ويرسل للتخزين في صناديق كناتج صالح للتسويق. أما المادة الناتجة والأقل من -16 mesh فينتزع طينها بإعصارات مائية hydrocyclones لإزالة مادة -mesh150 ، وتكون بصورة رئيسية من الطين . تصنف تغذية الشبكة -16 إلى 150 فوق مناخل مائلة ثابتة. يعالج القسم بين -16 و 24 كما نرى في الصورة 16-1 ، للحصول على إنتاج حلزوني مركز . وهذه عملية طفوّ القشرة التي تستخدم حلزونات هامفري Humphrey spirals. تفصل دائرة طفوّ الزبد إلى أطواف floats ناعمة وخشنة عند 35 Mesh الأمر الذي يتيح استرجاعاً إجمالياً أكبر من الأجزاء الأكثر خشونة. وتضاف مساعدات الطفوّ كالأحماض الدهنية المصبّنة (قشادات الصابون). تعالج الركازات الخشنة إلى حد أبعد بخطوة طفوٍّ أخرى باستخدام عامل طفو أميني . وتحمل الركازة النهائية 72-78 % من فوسفات الجير العظمية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 16–4. الصخور الفوسفاتية المباعة أو المستخدمة من قبل المنتجين في الولايات المتحدة، بالصنف والولاية في عام 1981(آلاف الأطنان المترية وآلاف الدولارات) .

الصنف (محتوى % BPL*)	صخور	محتوى P_2O_5	القيمة	صخور	محتوى P_2O_5	القيمة
	فلوريدا وكارولاينا الشمالية			**تنيسي**		
دون 60	79	17	1274	698	170	5732
66–60	5553	1585	171443	681	187	11669
70–66	25727	7962	639586	–	–	–
72–70	2984	967	90303	–	–	–
74–72	2761	929	102219	–	–	–
أكثر من 74	1371	477	60015	–	–	–
الإجمالي	38475	11938	1064839	1379	357	17401
	الولايات الغربية			**إجمالي الولايات المتحدة**		
دون 60	1783	445	16999	2560	632	24005
66–60	907	250	14243	7140	2022	197354
70–66	1614	506	46353	27341	8468	685939
72–70	1368	443	52599	4353	1410	142902
74–72	–	–	–	2761	929	102219
أكثر من 74	–	–	–	1371	477	60015
الإجمالي	5672	1644	130194	45526	13939	1212433

* 1% BPL (فوسفات الجير العظمية أو فوسفات ثلاثي الكلسيوم) = 0.458% P_2O_5.

تحتوي النفاية على نسبة صغيرة فقط من خامة الفوسفات وتجري إلى منطقة النفايات. وتبين الصورة 16–2 مخطط توازن المواد لتعدين وتحسين الصخور الفوسفاتية؛ ويمكن إنتاج مامعدله 4.7 طناً في ساعة العمل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 16–2. مخطط توازن المواد من أجل الصخور الفوسفاتية في فلوريدا .
يقدر انسياب المواد بالطن المتري سنوياً .

النفايـة الطينيـة slime waste : النفايات الطينية الناجمة عن الإعصارات المائية والمستخدمة لنزع الطين تشغل مقدار حجماً يعادل 32 ضعفاً من الحجم البدئي للصخور وذلك بسبب مياه المعالجة التي تضاف لفصل مادة الترابط من الطين . يحتجز هذا الحجم من النفايات إضافة إلى النفايات الناتجة من إجراءات تركيز مادة الترابط في سدود ترابية. تعمل مناطق النفايات هذه (كثيراً ماتكون مساحتها 320 هكتاراً) كصهاريج احتجاز لإزالة الماء من النفاية ، وكخزانات لتقليل تصريف المياه من مناطق التعدين ، ولاحتباس مياه المطر والاحتفاظ بها ، وأخيراً ، لتكثيف وتخزين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النفاية الطينية . ويلزم عدة سنوات لملء مستوى التخزين المصمم لمواد صلبة 25 % داخل السد .

تتخلص صناعة الفوسفات اليوم من 60 % من هذه النفايات تحت مستوى سطح الأرض وذلك لاستصلاح الأرض التي تم تعدينها . برك الاحتجاز هذه ليست جميلة من الناحية البيئية ولذلك تستمر المطالبة بالتخلص من كل النفايات تحت سطح الأرض . ولكن يصعب ذلك ، لأن حجم الفضلات الناتجة من تعدين وتحسين الصخور الفوسفاتية يتجاوز الحجم الذي تم تعدينه . أنفقت خلال السنوات العشرين الماضية ملايين الدولارات في البحث لتحسين الطرق الحالية لمعالجة النفايات . ولكن حتى الآن لم يجر تطوير أية طريقة على نطاق واسع لتثبت صلاحيتها بيئياً أو اقتصادياً.

السوبرفوسفات Superphosphates : حظيت بالأهمية على مدى قرن تقريباً طريقة تحميض الصخور الفوسفاتية لإنتاج السوبرفوسفات للاستفادة من الفوسفات لأغراض التخصيب . انظر الفصل 26 حول المواد الكيميائية الزراعية .

وفيما يلي التفاعلات :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 4H_2O \rightarrow \underset{\text{فوسفات أحادي الكلسيوم}}{CaH_4(PO_4)_2} + \underset{\text{جبس}}{2(CaSO_4.2H_2O)}$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + 2HF\uparrow$$
$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$
$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6$$

ويمكن التعبير عن التفاعل الرئيسي بالتفاعل التالي :

$$\underset{\text{phosphate rock or fluorapatite}}{CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2} + \underset{53\text{-}57^{\circ}B\text{ل}}{7H_2SO_4} + 3H_2O \rightarrow$$
$$\underset{\text{monocalcium phosphate}}{3CaH_4(PO_4)_2.H_2O} + 2HF\uparrow + \underset{\text{Anhydrite}}{7CaSO_4}$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتفاعل حمض الهيدروفلوريك (الفلور) ، كما نلاحظ أعلاه ، ليشكل حمض الفلوسليسيك fluosilicic acid ، ولكن لاينتزع الفلور بصورة كاملة . وتستهلك الشوائب الموجودة في صخور فوسفورية مثل $CaCO_3$ ، وFe_2O_3 ، وCaF_2 مزيداً من حمض الكبريت . والصخور الفوسفاتية التي تحتوي على فوسفات الجير العظمية 70–75 % ، تؤدي إلى إنتاج سوبر فوسفات تحتوي على 16–20 % من P_2O_5

ويتضمن تصنيع السوبر فوسفات الخطوات الأربع التالية :

(1) تحضير الصخور الفوسفاتية

(2) مزجها بالحمض

(3) معالجة الروبة الأصلية وتجفيفها عن طريق إكمال التفاعلات

(4) الطحن ، وتعبئة الناتج النهائي في أكياس

ومع أن المصانع الحديثة تعتمد الطرق المتواصلة للانتاج ، مازال بعضها يستخدم الطرق المتقطعة. ولكن كافة المصانع تقوم أولاً بسحن الصخور. ومع استخدام المعدات الحديثة للطحن والفصل بالتهوية، باتت أكثر الصخور تطحن إلى نعومة 70–80 % عبر منخل mesh 200 ، للحصول على الفوائد التالية : (1) زيادة سرعة التفاعل ، و (2) زيادة فعالية حمض الكبريت أكثر وبالتالي تخفيض الحاجة إليه ، و (3) يصبح الناتج بجودة أعلى وفي حالة أفضل .

السوبر فوسفات العادية Normal superphosphate : رسمت الطريقة المتواصلة في الصورة 16–3 ، يجري فيها تلقيم الصخور الفوسفاتية المطحونة (بـ90 % أقل من mesh 100) بواسطة جهاز تلقيم قبّاني إلى خلاطة مخروطية مزدوجة (TVA) ، حيث تمزج كلياً مع كميات مقاسة من حمض الكبريت . يخفف حمض الكبريت بالماء في المخروط إلى تركيز 51 ° بوميه ، وتعمل حرارة التخفيف على تسخين الحمض إلى درجة حرارة مناسبة للتفاعل ، وتتبدد الحرارة الزائدة عن طريق تبخر المياه الزائدة التي أضيفت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 16–3. مخطط إنتاج لتصنيع السوبر فوسفات .

قد يتغير معدل إضافة الماء وتركيز الحمض لضبط رطوبة الناتج . ويلقم الحمض والماء إلى الخلاطة المخروطية بشكل مماسي لتأمين المزج اللازم مع الصخور الفوسفاتية . تسقط السوبرفوسفات الجديدة فوق ناقل كهفي den conveyor ، الذي يتحرك ببطء شديد بحيث يتيح فترة ساعة تقريباً لكي يحدث التصلب قبل الوصول إلى جهاز السحن . يقوم جهاز السحن بتقطيع الكتلة الصلبة للناتج الخام بحيث يمكن نقلها إلى كومة التخزين لـ " معالجتها " أو لإكمال التفاعل الكيميائي ، الذي يستغرق من 4–6 أسابيع للوصول لزيادة محتوى P_2O_5 المقبولة كغذاء للنبات . يغلق الكهف المتواصل بحيث لاتنفلت الأبخرة إلى منطقة العمل . وتغسل هذه الأبخرة بمرشات مائية لإزالة الحمض والفلوريد قبل انفلاتها إلى الجو . ثم يفرّغ ماء الغسل إلى سرير من حجر الجير لمعادلة الحمض .

تحميض الصخور الفوسفاتية بحمض النتريك (الآزوت) والمختلط : ربما كانت أوروبا هي أول من استخدم حمض النتريك والمختلط لتحميض الصخور

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفوسفاتية . واستبدال حمض الكبريت بحمض النتريك مرغوب ، لأن للنتروجين أهمية أساسية كغذاء للنبات ويمكن إعادة بيعه بسعر شرائه .

بالتحميض البسيط للصخور الفوسفاتية بحمض النتريك نحصل على سوبرفوسفات مسترطبة hegroscopic ، لأن هذا الحمض يحتوي على نترات الكلسيوم . درست الخلاطة المخروطية المزدوجة TVA والمعدات الأخرى واعتبرت معالجة تجارية. تستخلص في إحدى هذه المعالجات الصخور الفوسفاتية بمزيج حمض النتريك المختلط وحمض الكبريت ، تلي ذلك المعالجة بالأمونيا ، والتجفيف ، ثم إضافة كلوريد البوتاسيوم (اختياري) .

تستخدم طريقة أخرى التحميض المختلط بحمض النتريك وحمض الفوسفور ، تليه الخطوات التقليدية ، وتستخدم طرق أخرى حمض النتريك فقط للتحميض . أدت هذه المعالجات ، إضافة إلى التكييف ضد امتصاص الرطوبة كما مورست من أجل نترات الأمونيوم ، إلى التوسع في استخدام حمض النتريك في التحميض . وتتقدم النتروفوسفات أيضاً في أوروبا . إذ يجري تفتيت الصخور الفوسفاتية بحمض النتريك مع كمية بسيطة من حمض الفوسفور . وتعالج الروبة الناتجة بالأمونيا والكربنة ، ويمكن أيضاً إشراك أملاح البوتاسيوم حسب الرغبة وتجفيفها بالرّذّ للحصول على ناتج كروي متناسق .

السوبر فوسفات الثلاثية : هذه المادة مخصّب أعلى تركيزاً بكثير من السوبرفوسفات العادية ، التي تحتوي على 45–46 % من P_2O_5 ، أو مايقرب من ثلاثة أضعاف الكمية الموجودة في السوبرفوسفات النظامية . تصنع السوبرفوسفات الثلاثية عن طريق تأثير حمض الفوسفور على الصخور الفوسفاتية؛ لاتتشكل سلفات كلسيوم مخففة :

$$CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2 + 14H_3PO_4 \rightarrow 10Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF\uparrow$$

توضح الصورة 16–4 المعالجة المتواصلة بـ TVA لإنتاج سوبر فوسفات ثلاثية حبيبية. ولهذا الغرض ، يمزج مسحوق الصخور الفوسفاتية بحمض الفوسفور

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في مفاعل ذي مرحلتين . وتردّ الروبة الناتجة إلى جهاز تحبب . يحتوي هذا الجهاز على الدقائق الناعمة التي أعيد تدويرها من المعالجة . يجفف الناتج بعد خروجه من جهاز التحبب ، وينخل ، وتسحن الحجوم الكبيرة منه ، ويعاد تبريده من جديد . ثم ينقل الناتج النهائي لتخزينه سائباً Bulk .

تعالج المادة هنا على مدى 4–6 أسابيع ، وهي فترة يحدث أثناءها تفاعل إضافي للحمض والصخور ، فتزداد كمية P_2O_5 بوصفها غذاء للنبات . تنظف الغازات المنفلتة من جهاز التحبب والمبرّد بالماء لإزالة الفلوريدات السليكونية .

وهناك أيضاً سوبرفوسفات غير حبيبية ، وتحضّر باستخدام خلاطة مخروطية وناقل سيري شبيه بالناقل المستخدم لتحضير السوبرفوسفات الطبيعية (العادية) .

وبما أن الوقت المحدد هو 14–20 دقيقة فقط مقارنة بـ 40–50 دقيقة للسوبرفوسفات العادية ، فإنه يمكن استعمال ناقل سيري كوبي الشكل cupped conveyor بدلاً من استعمال كهف النموذج الملحي .

الصورة 16–4. مخطط إنتاج يوضح معالجة السوبرفوسفات الثلاثية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تحضير حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة Wet-process phosphoric acid :

الاستخدامات والاقتصاديات : حدث توسع سريع في تصنيع حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة نتيجة لتزايد الطلب على السماد العالي التحليل ، والسوبرفوسفات الثلاثية ، وفوسفات الأمونيوم وفوسفات ثنائي الكلسيوم .

وقبل ذلك بوقت طويل ، كان معظم انتاج حمض الأورثوفوسفور يحضّر عن طريق تأثير حمض الكبريت المخفف ، 50 ° بوميه ، على مسحوق الصخور الفوسفاتية أو العظام . وكانت هذه الطريقة قد استبدلت بمعالجة Dorr بالحمض المركز ، التي أنتجت حمضاً مركزاً واقتصادياً . يجب تبطين المعدات بالرصاص ، أو الستانلس ستيل ، أو سبيكة هاست ج Hast alloy G ، أو الآجر المقاوم للحموض ، وتأمين وقت كاف في مختلف أجهزة التحريك لكي يكتمل التفاعل . يجب أن تبقى درجة الحرارة في الهاضم منخفضة بما يكفي لضمان ترسب الجبس ($CaSO_4.2H_2O$) لا الأنهيدريت Anhydrite كبريتات الكالسيوم فإذا تشكل الأنهيدريت ، فإنه يتميأ في النهاية ويسبب انسداد الأنابيب . يستخدم غالباً الحمض الذي يصنع بهذه الطريقة في إنتاج السماد ، حيث لاأهمية لوجود الشوائب أو أنه يستخدم بعد بعض التنقية لمختلف فوسفات الصوديوم . نحصل على الحمض النقي من عنصر الفوسفور عن طريق المعالجة بالفرن الكهربائي .

طورت طرق جديدة لتنقية حمض المعالجة الرطبة بواسطة الاستخلاص بالمذيبات باستخدام مزيج من أثير دي إيزوبروبيل di-isopropyl ether وفوسفات تري بوتيل tributyl phosphate كمذيب . نحصل بهذه الطريقة على حمض نقي بما يكفي لاستخدامه في المستحضرات الصيدلانية وعلف الماشية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وفي النهاية ، يستخدم حمض الفوسفور بصورة رئيسية في المجالات والنسب التالية : سماد 85 % ، ومواد تنظيف 5 % ، وأعلاف مواشي 5 % ، وأغذية ، وأشربة ، ومنظفات أسنان 5 % .

كان المنفذ الرئيسي لمشتقات الفوسفور بوصفها فوسفات صوديوم متعددة ، باستثناء الأسمدة ، هي صناعة الصابون والمنظفات . وبسبب قدرتها على ترسيب أو تنحية الجير والمغنسيا ، أو استحلاب أو نثر المواد الصلبة في محلول التنظيف ، وتعزيز الخواص المنظفة الملازمة للصابون والمواد التركيبية ذات الفاعلية السطحية ، كثيراً مااستخدمت هذه الأملاح كـ ***مواد مقوية لفعل الصابون*** أو كـ ***حوافز منظفة*** . ولكن الخوف الحالي من تلوث المياه ونمو الطحالب اللذين ينجمان عن الفوسفور الذي تحتويه مياه الهدر ، يُعمد بإنقاص كمية الفوسفات في مواد التنظيف (انظر الفصل 3) .

بلغ إنتاج P_2O_5 عام 1982 أكثر بقليل من 9×10^6 طناً ، كان نصيب الحمض بالطريقة الرطبة منها 8.5×10^6 طناً والباقي حمض " فرني " . أما التصدير فبلغ 10^6 طناً تقريباً .

التصنيع : هناك معالجة رئيسية لإنتاج حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة يستخدم فيها حمض الكبريت ، كما نرى في الصورتين 16–5 و 16–6. وفيما يلي التفاعلين الأساسيين :

$$CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2 + 10H_2SO_4 + 20H_2O \rightarrow 10CaSO_4.2H_2O + 2HF\uparrow + 6H_3PO_4$$

أو بإيضاح أكثر تبسيطاً:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4.2H_2O$$

تهتضم الصخور الفوسفاتية الخام ، أو المكلسة أحياناً ، بحمض الكبريت للحصول على حمض نقي أخضر . ويتراوح زمن البقاء من 1.5–12 ساعة ، ويتم تكييف الشروط لإنتاج بلورات جبسية يمكن ترشيحها بسرعة . ويبرّد التفاعل باستخدام مبرّد بالتفريغ الهوائي (ومضي) . يرشح مزيج التفاعل باستخدام مرشحة بيرد برايون

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Bird Prayon ذات الآنية القلابة التي تظهر في الصورة 16–6 . نحصل بهذه المعالجة على حمض 28–32 % الذي يتوجب بعد ذلك تركيزه لمعظم الاستخدامات .

وهناك طريقة أخرى هي المعالجة بمفاعل حمض الفوسفور ذي الحرارة الثابتة لسوينسون Swenson وهو عبارة عن مبلور أحادى بالتفريغ . من فوائد هذه الطريقة : تخفيض كلفة رأس المال ، وفوائد استهلاكية ، وتكاليف الصيانة ، والمردود العالي للتشغيل مع تحسين استرجاع P_2O_5 .

الصورة 16–5. تصنيع حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة ، باستخدام مرشحات بيرد برايون ذات آنية الغسل القلابة . يبلغ المردود الإجمالي 94–98 % وينتج حمضاً بتركيز 30–32 % لـ P_2O_5 .

واختبرت مؤخراً فكرة إنتاج سلفات الكلسيوم نصف هيدرات $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ بدلاً من الهيدرات الثنائية dihydrate العادية .

ويكمن عيبها في كون الهيدرات النصفية غير مستقرة وقد تتجمد في الأنابيب ، ولكن أكبر فائدة لهذه الطريقة هي إنتاج حمض 42–50 % بشكل مباشر دون مرحلة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التبخير المكلفة التي تستخدم عند إنتاج الهيدرات الثنائية . الحمض من الصنف التجاري هو 54 %

يستخدم جميع المنتجين تقريباً في الولايات المتحدة طريقة الهيدرات الثنائية . وفي عام 1981 كان هناك منتج واحد فقط يستخدم طريقة الهيدرات النصفية ، ولكن مع استمرار ارتفاع تكاليف الطاقة ، ظُنَّ أن مزيداً من المصانع سوف تستخدم طريقة الهيدرات النصفية . يصل الوفر في الطاقة الكامنة إلى 2.3–3.5 GJ / طن .

ومعالجة هيفا Haifa هي طريقة أخرى لإنتاج الحمض بالمعالجة الرطبة .

الصورة 16 –6. مرشحة بيرد برايون ذات الآنية القلابة لتصنيع حمض الفوسفور . تدخل التغذية باستمرار إلى الآنية المتصلة بمصدر تفريغ (الضغط) . يدور الإطار الدوار الذي يدعم الآنية بحيث يتحرك كل إناء على التوالي تحت العدد الذي نريده من المغاسل . وبعد آخر غسل ، يجفف السائل تماماً، ويحرر المفرِّغ (الضغط) ، ويقلب الوعاء بمقدار 180° . فيسقط القرص ، وينزع بنفخة عكسية من الهواء عبر وسط الترشيح ، الذي يتم بعد ذلك تنظيفه بوساطة رشاش عالي الضغط والإناء مايزال مقلوباً . وبعدئذٍ ينظف وسط الترشيح ومنطقة الصرف بالمفرِّغ ، ويعاد الإناء إلى وضعية التغذية.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويستخدم فيها (1) حمض كلور الماء للتحميض (بزيادة طفيفة لمنع تشكل فوسفات أحادي الكلسيوم) ، و(2) مذيب عضوي (كحولات C_3 أو C_4) لاستخلاص حمض الفوسفور ، و(3) الماء لانتزاع حمض الفوسفور (بكمية قليلة من المذيب وحمض كلور الماء) ، والتركيز لإزالة الكميات البسيطة من المذيب وحمض كلور الماء ولإعطاء ناتج عالي الدرجة .

طورت هذه المعالجة في إسرائيل واستخدمت في اليابان والولايات المتحدة . ولكن الزيادة الأخيرة المثيرة في أسعار الكبريت (من 70 دولاراً إلى 140 دولاراً للطن المتري بين 1979 و 1981) أعاد الاهتمام بالمعالجة بحمض النتريك ، من أجل حمض الفوسفور والسوبر فوسفات .

التنقية : الحمض الخام من المعالجة الرطبة أسود غالباً ويحتوي على فلور ومعادن منحلة ، ومركبات عضوية منحلة وغروانية . تزال الشوائب الصلبة المعلقة عادة بالترويق . ويستخدم الاستخلاص أو الترسيب بالمذيب لإزالة الشوائب المنحلة. يستخدم في الاستخلاص بالمذيب مذيب خلوط جزئياً ، مثل نظامي البوتانول n-butanol ، أو إيزوبوتانول isobutanol ، أو نظامي الهبتانول n-heptanol . يستخلص حمض الفوسفور ، وتتخلف الشوائب . وبالاستخلاص العكسي بالماء يسترد حمض الفوسفور المنقى . ويستخدم في الترسيب بالمذيب ، مذيب خلوط كلياً إضافة إلى القلويات والأمونيا لترسيب الشوائب كأملاح الفوسفات. يفصل المذيب بعد الترشيح بالتقطير ويعاد تدويره .

استخلاص اليورانيوم : يوجد اليورانيوم في جميع الصخور الفوسفاتية في الولايات المتحدة . وتحتوي صخور فلوريدا على الكثير منه ، بينما لاتحتوي صخور الولايات الغربية إلا على القليل . فهو يوجد بشكل آثارقليلة ، لكنه بسبب ارتفاع قيمته ، أصبح استرجاعه مهماً . والطرق المتّبعة عادة هي الاستخلاص بالمذيبات في معالجة الحمض الرطبة مع حمض بيرو فوسفور أوكتيل Octyl

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

pyrophosphoric (OPPA) في الكيروسين ، أو الاستخلاص بمزيج من tri-N-octyl phosphene oxide و di-2-ethyl-hexyl phosphoric acid (TOPO-D_2EHPA) أو استخدام هذا الأخير بالاشتراك مع حمض فوسفور أوكتيل فينيل (OPAP) .

تعادل قيمة الطاقة الموجودة في اليورانيوم المستخرج ، والتي تحول إلى كعكة صفراء ، U_3O_5 ، عشرة أضعاف الطاقة اللازمة لإنتاجها . وهذا قد يحول صناعة الفوسفات لإنتاج الطاقة فقط .

في عام 1981 استرجع في الولايات المتحدة 1.8×10^6 كغ من الكعك الأصفر . وشكل هذا حوالي 10–15 % من حاجة الولايات المتحدة . ويحتمل أن يكون أكثر من نصف الحاجة قابل للاسترجاع كنتيجة لإنتاج حمض الفوسفور .

فوسفور الفرن الكهربائي وحمض الفوسفور :

أنتج هذا العنصر أولاً على نطاق تجاري ضيق عن طريق معالجة العظام المكلسة بحمض الكبريت ، وترشيح حمض الفوسفور ، وتبخيره إلى وزن نوعي مقداره 1.45 . وكان يمزج بالفحم النباتي أو بفحم الكوك ، ويسخن من جديد ويبخر الماء ، ثم يكلس في المعوجات عند الحرارة البيضاء (white heat) . كان هذا الفوسفور يقطّر ، ويجمع تحت الماء ، وينقى بإعادة تقطيره . واليوم ، مازال إنتاج الفوسفور يعتمد على تطاير العنصر من مركباته ضمن شروط الإرجاع . وخلال العقود الماضية تغيرت الطرق بصورة رئيسية في تفاصيل الإنتاج وحجمه . فالفوسفور الأولي بات يصنع على نطاق واسع كمادة كيميائية ثقيلة وينقل في عربات صهريجية من نقطة التصنيع الأولى ، حيث تكون المواد الخام رخيصة، إلى مصانع بعيدة لتحويله إلى حمض فوسفور ، وفوسفات ، ومركبات اخرى .

التفاعلات : يجري إنتاج الفوسفور بطريقة الفرن الكهربائي (الصورة 16–7) . يعتبر حدوث التفاعلات التالية ، وكون المواد الخام هي : الصخور الفوسفورية ، والسليكا ، وفحم الكوك :

$$CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2 + 9SiO_2 + 15C \rightarrow CaF_2 + 6P + 15CO$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أو بوضوح أكثر بساطة :

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO \quad \Delta H = -3055\ KJ$$

الصورة 16–7 . مخطط إنتاج الفوسفور . يضخ الفوسفور الحار في معظم الحالات إلى عربة صهريجية معزولة وينقل إلى مصنع أكسدة حيث يحول إلى حمض فوسفور وفوسفات متنوعة.

لإنتاج 1 طناً من H_3PO_4 85% ، نحتاج إلى المواد والمعدات التالية : صخور فوسفاتية (P_2O_5 35%) 1000 كغ ، صخور سليكا 320 كغ ، فحم كوك 377 كغ ، حديد (اعتماداً على متطلبات الفرّوفوسفور) ، كهرباء 13840 MJ ، عمل مباشر 0.5–1 ساعة عمل .

السليكا مادة خام أساسية تعمل كحمض وكمساعد للصهر . يتحول حوالي 20 % من الفلور الموجود في الصخور الفوسفاتية إلى SiF_4 ويتطاير . ويتفاعل بوجود بخار الماء ليعطي SiO_2 وH_2SiF_6 :

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2$$

لا يسترجع الفلور من قبل مصنّعي الفوسفور ، ولكنهم يستخدمون CO كوقود في تحضير شحنة الفرن . يباع الخبث الذي يفرّغ من الفرن كحصى ، أو كركام، أو كحشوة . ويجري تفريغ الفرّوفوسفور حسب الضرورة ، وتعتمد كميته على كمية الحديد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الموجودة أصلاً في الحمل أو المضافة إليه . يستخدم الفوسفور عادة كناتج وسيط ، فينقل إلى مراكز الاستهلاك وهناك يحرق أو يؤكسد إلى
P_2O_5 الذي ينحل في الماء ليشكل حموضاً أو مركبات أخرى :

phosphorus pentoxide: $4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ $\Delta H = -3015$ KJ

Orthophosphoric acid: $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$ $\Delta H = -188$ KJ

استغلت التفاعلات السابقة المتعلقة بالحمض العادي أو بحمض الأورثوفوسفور في التسلسلات التالية كما مثلت في الصور 16–5 و16–6 لحمض المعالجة الرطبة بالمقارنة مع الصورة 16–7 فيما يخص الفوسفور وحمض الأفران المصنوع منها.

حمض الفوسفور بالمعالجة الرطبة	فوسفور وحمض الفرن الكهربائي
– تطحن الصخور الفوسفاتية ناعمة وتعجن في صهريج مزج مع H_3PO_4 المبرّد والمعاد تدويره من مبرد الروبة. – يتفاعل الفائض من صهريج المزج مع H_2SO_4 ومع H_3PO_4 المعاد تدويره في جهاز هاضم مهتزّ، فيشكل بلورات الجبس وH_3PO_4. – يعاد تدوير معظم الروبة عبر المبرّد. – توجه بقية الروبة عبر صهريج تغذية المرشّح إلى خلايا وحدة ترشيح بيرد برايون الدوارة ذات الآنية القلابة. – في هذه الآنية المتتابعة والقلابة، يفصل H_3PO_4 من الجبس، باستخدام الغسل بالتيارات المتعاكسة على ثلاثة مراحل.	– تطحن الصخور الفوسفاتية وتصنف. – تمزج الصخور والرمل مع فحم الكوك، وتلبّد، ويجري إدخالها إلىالفرن الكهربائي. – يسخن المزيج ويحول عند درجة حرارة مرتفعة. – يفرّغ الخبث والفرّوفوسفور كل على حدة. – تسحب أبخرة الفوسفور وCO، ويكثف الفوسفور. – ينقل الفوسفور في عربات صهريجية إلى مراكز الاستهلاك. – يصهر الفوسفور ويردّ في برج من الستانلس ستيل للأكسدة. – يتأكسد الفوسفور إلى P_2O_5. – يبرد P_2O_5 ويميّه في جهاز أو برج إماهة من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– يفرّغ الجبس آلياً. – تنظف الغازات المنطلقة لإزالة الفلور قبل التنفيس. – يمكن استخدام H_2PO_4 مباشرة (P_2O_5 28–32%) أو بعد التركيز.	الستانلس ستيل قبالة الماء أو H_3PO_4 المخفف. – يترسب ضباب H_3PO_4 في جهاز ترسيب إلكتروستاتي أو في مزيل برنك للضباب. – يرشح H_3PO_4 وينقّى.

استخدمت المعالجة بالفرن الكهربائي تجارياً لأول مرة عام 1920. تسمح هذه الطريقة باستخدام صخور أدنى درجة من مثيلتها في معالجة حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة ، لأن الخبث ينتزع الشوائب . وفي الواقع ، كثيراً ماتفضل الأصناف الأدنى بسبب التوازن الأفضل لـ SiO_2 / CaO فيما يخص تشكل الخبث . والشرط الرئيسي هو انخفاض كلفة الكهرباء .

يجب أن تشحن الصخور الفوسفاتية على شكل كتل أو +8 mesh (الصورة 16–1). لأن المادة الناعمة تميل إلى سدّ مخرج أبخرة الفوسفور وتشكيل جسور وهبوط غير متساو في شحنة الفرن ، مما يؤدي إلى هبّات ونقل كميات كبيرة من الغبار .

يمكن تحضير الكتل الفوسفاتية بالطرق التالية :

(1) تكويرها بالدحرجة أو البثق

(2) تكتيلها بالتعقيد عند درجات حرارة مرتفعة

(3) تلبيد مزيج من الدقائق الخام للفوسفات وفحم الكوك

(4) تشكيلها في قوالب، مع إضافة رابط مناسب.

يضاف بعد التكتيل الكوك والمادة السليكونية المساعدة على الصهر (حصى) ، وتشحن المواد إلى الفرن الكهربائي . تضاف الكتل الحديدية إلى الشحنة للحصول على مزيد من الفرّوفوسفور . تمثل الصورة 16–7 مخططاً للإنتاج مع الكميات اللازمة . يتألف قاع الفرن من بلوك كربوني ، ويمتد هذا التبطين إلى الجدران إلى نقطة تقع مباشرة فوق تجمع الخبث . وبدءاً من هذه النقطة ، يستخدم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للتبطين طوب حراري من نوعية جيدة . يغطي الفرن غطاء فولاذي يشبه القبة يحمل بطانة من مادة مصبوبة مقاومة للصهر . ونجد هنا فتحات للإلكترودات ولإدخال المواد الخام . والإلكترودات ذات مسننات (thread) لكي يسهل استبدالها عند استنفاذ الكربون . تزال الغازات وأبخرة الفوسفور من أحد طرفي الفرن . ويجري في العادة تفريغ دوري لخبث الفرن الغني بالكلسيوم ، ويسحن لاستخدامه في تصنيع الزجاج ، وتكليس التربة ، وكحصى للطبقة الأساس في تعبيد الطرق .

يفرّغ الفرّوفوسفور لوحده ، أو أنه يخرج مع الخبث عند فصله ، ويباع كإضافة فوسفورية للفولاذ . في هذه المعالجة ، يبقى 80 % من الفلور مع الخبث . أما الجزء البسيط الذي يغادر مع الغاز فيمتصه الماء المستخدم في تكثيف الفوسفور .

يجري تصنيع حمض الفوسفور النقي المركز من الفوسفور الأولي بالأكسدة والإماهة . انظر الصورة 16–7 والتفاعلات السابقة وتسلسلات التصنيع . يبنى برج أو حجرة الأكسدة من الطوب المقاوم للحموض أو من الستانلس ستيل . يجري حمض الفوسفور نزولاً فوق الجدران فيمتص حوالي 75 % من P_2O_5 ومن الحرارة أيضاً . ***يبرّد*** هذا الحمض ، ويسحب بعضه ، ويعاد بعضه للتدوير . ويعبر الباقي ، ومقداره حوالي 25 % ، إلى كوتريل Cotrell أو مزيل برنك Brink للضباب من أجل التجميع .

تنتج بعض المصانع الحديثة حمض سوبرفوسفور ، P_2O_5 76 % ، وهو مكافىء لحمض أورثوفوسفور 105 % ، الذي يمكن به صنع أسمدة للنباتات بنسبة أعلى ، مثل بولي فوسفات الأمونيوم ، وسوبر فوسفات 54 % ، وسماد سائل 0–34–10. وتنتج مصانع أخرى للمعالجة حمض أورثوفوسفور 75–85 % ، اعتماداً على المعالجة التي سيستخدم فيها .

يتألف حمض الفوسفور ذو المحتوى العالي من P_2O_5 من مزيج فوسفات متعددة ذات توزيع معين لطول السلاسل . ويصعب تحضير النوع الجزيئي المستقل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويمكن الحصول على حمض بيروفوسفور ($H_4P_2O_7$) فقط بطريقة البلورة البطيئة ، وفوق نقطة انصهاره ، يعود بسرعة لتشكيل سلاسل فوسفاتية مختلفة . إذا حُلَّ P_2O_5 بعناية في الماء البارد ، فسيكون معظم الفوسفات على شكل حلقات ميتافوسفاتية رباعية .

الفوسفات Phosphates :

فوسفات الصوديوم Sodium phosphates : تشكل فوسفات الصوديوم المتنوعة أكبر كمية من المواد الكيميائية القائمة على أساس حمض الفوسفور النقي الذي نحصل عليه في المقام الأول من الفوسفور الأولي . والفوسفات هي مركبات الفوسفور التي تطوق أنيوناتها كل ذرة من الفوسفور بأربع ذرات من الأكسجين تتوضع على زوايا الشكل الرباعي السطوح . تنتج السلاسل ، والحلقات، والبوليمرات المتفرعة من مشاطرة الشكل الرباعي لذرات الأكسجين . وتقوم ***الأورثوفوسفات*** على أساس الشكل البسيط الرباعي السطوح لـ PO_4 كوحدة غير متبلمرة وتتضمن فوسفات أحادي الصوديوم (MSP) (NaH_2PO_4) ، وفوسفات ثنائي الصوديوم (DSP) (Na_2HPO_4) ، وفوسفات ثلاثي الصوديوم (TPS) ($Na_3PO_4.\frac{1}{4}NaOH.12H_2O$). يصنع ملحي الصوديوم الأوليين من حمض الفوسفور ورماد الصودا الذين يتفاعلان بنسب جزيئية ملائمة ، وينقى المحلول عند الضرورة ، ويبخر ، ويجفف ، ويطحن . يصنع (TSP) أيضاً من حمض الفوسفور ورماد الصودا ، ولكن الصودا الكاوية ضرورية لاستبدال الهيدروجين الثالث في حمض الفوسفور .

تستخدم هذه الأملاح في معالجة المياه ، ومسحوق التخمير (MSP) ، وإطفاء النار ، والمنظفات ، ومواد التنظيف ، والتصوير الفوتوغرافي (TSP) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن نسبة H_2O/ P_2O_5 الجزيئية الغرامية في الأحماض والأملاح الفوسفورية ***المكثفة*** أو ***المنزوعة الماء جزيئياً*** ، أقل من 3 وأكبر من 1 ولها وحدة سلسلية مفردة P-O-P . والمعروف منها بشكل أفضل هي البولي فوسفات ($M_4P_2O_7$) والبولي فوسفات الثلاثية ($M_5P_3O_{10}$) . عندما يحل أي من الأحماض الفوسفورية المكثفة في الماء ، فإنه يتحلمأ إلى حمض أورثوفوسفور . وتمثل أملاحها بالاستخدام الواسع لبولي فوسفات الصوديوم الثلاثية وبيروفوسفات رباعي الصوديوم ورباعي البوتاسيوم .

و في الصورة 16–8 رسم يبين الخطوات المنسقة المتتالية للتفاعل :

$$NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

- يتفاعل رماد الصودا وحمض الفوسفور ± 75 % في صهريج المزج .
- تجفف الأورثوفوسفات في جهاز تجفيف دوار أو رشاش .
- ينزع الماء جزيئياً من بولي فوسفات الصوديوم الثلاثية في مُكَلِّسٍ وقوده الغاز .
- تلدن البولي فوسفات الثلاثية ، وتبرّد ، وتستقر في وحدة تطبيع دوارة متواصلة .
- يطحن الناتج ، ويختزن ، ويعبأ في أكياس .

أدخلت بعض التعديلات على المعدات ، كإضافة خلاطة تعديل بعد صهريج مزج المفاعل وبرج رشٍّ لتجفيف الأورثوفوسفات ، إضافة إلى ماكينة دورانية طويلة متواصلة لإنجاز نزع الماء (التكليس) ، والتلدين ، والاستقرار ، والتبريد في وحدة واحدة .

البيروفوسفات Pyrophosphates : تستخدم بيرو فوسفات ثلاثي الصوديوم (TSPP) ($Na_4P_2O_7$) كميسر للماء وكصابون ومقوٍّ لمادة التنظيف ويصنع بتفاعل حمض الفوسفور ورماد الصودا ليعطي محلول DSP ، الذي قد يجفف لإعطاء Na_2HPO_4 الخالي من الماء أو قد يبلر لإعطاء $Na_2HPO_4.2H_2O$ أو $Na_2HPO_4.7H_2O$. تكلس هذه المركبات عند درجة حرارة عالية في فرن دوار وقوده الزيت أو الغاز لإعطاء بيروفوسفات ثلاثي الصوديوم TSPP في مصنع كالمصنع الذي يظهر في الصورة 16–8. ويمكن كتابة التفاعلات كما يلي:

$$2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$2Na_2HPO_4.2H_2O \rightarrow Na_4P_2O_7 + 5H_2O$$

تستخدم على نطاق واسع بيروفوسفات الصوديوم الحامضية اللامسترطبة nonhygroscopic كعامل تخمير كيميائي في تصنيع الكعك المقلى بالدهن ، والكعك، وعجين البسكويت المغلفة . وتصنع بنزع الماء جزئياً من أورثوفوسفات أحادي الصوديوم الحامضي عند درجة حرارة 160° مئوية على مدى 6–12 ساعة :

$$2NaH_2PO_4 \rightarrow Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

فوسفات الكلسيوم Calcium phosphates : تصنع فوسفات الكلسيوم الأحادية $[Ca(H_2PO_4)_2.H_2O]$ عن طريق التبلور ، بعد إجراء تبخير وتبريد بسيط لمحلول الجير الحار وحمض فوسفور الأفران المركز.

الصورة 16–8. مخطط مصنع لتصنيع بولي فوسفات الصوديوم البلورية .

تفصل البلورات بالطرد المركزي ، ويعاد السائل الأم الحمضي بدرجة عالية إلى الاستخدام . ويستعمل هذا الناتج لمسحوق التخمير .

فوسفات الكلسيوم الثنائية القاعدة Dibasic Calcium Phosphate :

تصنع فوسفات الكلسيوم الثنائية القاعدة ، التي تستخدم كعامل تلميع في مستحضرات تلميع الأسنان ، من حمض فوسفور الأفران والجير .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ميتافوسفات الكلسيوم Calcium Metaphosphate : طورت TVA في عام 1937 سماداً مركزاً ، $Ca(PO_3)_2$ ، من الصخور الفوسفاتية بواسطة التفاعل التالي :

$$CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2 + 6P_2O_5 + 2HPO_3 \rightarrow 10Ca(PO_3)_2 + 2HF\uparrow$$

يلامس في هذه الطريقة P_2O_5 كتلة الصخر جذعاً عمودياً . ويجري تصنيع حوالي 20000 طناً من مكافئ الفوسفات سنوياً. يمكن اعتبار ميتافوسفات الكلسيوم هذه كسوبر فوسفات منزوعة الماء صنعت مباشرة من الصخور الفوسفاتية . وهي غير منحلة تماماً ، ولذلك يجب حلمأتها لكي تصبح فعالة :

$$xCa(PO_3)_2 + xH_2O \rightarrow xCa(H_2PO_4)_2$$

سماد حبيبي بتركيب عالي Granular High-Analysis Fertilizer :

هو في الأساس تكييف تجاري لطريقة TVA (الصورة 16−9) ، صمم لتصنيع سماد فوسفات ثنائي الأمونيوم (DAP) ، سواء 21−54−0 ، باستخدام حمض فوسفور الأفران ، أو 18−46−0 ، بحمض فوسفور الطريقة الرطبة ، أو لتصنيع أي من الأصناف الكثيرة للسماد الحبيبي (قارن الفصل 26) . ويحتاج هذا لإضافة تسهيلات لقياس المواد الخام الصلبة وحمض الكبريت الداخلة إلى جهاز الأمينة ammoniator .

تقاس باستمرار الأمونيا اللامائية ، بخارية أو سائلة ، وحمض الفوسفور (P_2O_5 % 40-50) وتنقل إلى صهريج جوي هزاز (جهاز تعادل أولي preneutralizer) في نسب للمحافظة على نسبة 1.5/1.3 مول من الأمونيا لكل مول من حمض الفوسفور . هذه النسبة هي الأفضل للمحافظة على سيولة الروبة مع أدنى كمية من الماء وخسارة معقولة للأمونيا في البخار الخارج من جهاز التعادل الأولي . في هذا الجهاز، تعمل حرارة التفاعل على رفع درجة حرارة الكتلة ، وتبخير مايقرب من 100 كغ من الماء لكل طن متري من الناتج . تسيل الروبة المتشكلة في جهاز التعادل الأولي إلى جهاز أميَنَة − جهاز تحبب من نموذج TVA عند درجة 120 ° مئوية، حيث تتوزع بالتساوي عبر سرير المادة الصلبة وتتفاعل ، بالنسبة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لمعظم الأصناف، مع أمونيا إضافية تلقم بواسطة أنبوب التوزيع الموجود تحت سطح السرير لإكمال التفاعل بنسبة جزيئية غرامية مقدارها 2 (فوسفات ثاني الأمونيوم) .

الصورة 16–9. مخطط إنتاج لتصنيع فوسفات ثاني الأمونيوم (DAP) أو سماد التحليل العالي. لإنتاج 1 طناً من DAP 0-46-18 نحتاج إلى المواد واللوازم التالية : أمونيا 220 كغ ، حمض الفوسفور 465 كغ ، كهرباء 200 Mj ، فيول 525 MJ ، عمل مباشر 0.5 ساعة عمل .

تستخدم المادة المجففة المعاد تدويرها من ناتج النخل لضبط الرطوبة ، وتقاس مواد خام صلبة إضافية إلى جهاز الأميَنَة ، اعتماداً على صنف السماد المنتج . ويجمع هذا الجهاز وظائف التفاعل الكيميائي ، والمزج ، وتشكيل الجزيئات الحبيبية بالحجم والشكل المناسبين .

تهبط الحبيبات الرطبة التي تغادر جهاز الأمينة إلى مجفف دوار بتيار مساعد cocurrent وقوده الزيت أو الغاز ، فينخفض محتوى الرطوبة في المادة إلى حوالي 1 % . وهنا يبرّد الناتج الجاف في جهاز تبريد بتيار هوائي معاكس ثم يجري نخله ، أما المادة الخشنة فتطحن وتعاد إلى جهاز الأميَنَة – التحبب .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بعض المصانع لاتستخدم جهاز التبريد ، بل تستخدم النخل على الساخن . يعاد تدوير الدقائق الخام ، وعند الضرورة بعض الناتج ، إلى جهاز الأميَنَة للتحكم بتشكل الحبيبات وحجمها .

ينقل الناتج لتخزينه سائباً أو لتعبئته بأكياس . تعبر الغازات المنفلتة من المجفف والمبَرِّد من خلال إعصارات cyclones أو جهاز كسح رطب لاسترجاع الغبار . تنظف الغازات المنفلتة من جهاز الأميَنَة بحمض الفوسفور الداخل ، وينشطر تيار هذا الحمض في بعض المصانع ، ليستخدم جزء منه في تنظيف البخار المنفلت من المجفف الدوار لغرض تخفيض خسارة الأمونيا .

مساحيق التخمير Baking powdrs :

تعد صناعة مساحيق التخمير من الصناعات المهمة ، لكنها تستهلك الصخور الفوسفاتية بصورة غير مباشرة . استخدم المصريون منذ القدم عوامل التخمير لتهوية وتخفيف وزن الخبز والكعك ، وورثها عنهم الأغريق والرومان . وورد في الكتاب المقدس ذكر الخبز المخمر وغير المخمر . وأول عامل استخدم للتخمير ، كان شكلاً ما من خميرة تؤثر على الكربوهيدرات carbohydrates في الدقيق ، فتعطي CO_2 وكحولاً . وفيما بعد استخدمت صودا الخبيز (بيكربونات الصوديوم) على نطاق واسع ، لولا أنها كثيراً ماتضفي على الناتج طعماً غير مستساغ أو حتى لوناً مصفرّاً ناجماً عن قلوية Na_2CO_3 المتشكل ، ولهذا السبب يستمر البحث عن مساعدات reagents أفضل .

تتألف مساحيق التخمير من مزيج جاف من بيكربونات الصوديوم ومادة كيميائية أو أكثر قادرة على تحليله تماماً . و" أحماض الخبز " الأساسية المستخدمة هي : مونوهيدرات فوسفات أحادي الكلسيوم monocalcium phosphate monohydrate ، وفوسفات أحادي الكلسيوم اللامائية anhydrous monocalcium phosphate ، وبيروفوسفات الصوديوم الحامضية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

sodium acid pyrophosphate ، وسلفات الصوديوم ألمنيوم sodium aluminum sulfate وحمض الطرطير tartaric acid ، والطرطارات الحمضية acid tartrates.

وتستهلك فوسفات أحادي الكلسيوم أكثر من كافة العوامل الأخرى، إذ يزيد استهلاكها السنوي في الولايات المتحدة عن 36×10^6 كغ .

تضاف عادة حشوة أو عامل تجفيف ،كالنشا أو الدقيق ، إلى المقومات النشيطة لإحداث توزيع أفضل خلال كامل العجين ولتعمل كمخفف أو لمنع التفاعل حتى يستخدم الماء والتسخين . وتمثل المعادلات التالية تأثيرات مختلف مساحيق التخمير :

$$Na_2Al_2(SO_4)_4 + 6NaHCO_3 \rightarrow 6CO_2 + 4Na_2SO_4 + 2Al(OH)$$

$$3CaH_4(PO_4)_2H_2O + 8NaHCO_3 \rightarrow 8CO_2 + Ca_3(PO_4)_2 + 4Na_2HPO_4 + 11\ H_2O$$

$$KH_2PO_4 + NaHCO_3 \rightarrow CO_2 + KNaHPO_4 + H_2O$$

$$NaH_2PO_4 + NaHCO_3 \rightarrow CO_2 + Na_2HPO_4 + H_2O$$

$$Na_2H_2P_2O_7 + 2NaHCO_3 \rightarrow 2CO_2 + 2Na_2HPO_4 + H_2O$$

$$KHC_4H_4O_6 + NaHCO_3 \rightarrow KNaC_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$$

يجب أن تعطي مساحيق التخمير مالايقل عن 12 % من CO_2 المتوفر ، وأن يحتوي معظمها على $NaHCO_3$ 26–29 % ومن المقومات الحمضية بما يكفي لتحلل البيكربونات وإعطاء CO_2 من 14–15 % . والباقي 20–40 % طحين أو نشاء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المواد الكيميائية المثبطة للنار Fire Retardant Chemicals :

ازداد كثيراً في السنوات الأخيرة استخدام المثبطات في تصميد مختلف الأنسجة والرغوة البوليمرية للّهب، ولمكافحة حرائق الغابات.

اشترطت الحكومة الفيدرالية في الولايات المتحدة، عام 1971، استخدام الأنسجة المعالجة بمثبطات اللهب لإنتاج ألبسة النوم للأطفال، والسجاجيد، والبسط، والفرش، وحشوات الفرش. يساعد مثبط اللهب المادة على مقاومة الاحتراق عند تعرضها لمصدر إحراق ضعيف الطاقة نسبياً كالسجائر، أو الثقاب، أو الشمع، أو حارق الموقد.

وبعد عام 1971 ، راحوا يصنعون معظم ألبسة نوم الأطفال البولسترية من أقمشة معالجة بـ tris(2,3 dibromopropyl) phosphate، التي تعرف عادة كـ Tris، و tris(dichloroisopropyl) phosphate ، و Fyrol FR-2 .

Fyrol Fr-2

تستخدم Diethyl N, N-bis (hydroxy) ethylaminomethyl phosphate (Fyrol 6) لتصميد رغاوات بولي يوريثان polyurethane الصلبة للّهب . ومن أجل رغاوات البولي يوريثان الليّنة ، يعتبر phosgard 2XC20 : **2,2-bis (chloromethyl)-1,3 propanediol-[bis(chloroethyl)] phosphate**، و **Fyrol FR-2 مثبطين ممتازين للّهب** .

في عام 1977 ، حظرت لجنة سلامة منتجات المستهلكين ، التي تعمل بموجب المرسوم الفيدرالي المتعلق بالمواد الخطرة ، استخدام التريز Tris في ألبسة نوم الأطفال لأن بعض الاختبارات أظهرت أنه يسبب تولد الجراثيم ، التي سببت حدوث السرطان الكلى عند الفئران والجرذان ، وقد تكون مسرطنة أيضاً بالنسبة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للإنسان . وتأثر على نحو غير مناسب استعمال Fyrol FR-2 لهذا الغرض مع أنه لم يظهر أنه ضار . وما زالت تستخدم كميات كبيرة من كلا المركبين في السجاجيد والفرش .

تستخدم لمكافحة حرائق الغابات والأدغال ، مزائج تقوم على أساس $(NH_4)_2HPO_4$ أو $(NH_4)_2SO_4$، وعوامل التثخين ، ومادة تلوين ، ومثبطات التآكل . ويظن أن مركبات الفوسفور تعمل كمواد حفازة لإنتاج غاز وفحم غير قابلين للاحتراق . يضاف إلى ذلك أن مركبات الفوسفور، التي يمكن أن تنتج حمض الفوسفور من الانحلال الحراري ، فعالة في كبت تفاعلات التوهج .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 17

صناعات البوتاسية

تاريخياً : جاءت كلمة بوتاس من واقع أن استخلاص رماد الخشب بالماء ينتج محلول K_2CO_3 - KOH . تزيل النباتات بصورة انتقائية البوتاسيوم من التربة ، فتعمل كمركزات للبوتاس وتجريد التربة من البوتاسيوم ، الذي يتوجب تعويضه إذا أريد للنبات ألا يتلف في الحقل وبذلك يعود البوتاسيوم إلى التربة .

لم يفرق المستخدمون القدماء بين هيدروكسيدات وكربونات الصوديوم والبوتاسيوم فأطلقوا عليها جميعاً تسمية المحلول القلوي lye .

زودت الولايات المتحدة ومعظم العالم بأملاح البوتاسيوم من رواسب ستاسفورت Stassffurt الألمانية منذ عام 1869 وحتى الحرب العالمية الأولى . وعندما توقفت الإمدادات الألمانية ، ارتفع سعر أملاح البوتاسيوم الخام إلى 550 دولاراً للطن المتري 50 % كلور البوتاسيوم (KCl) . وارتفع انتاج الولايات المتحدة من 1000 طناً (مقاسة كـ K_2O) من البوتاس في 1915 إلى 41500 طناً عام 1919. وعند انتهاء الحرب استؤنف الاستيراد وهبط الانتاج . ومنذ ذلك الوقت ، تسبب اكتشاف رواسب جديدة واسعة في زيادة كمية ونوعية أملاح البوتاس المنتجة

يجري تعدين الرواسب آلياً في الولايات المتحدة ويؤتى بها إلى مصافٍ سطحية . ويبشر تعدين المحلول من مياه ملحية تحت الأرض بخفض كلفة الإنتاج . وقد أدرج في الجدول 17–1 أرقاماً إحصائية تتعلق بإنتاج أملاح البوتاسيوم . وفي عامي 1941 و1942 ، أنتجت الولايات المتحدة لأول مرة كامل حاجتها من البوتاس وواصلت الصناعة المحلية نموها . وفي عام 1962 ، اكتشفت الشركة العالمية للمعادن والكيماويات رواسب غنية من البوتاس في ساسكاتشيفان كندا ، وقامت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

شركات أخرى بتطوير رواسب كندية إلى مصادر رئيسية للبوتاس . ويزيد الإنتاج الكندي على ثلاثة أضعاف إنتاج الولايات المتحدة وينتج الاتحاد السوفييتي تقريباً الكمية نفسها التي تنتجها كندا .

الجدول 17–1. أرقام إحصائية لأملاح البوتاسيوم (بآلاف الأطنان المترية وآلاف الدولارات.)

	1970	1976	1978	1979	1980	1981
الولايات المتحدة						
إنتاج أملاح البوتاسيوم	4412	4016	4326	4271	4315	4153
مكافىء K_2O	2481	2177	2253	2225	2239	21159
مبيعات أملاح K	4855	4184	4358	4549	4265	3670
مكافىء K_2O	2426	2268	2307	2388	2217	1908
القيمة في المصنع $	92373	210800	226500	279200	353900	328900
متوسط قيمة الطن المتري $	21.60	50.37	51.97	61.38	82.98	89.62
تصدير أملاح K	878	1514	1431	1119	1584	887
مكافىء KO_2	495	857	809	635	840	491
القيمة $	28473	91900	88600	79500	179830	107950
استيراد أملاح K للاستخدام	3569	6875	7762	8505	8193	7903
مكافىء K_2O	2368	4168	4707	5165	4972	4796
قيمة الجمارك $	60703	344000	399000	520800	648000	750400
الاستهلاك الظاهري من أملاح K	7400	9544	10689	11935	10874	10686
مكافىء K_2O	4300	5578	6205	6918	6349	6213
العالم						
الإنتاج القابل للتسويق مكافىء K_2O	18194	24281	26113	25677	27673	27357

يقتصرالإنتاج الكندي تقريباً على KCl ، أما إنتاج الولايات فيتضمن كثيراً من K_2SO_4 . ونتيجة لذلك ، ومع أن الولايات المتحدة تستورد منذ 1971 أكثر من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نصف حاجتها (77 % عام 1980) ، توجد فيها حركة نشطة لتصدير أملاح البوتاسيوم .

تفضل أملاح البوتاسيوم على أملاح الصوديوم في العمل المختبري وصناعة الصواريخ النارية لأنها أقل استرطاباً Hygroscopic ، وتشكل هيدرات أقل وأكثر بساطة ، والهيدرات التي تتشكل أكثر استقراراً للتسخين . ولكن هذه القيم بالنسبة للأغراض الصناعية قلما توازن الكلفة الإضافية الأساسية .

البوتاسيوم :

قام هـ. ديفي H. Davy في عام 1807 لأول مرة بتحضير البوتاسيوم المعدني عن طريق تحلل KOH كهربائياً. وهو شبيه بالصوديوم لكن تفاعله أشد. ولايستخدم على نطاق واسع . فهو لايحضر تجارياً بالتحلل الكهربائي لـ KCl المنصهر لأن K يهاجم الإلكترودات ويميل إلى الانتشار في الملح المنصهر . ويحضر بدلاً من ذلك من KCl عن طريق الانحلال المضاعف decomposition مع الصوديوم :

$$K + NaCl \rightleftharpoons Na + KCl$$

وهو يستخدم في خليطة NaK لنقل الحرارة عند درجات حرارة عالية ولتصنيع KO_2 ، وهو ثاني أكسيد (dioxide) يستخدم في أجهزة مساندة الحياة . ويجب اختزانه تحت غاز لاتفاعلي (خامل) كالنتروجين .

المواد الخام :

يأتي أكثر الإنتاج المحلي من أملاح البوتاسيوم من الرواسب الرسوبية العميقة البرميّة Permian للسلفينيت sylvinite مزيج طبيعي من السلفيت (sylvite (KCl والهاليت (NaCl) واللنغبينيت langbeinite ($K_2SO_4.2MgSO_4$) قرب كارلسباد في نيومكسيكو . يعدّن السلفينيت ويعالج لإعطاء كلوريد بوتاسيوم (كلور البوتاسيوم) من الصنف الممتاز ، ويعالج اللنغبينيت لصنع سلفات (كبريتات) البوتاسيوم . والمصدر الآخر المحلي لأملاح البوتاسيوم هو بحيرة سيرلز Searles في ترونا في كاليفورنيا ، وهي راسب أملاح الصوديوم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصلبة يتخللها محاليل ملحية معقدة مشبعة . يعالج الماء المالح لفصل كلوريد وبورات البوتاسيوم والبورق من الصنف الممتاز ، إضافة إلى عدد من المنتجات الملحية الأخرى (الصور من 17–1 إلى 17–4) . يجري تعدين رواسب KCl في موءاب Moab في يوتا Utha كمحلول .

الصورة 17–1. مخطط طرق ترونا (انظر الفصل 20، مركبات البورون)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 17–2. كلوريد البوتاسيوم والبورق بطريقة ترونا . (ولمزيد من التفاصيل انظر الصورة 17–1) الدليل : C مكثف بارومتري ، E مبخِّر ، H مبادل تسخين أو مبادل حراري ، M.L المحلول الأم ، S جهاز فصل ، V.C مبلور فراغي ، W مياه التبريد أو التخفيف .

تعالج المياه الملحية لبحيرات الملح الكبرى بالتبخير الشمسي لإنتاج K_2SO_4 إضافة إلى الفلزات الأخرى ، ولكن المشروع محاط بالمشاكل 79 % من الإنتاج العالمي لأملاح البوتاسيوم عبارة عن KCl و 9 % K_2SO_4.

أنتجت مناجم نيومكسيكو في الولايات المتحدة 74 % من إجمالي إنتاج عام 1980، وكان في معظمه من K_2SO_4 والمنتجون الرئيسون على الصعيد العالمي هم : الاتحاد السوفييتي سابقاً (7.6) ، وكندا (7.3) ، وألمانيا الشرقية (3.2) ألمانيا الغربية (2.3) والولايات المتحدة (2.20) وفرنسا (1.8) وبلدان أخرى (1.7) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(تشيـر الأرقام السابقة إلى إنتاج ملايين الأطنان المترية من K_2O المنتج)

الصورة 17–3. منظر عام لمصنع يضم مبخرات كبيرة في الناحية الخلفية.

ويتوقع للمصانع التي تقوم بإنشائها كل من الأردن وإسرائيل على البحر الميت أن تكون ذات استطاعة عالية . ويتزايد أيضاً إنتاج كل من البرازيل والصين وبما أن الصوديوم والبوتاسيوم يتساويان تقريباً في الوفرة في القشرة الأرضية ، لذلك يكون توزع رواسب البوتاسيوم واسعاً . ومن الغريب أن يكون محتوى البحار من البوتاسيوم قليلاً جداً ، وهذا ما يفسر الألفة الكبيرة لكل من التربة والنبات لمركبات البوتاسيوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

صورة 17–4. طرق ترونا: مخطط جريان المياه المالحة والأملاح إلى منتجات.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كلوريد (كلور) البوتاسيوم potassium Chloride :

ينتج في الولايات المتحدة حوالي 90 % من كلوريد البوتاسيوم كسماد بنقاوة 97 % . ويشار إليه في تجارة السماد على أنه **موريات البوتاس** muriate of potash والدرجة الكيميائية ، أو كلوريد بوتاسيوم 99.9 % ، هي أساس تصنيع معظم أملاح البوتاسيوم .

التصنيع بطريقة ترونا Trona : كان نقل البوتاس ونواتج أخرى من بحيرة سيرلز قد بدأ في عام 1916، ومازال يزداد باضطراد . تتكون تلك البحيرة من أربع طبقات . تتالف الطبقة العليا من الملح البلوري ، ويتراوح عمقها بين 20–30 م ، وتتألف الطبقة الثانية من طبقة طينية بعمق 4–5 م تقريباً ، والطبقة الثالثة طبقة ملحية بعمق 8 م ، أما الطبقة السفلى فتتألف من الطين الذي تناثرت خلاله عروق ملحية ثانوية . يضخ الماء المالح أثناء المعالجة من الفراغات البينية في الجرم الملحي من الطبقتين الأولى والثالثة . تحمل المياه الملحية تركيباً ثابتاً تقريباً ، كما يلي :

تركيب يعبر عنه كـ	الراسب العلوي %	الراسب السفلي %
KCl	**4.85**	**3**
NaCl	**16.25**	**16.25**
Na_2SO_4	**7.20**	**6.75**
Na_2CO_3	**4.65**	**6.35**
$Na_2B_4O_7$	**1.50**	**1.77**
Na_3PO_4	**0.155**	
NaBr	**0.109**	
شتى	**0.116**	**0.35**
إجمالي الأملاح (تقريبي)	**34.83**	**34.60**
H_2O	**65.17**	**65.40**
الوزن النوعي	**1.303**	**1.305**
PH (تقريبية)	**9.45**	**9.60**

وكما كانت مساعدة فانت هوف كبيرة في تطوير صناعة البوتاس الألمانية بين عامي 1895 و 1910 عندما حدد تركيب مختلف أملاح رواسب البوتاس في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ستاسفورت في ألمانيا ، كذلك كانت دراسة **قاعدة الأطوار** phse-rule بحثاً آخر مرموقاً تناول كثيراً من الأنظمة المعقدة التي أوجدها في بحيرة سيرلز كل من مورس ، و تيبل ، و بورك ، ومومفورد ، و جيل وكثير غيرهم ، مما أدى إلى نجاح تطبيق طريقة ترونا . النظام الرئيسي في الطبقة الملحية الأولى في بحيرة سيرلز هو : Na-K-H-SO_4-CO_3-B_2O_4-Cl-F-H_2O. وتظهر المراجع التي تم الاستشهاد بها ، وخاصة من قبل جيل (Gale) ، بالتخطيط البياني للانحلالية المناسبة هذا التطبيق المهم والتجاري لقاعدة الأطوار، حيث تتيح الظروف حدوث التبلور التجزيئي المرغوب.

كان الكيميائيون والمهندسون في ترونا بارعين في الحصول على أملاح نقية من هذا الماء المالح المركب وكذلك في تأسيس صناعة مربحة في ميدان التنافس وضمن ظروف الحياة الصعبة في صحراء تبعد 320 كم عن أقرب مدينة رئيسية . واعتماداً على هذه الصناعة وحدها ، قطن مدينة ترونا أكثر من 2000 ساكناً . وقد أوجزنا في الصورة 17–1 المراحل التي قامت على دراسة قاعدة الأطوار الضرورية لاستغلال هذه المياه الملحية في تجارة مربحة . وأوردنا في الصورة 17–2 تفاصيل أوفى عن تجزئة الإجراءات التي تؤدي إلى منتجات كلوريد البوتاسيوم ، والبورق Borax ، والصودا . ليست هناك سوق مربحة للكميات الكبيرة التي يُحصل عليها من الملح العادي، ولذلك يُعاد جرفها إلى البحيرة .

وبصورة عامة ، تأسست هذه الطريقة الناجحة على مدى سنوات كثيرة من البحث المكثف الذي هيأ شروطاً صحيحة جرى تطبيقها بعد ذلك في المصنع . وتتضمن تركيز كلوريد البوتاسيوم والبورق في ماء ملحي حار وفي الوقت نفسه ، فصل الملح والبوركيت burkeite ، وهو فلزّ جديد تركيبه $Na_2CO_3.2Na_2SO_4$. وبفضل تأخر البورق في التبلور ، يمكن الحصول على كلوريد البوتاسيوم عن طريق الإسراع في تبريد المياه الملحية المركزة في مبردات ومبلّورات فراغية . وبعد الطرد المركزي ، يبرّد المحلول البوتاسي الأم للحصول على البورق .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن تجزئة المخطط الإنتاجي المفصل إلى حد ما في الصورة 17–2 إلى الخطوات التالية :

التركيز وفصل منتجات الصودا :

تمزج المياه الملحية الخام مع السوائل النهائية من مقر تبلور البورق وتضخ إلى الجهاز الثالث من أجهزة التبخير ثلاثية المراحل.

تركز المياه الملحية بالحرارة ، ويفصل ملحها في أجهزة ثلاثية المراحل تعمل بجريان متوافق من البخار (الصورتان 17–3 و17–4) .

تزال الأملاح المعلقة ، NaCl و $Na_2CO_3.2Na_2SO_4$، من سوائل كل مرحلة عن طريق الدوران المتواصل للسائل الحار بواسطة أحواض غسل settlers مخروطية تدعى ***أجهزة فصل الملح*** ، أو ***مصائد الملح*** . يمر التيار السفلي من مخروط المبخّر الأول الذي يحتوي على الأملاح عبر فتحة إلى مخروط المبخّر الثاني ، فيتلقى غسلاً بتيار عكسي بسائل منقّى من مخروط المبخر الثاني . تخضع الأملاح المتجمعة من المخروطين الأول والثاني إلى الغسل بتيار عكسي بالسائل من مخروط المبخر الثالث عند عبورها فتحة إلى المخروط الثالث . وتتلقى الأملاح المتجمعة من المخاريط، الأول والثاني والثالث ، غسلاً عكسياً بماء ملحي خام عندما تغادر مخروط المبخر الثالث . وجميع هذه الغسولات حارة . يرشح التيار السفلي المشترك ، وتعاد الرشاحة إلى أجهزة التبخير . ترسل الكعكة (الملح : NaCl و $Na_2CO_3.2Na_2SO_4$) إلى مصنع منتجات الصودا (الجزء السفلي الأوسط في الصورة 17–1) .

يسحب السائل النهائي الحار المركز من أعلى مخروط المبخر الأول إلى حوض مساعد يدعى المروّق clarifier. ويضخ الفائض منه إلى خزان في مصنع البوتاس .

أما التيار السفلي من المروّق فيرشح ويعالج بالطريقة نفسها كالتيار السفلي السابق .

فصل كلوريد البوتاسيوم :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يكون السائل الحار المركز الذي يغادر المروّقات مشبعاً بكلوريد البوتاسيوم والبورق . ويُحصل على كلوريد البوتاسيوم بالتبريد السريع إلى درجة الحرارة 38 ° مئوية والبلورة في مبرّدات – مبلورات فراغية ثلاثية المراحل .

يضاف الماء بما يكفي لتعويض ماتبخر منه بحيث يبقى كلوريد الصوديوم منحلاً . يمرر معلّق كلوريد البوتاسيوم الصلب في المحلول الأم إلى مروّق مخروطي ، حيث نحصل على الكدارة المثخنة من التيار السفلي

يجفف كلوريد البوتاسيوم في مجففات دوارة، تعطي كلوريد بوتاسيوم 97 % وينقل هذا الملح إلى التخزين ، أو إلى مصانع التعبئة في أكياس ، أو إلى إجراء إعادة التبلور .

فصل البورق Borax :

يضخ التيار العلوي ، والرشاحة ، إلى مصنع البورق لإزالة البورق .

يبرّد سائل البوتاس الأم في مبلّورات فراغية كما رأينا في الصورة 17–2. ويعاد الماء الضائع بالتبخيرإلى محلول الغليان (المبرِّد فقط) لمنع تركيز هذا المحلول وتشكيل بلورات لكلوريد البوتاسيوم مع البورق الخام .

يتبلور البورق على شكل صوديوم تترابورات بنتاهيدرات sodium tetraborate pentahydrate خام .

يرشح البورق الخام ويغسل .

تعاد الرشاحة إلى بداية دورة المبخّر .

ينقى البورق الخام، عند الضرورة ، عن طريق إعادة التبلور .

يطرد هذا الملح مركزياً ، ويجفف ، ثم يعبأ للتسويق .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتعامل الوصف السابق مع معالجة الطبقة العليا من المياه الملحية . وفي عام 1948 ، أنجز في ترونا مصنع جديد لمعالجة الطبقة السفلى من هذه المياه . وتضمنت الطريقة المتّبعة كربنة المياه الملحية بغاز المداخن المنفلت من حجرة المراجل . تكلس بيكربونات الصوديوم التي تنفصل بهذا التفاعل وتتحول إلى رماد صودا كثيف . يتبلور البورق الخام من السائل النهائي المكربن عن طريق التبريد تحت الفراغ ، وتعاد الرشاحة إلى البحيرة . يبلغ الإنتاج اليومي للشركة الأمريكية للبوتاس والكيماويات 525 طناً تقريباً من موريات البوتاس potash muriate ، مع البورق ، وحمض البوريك ، والكعكة الملحية ، ورماد الصودا كنواتج مشاركة. ويصل معدل تبخر الماء إلى عدة ملايين من الكيلوغرامات يومياً . وتمثلت المشكلة الرئيسية أمام الهندسة الكيميائية في جعل الانتقال الحراري متلازماً مع حدوث التبلور . ولكن هذه المشكلة حُلَّت بإزالة شبكة الأنابيب من داخل المبخرات وإجراء التسخين بأجهزة خارجية تحت ضغط هيدروستاتي hydrostatic معتدل وتبخير أصغري . يدفع المحلول المسخن بإفراط إلى المبخرات . ومما يسهل الانتقال الحراري أيضاً التبريد الفراغي بواسطة التبخير بدلاً من استخدام سوائل التبريد في وشيعة التسخين ، التي سوف تتسد بالمواد الصلبة المتقشرة .

أدت الزيادة في تكاليف الطاقة إلى إجراء تحليل دقيق لهذه الطرق ، مما تسبب في تخفيض أساسي في استهلاكها ، ولكن التغييرات العملية التي أدخلت لم تكشف بعد .

وكان استخلاص ***منتجات الصودا والليثيوم*** تطوراً نشأ من التوسع في دراسات الطور . تعرض في الصورة 17–1 بإيجاز إنتاج رماد الصودا ، وسلفات الصوديوم اللامائية ، وكربونات الليثيوم . وتبين في الصورة 17–4 مخططاً لجريان المياه الملحية في ترونا .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التصنيع من السلفينيت Sylvinite : اكتشف البوتاس عام 1925 في كارلسباد في نيومكسيكو. فبعد كثير من عمليات التنقيب والحفر، أكتشف الفلز على عمق 300 م تقريباً ، وأنشىء معمل للتكرير عام 1932 .

تعتمد الطريقة التي اتبعتها الشركة الأمريكية للبورق والكيماويات بالدرجة الأولى على حقيقة أن كلوريد الصوديوم أقل انحلالاً في المحلول الحار لكلوريد البوتاسيوم مما لو كان هذا المحلول مشبعاً بارداً . وهكذا ، عند تبريد محلول مشبع من أملاح مختلطة في الماء من نقطة غليانها ، ينفصل كلوريد البوتاسيوم ، ملوثاً فقط بكلوريد الصوديوم الذي يسحب فيما بعد . يسخن السائل الأم البارد إلى 110 ° مئوية باستخدام المبادِلات الحرارية التي تستعمل البخار المنفلت ، كما نرى في الصورة 17-5. يمر السائل الأم الحار عبر سلسلة من أجهزة الإذابة والخلاطات التربينية المسخنة بالبخار معاكسة لجريان الخامة المسحونة إلى حجم أقل من mesh 4 ، والتي تنقل من جهاز إذابة إلى آخر بواسطة أداة رفع آلية . ينحل كلوريد البوتاسيوم في المحلول ، مع كمية قليلة من كلوريد الصوديوم . وفي هذه المرحلة ، يصبح الطين الغرواني ونصف الغرواني الموجود في الخامة بشكل معلق في المحلول الذي يحمل البوتاس .

يعبر السائل الأم المزوّد جهاز تثخين ، حيث يترسب هذا الطين اللامنحل . يغسل الطين في التيار السفلي بصفق تيار معاكس في مثخّن حوضي tray thickener ويضخ المحلول العلوي المشبع غير النقي إلى مبرّدات ومبلّورات فراغية . يتم إخراج نفايات هذه المعالجة ، معظمها كلوريد صوديوم ، بعد مرورها عبر نابذات بيرد Bird حيث يزال المحلول الملحي اللزج الذي يحمل البوتاس ، من المصنع إلى مخزن النفايات .

يحافظ على التفريغ في المبرّدات والمبلّورات بواسطة قاذفات بخار. يبرّد المحلول في هذه الآنية إلى 27 ° مئوية ، ويخرج كلوريد البوتاسيوم من المحلول ، ويضخ على شكل معلق إلى صهاريج ترويق حيث يصفق جزء كبير من السائل عبر مصاول مائية launders لكي تستخدم من جديد . ترشح الكتلة البلورية المثخّنة ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتغسل ، وتجفف بواسطة مرشّحات أوليفر Oliver . وتسحن الكعكة المجففة ، وتنخل ، ثم تنقل إلى المخزن أو الشاحنات .

يعمل مصنع إنتاج كلوريد البوتاسيوم الحبيبي 50 % ، والذي تستخدمه كلياً صناعة السماد ، كما يلي : تسحن الخامة وتصنف حسب الحجم ، وتعلق في محلول ملحي مشبع بكلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم ، ثم تنقل إلى مجموعة من طاولات ويلفلي Wilfley tables ، حيث يفصل كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم عن طريق الفرق في ثقلهما النوعي . تنزع المياه من ناتج يحمل 50–51 % K_2O في مُصَنِّفات سحب drag classifiers ويمرر من مجففات دوارة تسخن بالغاز ، ومنها يمضي إلى التخزين والنقل . يعالج الناتج المتوسط إلى حد أبعد بالطاولات tabled بعد نزع محلوله الملحي ، وينزع المحلول الملحي من النفاية وتنقل إلى كومة تخزين الملح .

In order to produce 1 t of refined KCl, the following materials and utilities are required:

Sylvinite	2.51 t	Electricity	180 MJ
Water	170–200 m^3	Direct labor	4–5 work-h
Steam	1250 kg		

لإنتاج 1 طناً من KCl المكرر ، نحتاج إلى المواد واللوازم التالية : سلفينيت 2.51 طناً ، ماء 170–200 م^3 ، بخار 1250 كغ، كهرباء 180 MJ ، عمل مباشر 4–5 ساعة عمل .

الصورة 17–5. كلوريد البوتاسيوم (موريات) من السلفينيت ، مع الإذابة المتواصلة من أجل تكرير المحلول الحار .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تلجأ شركة البوتاس الأمريكية في معالجتها إلى فصل كلوريد البوتاسيوم عن كلوريد الصوديوم بطريقة التركيز الفلزّي بصورة رئيسية التي تستخدم فيها طريقة ***تعويم بالصابون*** soap - flotation process وتمثل أول تكييف للخامات المنحلة في الماء لمبدأ التعويم الذي عرف منذ وقت طويل في ميدان تركيز الخامات اللامنحلة .

تلقّم خامة السلفينيت ، بعد تكسيرها خشنة تحت الأرض ، إلى كسارة متوسطة ، تقوم بدورها بتفريغها إلى كسّارات أخرى .

وبعدئذٍ تطحن رطبة بمطاحن الكريات إلى mesh 100 . يعالج ناتج المطاحن في سلسلتين من خلايا التعويم flotation cells لتعويم ركازة NaCl وتثبيط ركازة KCl . تغسل بلورات NaCl وتفصل من المحلول بواسطة مثخّن ومرشح ثم تهدر بينما تفصل ركازة KCl ، إضافة إلى بلورات KCl المسترجعة من مختلف المحاليل الدوارة ، بواسطة مُصَنِّف إلى أجزاء ناعمة وخشنة . وتسترجع الجسيمات الناعمة بواسطة مثخِّنٍ ونابذات مركزية .

تستخدم ***طريقة التعويم*** أيضاً من قبل الشركة العالمية للتعدين والكيماويات في تكرير السلفينيت لإنتاج كلوريد البوتاسيوم . وتعالج هذه الشركة أيضاً سلفات البوتاسيوم من فلزّ اللنغبينيت ($K_2SO_4.2MgSO_4$) بمفاعلته مع كلوريد البوتاسيوم لإعطاء السلفات وكلوريد المغنزيوم كناتج ثانوي .

وكلوريد المغنزيوم هذا مهم بصورة خاصة كمادة خام لإنتاج معدن المغنزيوم ، وكلوريد البوتاسيوم ، وسلفات البوتاس – مغنسيا .

وجرى أيضاً فصل الفلزّات من البحيرات الملحية الكبرى بطريقة التعويم التي تستخدم فيها سلسلة أنيونية قصيرة للحموض الدهنية المشبعة لتعويم الشوينيت schoenite ($K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخراج البوتاس من سسكتشوان Saskatchewan في كندا : البوتاس في هذه المنطقة هو المصدر الرئيسي للتموين في أمريكا الشمالية . ويقدر بأنه سوف يغطي الطلب العالمي من البوتاس لمدة تزيد على 600 سنة . ولكن البوتاس هنا يقع على عمق 1100 متراً أو أكثر ، ولا بد من اختراق طبقات الرواسب والوَعْث quicksand المشرّبة بالماء . وقد قامت الشركة العالمية للتعدين والكيماويات بإنجاز ذلك . وأثبتت بأنها أقوى مغامر أمريكي في التعدين وانهمكت بتصليد 90 م من منطقة الآبار الاستكشافية بقطر 6 م عن طريق التبريد بمحلول كلوريد الليثيوم الملحي . واستغرقت حوالي سنة ونصف لإحداث التجميد عبر 61 م من الوعث ، حفر بعدها مدخل المنجم ثم جرى تبطينه بقطع دائرية من الحديد الصب بكلفة 2 مليون دولاراً . وأقيمت بعد ذلك منشئات الرفع .

بدأ معمل التكرير لمعالجة المواد الخام المستخرجة من المنجم عمله عام 1963 . وتتألف الخامة من السلفينيت (xNaCl.KCl) والكرنليت ($KCl.MgCl_2.6H_2O$) (الصورة 17−6) . وكما نرى في الصورة ، فإن هذه الشركة تتبع طريقة طحن الخامة وتصنيفها . تعالج الخامة بمحلول ملحي ينض الكرنليت ، وينزع الوحل منها ، ثم تفصل أملاح البوتاسيوم إلى دقائق ناعمة ومادة خشنة . بعد الفصل ، ينزع الوحل من الأملاح الناعمة بواسطة فرازة مائية ، وتعالج بالأمين والنشاء ، وتدمج بالأملاح الخشنة ، التي تعالج بالطريقة نفسها . وتوجه الأملاح الناعمة والخشنة معاً إلى خلايا التعويم لفصل أملاح البوتاسيوم عن كلوريد الصوديوم بالتعويم .

عندما تعالج الخامة بالمحلول الملحي يتحلل الكرنليت ، فينحل كلوريد المغنزيوم ، ويبدأ كلوريد البوتاسيوم بالتبلور . يضاف الماء العذب بصورة مستمرة لمنع المحلول الملحي من التشبع بكلوريد المغنزيوم . وعلى الرغم من انحلال بعض من كلوريد البوتاسيوم ، يحمل الصبيب الملحي الرئيسي على الأغلب كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدام السماد : إن مايزيد عن 90 % من أملاح البوتاس التي يجري تعدينها تدخل حقل الأسمدة ، وأكثرها كأسمدة مختلطة . وسنستعرض هذا في الفصل 26 حول المواد الكيميائية الزراعية .

سلفات البوتاسيوم potassium sulfate :

كانت صناعة البوتاس الألمانية ، قبل عام 1939، المصدر الرئيسي لسلفات البوتاسيوم بالنسبة للصناعة الكيماوية وصناعة الأسمدة في أمريكا ، على الرغم من الكميات الهامة التي كانت تنتجها منها عن طريق تفاعل كلوريد البوتاسيوم وحمض الكبريتيك كناتج مشارك من صناعة الكعكة الملحية . ومع توقف الواردات الأوروبية ، باشرت الشركة الأمريكية للبوتاس والكيماويات بإنتاج الملح على نطاق واسع بواسطة تفاعل البوركيت burkeit ($Na_2CO_3.2Na_2SO_4$) مع كلوريد البوتاسيوم ، يليه استرجاع لهذا الملح من اللنغبينيت تقوم به الشركة العالمية للتعدين والكيماويات . يفضل في الزراعة استخدام سلفات البوتاسيوم لمحصول التبغ في المنطقة الشمالية الشرقية ولمحصول الحمضيات في كاليفورنيا الجنوبية .

بيسلفات البوتاسيوم potassium Bisulfate :

يجري بسهولة تحضير بيسلفات البوتاسيوم من K_2SO_4 بالتفاعل مع حمض الكبريتيك . وهي مادة حمضية قوية وتستخدم كمساعد صهر في الخزفيات .

هيدروكسيد البوتاسيوم potassium Hydroxide :

يصنع هيدروكسيد البوتاسيوم (البوتاس الكاوي) بالتحلل الكهربائي لـ KCl كهربائياً باستخدام إجراءات شبيهة بالإجراءات المتخذة لتحلل NaOH .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 17–6. منجم ومعمل تكرير البوتاس . تقوم مجموعة من خلايا التعويم بفصل جسيمات البوتاس من NaCl .

تتنقل بعض المصانع الإلكتروليتية إنتاجها بين KOH و NaOH لتلبية طلب السوق ففي عام 1981 ، قام خمسة منتجين في الولايات المتحدة بصنع 357000 طناً من هيدروكسيد البوتاسيوم . حول منها 25 % إلى كربونات بوتاسيوم ، واستخدم 17% لتصنيع أسمدة سائلة و 10 % لتشكيل فوسفات البوتاسيوم ، واستخدم 6 % من أجل برمنغنات البوتاسيوم ، واستخدم الباقي لإنتاج مبيدات الحشرات ومواد كيميائية أخرى .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كربونات البوتاسيوم potassium Carbonate :

تصنع كربونات البوتاسيوم (pearl ash) عن طريق تفاعل البوتاس الكاوي مع ثاني أكسيد الكربون . وهذا أفضل مصدر للبوتاس من أجل الزجاج الصلد .

وتستخدم أيضاً لصنع الفخاريات ، والإسملت smalts ، والصوابين ، ولعمليات النقش ، وتشذيب الجلد ، وكماصٍّ للغازات الحمضية (CO_2 و H_2S) .

بروميد البوتاسيوم potassium Bromide :

بروميد البوتاسيوم هو المسكّن التقليدي ، ولكنه يستخدم اليوم على نطاق واسع في مستحلبات التصوير الفوتوغرافي والحفر الفوتوغرافي . ويصنع أولاً من تشكل بروميد الحديد عن طريق تفاعل البروم السائل ونفاية الحديد (الرقائق والخراطة عادة) . ثم يتفاعل بروميد الحديد مع K_2CO_3 (أحياناً KOH) لتشكيل الملح ، الذي يرشّح ، ويبلّور .

$$3Fe + 4Br_2 \rightarrow Fe_3Br_8$$

$$Fe_3Br_8 + 4K_2CO_3 + 4H_2O \rightarrow 8KBr + 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 4CO_2$$

يوديد البوتاسيوم potassium Iodide :

يصنع يوديد البوتاسيوم في الأساس بالطريقة نفسها التي يصنع فيها KBr ، فيما عدا استخدام اليود لإذابة الحديد . وهو مهم في التصوير الفوتوغرافي ، وفي أغذية الحيوان والإنسان (وخصوصاً لتحضير الملح المُيَوَّد) ، وفي المستحضرات الصيدلانية .

نترات البوتاسيوم potassium nitrate :

نترات البوتاسيوم ، التي كانت في الماضي مطلوبة كثيراً كمقوم للبارود الأسود ، باتت تستخدم اليوم بصورة عادية كسماد ، وفي مزائج الصواريخ النارية، وكوسط

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ناقل للحرارة (كمزيج حرج التصلد eutectic مع $NaNO_2$) ، ولمعالجة الفولاذ حرارياً ، وفي المواد الغذائية .

استرجعت نترات البوتاسيوم أصلاً من الأمكنة حيث يعمل التأثير الجرثومي على براز الإنسان وروث الحيوان على تشكيلها ، ويعمل التبخر على بلورتها (الأقبية الباريسية والزرائب الهندية) ، واستخلصت فيما بعد من رواسب ملح الشيلي Chile saltpeter ، التي تحوي نترات بوتاسيوم 10 % تقريباً . وتصنع اليوم عادة بالتحلل المضاعف بين $NaNO_3$ و KCl :

$$\mathbf{NaNO_3(\mathit{aq}) + KCl(\mathit{s}) \rightarrow NaCl(\mathit{s}) + KNO_3(\mathit{aq}) \quad \Delta H = +\ 13.2KJ}$$

يعدّ محلول حار مركز لـ $NaNO_3$ ، ويفرغ KCl الصلد في الغلاية . تتغير بلورات KCl أثناء التسخين إلى بلورات NaCl ، ويجري محلول نترات البوتاسيوم الحار خلال بلورات NaCl في قاع الغلاية . يضاف قليل من الماء لمنع حدوث ترسب إضافي من NaCl عندما يبرد المحلول . ويكون مردود نترات البوتاسيوم مرتفعاً .

تقوم الشركة الجنوبية الشرقية للبوتاس بتصنيع نترات البوتاسيوم في مصنعها المنتج للسماد في فيكسبورغ في ميسوري ، عن طريق تفاعل KCl الناتج من مصنع الشركة في كارلسباد مع حمض الآزوت لتأمين 63000 طناً سنوياً من نترات البوتاسيوم و 22000 طناً من الكلور .

$$2KCl + 2HNO_3 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow 2KNO_3 + Cl_2 + H_2O$$

وتجري التفاعلات خطوة خطوة على النحو التالي:

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$\text{Step1 :}\ 3KCl + 4HNO_3 \xrightarrow{100C^o} 3KNO_3 + NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$
$$\text{Step2 :}\ NOCl + 2HNO_3 \rightarrow 3NO_2 + \tfrac{1}{2} Cl_2 + H_2O$$
$$\text{Step3 :}\ 2NO_2 + H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow 2HNO_3$$

وفيما يلي الملامح الرئيسية للمعالجة :

(1) تبدل في تركيب مزيج الماء – حمض الآزوت المشترك التقطر azeotrope من حوالي HNO_3 70 % تقريباً إلى أكثر من HNO_3 80 % بوجود KNO_3 بتركيز عالٍ .

(2) قدرة كلوريد النتروزيل nitrosyl chloride على التأكسد إلى Cl_2 و NO_2 مع حمض الآزوت بمدى تركيز 70–80 % عند درجات حرارة وضغوط عملية للتشغيل .

إن نترات البوتاسيوم التي تصنع بهذه الطريقة تنافس إلى حد ما سلفات البوتاسيوم كمصدر للبوتاسيوم والنتروجين وتفضل على KCl في مصانع ، مثل مصانع التبغ ، التي تتاثر عكسياً بوجود الكلوريد في التربة .

لم يعد البارود الأسود يستخدم كوقود دفعي للأغراض العسكرية لكنه مازال يعتبر أساسياً كوسيلة إشعال للبارود عديم الدخان ومادة قابلة للاشتعال في صمامات الاحتراق البطيء .

طرطرات البوتاسيوم الحامضية potassium Acid Tartrate (Bitartrate) :

يعالج الثفل ، وهو ثمالة الفاكهة المتبقية بعد عصر الفاكهة ، والطرطير الخام argols ، وهو الراسب المتشكل في براميل الخمر ، لإنتاج طرطرات البوتاسيوم الحامضية منزلياً . ويجري إنتاج الملح التجاري عن طريق النّضِّ والتبلور . وتستعمل كـ ***زبدة طرطير*** في بعض نماذج مسحوق التخمير ، وفي الأدوية ، وكملح بوتاسيوم وملح صوديوم في البلورات للاستخدام الإلكتروني .

برمنغنات البوتاسيوم potassium permanganate :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن تحضير برمنغنات البوتاسيوم بتمرير CO_2 عبر محلول منغنات البوتاسيوم potassium manganate ، الذي يصنع بمعالجة MnO_2 مع KOH و O_2 . وهي أفضل مفاعل مختبري ولكنها مكلفة جداً بالنسبة لاستخدامها كعامل تجاري للأكسدة ، ثم إنها تصنع بكميات قليلة فقط .

ثاني كرومات البوتاسيوم potassium Dichromate :

ديكرومات أو بيكرومات البوتاسيوم عامل آخر مكلف بالنسبة للأكسدة وتستخدم في قلة من الصناعات المتخصصة التي يمكنها أن تستعيض عنها بملح الصوديوم الأقل كلفة . تصنع ثاني كرومات البوتاسيوم بتحميص البوتاس الكاوي ، والجير الحي ، وخامة الكروم – الحديد .

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8K_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8K_2Cr_2O_7 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

يستخدم الجير الحي فقط للمحافظة على مسامية الصهارة بحيث يدخل الهواء ويتفاعل . ويمكن أيضاً صنع ثاني كرومات البوتاسيوم بتفاعل ثاني كرومات الصوديوم مع KCl .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 18

الصناعات النتروجينية
Nitrogen Industries

تثبيت النتروجين من الجو هو المقوم الرئيسي للأسمدة التي تهيئ إمكانية إنتاج أغذية مركزة . ومن خلال تطوير الطرق غير المكلفة لتثبيت النتروجين ، توضحت كثير من المبادئ الرئيسية للمعالجات الكيميائية ومعالجات الضغط العالي.

قبل تثبيت النتروجين التركيبي ، كانت النفايات والأسمدة الطبيعية manures من مختلف الأنواع ، أو منتجات تحللها ، وسلفات الأمونيوم كناتج ثانوي من تكويك الفحم هي المصادر الرئيسية للنتروجين الزراعي . ولكنها كانت مصادر غير منتظمة وعاجزة عن تلبية الحاجات . حظي بالأهمية كل من نترات شيلي Chilean saltpeter ، و نترات البوتاسيوم saltpeter من البول الإنساني والحيواني ، وتمتعت بعده الأمونيا ammonia التي استخلصت من فحم الكوك بتلك الأهمية ، ثم استبدلت بالأمونيا والنترات التركيبية . والأمونيا هي الأساس الذي تشتق منه عملياً كافة النواتج التي تحتوي على النتروجين .

تاريخياً : قام بريستلي Priestly وكافندش Cavendish بتمرير شرارات كهربائية عبر الهواء وأنتجا النترات nitrates عن طريق حل أكاسيد النتروجين التي تشكلت في المواد القلوية . وأثبت التطوير التجاري لهذه الطريقة بأنه مضلل ، نظراً لاستهلاك الكثير من الطاقة لقاء مردود ضئيل. تم تثبيت النتروجين كسياناميد كلسيوم calcium cyanamide ، ولكن الطريقة مكلفة جداً إلا في إنتاج المواد الكيميائية التي يحتاجها تكوين السياناميد . وهناك طرق أخرى ، كالمعالجة الحرارية لمزج أكاسيد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النتروجين (NOX) ، وتشكيل السيانيد cyanide ، وتشكيل نتريد الألومنيوم aluminum nitride ، والتحلل إلى أمونيا ، الخ ، لكنها لم تبشر بنجاح كبير في الميدان التجاري على الرغم من كونها ممكنة من الناحية التقنية .

وقام هاربر Harber و نرنست Nernst بدراسات دقيقة للتوازن بين النتروجين والهيدروجين تحت الضغط لتشكيل الأمونيا واكتشفا عدة وسائط (حوافز) مناسبة . ولكن جهاز الضغط العالي لم يكن متوفراً في حينها ، وكان عليهما أن يخترعا ذلك الجهاز إذا أرادا مواصلة العملية .

واستنبط هاربر وبوش Bosch أيضاً طرقاً للحصول على هيدروجين ونتروجين نقيين وغير مكلفين عن طريق معالجات عملية . فأثبت التحلل الكهربائي للماء لإنتاج الهيدروجين وتقطير الهواء السائل لتأمين النتروجين أنهما مكلفين ، وهكذا أوجدا طرقاً أفضل .

وأسفرت هذه الجهود مشتركة في عام 1913 عن إمكانية تركيب الأمونيا التجارية بالضغط العالي . خضعت هذه المعالجات المكثفة للطاقة إلى تعديل مهم في السنوات الأخيرة ، مما أدى إلى عدم ارتفاع الأسعار بالسرعة نفسها التي ارتفعت فيها أسعار الطاقة بشكل عام . وحدثت منذ وقت قريب جداً تحسينات رئيسية وما زالت تتقدم باضطراد .

الاستخدامات والاقتصاديات : الأمونيا هي المادة النتروجينية الأكثر أهمية . يصنع معظمها بالطريقة التركيبية ، وبعضها كناتج ثانوي . ويستمر الحصول على نترات الشيلي ($NaNO_3$) عن طريق التعدين وهو مصدر مهم للنتروجين الثابت .

يستخدم غاز الأمونيا مباشرة كسماد ، وفي المعالجة الحرارية ، وعجن الورق ، وتصنيع حمض الآزوت (حض الآزوت) والنترات ، وتصنيع استر حمض الآزوت ومركبات النترو nitro ، والمتفجرات من كل الأنواع ، وكغاز تبريد . تصنع منها اليوريا ، والهيدروكسيل أمين hydroxylamine ، والهيدرازين hydrazine . وتشتق من الأمونيا الأمينات Amines ، والأميدات Amides ، ومركبات عضوية أخرى متنوعة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتستخدم كسماد على نطاق واسع لكنها تبقى أدنى بكثير من السماد المرغوب من أجل إنتاج أقصى للمحصول .

تستخدم 13 بلداً مايزيد عن 200 كغ / هكتار من الأسمدة المختلطة ($N + P_2O_5 + K_2O$) ، وفي أماكن أخرى أقل من 25 كغ / هكتار . ويفترض أن تستفيد كل البلدان من الاستخدام الفعال .

المواد الخام : يستخدم عادة الهواء ، والماء ، والهيدروكربون ، والطاقة . يمكن الاستعاضة عن الهيدروكربون بالفحم ، لولا أن المعالجة ستكون أكثر تعقيداً وكلفة . أنظر الصورة 18–1.

الصورة 18–1. المواد الخام المستخدمة في أنحاء العالم لتصنيع الأمونيا وما ينتج عنها من أسمدة. في الولايات المتحدة، يقوم 95% من الهيدروجين اللازم على الغاز الطبيعي أو الهيدروكربونات الأخرى.

الأمونيا التركيبية Synthetic Amonia :

الاستخدامات والاقتصاديات : الأمونيا هي المادة الخام الرئيسية في الصناعة والزراعة كما نلاحظ في الجدول 18–1. ففي عام 1981 ، تجاوز إجمالي استهلاك الولايات المتحدة من هذه المادة 19×10^6 طناً . فاستهلك إنتاج حمض الآزوت 20 % من إنتاج الأمونيا، واليوريا 20 % ، وفوسفات الأمونيوم 15 % . أما الاستخدامات فكانت 80 % في الأسمدة ، و20 % في اللدائن والألياف و5 % في المتفجرات التجارية والعسكرية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتتضمن الأصناف التجارية بصورة رئيسية NH_3 سائلاً نقياً والأمونيا المائية ، بتركيز NH_3 28 % .

تستخدم الاسطوانات والشاحنات الصهريجية لنقل كميات كبيرة من المادة ، ولكن خطوط الأنابيب تمتد من مراكز الإنتاج إلى مراكز التوزيع على مسافة تزيد عن 1000 كم . ويبن الجدول 18–2 المركبات الرئيسية الحاوية على النتروجين والتي تنتجها الولايات المتحدة .

الجدول 18–1. الأمونيا ومركباتها التي تنتجها الولايات المتحدة

(بآلاف الأطنان المترية من محتوى النتروجين) .

المركب	1970	1975	1976	1979	1980	1981
أمونيا تركيبية	10335	12353	12492	13924	14686	14225
مركبات أمونيوم ، مصانع التكويك						
أمونيا سائلة	11	11	4	6	6	لايوجد
سلفات الأمونيوم	115	118	101	87	75	=
فوسفات الأمونيوم	8	8	لايوجد	لايوجد	لايوجد	=
الإجمالي	10469	12490	12597	14017	14767	14225

ملاحظات : 14255000 طناً من محتوى النتروجين = 17310000 طناً من أمونيا 100% . وفي آخر إحصاء موجود ، كان في الولايات المتحدة 40 منتجاً للأمونيا ، يملك بعضهم عدة مصانع ، أقفل كثير منها . تبلغ طاقة أكبر هذه المصانع 1500 طناً يومياً .

التفاعلات والتوازنات : بالنسبة للتفاعل :

$$2N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$$\Delta H_{12\,C}^{\circ} = -92\ KJ \quad \Delta H_{659\,C}^{\circ} = -111\ KJ \quad (1)$$

يمكن التعبير ثابت التوازن :

$$Kp = \frac{P^2NH_3}{PN_2 \times P^3H_2}$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وبما أن للجزيء الناتج ، الأمونيا ، حجماً أصغر من جزيئات المتفاعلات ، فإن مردود التوازن من الأمونيا يزداد مع زيادة الضغط (الصورة 18–2) .

تسبب الزيادة في درجات الحرارة تأثيراً مضاداً على التوازن ، لكنها تزيد سرعة التفاعل إلى حد كبير هذا التأثير السلبي لدرجة الحرارة على التوازن المترافق بتأثير إيجابي قوي على السرعة شائع في كثير من التفاعلات الأخرى ويستلزم ضبطاً دقيقاً في الشروط لضمان ظروف تشغيل جيدة ولجعل الفائدة ممكنة . فزيادة السرعة تعني نقصاً في حجم المعدات وبالتالي نقصاً في كلفة هذه المعدات .

الصورة 18–2. النسبة المئوية للأمونيا عند التوازن من مزيج أولي من غاز $3:1\ H_2 / N_2$ عند مختلف درجات الحرارة والضغوط .

سرعة التفاعل وحفزه : للمحافظة على صغر حجم المعدات ، يجب أن تزداد سرعة التفاعل . بما أن الهيدروجين والنتروجين فقط يتفاعلان مع بعضهما ببطء شديد ، يحتاج التركيب التجاري إلى حافز فعال لزيادة سرعة التفاعل إلى رقم مقبول . وقد اختبرت عدة أنواع من مواد حفز الأمونيا ، ولكن المصانع تستخدم اليوم الحديد مع إضافة معززات لمواد الحفز ، كأكاسيد الألومنيوم ، أوالزركونيوم ، أو السليكون بتركيز حوالي 3 % وأكسيد البوتاسيوم بتركيز 1 % تقريباً . وهذا يمنع التلبد ويجعل المادة الحفازة أكثر مسامية . فبالنسبة لسرعة معينة لانسياب الغاز ، إذا كان الحديد النقي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يحدث تحولاً بنسبة 3–5 % ، فإن الحديد المعزز بصورة مفردة يمكنه أن يحدث تحولاً بنسبة 8–9 % والحديد المعزز بصورة مضاعفة سيحدث هذا التحول بنسبة 13–14 % . تتطلب مواد الحفز الجديدة تراكيز قريبة من 25 % . وتفقد المحفزات الحديدية نشاطها بسرعة إذا سخنت إلى أكثر من 520 ° مئوية .

كما تفقد هذا النشاط بتماسها مع النحاس ، والفسفور ، والزرنيخ ، والكبريت ، وأول أكسيد الكربون ، التي تغير تركيب الحديد . وهذا يسبب كثيراً من الإزعاج والكلفة في تنقية الغازات اللازمة للتفاعل . وكنا درسنا في الفصل السادس تنقية الغازات التركيبية .

الجدول 18–2. المركبات الرئيسية الحاوية على النتروجين والتي تصنّع في الولايات المتحدة (بآلاف الأطنان المترية)

المركب	1972	1975	1978	1979	1980	1981
أكريلونتريل Acrylonitryle	506	636	796	917	832	912
نترات الأمونيوم	6255	6955	6555	7539	8297	7992
سلفات الأمونيوم	2246	2545	2636	2253	2033	1919
فوسفات الأمونيوم	5908	6727	10470	10984	12162	11037
حمض الآزوت (الآزوت)	7255	7545	7213	8105	8392	8218
يوريا	3191	3445	5703	6364	7118	6918

ولابد أن تتمتع بأهمية كبرى المواد الحفازة التي تصمد بشكل مرض لمستويات مرتفعة من الشوائب والفعالة عند درجات الحرارة المنخفضة (تلك التي تتيح تحولات توازنية أعلى) .

الآلية الدقيقة التي تعمل بها مواد التحفيز غير واضحة تماماً، لكن لاشك في أن كلا N و H تتفاعلان كيميائياً مع السطح أو أنهما تُمتزان ، ثم تهاجران ، ربما لتشكيل H ، و N ، و NH ، NH_2 ، و NH_3 في ذلك الترتيب ، الذي يليه المجّ (الانتزاز) desorption .

السرعة الفراغية space velocity : وهي حجم الغازات ، المعدلة وفقاً لشروط قياسية (0 ° مئوية و 101 Kpa) ، والتي تعبر واحدة الحجم لمادة حفازة في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

واحدة الزمن . لاريب في أن النسبة المئوية للأمونيا المنتجة عند درجة حرارة وضغط معينين من أجل مادة حفازة معينة تنقص مع تزايد السرعة الفراغية . تتفاوت السرعات الفراغية في مختلف المصانع ، الأمر الذي يعكس الاختلافات في مواد التحفيز والمفاعلات. وتستخدم أكثر الوحدات الصناعية سرعات فضائية تتراوح بين 10000 – 20000 في الساعة .

إجراءات التصنيع :

يتكون التصنيع أساساً من ستة مراحل (انظر الصورة 18–3) :

(1) تصنيع الغازات المتفاعلة .

(2) التنقية .

(3) الانضغاط .

(4) التفاعل التحفيزي .

(5) استرجاع الأمونيا المتشكلة .

(6) إعادة التدوير .

تتأثر الكلفة إلى حد كبير بالضغط ، ودرجة الحرارة ، والمادة الحفازة ، والمواد الخام المستعملة . وينصب الاهتمام حالياً على استعادة الحرارة واستخدامها . وقد قامت مجموعات مختلفة بتطوير طرق مواتية لظروفها المحلية . إن التخلص من التخزين الوسطي ، والبناء السلسلي المفرد ، مع استخدام الضواغط الدورانية (بدلاً من الترددية) تسببت في جعل قدرة المصانع الحديثة أكبر بكثير (حتى 1650 طن / يوم) من قدرة المصانع القديمة . ولكن الزيادة الكبيرة في أسعار الطاقة جعلت هذه المصانع أكثر تعقيداً بسبب حاجتها لحفظ الطاقة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 18–3. طريقة كيللوغ لتحضير الأمونيا .

في عام 1959 ، كانت صناعة الأمونيا تحتاج إلى 55.9 GJ / طن ، وانخفضت هذه الكمية إلى 26 في عام 1982 ثم استمرت في الهبوط . تنتج كثير من المصانع بخاراً للاستخدام الخارجي بينما لاتحتاج إلا القليل من الطاقة كدخل آلي . هذه العوامل ، إضافة إلى التنافس العالمي الشديد ، ساعدت على بقاء أسعار الأمونيا منخفضة .

وكأي شيء متغير ، هناك اختلاف أيضاً في المصادر الاقتصادية للهيدروجين . ففي عام 1982 ، كانت الطريقة الرئيسية لإنتاج الهيدروجين في الولايات المتحدة هي المعالجة المؤتلفة التي يتفاعل فيها الغاز الطبيعي ، والهواء ، والبخار مع التسخين على حافز لإنتاج مزيج بنسبة 3:1 من الهيدروجين ، والنتروجين إضافة إلى ثاني أكسيد الكربون والماء . وعندئذٍ كان يزال ثاني أكسيد الكربون والماء . وكنا قد شرحنا بالتفصيل طريقة إنتاج الغاز التركيبي في الفصل 6 . في بعض المناطق تستخدم أساليب أخرى هي : التحلل الكهربائي للماء (طورت طريقة ضغطية قد تدخل سريعاً ميدان المنافسة) ، والهيدروجين كناتج ثانوي ، وتكسير الهيدروكربونات ، وتفاعل الفحم – الماء والهيدروكربونات – الماء ، والأكسدة الجزئية للهيدروكربونات . وهناك أيضاً كثير من الأفكار التي عرضت ولم تختبر (تجارياً) بعد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأساليب التركيبية synthesis systems : تقوم مركبات الأمونيا جميعها على أساس التفاعل الإجمالي (1) الذي ذُكر سابقاً . هذا التفاعل ناشر للحرارة إلى حد بعيد ، وبالتالي يجب أن يساعد تصميم المحول (الصورة 18–4) على حماية الوحدة من فرط التسخين ، وذلك لتأمين التحكم بدرجة حرارة مثالية بالنسبة للتحويل ولحماية الغلاف من التشوه تحت تأثير شدة الضغط وارتفاع درجة الحرارة. ويوضح مخطط الإنتاج في الصورة 18–3 الخطوات الأساسية للأسلوب المتداول .

يحضر غاز الأمونيا التركيبي عن طريق التحسين المحفز للهيدروكربونات عند ضغط مرتفع ، وهو الغاز الطبيعي الخالي من الكبريت ، بوجود البخار فوق مادة حفازة من النيكل في جهاز التشكيل الأولي ، وإخضاعها بعد ذلك للحفز عند درجة حرارة منخفضة بوجود الهواء في واحد أو أكثر من أجهزة التشكيل الثانوية. يلبي تفاعل التغيير هدفين :

(1) فهو ينتج مزيداً من الهيدروجين من الوقود ذاته .

(2) وهو يؤكسد كثيراً من أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد كربون يمكن إزالته بسهولة أكبر .

وجرت العادة أن تضاف شحنة أكبر من المعتاد إلى السرير الحفاز ذي الحرارة المنخفضة . فتحتجز هذه المادة الحفازة " الحارسة " سموم الكبريت والكلور وتطيل عمر المادة الرئيسية الحفازة بمقدار 100 % .

بعد إزالة CO_2 بالماء وبعد حدوث الامتصاص الكيميائي ، تتحول كلياً أية ثمالة من CO و CO_2 في جهاز المثينة methanator إلى ميثان . الميتان غاز خامل فيما يتعلق بمادة الأمونيا الحفازة . والمسألة المهمة في كامل المعالجة هي المحافظة على الحرارة وإعادة استخدامها ، ويقال بأن مصنع الأمونيا هو في الواقع مصنع لإنتاج البخار وينتج الأمونيا بصورة عرضية . فهو ينتج البخار أكثر بكثير مما ينتج الأمونيا (1:4) .

بعد مثْيَنَة المادة الحفازة عند الضغط 2.75 MPa ، يرفع مزيج الهيدروجين – نتروجين 3:1 الخالي من المركبات الحاوية على الكربون ، باستثناء قليل من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الميثان ، إلى ضغط التفاعل التام عند 20 MPa تقريباً بواسطة ضاغط تديره (عادة) عنفة ويعمل بقوة الطرد المركزي .

تستخدم طرق مختلفة لتنظيم درجات الحرارة في المحولات ، فتقحم ملفات تبادل حراري أو يحقن غاز بارد بين الأسرّة . وبعدئذٍ يصار إلى استرجاع الأمونيا بواسطة التبريد أو الامتصاص وتعالج كسائل لامائي تحت ضغط معتدل .

بعد إزالة الأمونيا ، تصبح الغازات المتبقية عالية القيمة إلى حد لايجوز فيه طرحها . فهي تحتوي على كل الغازات الخاملة كـ (CH_4, Ar, Ne, etc.) وبتراكيز مرتفعة . ولذلك ، يجري تنظيم تركيزها عن طريق إزالة (طرد) بعضها بصورة متواصلة .

عندما كان الفيول رخيصاً ، كانت هذه الغازات تحرق ، لكنها باتت تجرد اليوم من المواد غير المرغوبة ويعاد استخدامها .

حدثت في السبعينات ثورة في تصنيع الأمونيا عندما استبدلت الضواغط الترددية التي كانت تستخدم يومها بوحدات الطرد المركزي . كانت معالجة الأمونيا تعتبر فعالة وناضجة إلى حد كبير ، ولكن الفحص الدقيق خطوة خطوة لهذه الطريقة والضغط الاقتصادي الشديد أدّيا إلى تحسينات رئيسية فيها وإلى تخفيض الكلفة بمقدار 50 % .

ونوجز فيما يلي بعضاً من أهم التغييرات التي حدثت :

1- عندما درست إجراءات التشغيل بدقة ، أصبح العمل ممكناً بدون تضاعف المعدات (سلسلة مفردة) كما تم التخلص من التخزين الوسطي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 18–4. محول الأمونيا التركيبية . يتألف المحول من غلاف ذو ضغط عال يحتوي على جزء حفاز ومبادل حراري . والجزء الحفاز غلاف اسطواني يتلاءم مع الغلاف الضغطي من الداخل ، تاركا حيزاً حلقياً بين الإثنين . يحتوي الجزء الحفاز على عدة أسرة تستند إلى شبكات حجب . وللمحافظة على درجة حرارة مثالية للمادة لإعطاء أعلى مردود ، تحقن السقاية بغاز التغذية على البارد قبل كل سرير حفاز . يحتوي السرير العلوي على أقل كمية من المادة الحفازة . وبما أن تدرج درجة الحرارة أكثر ثباتاً في الأسرة التالية فإن حجوم الأسرة تتدرج ، بحيث يكون أكبرها في الأسفل . يقع المبادل الحراري تحت الجزء الحفاز . فيسخن مسبقاً الغاز الجديد الداخل بالغاز الحار المتفاعل القادم من آخر سرير حفاز . تسمح نقطة السقاية العليا بدخول غاز التغذية بدون تسخين مسبق وتؤمن التحكم بدرجة الحرارة لأول سرير حفاز .

يدخل غاز التغذية عند أعلى المحول وينساب نزولاً بين غلاف الضغط وجدار الجزء الحفاز . فيعمل على تبريد الغلاف فيتسخن . ثم يدخل المبادل عند أسفل المحول فيتسخن مسبقاً وإلى حد أبعد بالصبيب الحار عن طريق دورانه حول أنابيب المبادل . يدخل جزء من غاز التغذية مباشرة إلى أعلى السرير الأول ، حيث يلتقي بتغذية مسخّنة مسبقاً . وعندئذٍ يدخل التيار المشترك عند حرارة 370 – 425 $^{\circ}$ مئوية إلى أعلى السرير الحفاز . يمر الغاز نزولاً عبر المادة الحفازة ، مع ارتفاع سريع لدرجة الحرارة موازٍ لتفاعل تشكيل الأمونيا ، وبعدها عبر شبكة الدعم الحفازة إلى المجال بين السرير الأول والثاني . تنخفض هنا درجة الحرارة ويخفف محتوى الأمونيا عن طريق حقن الغاز البارد للتغذية . فيتيح هذا الإجراء التحكم بكامل الأسرة الحفازة للحصول على درجات حرارة مثالية تعطي أقصى مردود . وبالطريقة ذاتها ، ينساب الغاز نزولاً عبر الأسرة الحفازة السفلى .

2– وفرت المواد المحفزة للجودة إمكانية التشغيل على نحو اقتصادي عند ضغوط منخفضة تكون فيها الضواغط التي تعمل بقوة الطرد المركزي أكثر اقتصادية . واستخدمت الضغوط الأعلى فقط عندما توفرت الوحدات الترددية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

3- كما أن الزيادة في قدرة الضواغط وتحسين المواد الحفازة والمحولات قد زادا من الاهتمام باستخدام الوحدات الكبيرة مما أدى لوفر كبير في النفقات ، وهو وفر تحقق نتيجة لاستخدام الحجوم الكبيرة .

4- مع رفع درجة الحرارة عند مخرج جهاز التشكيل الكيماوي الأولي والتسخين المسبق للهواء الذاهب إلى جهاز التشكيل الكيماوي الثانوي الماص للحرارة ، استطاع المصنّعون خفض إجمالي كلفة التشكيل الكيماوي . تعمل أجهزة التشكيل الأولية عند درجات حرارة عالية جداً ، ولهذا تكون كلفتها أكبر بكثير من الأجهزة الثانوية . تعمل المفاعلات الآن بمرحلة ثنائية .

5- ساعد استخدام الحاسبة الرقمية لضبط العملية وتخفيض الاختلافات ولتحسين التشغيل عند الشروط المثلى المعالجة على تقليص مدى الاختلاف وعلى استمرار التحسن في التشغيل إلى درجة أقرب إلى الشروط القصوى .

6- يزال معظم ثاني أكسيد الكربون عن طريق الامتصاص في الماء ، ولكن الإزالة النهائية تحتاج إلى استخدام متفاعل reagent قلوي . وتتنافس في هذا المجال طرق ثلاث :

آ- مواد ماصة لاعضوية (K_2CO_3 عادة) .

ب- مواد عضوية (الأمينات بصورة رئيسية) .

ج- مواد ماصة " فيزيائية " (كربونات بروبلين الفلور) .

ويوضع الخيار بين هذه الطرق على أساس المستوى الثمالي من CO_2 ، وتأثير الشوائب ، ومشكلات التجديد .

7- أصبح الغاز المستنزف من عروة التركيب ، والذي كان يحرق سابقاً ، يسترد في الوقت الحاضر مع تخفيض أساسي (15 % تقريباً) من الطاقة اللازمة لوحدة الإنتاج . يسترجع بالفصل القرّيّ Cryogenic separation (Petrocarbon Co.) الهيدروجين وبعض النتروجين . ويسترجع بالانتشار الغازي عبر الألياف الجوفاء (موشور مونسانتو Monsanto's Prism) الهيدروجين فقط . يتألف التياران المنفصلان في المعالجة الموشورية من تيار

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هيـدروجين 89 % ، ونتـروجين 6 % ، وغـازات خاملـة 5 % ، تيـار هيـدروجين 20 % ، ونتروجين 42 % ، وغازات خاملة 38 % . ويمكن أيضاً فصل الغازات الخاملة عن طريق الغسل بالنتروجين عادة ، وذلك قبل دخولها عروة التركيب (براون Braun) ، الأمر الذي يخفف تيار الطرد . هناك مقاربة مختلفة تماماً تستخدم نظام المناخل الجزئية Molecular Sieve بالضغط المتبدل بعد تفاعل التبديل عند درجـة الحـرارة العاليـة لإنتـاج هيـدروجين التغذيـة عـالي النقـاوة . ويـوفر هـذا الإجـراء استخدام جهاز التشكيل الثانوي وإضافة الهواء إلى النظام ، وبالتالي يتوجب الحصول على النتروجين عن طريق تقطير الهواء أو طريقة ما تماثلها .

8- تطورت كثيراً أجهزة التحويل التركيبية في هذه الأيام وتحسنت إلى حد كبير عما كانت عليه التصاميم القديمة . ويستخدم النموذجان ، الأفقي والعمودي ، مع شيوع طريقة التبريد بالإسقاء ، ولكن التبريد بطريقة الأنابيب المقحمة مازال يستخدم إلى حد ما حتى الآن .

تقليدياً ، تمر الغازات الداخلة المسبقة التسخين على امتداد الغلاف ، فتخفض الدرجة القصوى للحرارة فيه . وهبوط الضغط المنخفض أمر مرغوب فيه لتخفيض تكاليف التشغيل ، وصغر حجم السرير الحفاز يقلل من حجم المادة الحفازة (ارتفاع المساحة إلى الحجم) . يحدث معظم التحول في السرير الأول ، نظراً لضخامة قوة الدفع باتجاه التوازن . تتوفر في الوقت الحاضر تصاميم محولات ذات دفق محوري وقطري بطاقة 500 – 1600 طناً يومياً . تعمل التصاميم الحديثة عند الضغط 15 – 30 MPa ودرجة الحرارة 500 ° مئوية . ويكون تركيز الأمونيا الخارية 16 – 25 % .

9- هناك عدة خيارات لخفض كلفة استخلاص الأمونيا من الغازات التي تخرج من المحول . فيستخدم عادة التبريد على عدة مراحل مع تخفيف الضغط إلى حد ما . وإذا كان ماء التبريد شديد البرودة ، فيمكن تكاثف بعضه . وحيثما كانت الأسواق قريبة ، قد يكون الغسل بالماء مرغوباً لإنتاج ماء الأمونيا . يمكن استخدام المزيد من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

البخار لتدوير جهاز تبريد امتصاصي لتركيز الأمونيا . ولكن مشكلة الكلفة تبقى قائمة .

الكلفة : إن الطريقة التي نختارها لإنتاج الهيدروجين وخامة التغذية هي التي تؤثر على الكلفة النهائية لناتج الأمونيا . وتبذل حالياً جهود كبيرة لخفض التكاليف عن طريق خفض استهلاك البخار والفيول . وتستخدم المصانع العاملة في الوقت الحاضر 40–45 GJ للطن المتري من أنتاج الأمونيا . ومع تبسيط إجراءات المعالجة ، وتحسين المواد الحفازة ، والتشغيل بضغوط منخفضة بما يكفي لاستخدام ضاغط ذي مرحلة واحدة ، يمكن نظرياً خفض استخدام الطاقة إلى 21 GJ للطن المتري . تتوفر حالياً تصاميم لمصانع تنتج الأمونيا بـ 27 GJ للطن المتري ، ولكن الظروف الاقتصادية غير المواتية في الوقت الراهن حالت دون إقامة مصانع من هذا النوع كما قلصت من فرص تطوير التحسينات .

نترات الأمونيوم Ammonium Nitrate :

نترات الأمونيوم سماد نتروجيني هام جداً لأنه يحتوي على نسبة كبيرة من النتروجين (33 %) ، وبسبب بساطة وانخفاض كلفة تصنيعه والأهمية المشتركة للنترات السريعة الفعل والأمونياكي البطيء الفعل . لم يجد في البداية رواجاً كبيراً بسبب ميله إلى التجبل ، ولكن تحويله إلى حبيبات مناسبة ، وإضافة عوامل مضادة للاسترطاب ، وجودة التعبئة ، كل ذلك ساعد في التغلب على تلك المشكلة .

تحتوي معظم المتفجرات التجارية وكثير من المتفجرات العسكرية على نترات الأمونيوم الرخيصة كمقوم تفجيري رئيسي . يصعب تفجير نترات الأمونيوم ، لكنها عندما تتحسس بزيت أو تمزج مع مواد متفجرة أخرى ، فإنها يمكن تفجيرها بكبسولة منشطة للتفجير .

يسمح باستخدام نترات الامونيوم في مناجم الفحم حيث قد يواجه العاملون هناك غازات قابلة للالتهاب . وتشكل المناجم ومقالع الحجارة سوقاً كبيرة ودائمة للمتفجرات . والأماتول Amatol هو مزيج TNT مع نترات الأمونيوم الحبيبية (AN). وهو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تقليدياً المادة المتفجرة الرئيسية للأغراض العسكرية . فعند التفكك التفجيري ، تتفكك AN بسرعة لتشكل النتروجين الأولي :

$$NH_4NO_3 \rightarrow 2N_2 + 4H_2O + O_2$$

وعند شروط أخرى ، أي عند 200 – 260 ° مئوية ، تتفكك بأمان لتشكيل أكسيد النتروز المخدر . وفيما يلي الطريقة التجارية للتحضير :

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

وتصنع نترات الأمونيوم عن طريق تفاعل حمض الآزوت (الذي يحضّر بأكسدة الأمونيا) مع الأمونيا :

$$NH_3(g) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq) \quad \Delta H = -86.2\ KJ$$

فإذا جرى توزيع متناسب وتسخين مسبق كما ينبغي ، فقد يستمر التفاعل لينتج نترات أمونيوم مصهورة تحتوي على نسبة ضئيلة من الماء (1–5 %) يمكن تشكيلها إلى كرات صغيرة (حبيبات) عن طريق رش dropping ناتج التفاعل عبر برج للرّش shot tower ، أو إلى قشيرات عن طريق تبريدها فوق أحزمة أو اسطوانات. ويمكن الحصول على مادة حبيبية جافة كناتج عن طريق معالجة السرير المسيّل (المعجج). واستخدمت أيضاً الطرق المتقطعة، ولكن كلفة العمل والمعدات كانت تعوق استخدامها . وتمثل الصورة 18–5 مخططاً نموذجياً للإنتاج .

الصورة 18–5. مخطط مبسط للإنتاج في طريقة ستنجل Stengel لتصنيع نترات الأمونيوم.

سلفات (كبريتات) الأمونيوم Ammonium Sulfate :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كان المزارعون قد تقبلوا سلفات الأمونيوم ، التي لاتميل كثيراً إلى التجبل ، قبل تصنيع نترات الأمونيوم اللامتجبلة بوقت طويل . وكانت تصنع أصلاً عن طريق استعمال حمض الكبريت لغسل الأمونيا التي تنتج بشكل ثانوي من غاز أفران الكوك ، وما زال يجري إنتاج الكثير منها بهذه الطريقة . ولكن معظم سلفات الأمونيا تصنع اليوم عن طريق التفاعل بين الأمونيا التركيبية وحمض الكبريت . ويصل الإنتاج إلى حوالي 2.3×10^6 طناً سنوياً مع ناتج ثانوي من الأمونيا يبلغ حوالي 20 % . وعندما يكون الكبريت اللازم لصناعة حمض الكبريت أعلى من القيمة العادية ، كما في سندري ، في الهند مثلاً ، فإن المعالجة تقوم على أساس الجبس وثاني أكسيد الكربون الناتج عملية الإحتراق :

$$(NH_4)_2CO_3(aq) + CaSO_4.2H_2O(s) \rightarrow CaCO_3(s) + 2H_2O + (NH_4)_2SO_4(aq)$$

ويمكن أيضاً استخدام الأنهيدريت Anhydrite . كما يمكن الحصول على سلفات الأمونيوم كناتج ثانوي من تصنيع الكبرولاكتام caprolactam (للنايلون – 6) .

فوسفات الأمونيوم Ammonium phosphates :

هناك ثلاثة أنواع من أورثوفوسفات الأمونيوم ، يجري تصنيع نوعين منها فقط وفقاً لأي مقدار . فيجري بسهولة تصنيع فوسفات أحادي الأمونيوم (MAP) عن طريق تفاعل الأمونيا مع حمض الفسفور ، والطرد المركزي ، والتجفيف في مجفِّف دوار . تستخدم فوسفات الأمونيوم في أنواع الأسمدة التي تنحل بسرعة وكعامل معوق لحريق الأخشاب ، والورق ، والأقمشة . وتتطلب فوسفات ثنائية الأمونيوم Diammonium phosphate نظام مفاعلات reactors بمرحلتين للحيلولة دون خسارة الأمونيا . يلي ذلك معالجة حبيبية مع اكتمال التفاعل في اسطوانة دورانية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

اليوريا Urea :

تعتبر اليوريا من عدة نواح هي الشكل المناسب للنتروجين الثابت . فهي تحمل أكبر محتوى ممكن من النتروجين على شكل سماد صلد (46 %) . وتنتج بسهولة على شكل كريات أو حبيبات وتنقل بسهولة أيضاً سائبة أو معبأة في أكياس بدون خوف من خطر تفجرها . وتنحل بسهولة في الماء . وهي لاتخلف ثمالة ملحية على المحاصيل بعد استخدامها ، **كما يمكن استعمالها لتغذية أوراق النبات . وتضاف، علاوة على استخدامها كسماد ، إلى أعلاف الحيوانات المجترة كمادة بروتينية ،** وفي إنتاج الميلامين ، وكمقوم في تصنيع الراتينجات ، واللدائن ، وراتينجات التبادل الأيوني . وهي منتج وسط في تصنيع سلفمات الأمونيوم Ammonium sulfamate ، وحمض السلفميك sulfamic acid ، والفثالوثيامين pthalocyamine .

الإنتاج في الولايات المتحدة كبير جداً حيث وصل إلى 6.4×10^{6} طناً وبسعر قدره 150 − 160 دولاراً للطن المتري عام 1982 .

يشارك تفاعلان في تصنيع اليوريا . الأول ، هو تشكل كربونات الأمونيوم تحت الضغط عن طريق التفاعل بين ثاني أكسيد الكربون والأمونيا :

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{14\mathbf{MPa},180\mathbf{C}^{o}} NH_2COONH_4 \qquad \Delta H = -155\ MJ/Kg.mol$$

يلي هذا التفاعل الذي ينشر الحرارة بدرجة كبيرة تفاعل ماص للحرارة تتحلل فيه كربمات الأمونيوم Ammonium carbamate إلى يوريا :

$$NH_2COOH_4 \rightleftharpoons NH_2CONH_2 + H_2O \qquad \Delta H = +42\ MJ/Kg.mol$$

وكلاهما تفاعلا توازن . ويمضي تفاعل التشكل إلى الاكتمال الافتراضي ضمن الظروف العادية للتفاعل . أما تفاعل التحلل فأقل اكتمالاً . لذلك يتوجب استعادة الأجزاء التي لم تتحول من ثاني أكسيد الكربون والأمونيا والكربمات لاستخدامها من جديد ، وهي خطوة صعبة . ويزداد التركيب تعقيداً مع تشكل ديمر dimer يدعى

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

البيوريت biurite ، $NH_2CONHCONH_2.H_2O$ ، يجب أن تبقى نسبته ضئيلة لأنه يؤثر بصورة عكسية على نمو بعض النباتات .

جرى مرة تجريب التشغيل بأمونيا لامتحولة فتحولت إلى مركبات أمونيومية . لكن هذه الطريقة مكلفة جداً في الوقت الحاضر ، وأسواق النواتج الثانوية غير ثابتة . أقيمت مصانع لإعادة الدوران جزئياً أو كلياً ، ولكن مايدرس اليوم هي مصانع إعادة الدوران الكلي .

يعمل المصنع التقليدي على تحلل الكربامات في واحد أو أكثر من أجهزة التحلل ، ويكون الضغط في كل منها أقل من الضغط في الذي قبله . يجب إعادة ضغط كل الغازات المنطلقة إلى ضغط المفاعل reactor ، ولكنه إجراء مكلف .

أما الطريقة الأكثر شيوعاً في الوقت الحاضر فقد صممت لتقليص استخدام الطاقة عن طريق " انتزاع " السائل الناتج بتلامسه مع ثاني أكسيد الكربون الداخل واستخدام بعض الحرارة الناتجة من تشكل الكربمات لإحداث التحلل الماص للحرارة والباقي منها لتوليد بخار المعالجة . وتبين الصورة 18–6 خط الإنتاج في هذه الطريقة .

تجتمع الأمونيا السائلة ، وثاني أكسيد الكربون الغازي ، والمواد المعادة إلى الدوران في مبادل – مفاعل حراري بضغط 14 MPa وحرارة 170 – 190 ° مئوية لتشكيل الكربمات ونقل حرارة التفاعل كبخار مفيد للمعالجة .

التفاعل الذي يحدث فيه تحلل الكربمات بطيء وماص للحرارة . يجري مزيج المتفاعلات reagents التي لم تتفاعل والكربمات إلى جهاز التحلل . تبلغ نسبة التحول إلى حوالي 55% عند نسب ستكيومترية لـ CO_2 / NH_3 ولكن مع استخدام زيادة من CO_2 (أو NH_3) ، يمكن رفع التوازن إلى 85 % . ولا بد من تسخين المفاعل لإجبار التفاعل على التقدم .

ويظهر مخطط سير الإنتاج جهاز تحلل يليه جهاز انتزاع CO_2 ، ويكون الضغط فيهما متماثلاً ، بحيث لانحتاج إلى إعادة انضغاط الغاز ، بل إلى مضخة صغيرة لإعادة تدوير السائل فقط .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ولإزالة كافة الغازات التي لم تتفاعل والكربمات التي لم تتحلل من الناتج ، لابد من تسخين اليوريا بضغط منخفض 400 KPa . ويجري تفعيل المتفاعلات وضخها من جديد إلى الجهاز . أما الناتج النهائي فينتج بعد التبخير والتكوير أو التحبب .

وعموماً ، يتحول أكثر من 99 % من CO_2 وNH_3 إلى يوريا ، الأمر الذي يقلل من المشاك البيئية .

الكربمات أكالة جداً للآنية العادية ولآنية الستانلس ستيل ، ولكن مع وجود الأكسجين ، قاومها سلاسل مركبات ستانلس ستيل 300 بصورة جيدة ، وعلى هذا يتم إدخال بعض الهواء إضافة إلى CO_2 للتخفيف من تأكل الجهاز .

الصورة 18–6. مخطط مبسط لانتزاع اليوريا بطريقة ستاميكربون Stamicarbon

حمض الآزوت Nitric Acid :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تاريخياً : عرف حمض الآزوت واعترف بأهميته منذ أمد طويل . والطريقة العادية القديمة لتحضيره تقضي بتقطير النترات saltpeter مع حمض الكبريت . ويشكل البرق كميات هامة منه في الجو .

يمكن حرق الأمونيا في الهواء بوجود محفز بلاتيني ، ويمكن أكسدة أكاسيد النتروجين المتشكلة إلى حد أبعد وامتصاصها في الماء لتشكيل حمض الآزوت .

إن انخفاض كلفة الأمونيا جعل هذه الطريقة أقل كلفة من كلفة الطريقة القديمة بتركيبه من ملح البارود الشيلي .

الاستخدامات والاقتصاديات : يستخدم معظم حمض الآزوت في تصنيع نترات الأمونيوم . وتستخدم كميات أساسية منه في تصنيع النترات الأخرى ، العضوية واللاعضوية ، إضافة إلى استخدامه في تصنيع مركبات النتروجين العضوية . ويجري إنتاج نترات الصوديوم ، والنحاس ، والفضة على نطاق واسع. وتتضمن الاستخدامات المباشرة لحمض الآزوت الحفر الفوتوغرافي ، واستخلاص الذهب والفضة .

إن ماتحتويه الصخور الفوسفاتية المستخدمة في الأسمدة من الفسفور يجعلها مفيدة للاستخدام النباتي بعد تحميضها بحمض الكبريت . والتحميض بحمض الآزوت يضيف مخصباً نتروجينياً مرغوباً إلى الفسفور الموجود سابقاً . يتجبل سماد الآزوت المحمض أثناء التخزين ، ولكن يجري بالتدريج التغلب على هذه الصعوبة، ويتوقع أن تتوسع السوق أمام هذا النوع من السماد .

النترات العضوية (نتروغليسرين ، ونترات غليكول ، ونترات السليولوز) ومركبات النترو (TNT ، وRDX ، وحمض البكريك) تحتاج جميعها إلى حمض الآزوت لتركيبها . والنتروبرافينات Nitroparaffins تصنع أيضاً على نطاق واسع عن طريق نترجة الطور البخاري مع حمض الآزوت . وخصائص الأكسدة القوية التي يحملها حمض الآزوت في المحاليل المخففة مفيدة جداً في بعض الأحيان مع أنها في العادة مرفوضة جداً في التراكيب العضوية .

تصنع الأصناف التجارية من حمض الآزوت لتحقيق الشروط ، وهي في العادة 36–42 ° بوميه (53.4 w / w – 68.7 %) . يصنع الحمض ذي التركيز

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

العالي (94.5 – 95.5 %) ، والذي يعرف في السوق التجارية تحت اسم الحمض " المركز " في مصانع مصممة على نحو خاص ، وهو أكثر كلفة. ويمكن تصنيعه من حمض أضعف بالتقطير الاستخلاصي مع عوامل قوية مزيلة للماء كحمض الكبريت وسلفات المغنزيوم .

المواد الخام : المواد الأساسية هي : الأمونيا ، والهواء ، والماء ، والمادة الحفازة من شبك البلاتين – الروديوم 10 % . ومن المرغوب فيه عادة أن يكون الموقع قريباً من أحد مصانع الأمونيا. وبما أن 17 كغ من الأمونيا ، أو 105 كغ من حمض آزوت 60 % تحتوي 1 كغ من النتروجين ، فقد يجد المصنعون الكبار أن نقل الأمونيا أقل كلفة من نقل حمض الآزوت . وتستخدم مركبات وشاحنات الستانلس ستيل للتعامل مع محاليل حمض الآزوت .

التفاعلات وتبدلات الطاقة : اعتبرت التفاعلات التالية ذات أهمية كبيرة في تصنيع حمض الآزوت :

	ΔH,KJ/Kg.mol	
(overall) $NH_3(g) + 2O_2(g) \rightarrow HNO_3(aq) + H_2O(l)$	-437	(1)
$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO_2(g) + 6H_2O(g)$	-227	(2)
$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$	-57.1	(3)
$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HNO_3(l) + NO(g)$	-58.7*	(4)
$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g)$	-317	(5)
$4NH_3(g) + 6NO(g) \rightarrow 5N_2(g) + 6H_2O(g)$	-451	(6)
$2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$	-28.7	(7)

*يتغير حسب تركيز HNO_3

يشار إلى المزائج الغازية لأكاسيد النتروجين (NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4) عادة كـ NOX بغض النظر عن التركيب .

يحتوي الحمض المصنّع على بعض من حمض النيتروز (HNO_2) عندما يكون التركيز بين 20–45 % HNO_3 w / w و على N_2O_4 المنحل عندما يزيد التركيز عن 55 % . إن إمكانية تأكسد حمض 20–45 % تثبّت النتروجين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الثلاثي التكافؤ (HNO_2) ، وأكثر من 55 % تثبّت النتروجين الرباعي التكافؤ (N_2O_4).

التفاعل (2) تفاعل سريع (عندما يحفز) ، ويكتمل خلال أقل من 1 / 1000 / ثا . ولذلك يجب إجراؤه كتفاعل أدياباتي (كظوم) adiabatic reaction . كما يجب تحديد نسبة الأمونيا في هواء التغذية بحيث لاتتلف درجة الحرارة القصوى التي يتم الوصول إليها المادة الحفازة المكلفة .

والتفاعل (3) تفاعل بطيء غازي الطور حركيته kinetics من الدرجة الثالثة وتزداد سرعته مع ارتفاع درجة الحرارة . ولكن اكتماله إلى NO_2 ليس عملياً من الناحية التجارية .

ويظهر التفاعل (4) عدة ملامح مزعجة على الرغم من اعتدال سرعته والانخفاض النسبي في ΔH . والاقتراب من التوازن سريع بدرجة معقولة ، لكن التوازن غير ملائم تماماً . وينعكس التفاعل إذا كان تركيز الحمض عالياً أو إذا كان حاراً جداً . تبين الصورة 18–7 توازن التفاعل (4) في التخطيط البياني االوغاريتمي كـ (PNO/P^3NO_2) في الطور الغازي مقابل النسبة المئوية لـ HNO_3 في الطور السائل مع درجة الحرارة كدليل . وتفاعل الامتصاص عملياً أكثر تعقيداً مما يشير إليه التفاعل (4) ، لأن NO_2 ، و N_2O_3 ، و N_2O_4 ، و HNO_2 جميعها تُمتَص وتتفاعل لإنتاج HNO_3 ، ولكن ثلث الغازات المنحلة يفصل بعدئذٍ على شكل NO، فيحتاج إلى إعادة الأكسدة وتجديد الامتصاص ، فلا تبقى منه إلا كمية قليلة جداً. ومن هنا نرى أن هذه الطريقة تستنزف الوقت .

طرق التصنيع : يجري أصلاً تشغيل كامل عملية الأكسدة – الامتصاص– إعادة الأكسدة – إعادة الامتصاص عند الضغط الجوي . هذه المصانع مكلفة لأن معداتها كبيرة . وحدات الضغط الجوي هذه لايمكنها إنتاج حمض بتركيز أعلى من $HNO_3$50–55 % . وسوف لن ندرس هنا هذا النوع من المصانع .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يهيمن الآن على الإنتاج نموذجان من وحدات التصنيع : المصانع ذات الضغط المفرد (المعروفة بالأمريكية أو دوبونت DuPont) وأنظمة الضغط المضاعف (تدعى الأوروبية). رأس المال الموظف في مصنع الضغط المفرد أقل وناتجه الثانوي من البخار أكبر ، وكلفة التحفيز في وحدة الضغط المزدوج أقل ومردودها أعلى بقليل . وفي الواقع ، إجمالي التكاليف تنافسي في الوقت الحاضر .

الصورة 18–7. ثابت التوازن لتصنيع حمض الآزوت

طريقة الضغط المفرد : تظهر طريقة الضغط المفرد في مخطط الإنتاج الصورة 18–8. يشغل ضاغط دوار متعدد المراحل مع مبرّدات مشتركة بين المراحل بواسطة عنفة بخارية وعنفة لاستعادة القدرة ، وتدعى بـ " ممدد الغاز الذيلي " (tail - gas exporter).

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

آزوت 60% من الأمونيا : وحدة دوبونت ذات الضغط العالي (10 MPa) والمكتفية ذاتياً والتي تنتج 225 طناً يومياً. تعمل عنفة التمدد). تعمل مرشحة عالية المردود من البلاتين على جمع البلاتين المتطاير أو المتفتت وهو أساسي للتشغيل الاقتصادي. LLC جهاز التحكم تاح التحكم ومؤشر إلى مستوى السائل ، PIC مفتاح التحكم ومؤشر إلى الضغط ، TIC مفتاح التحكم ومؤشر إلى درجة الحرارة ، TRC مفتاح التحكم ومسجل درجات الحرارة.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ينظم التبريد المشترك ليجعل درجة حرارة الخروج قريبة من 230 ° مئوية و 1 **MPa** .

يتجزأ هواء الخروج ، فيذهب 85 % منه إلى المحول و 15 % إلى المبادلات الحرارية وعمود التبييض . ويمزج الهواء المضغوط الحار مع الأمونيا المسخنة بإفراط ويرسل إلى المحول ، الذي يشتغل عند 800–950 **KPa** . يمر مزيج الهواء – أمونيا ، الذي يحتوي على حوالي 10 % من الأمونيا ، عبر مجموعة مؤلفة من 30 طبقة من بلاتين mesh 80 + شبك الروديوم 10 % . يكون الاحتراق سريعاً ، ودرجة حرارة الخروج 940 ° مئوية . وتكون نسبة التحويل إلى NO 94–95 % ويحتاج الطن المتري من طاقة الانتاج الحمضية اليومية إلى حوالي 62 غ من سبيكة البلاتين .

درجة حرارة الغاز الداخل إلى المفاعل حرجة ومثلها تركيز الأمونيا . فقد يحدث انفجار إذا كان تركيز الأمونيا أعلى من 11.5–12 % . كما يجب أن تكون حرارة الغاز الداخل على الأقل 205 ° مئوية ، والأفضل أن تكون 230 ° مئوية ، بالنسبة لأول طبقة من الشبك لكي تبقى عند درجة حرارة التفاعل، ولكن لايجب أن تتجاوز حرارة الشبك 940 ° مئوية وإلا ستكون الخسارة فادحة في مادة التحفيز .

مع أمونيا 10 % يكون ارتفاع درجة الحرارة الأديابانية هو 710 ° مئوية ، فتحدد بالتالي تركيز الأمونيا عند 10 % . يمتد عمر المادة الحفازة من 6 – 10 أسابيع ، بسبب التأكل . وينجم عن ذلك كلفة تقارب 5 دولاراً لشحنة التحفيز في كل طن متري من ناتج HNO_3 100 % . وتستخدم أيضاً حبيبات تحتوي على ثالث أكسيد الكوبالت ولا تستبدل كثيراً ، لكن التحويل أدنى إلى حد ما .

يمر الغاز الذي يخرج من المحول عبر مسخنة فوقية للبخار ، ومرجل يُسخن بالحرارة المهدورة ، ومسخن متقدم للغاز الذيلي ، ويخرج عند درجة حرارة 200 ° مئوية . وبعدئذٍ يعبر إلى جهاز تبريد وتكثيف يُنتج HNO_3 40–45 % كناتج يحتوي على 40 % تقريباً من النتروجين الثابت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويمـر غـاز الخـروج المبـرّد وحمـض الآزوت المخفـف كلاهمـا إلـى جهـاز الامتصاص ، وهما تحت ضغط عام مقداره 980 KPa .

والجهاز الماص – المفاعل هو صفيحة غربالية أو وحدة من صواني أكواب الفقاقيع ذات أنابيب ملتفة للتبريد على كل منها 20 – 50 (صينية) .

يدخل الغاز عند القاع ، ويغادر حمض الآزوت المخفف متخذاً طريقه صعوداً بالعمود ، مع الماء البارد الذي يدخل من الأعلى . وتكون حرارة غاز الخروج قريبة من 10 ° مئوية . تحدث داخل العمود نقطتا تضيق بسبب المشاكل الحركية . وعند القاع ، تكون سرعة تجدد أكسدة NO الناشئ بطيئة لأن الحمض المركز الموجود يمنع الامتصاص السريع لـ NO_2 ، الأمر الذي يسبب بطأً في نشوء NO يضعف تركيز NOX والأكسجين كثيراً قرب القمة ، فتضعف نتيجة لذلك القوة الدافعة من أجل الامتصاص.

يحتوي الحمض الذي يغادر قاع العمود بعضاً من NOX ، غالباً على شكل N_2O_4 (عديم اللون) ويكون بعضه على شكل NO_2 الأحمر . " يقصر " NO_2 هذا بتمريره عبر تيار عمودي معاكس إلى هواء أولي 15 % (اللازم لأكسدة NO إلى NO_2) يستنزف من ضاغط الهواء . تشتمل بعض المصانع على جزء للقصر في أسفل العمود الرئيسي للامتصاص .

تمثل شوائب الكلور مشكلة فريدة في جهاز الامتصاص . فالكلوريدات لايمكنها المغادرة من خلال القاع لأن حمض الآزوت المركّز يؤكسدها إلى كلور ، ينجرف صعوداً في العمود . ولا يمكنها أن تغادر الغاز العلوي لأن NO يحولها هنا إلى HCl الذي يعود نزولاً في العمود مع الطور المائي . فإذا اجتمع HCl وHNO_3 أصبح المزيج المتشكل عال التآكل . ولذلك يجب منع الكلوريدات من الدخول أو اتخاذ الإجراءات من أجل تنظيفها .

تنشأ مشاكل تلوث الهواء بسبب الكلفة الكبيرة التي تسببها محاولة امتصاص أكثر من 97–98 % من NO الذي يغادر الشبك . فرضت القوانين الفيدرالية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الخاصة بتلوث الهواء في الولايات المتحدة أن تكون نسبة الامتصاص 99.8 % .
وتستخدم حالياً ثلاث طرق لتلبية تلك الشروط :

(1) إعادة تسخين غاز المداخن إلى درجة 680 ° مئوية وإعادة تفعيله مع الغاز الطبيعي . وتفاعل الاحتراق بين الغاز الطبيعي و **NO** يرفع درجة حرارة الغاز ، الأمر الذي يزيد القدرة المستردة في جهاز التمدد .

(2) يمكن معالجة غاز المداخن الذي أعيد تسخينه بالأمونيا أو الهيدروجين (إذا توفر من مصنع أمونيا مجاور) في مفاعل تحفيزي لتحويل **NO** إلى N_2 . ويكون ارتفاع درجة الحرارة ضئيلاً جداً .

(3) إن قدرة امتصاص إضافية تعمل عند درجة حرارة منخفضة (5° مئوية مثلاً) ، يمكنها أن تزيد الامتصاص بشكل يكفي لتلبية الشروط . ستكون المعدات كبيرة جداً ، لأن القوة الدافعة للامتصاص ستكون ضعيفة جداً .

طريقة الضغط المضاعف : تبتاع هذه الطريقة المواد الحفازة الأقل كلفة باستخدامها أسرة تحفيزية ذات سرعات أدنى وقطر أكبر وطبقات شبكية أرق (أربع فقط) ، وتشتغل في المحول بضغط أخف ، 240 KPa . تمر الغازات عبر أجهزة لاسترداد الحرارة وتضغط إلى 990 KPa من أجل الامتصاص والتبييض . وتشبه هذه الطريقة في بقيتها طريقة الضغط المفرد .

يخفض نظام الضغط المضاعف كلفة المواد الحفازة بحدة إلى 1.50 دولاراً للطن المتري من ناتج HNO_3 100 %. واستهلاك هذه الطريقة من الطاقة أقل بنسبة 2 % لكنها لاتسترد منها إلا أقل من 5 % تقريباً كما أن إنتاجها الثانوي من البخار أقل . ولكن وزن المادة الحفازة في وحدة الإنتاج اليومي هي نفسها في الطريقتين .

تعطي كلتا الطريقتين إنتاجاً فعالاً بدرجة كبيرة ومن النوعية نفسها وتتدفق غازاتها ضمن الحدود الاحتمالية للتلوث .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نترات الصوديوم Sodium Nitrate :

تستخدم نترات الصوديوم في الأسمدة والصناعة، كما في المواد المساعدة للصهر ، والألعاب النارية ، والمغاطس الحامضية لتنظيف المعادن ، والمزائج التي تعالج حرارياً ، وكمادة تضاف إلى التبغ . توجد في المناطق الجبلية في شيلي رواسب طبيعية كبيرة ، بعرض 8–65 كم تقريباً وثخانة 0.3 – 1.2 م ، تحت طبقة فوقية ضحلة . نحصل على ناتج ذي نوعية جيدة عن طريق النض بتيار معاكس والتبلور . هيمنت هذه الرواسب على مدى سنوات على إمداد العالم بالنتروجين الثابت . يتم الحصول على أكثر يود العالم كناتج ثانوي من إنتاج $NaNO_3$. ومع خفض كلفة الأمونيا ، أصبحت التفاعلات بين الملح أو رماد الصودا وحمض الآزوت تلبي الحاجات الحالية بأسعار معتدلة . وتستجيب بعض المصانع لـ $NaNO_3$ بإيجابية أكبر من استجابتها لمصادر النتروجين المنافسة .

نترات البوتاسيوم Potassium Nitrate :

يجري تصنيع نترات البوتاسيوم بطريقتين :

(1) مفاعلة حمض الآزوت مع كلوريد البوتاسيوم .

(2) مفاعلة نترات الصوديوم مع كلوريد البوتاسيوم وفصل الملح بالبلورة .

تشكل نترات البوتاسوم سماداً ممتازاً بالاشتراك مع مقومين مفيدين للتخصيب هما: N 13 % ، وK_2O 44 % . وتستخدم أيضاً في المتفجرات ، والخزفيات ، والأملاح التي تعالج بالحرارة .

السيانامید Cyanamide

كان السيانامید في وقت ما مادة مفيدة تستعمل في الزراعة للتخصيب ، وجاءت أهميتها الرئيسية فيما بعد من مشتقها ، ثنائي السيانامید dicyanamide . انخفض استخدامها بحدة هذه الأيام ، إلى درجة لم يبق معها سوى مصنع صغير فقط . يتمتع إنتاجها بأهمية تاريخية كبيرة ، لأن مصنعاً كبيراً كان أقيم لإنتاجها عند نهاية الحرب العالمية الأولى ، لكنه لم يحقق نجاحاً على الصعيد التجاري .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 19

الكبريت

و

حمض الكبريت (الكبريتيك)

الكبريت أحد المواد الأساسية الأكثر أهمية في عمليات الصناعة الكيميائية . يوجد في الطبيعة في حالة حرة كما يوجد متحداً مع خامات مثل البيريت pyrite (FeS_2) ، والسفاليريت sphalerite (ZnS) ، والكلكوبيريت Chalcopyrite ($CuFeS_2$) . وهو أيضاً مقوم مهم من مقومات البترول والغاز الطبيعي كـ (H_2S) . ويستعمل على نطاق واسع في تصنيع حمض الكبريت .

تاريخياً : للكبريت تاريخ قديم كأية مادة أخرى كيميائية . فقد تطور من مادة صفراء غامضة لدى الكيميائيين القدامى إلى واحدة من أكثر المواد فائدة في الحضارة الحديثة . كان يحرق في الطقوس الوثنية القديمة لطرد الأرواح الشريرة ، واستخدمت أبخرته لتبييض القماش والقش . وواصلت شركة فرنسية على مدى سنوات احتكارها لهذه المادة عن طريق سيطرتها على الإمداد العالمي من صقلية .

استخدم عنصر الكبريت قبل عام 1914 على نطاق ضيق في الولايات المتحدة لسببين : أولهما ، ارتفاع أسعاره نتيجة للآحتكار ، وثانيهما ، وفرة البيريتات pyrites . وعلى الرغم من اكتشافه في خليج الولايات المتحدة في منطقة مكسيكو عام 1869 ، فإن استخراجه كان صعباً بسبب الطبقات الفوقية من الوعث quicksand . وكانت الولايات المتحدة ، قبل عام 1914 ، تصنع معظم حمض الكبريت من البيريت المحلي والمستورد ومن ثاني أكسيد الكبريت كناتج ثانوي من مصاهر النحاس (smelters) والزنك . تزايد تعدين الكبريت في تكساس ولويزيانا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بطريقة فراش Frash ، التي بدأت عام 1914، حيث غطت معظم الاحتياجات المحلية ودخلت الأسواق العالمية . ومؤخراً ، أصبح H_2S هو المصدر الرئيسي لعنصر الكبريت ، وهو ناتج ثانوي من عملية نزع الكبرتة من الغاز الطبيعي (الذي يحتوي على الكبريت) ومن الزيت (النفط) الخام . وتعتبر كندا وفرنسا والولايات المتحدة من أكبر منتجي الكبريت المسترجع .

وصل الإنتاج العالمي للكبريت بجميع أشكاله عام 1980 إلى 54.6×10^6 طناً ، أنتج منها 26.1 % بطريقة فراش ، و32.20% بطريقة الاستخلاص ، و5.5 % من مصادر أخرى اولية ، و36.2 % من مصادر غير أولية كالبيريتات وغازات المصاهر .

الاستخدامات والاقتصاديات : أنتجت الولايات المتحدة في عام 1981 مامقداره 13×10^6 طناً من عنصر الكبريت . كانت منها نسبة 48.8 % بطريقة فراش التي تستخدم الماء الحار ، و17.7 % من مصافي النفط ، و15.4 % من نزع الكبريت من الغاز الطبيعي . وبلغ صافي الواردات 1.13×10^6 طناً . توقع لإنتاج فراش ، الذي كان يمثل 53 % من إمداد الولايات المتحدة عام 1982 أن يهبط إلى 29 % عام 1990 نظراً لاستمرار التزايد في كمية الكبريت المسترجع . كما توقع لمصادر أخرى ، كالزيت الحجري ، وتغويز الفحم ، ومشاريع الفيول التركيبي ، والجبس (أو الانهيدريت) أن تحظى بالأهمية في المستقبل .

يتجاوز المخزون الاحتياطي العالمي للكبريت 26×10^6 طناً ، وسيزداد هذا المخزون مع اكتشاف الموارد الجديدة في السعودية ، وبولونيا ، والعراق .

يجري تحويل أكثر من 90 % من الكبريت إلى حمض كبريت ، ولكن الاستخدامات الأخرى الصناعية كثيرة ، ومنها : عجينة الخشب ، وثاني سلفيد الكربون ، ومبيدات الحشرات ، ومبيدات الفطور ، وعوامل التبييض ، والمطاط المفلكن ، والمنظفات ، والمستحضرات الصيدلانية ، والمواد الصبغية . ومن بين الاستخدامات الجديدة التي تمت دراستها :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

آ- مادة باسطة لأسفلت الرصف .

ب- كونكريتات (البيتون) وملاطات الكبريت .

ج- معالجة النبات والتربة .

د- البطاريات المعدنية التي تحتوي على الكبريت والقلى .

هـ- العزل بالكبريت الرغوي .

تعدين الكبريت وتصنيعه :

قبل ظهور طريقة فراش ، كان يجري تعدين الخامات الأولية للكبريت يدوياً. حيث يصار إلى تركيزها عن طريق حرق جزء منها في أكوام لصهر الباقي ، وسحب السائل ، وصبه إلى قوالب . وتطوير طريقة فراش جعل هذا الشكل من التعدين مكلفاً بشكل لايطاق .

يجري تعدين رواسب الكبريت آلياً في بلدان الكتلة الشرقية ، وإلى مجال أضيق في بلدان أخرى . وينتج الكبريت القابل للتسويق عن طريق التسخين في محمّات موصدة ، وسحب السائل ، وصبه في قوالب كبيرة ، ويحصل عليه في النهاية كمادة صلبة . ويحول بعضه إلى زهر الكبريت بالتقطير (التصعيد) .

يمكن تحميص (حرق) الخامات (من الرواسب البركانية ومثيلاتها) ، دون تحسين نوعيته ، لصنع غاز ثاني أكسيد الكبريت ، الذي يستخدم لإنتاج حمض الكبريت ولأغراض أخرى . ويجري أيضاً إنتاج عنصر الكبريت عن طريق إزالة سلفيد الهيدروجين من الغاز الطبيعي وغاز المصافي بواسطة مواد ماصة كأحادي أو ثنائي ايتانول الأفينات . وعندئذٍ يحول سلفيد الهيدروجين إلى عنصر كبريت بطريقة كلاوس Claus ، الأصلية أو المعدلة . وقد تحدثنا عن هذه الطريقة تحت عنوان استخلاص الكبريت من غازات الفيول .

طريقة فراش Frasch process : يستخرج الجزء الرئيسي من عنصر الكبريت في العالم من الحجر الجيري المسامي الذي يحمل الكبريت في صخور القباب الملحية في تكساس ، ولويزيانا ، ومكسيكو بطريقة فراش .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في مطلع تسعينات القرن التاسع عشر ، ابتكر هرمان فراش طريقته البارعة في صهر الكبريت تحت الأرض أو تحت البحر ومن ثم ضخه إلى السطح . ومن الطبيعي استخدام معدات آبار النفط لحفر ثقوب إلى قاع الطبقات التي تحمل الكبريت ، وهي على مسافة 150 – 750 م تحت سطح الأرض . تخترق الطبقة الحاملة للكبريت مجموعة مؤلفة من ثلاثة أنابيب متحدة المركز ، يتراوح قطرها من 3 – 20 سم ، وتستند إلى الجزء العلوي من الأنهيدريت العقيم ، كما يلاحظ في الصورة 19–1. أنبوب بقطر 10 سم يمر من خلال أنبوب آخر بقطر 20 سم بحيث توجد فجوة حلقية بين الأنبوبين ، ويمتد تقريباً إلى قاع الصخور التي تحمل الكبريت ، ويستند إلى طوق يختم الفجوة الحلقية بين الأنبوبين .

الصورة 19–1. رسم تخطيطي لطريقة فراش في تعدين الكبريت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويصل أنبوب تهوية ، بقطر 3 سم وهو داخل الأنابيب الأخرى ، إلى عمق أعلى بقليل من الطوق الذي ذكر آنفاً . يثقب أنبوب الـ 20 سم على مستويين مختلفين ، أحدهما فوق الطوق الحلقي والآخر تحته . تسمح المجموعة العليا من الثقوب بإفلات الماء الحار ، ويدخل الكبريت المنصهر إلى الجهاز عبر الثقوب السفلية .

لتشغيل البئر ، يمرر ماء حار ، عند 160 ° مئوية ، نزولاً إلى الفجوة الحلقية بين أنبوبي الـ 20 و10 سم . ويفرّغ من خلاب الثقوب إلى طبقة مسامية تتشكل بالقرب من قاعدة البئر . فترتفع درجة حرارة الصخور الحاملة للكبريت حول البئر والتي يدور خلالها الماء إلى درجة أعلى من نقطة انصهار الكبريت ، 115 ° مئوية تقريباً . وبما أن الكبريت المنصهر أثقل من الماء ، فإنه يغوص ويشكل تجمعاً حول قاعدة البئر ، حيث يدخل من خلال الثقوب ويصعد في الفجوة بين الأنبوبين 10 و20 سم . يجتاز الكبريت نصف الطريق إلى السطح بتأثير الضغط الذي يمارسه عليه الماء الحار . أما الهواء المضغوط نزولاً عبر أنبوب 3 سم للتهوية فيعمل على تهوية الكبريت السائل وتخفيف كثافته بحيث يرتفع إلى السطح .

ينظم حجم الهواء المضغوط بحيث يتساوى معدل الإنتاج مع معدل الكبريت المنصهر لضمان عدم استنزاف تجمع الكبريت وبالتالي سيصبح البئر منتجاً للماء . يجب سحب الماء من التشكل بالسرعة نفسها تقريباً التي حقن بها لمنع تجمع الضغط عند نقطة حيث يستحيل إجراء حقن إضافي . وفي العادة ، تتوضع آبار استنزاف لاستخراج الماء من التشكل عند الجوانب الأعمق من القبة لسحب الماء البارد والأثقل الذي يتجمع هناك .

تصل قدرات وحدات الطاقة الموجودة لتسخين الماء إلى 38000 طناً يومياً ويعتمد مانحتاجه من الماء لإنتاج طن واجد من الكبريت على غنى الراسب وعوامل أخرى . وقد تتراوح هذه الاحتياجات من 4 – 50 طناً لكل طن متري من الكبريت الذي يجري تعدينه .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتحرك الكبريت على السطح بواسطة خطوط مسخنة بالبخار إلى جهاز فصل حيث يزال الهواء . يمكن تصليب الكبريت في أحواض تخزين كبيرة أو إبقاؤه سائلاً في صهاريج تخزين مسخنة بالبخار . ينقل أكثر من 95 % من إجمالي الكبريت في الولايات المتحدة على شكل سائل في عربات صهريجة معزولة ، وشاحنات صهريجية ، ومراكب أو سفن مسخنة . يخفض هذا الإجراء تكاليف الشحن ويقدم للمشتري كبريتاً نقياً .

الكبريت المستخلص من غازات الفيول : تتزايد إزالة سلفيد الهيدروجين أثناء تنقية الغاز الطبيعي ، وغاز أفران الكوك ، وغاز مصافي البترول عن طريق حلّه في محلول كربونات البوتاسيوم أو الإيثانول أمين ، ومن ثم تسخين المحلول لتجديده (انظر الفصل السادس) .

يحرق سلفيد الهيدروجين الناتج بهذه الطريقة فيعطي ثاني أكسيد الكبريت لتصنيع حمض الكبريت . ولكن أكثره يتحول إلى عنصر الكبريت عن طريق مختلف تعديلات طريقة كلاوس الأصلية ، التي تتضمن التفاعلين التاليين :

$$(1)\quad H_2S(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H = -518.8\ KJ$$

$$(2)\quad SO_2(g) + 2H_2S(g) \xrightarrow{Fe_2O_3} 3S(l) + H_2O(g) \qquad \Delta H = -142.8\ KJ$$

وضّح استخدام هذه الطريقة في المخطط الإنتاجي في الصورة 19–2.

تطالب الأنظمة الخاصة بتلوث الهواء بضرورة وجود معامل جديدة وصولاً إلى تحويل أكثر من 98 % ، وتطالب مقاطعة ألبرتا في كندا بتحويل يصل إلى 99 % .

ولتلبية القوانين الجديدة للتلوث ، تم تطوير عدة طرق لتنظيف بقايا الكبريت المنطلق من غازات الذيل في مصانع الاسترجاع . وتبين الصورة 19–2 إحدى الطرق المستخدمة لمعالجة الغازات الذيلية . إن مايقرب من نصف الإنتاج العالمي من عنصر الكبريت يصنع عن طريق معالجة الغازات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتتضمن الموارد الأخرى للكبريت ، الموجودة أو المحتملة ، غازات أفران فحم الكوك ، والزيوت الخام التركيبية من الرمال القطرانية أو الزيت الحجري .

الموقع	درجة الحرارة (مئوية)	الموقع	درجة الحرارة (مئوية)
1	1049	6	166
2	379	7	208
3	149	8	224
4	258	9	133
5	332	10	538

الصورة 19–2. وحدة لاسترجاع الكبريت من نموذج كلاوس في مصنع أوكوتوكس .
يتركب غاز التغذية (191000 م^3 / يوم، 38° مئوية) من H_2S 75.1% ،
و CO_2 24.7% ، وهيدرو كربونات 0.2%

تعمل مصانع الرمال القطرانية والزيت الحجري في كندا والبرازيل. ويسترجع الكبريت حالياً بكميات ضئيلة جداً من الفحم ، ولكن الجهود بتخفيف إطلاق ثاني أكسيد الكبريت عن طريق تطوير فيولات نظيفة من الفحم قد تنتج كميات هامة في المستقبل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن لتقنية تنظيف الفحم أن تزيل حوالي نصف الكبريت الموجود في الفحم ، ويمكن إزالة الكبريت العضوي فقط بمعالجات التغويز، والإسالة ، والهدرجة . وإن عدداً من هذه المعالجات الآن في مراحل التطوير . وحيثما توجب حرق الفيولات الحاوية على الكبريت ، تتوجب إزالة أكاسيد الكبريت بالطرق المتبعة في تنظيف غاز المداخن، أو بتقنيات إحراق جديدة مصممة لإزالة الكبريت أثناء الحرق .

الكبريت من مصادر أخرى : بسبب الأنظمة الصارمة لتلوث الهواء ، أنشئت مصانع حمض الكبريت لتزيل وتستخدم SO_2 الذي تحمله الغازات الناتجة من تحميص خامات السلفيد ، وصهر تلك الخامات ، وحرق الحمض المستهلك وكدارة الحمض الناتجة من مصافي البترول . ويعد أحياناً ثاني أكسيد الكبريت السائل الناتج من هذه المصادر هو المنتج المفضل .

قلصت بعض المصاهر التقليدية للنحاس من قدرتها على استرجاع الكبريت لأن تركيز ثاني أكسيد الكبريت في بعض الغازات المنطلقة منخفض جداً مما يجعل صناعة حمض الكبريت غير اقتصادية . تنتج الأفران الكهربائية والمصاهر الومضية ثاني أكسيد الكبريت بتركيز أعلى مما يجعله مناسباً لاسترجاع الكبريت العنصري أو حمض الكبريت .

هناك عدة طرق تجارية لاسترجاع عنصر الكبريت من خامات البيريت هي: طريقة المصاهر الومضية لـ أوتوكومبو Outokumpu ، وطريقة أوركلا Orkla ، وطريقة نورندا Noranda .

وما زالت طريقة أوتوكومبو وحدها تستخدم تجارياً . يستخدم مصهر أوتوكومبو الومضي ، إضافة إلى مصاهر متسوبيشي ونورندا المتواصلة ، من أجل الصهر المتواصل لخامات النحاس وتوصيل غازات ثاني أكسيد الكبريت ذات التركيز العالي لتصنيع حمض الكبريت .

جرت العادة في الوقت الحاضر على تحميص خامات البيريت وسلفيد الزنك في أجهزة ذات أسرة مسالة (معججة) ، مع ذلك ، مازالت تستخدم بعض من أجهزة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التحميص الومضي والعديد من أجهزة المجمرة للتحميص . يجري بنجاح تنشيط الكدارات الحمضية الناتجة من تكرير البترول لإنتاج حمض الكبريت النظيف المعاد تدويره .

لم يتحقق استرجاع الكبريت من غازات المداخن في محطات الطاقة باستثناء بضع منشآت صغيرة .

عندما تحتاج وحدات الطاقة لمعالجة غازات المداخن فيها ، فإنها تقوم عادة بمعالجة الغازات بالمحاليل القلوية للجير والصوديوم وتطرح الثمالة ، التي هي في العادة سلفات الكلسيوم و / أو سلفيت الكلسيوم .

وصل الإنتاج العالمي من الكبريت المستخلص من الغازات المنطلقة من محامص ومصاهر البيريت إلى 20×10^6 طناً عام 1980 .

حمض الكبريت :

يصعب التصديق بأن مادة كيميائية نشطة جداً كحمض الكبريت هي في الوقت نفسه واحدة من أكثر المنتجات استخداماً وأهمها من الناحية التقنية . فحمض الكبريت هو العامل في تشكيل السلفات وفي السلفنة ، ويدخل في صناعات كثيرة لكونه حمضاً لاعضوياً قوي ورخيص الثمن ، مع أنه قلما يظهر في المادة النهائية. يستخدم في تصنيع الأسمدة ، والجلد ، والمطليات بالقصدير ، وفي تكرير البترول، وصبغ الأقمشة .

تاريخياً : المنشأ الأول لحمض الكبريت مجهول ، وأول ذكر له يعود إلى القرن العاشر .

ووصف فالنتينوس ، في القرن الخامس عشر ، طريقة تحضيره بواسطة حرق الكبريت مع نترات البوتاسوم saltpeter . وفي عام 1746 ، أدخل رويبوك من برمنغهام ، في انكلترا ، طريقة الغرف الرصاصية . وهي طريقة مهمة ، لكنها أهملت في هذه الأيام .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

اكتشفت طريقة التلامس لأول مرة عام 1831 من قبل فيليبس ، وهو رجل إنكليزي ، تضمنت براءة اختراعه الملامح الأساسية لطريقة التلامس الحديثة . حيث يمر مزيج من ثاني أكسيد الكبريت والهواء من خلال مادة حفازة ، يلي ذلك امتصاص ثالث أكسيد الكبريت في حمض كبريت 98.5 – 99 % . ولكن اختراع فيليبس هذا لم يحظ بنجاح تجاري لأكثر من 40 عاماً ، ربما للأسباب التالية :

(1) نقص الطلب على الحمض المركز .

(2) عدم كفاية المعرفة بالتفاعلات التحفيزية للغازات .

(3) بطء التقدم في التكنولوجيا الكيميائية .

وأدى التطور في صناعة الأصبغة إلى تزايد الطلب على الحموض المركزة لتصنيع صبغ الأليزارين alizarin والمواد العضوية الصباغية الأخرى . وأثبت في عام 1889 أن زيادة الأكسجين في المزيج الغازي مفيدة في طريقة التلامس . وتحسنت هذه الطريقة بكل تفاصيلها وهي اليوم واحدة من الطرق الصناعية المتواصلة الأقل كلفة ، ويتم التحكم بها آلياً (انظر الصورة 19–4) .

تستخدم كافة مصانع حمض الكبريت الحديثة طريقة التلامس . ومما أدى إلى موت طريقة الغرف كونها كانت تنتج الحمض بتركيز 78 % فقط . ولما كانت زيادة التركيز مكلفة ، لذلك لم يبق في الولايات المتحدة عام 1980 سوى مصنع واحد يعمل بطريقة الغرف قيد التشغيل .

خواص حمض الكبريت : حمض الكبريت حمض مركز ثنائي القاعدة (dibasic) .

يضاف إلى ذلك أنه عامل مؤكسد ونازع للماء ، وخصوصاً بالنسبة للمركبات العضوية . تأثيره في إزالة الرطوبة مهم في امتصاصه للماء الذي يتشكل في عمليات التحويل الكيميائية كالنترجة ، والسلفنة ، والأسترة ، فيؤمن بذلك مردوداً عالياً .

يمكن تركيز محاليل حمض الكبريت بشكل اقتصادي إلى 93 % وزني H_2SO_4. كمايمكن تصنيع الحموض الأقوى عن طريق حل ثالث أكسيد الكبريت في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حمض 98–99 % . يشكل حمض الكبريت هيدرات كثيرة لها نقاط انصهار محددة ، كما نرى في الجدول 19–1. وتعزى الشذوذات في العلاقة بين تراكيز أحماض الكبريت والأوزان النوعية المطابقة ونقاط التجمد إلى هذه الهيدرات .

يباع حمض الكبريت على نطاق واسع على شكل محاليل متنوعة لـ H_2SO_4 في الماء ، أو SO_3 في H_2SO_4 . ويسمى المحلول الأخير أوليوم oleum . ويُسّوَّق على اساس النسبة المئوية لـ SO_3 ، ويقصد بأوليوم 20 % أنه يوجد في 100 كغ منه 20 كغ من SO_3 و80 كغ من H_2SO_4 . فإذا خفف أوليوم الـ 20 % هذا بالماء لصنع حمض 100 % (مونوهيدرات) ، فسيعطي وزناً إجمالياً مقداره 104.5 كغ .

سابقاً عندما كان معظم الحمض يصنع بطريقة الغرف ، كانت تباع محاليل حمض الكبريت في الماء حسب وزنها النوعي أو تركيزها وفقاً لمقياس بوميه. وندرج في الجدول 19–2 أحماض الكبريت القياسية للتجارة .

الجدول 19–1. هيدرات حمض الكبريت .

	الصيغة	نقطة الانصهار (مئوية)	الوزن النوعي
حمض الكبريت المدخن	$H_2S_2O_7$	35	$1.9^{20°}$
100 %	H_2SO_4	10.37	$1.834^{18°/4}$
مونوهيدرات	$H_2SO_4.H_2O$	8.48	$1.842^{15°/4}$
ديهيدرات	$H_2SO_4.2H_2O$	38.57–	$1.650^{0°/4}$

إن درجة الحرارة العادية التي يرجع إليها الوزن النوعي، أو درجات بوميه بالنسبة إلى حمض الكبريت هي 15 ° مئوية . ويتزايد الوزن النوعي لحمض الكبريت تدريجياً إلى 1.844 عند 15° مئوية بالنسبة لحمض 97 % ، ويتناقص بعد ذلك إلى 1.839 عند 15° مئوية بالنسبة لحمض 100 % . وبناء على ذلك ، أي فوق 95 % ، يجب قياس التراكيز بواسطة وسائل أخرى غير الكثافة علماً أن الكثافة تستخدم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لقياس التراكيز المتوسطة للاوليوم . تستخدم المصانع الحديثة طرق مستمرة لقياس تركيز الحمض مثل التوصيل الكهربائي ، ودليل الانكسار ، وانتقال الصوت .

عندما حل حمض مصانع التلامس محل حمض مصانع الغرف ، أصبح من الطبيعي تحديد النسبة المئوية لـ H_2SO_4. فالحمض الذي يحتوي على H_2SO_4 بنسبة 93.19 % (حمض 66 ° بوميه) هو حمض طبيعي للتجارة في أمريكا الشمالية .

الجدول 19–2. التراكيز التجارية لحمض الكبريت .

	درجة بوميه (15.6°مئوية)	الوزن النوعي (15.6° مئوية)	حمض الكبريت %
حمض البطاريات	**29**	**1.250**	**33.33**
حمضا الغرف والسماد، حمض 50°	**50**	**1.526**	**62.18**
حمض غلوفر أو البرج ، حمض 60 °	**60**	**1.706**	**77.67**
زيت الزاج، حمض 66 °	**66**	**1.835**	**93.19**
حمض 98 %		**1.841**	**98**
H_2SO_4 100%		**1.835**	**100**
أوليوم* 20 % ، حمض104.5 %		**1.915**	**104.5**
أوليوم 40 % ، حمض 109 %		**1.983**	**109**
أوليوم 66 %		**1.992**	**114.6**

* بالنسبة للأوليومات ، تعني الإشارة % SO_3 الطليق .

وكلفة نقل هذا الحمض منخفضة لأن محتواه من الماء قليل ويمكن تخزينه ونقله في صهاريج وحاويات فولاذية . ونقطة تجمده (–7 ° مئوية) أدنى منها في حمض 96 %.

ويستعمل في أوروبا بصورة طبيعية حمض بتركيز أعلى إلى حد ما (H_2SO_4 95 %) . وتنقل كميات أقل من حمض 98 % وأوليوم . الحمض الذي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يبلغ فيه تركيز H_2SO_4 93 % ملائم تماماً لتصنيع الأسمدة ، وهو الميدان الرئيسي لاستخدام حمض الكبريت .

تقع التراكيز الطبيعية للأوليومات التجارية في ثلاثة أصناف ، يعبر عنها كثالث اكسيد الكبريت الطليق % : 10–35 % ، و40 % ، و60–65 % . وتصل نقطة تجمد أوليوم 35 % إلى 29 درجة مئوية تقريباً ، واوليوم 40 % إلى حوالي 34 مئوية ، وبناء على ذلك ، تضاف أحياناً كميات بسيطة من حمض الآزوت (حيث تكون الإضافة مقبولة) إلى هذه الأصناف لتثبيط التجمد أثناء النقل شتاء .

الإنتاج والاستعمال : صناعة الأسمدة هي أهم استخدام لحمض الكبريت ، كما نرى في الجدول 19–3. وعندما كانت السوبر فوسفات هي السماد الفوسفاتي العادي ، كان مصنع حمض الكبريت بطريقة الغرف ومصنع السوبر فوسفات يبنيان ويعملان في الموقع نفسه . وكانت تلك المصانع صغيرة وتقوم قرب المناطق الزراعية .

يُحتاج اليوم إلى أسمدة أكثر تركيزاً لتخفيض تكاليف النقل والاستخدام . تتطلب مصانع السوبرفوسفات الثلاثية توظيف رأسمال أكبر مما تحتاجه مصانع السوبرفوسفات العادية ، فهي أكبر وتبنى كالسابقة في موقع مصانع التلامس . يبلغ تركيز H_2SO_4 في الحمض الناتج 93.2 % ، حيث يمكن اختزانه بأمان في صهاريج فولاذية . ويخفف عند استخدامه في إنتاج الفوسفات عند الحاجة إلى تركيز منخفض .

الجدول 19–3. الأسواق الرئيسية لحمض الكبريت في الولايات المتحدة

(H_2SO_4 بملايين الأطنان والنسب المئوية)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

	1979	%	1980	%
سماد الفسفات	23.2	60.9	26	64.5
تكرير البترول	2.4	6.3	2.6	6.5
مواد كيميائية	2.3	6	2	5
معالجة الفلزّات	2.5	6.60	2	5
منتجات العجينة والورق	0.8	2.1	0.7	1.7
الدهانات والأصبغة	0.6	1.6	0.7	1.7
سماد النتروجين	0.5	1.3	0.7	1.7
تنظيف الفولاذ بمغاطس حامضية	0.9	2.4	0.3	0.7
الاستخدامات الأخرى	4.9	12.8	5.3	13.2
الإجمالي	38.1	100	40.3	100

كانت مصانع الغرف تنتج الحمض ، من عدة أصناف مختلفة لكل منها استخدام خاص . فكانت الأصناف بتركيز 53–56 ° بوميه تستخدم في تصنيع السوبرفوسفات ، وهكذا تمكنت مصانع الغرف تأمين هذا الحمض بدون تركيز مكلف . وحمض البطاريات أكثر تخفيفاً أيضاً .

وكان الحمض 60 ° بوميه يستخدم في تصنيع سلفات الأمونيا ، والنحاس (الزاج الأزرق) ، والألومنيوم (مركبات الشب) ، والمغنزيوم (ملح إبسوم) ، والزنك ، والحديد (الزاج الأخضر) ، إلخ ، والأحماض العضوية ، كحمض الستريك ، وحمض الأوكساليك ، وحمض الخل ، وحمض الطرطير ، وتنظيف الحديد والفولاذ قبل الغلفنة والقصدرة ، وتنقية المعادن الثقيلة وإنتاجها ، والطلاء الكهربائي ، وتحضير السكر ، والنشاء ، والشراب .

يستخدم حمض الكبريت المركّز ، 93–99 % ، في تصفية منتجات البترول ، وتحضير ثاني أكسيد التيتانيوم ، وألكلة الإيسوبوتان ، وتصنيع الكثير من مواد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النتروجين الكيميائية ، وفي تصنيع الفينول ، واسترجاع الأحماض الدهنية في صناعة الصابون ، وصناعة حمض الفوسفور والسوبر فوسفات الثلاثية .

يستخدم الأوليوم في الصناعات البترولية ، والنتروسليولوز ، والنتروغليسرين ، و TNT ، والأصبغة إضافة إلى تقوية الأحماض الضعيفة . وهناك الكثير من الاستخدامات الأخرى ، ففي الواقع ، قلّة من المنتجات الكيميائية هي التي تصنّع بدون استخدام حمض الكبريت .

يبين الجدول 19–4 القدرة الإنتاجية لبعض دول العالم من حمض الكبريت لعامي 1979 و 1980 .

الجدول 19–4. الطاقة الإنتاجية لبعض دول العالم من حمض الكبريت

(آلاف الأطنان المترية يومياً)

	1970	1980	1990
العالم	250.9	430.9	614.5
الولايات المتحدة	92.7	152.7	189.1
أوروبا	99.1	170.9	200
اليابان	20.9	27.3	36.4
كندا	10	15.5	22.7
المكسيك	6.8	8.9	5.6
أفريقيا الشمالية	4	18.6	35
البرازيل	2.3	7.1	16

ويظهر هذا ان القدرة المنشأة لهذه الدول في عام 1980 كانت 431000 طناً يومياً ، فهي تكافئ 155×10^6 طناً سنوياً . كانت طاقة الولايات المتحدة 153000 طناً في عام 1980 ، اي مايكافىء 50×10^6 طناً سنوياً . استعملت الولايات المتحدة ماقمداره 40.3×10^6 طناً في ذلك العام ، مما يدل على أن المعامل هناك كانت تنتج 80 % من الطاقة الإنتاجية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التصنيع :

عندما كانت المشكلة الوحيدة المتورطة تتمثل في تشكيل H_2SO_4 بتركيز معقول من SO_2 المتشكل بحرق الكبريت أو البيريتات وعندما كانت الطاقة رخيصة ، كانت المعامل غير معقدة نسبياً . وعندما ارتفعت أسعار الطاقة بحدة ، أصبحت الطاقة العالية المستوى الناتجة من تأكسد الكبريت سلعة قيّمة . وأجريت تغييرات رئيسية في تصميم المصانع لاستخدام هذه الحرارة في توليد بخار عالي الضغط لتوليد طاقة كهربائية ، وبالتالي ، زيادة الطاقة المستردة إلى الحد الأقصى وتخفيض استهلاك طاقة المعالجة إلى الحد الأدنى . ويطلق على عملية الجمع بين المصنع الكيميائي وجهاز توليد الكهرباء (أو البخار) تسمية عملية التوليد المشتركة . ولذلك يكون المصنع الحديث لحمض الكبريت جهازاً لتوليد الكهرباء . ومن الطبيعي أن تعمل هذه الوظيفة الثانوية على تعقيد نظام تشغيل المصنع ، لكنها تخفض بشكل حاد كلفة الحمض المنتج .

أصبحت المصانع أكبر لتستفيد من اقتصادية المنشآت الكبيرة ، وقد شغّل مصنع في عام 1982 بطاقة 2800 طناً يومياً .

التصنيع بطريقة التلامس : حتى عام 1900 لم يكن قد بني مصنع بطريقة التلامس في الولايات المتحدة ، مع ان هذه الطريقة اكتسبت أهمية في أوروبا بسبب الحاجة للأوليوم وللحموض ذات التراكيز العالية من أجل السلفنة ، وخصوصاً في صناعة الأصبغة . وبني عدد هام من هذه المصانع في الفترة بين 1900 إلى 1925، وكانت تستخدم مواداً بلاتينية للتحفيز . ودخلت محفّزات الفاناديوم ميدان الاستخدام في منتصف العشرينات فحلت بصورة شاملة محل البلاتين. واستطاعت طريقة التلامس في عام 1930 أن تنافس طريقة الغرف بغض النظر عن التركيز المطلوب للحمض. ومنذ منتصف العشرينات راحت المنشآت الحديثة تستخدم طريقة التلامس مع محفّزات الفاناديوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أدخلت تعديلات كثيرة على المعدات وعلى مواد التحفيز . ونرى في الصورتين 19–3 و19–4 مخططين نموذجيين للإنتاج ، ونرى في الصورة 19–5 أجزاء من طريقة مختلفة تماماً، تعتمد على نموذج المادة الخام المستخدمة .

تعد المصانع التي تحرق الكبريت أكثر بساطة وأقل كلفة لأن التنقية الخاصة لغاز الاحتراق من أجل حماية مادة التحفيز غير لازمة. في الشكل المفرد للامتصاص ، الذي كان الإجراء الطبيعي حتى السبعينات ، كان الاهتمام قليلاً بالتخطيط لاسترداد الحرارة بشكل فعال بحيث يمكن استرداد كل الحرارة المنبعثة من الاحتراق والتحويل على شكل بخار عالي الضغط نسبياً .

عند استخدام مواد أخرى كخامات السلفيد والحموض المستهلكة أو حموض الكدارة ، يجب تنقية الغاز بشكل شامل ، ويجب تسخين غاز SO_2 في مبادلات حرارية قبل دخوله المحول التحفيزي وذلك بالحرارة المتشكلة في المفاعل .

تستعاد الحرارة المتطورة من تحميص الخامة أو من حرق الحمض المستهلك على شكل بخار منخفض الضغط.

جرى تدريجياً تعديل طريقة التلامس لاستخدام امتصاص مضاعف (ويدعى أيضاً المحفّز المضاعف) ، الذي يزيد في المردود وينقص إطلاق SO_2 غير المحوَّل . وحددت التنظيمات الحكومية في الولايات المتحدة مؤخراً الإطلاق الأقصى المسموح به في مصانع الحمض ، الأمر الذي يفرض على كل المصانع الحديثة استخدام طريقة الامتصاص المضاعف أو أن تكيّف مع أجهزة لتنظيف غاز المداخن لتحقيق معدلات إطلاق مماثلة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ط نموذجي للإنتاج في مصنع لحمض الكبريت بطريقة التلامس والامتصاص المفرد وحرق الكبريت.

مع ضخ الهواء (للتمديد) أو التبريد بين المراحل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الإنبعاثات المسموح بها في مصانع حرق الكبريت تكافئ تحويل 99.7 % من SO_2 ، وفي المصانع التي تستخدم غازات المصاهر تصل هذه النسبة إلى تحويل 99–99.5 % تقريباً .

نموذجياً ، بلغت نسبة التحويلات التي تستخدم طريقة الامتصاص المفرد بالتلامس 97–98 % . وعلى الرغم من أن بعض المصانع تستخدم الكسح القلوي للغازات المطروحة لإبقائها ضمن الحد ، فإن معظم المصانع الحديثة تستخدم الامتصاص المزدوج . حيث ، يعاد تسخين الغازات التي تغادر برج الامتصاص الأول عن طريق التبادل الحراري مع غازات المحوّل السفلي وتدخل مجدداً المرحلة النهائية للمحوّل . وبسبب انخفاض محتوى ثالث أكسيد الكبريت ، يستطيع التفاعل :

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_4$$

أن يتقدم إلى حد أبعد في الاتجاه المرغوب ، وبذلك يمكن التوصل إلى استرداد أعلى يصل إلى 99.7 % . تبرّد الغازات التي تغادر المرحلة النهائية ويجري امتصاص SO_3 في برج الامتصاص الأخير .

يستفاد من حرارة حرق الكبريت في تسخين المرجل أو المراجل والموفّرات التي تسخن بالحرارة المهدورة لتوليد البخار لصهر الكبريت ولأغراض الإمداد بالطاقة في المصنع . تولد المصانع الحديثة بخاراً عند 6 MPa ، مقارنة بـ 2 MPa للمصانع الأقدم .

قام فريدمان بإجراء تحليل رائع لاستخدام الطاقة في مصانع حمض الكبريت . من الطبيعي أن يتجاوز البخار المتولد في المصانع الكبرى لحرق الكبريت (الصورة 19–5) 1.3 طناً لكل طن متري من الحمض المنتج . ولكن يمكن إنتاج غاز أقل بكثير عند وجود جهاز لتنقية الغاز .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 19–4. مخطط نموذجي للإنتاج في مصنع لحمض الكبريت بطريقة التلامس وحرق الكبريت والامتصاص المزدوج.

ففي السويد ، يوصل مصنع طاقته 2200 طناً في اليوم 52 MW من الحرارة إلى نظام التدفئة في المنطقة ، فيوفر 35700 طناً من زيت الفيول يومياً .

وفيما يلي التفاعلات :

$$S(l) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H = -298.3 \text{ KJ}, 25^\circ \text{ C}$$

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3(g) \qquad \Delta H = -98.3 \text{ KJ}, 25^\circ \text{ C}$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l) \qquad \Delta H = -130.4 \text{ KJ}, 25^\circ \text{ C}$$

إن أكسدة ثاني أكسيد الكبريت في محولات مصنع التلامس تشكل مثالاً لكثير من التطبيقات الصناعية لمبادىء الكيمياء الفيزيائية .

التفاعل من SO_2 إلى SO_3 تفاعل ناشر للحرارة . ويمكن توضيح ثابت التوازن لهذا التفاعل ، الذي يحسب من الضغوط الجزئية وفقاً لقانون فعل الكتلة ، بـ:

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \times P^{1/2}_{O_2}}$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مخطط نموذجي للإنتاج في مصنع لحمض الكبريت بطريقة التلامس والامتصاص المفرد وتحميص الخامات .

مستثمر: يبلغ 3–4 أضعاف مثيله في مصنع لحرق الكبريت بما فيه أجهزة التحميص وتنقية الغاز .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كانت قيم K_p قد حددت تجريبياً على أساس وحدات الضغط الجوي ، كما تظهر في الجدول 19–5 ، وهي ثابتة بالنسبة لأي درجة حرارة مفترضة . وتتفق هذه القيم التجريبية مع قيم K_p المحسوبة من المعلومات الديناميكية الحرارية .

تبين الصورة 19–6 تحويل توازن SO_2 إلى SO_3 كتابع لدرجة الحرارة من أجل تغذيتين لتراكيز أولية مختلفة لـ SO_2 . جرى حساب هذه التحولات

الجدول 19–5. ثوابت التوازن لتأكسد ثاني أكسيد الكبريت.

درجة الحرارة (مئوية)	K_p	درجة الحرارة (مئوية)	K_p
400	397	800	0.915
500	48.1	900	0.384
600	9.53	1000	0.1845
700	2.63	1100	0.0980

الصورة 19–6. علاقة التوازن – درجة الحرارة لتحويل SO_2 إلى SO_3 .

في التوازن من القيم التجريبية لـ K_p (الجدول 19–5) ، على فرض أن كل الغازات مثالية وأن إجمالي الضغط هو 101 KPa (1atm) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تبين معلومات تحويل التوازن في الصورة 19–6 أن تحويل ثاني أكسيد الكبريت يقلل من ارتفاع درجة الحرارة . ولهذا السبب ، يصبح من المرغوب فيه إجراء التفاعل عند أدنى درجة حرارية يمكن استخدامها .

عند 400° مئوية ، حيث نرى في الصورة 19–6 أن حالة ***التوازن*** إيجابية جداً ، لكونها 100 % تقريباً ، تكون سرعة بلوغ هذا التوازن بطيئة .

والسرعة عند 500° مئوية تكون أكبر بـ 10–100 مرة منها عند 400° مئوية ، وتكون أسرع أيضاً عند 550 ° مئوية . وبما أن التفاعل العكسي ، $SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2\ O_2$ لايصبح محسوساً حتى تصل درجة الحرارة إلى 550° مئوية ، لذلك يستحسن أن يبدأ التفاعل عند هذه الدرجة لتحقيق سرعات عالية ، تقدم تحويلاً أقصى بأدنى قدر من مادة التحفيز .

هناك تعارض عادي بين التوازن الإيجابي للتحويل عند درجات الحرارة المنخفضة والسرعات الإيجابية عند درجات الحرارة الأعلى . يستفيد الإجراء العملي في مصنع التلامس من اعتباري السرعة والتوازن عن طريق سماحه : أولاً ، بالدخول فوق جزء من مادة التحفيز عند درجة حرارة تتراوح بين 435 – 440 ° مئوية ، ثم بالسماح لدرجة الحرارة بالارتفاع مع تقدم التفاعل بدون تبادل حراري . تزداد سرعة التفاعل مع ارتفاع درجة الحرارة ، لكنها بعدئذٍ تبدأ بالهبوط ببطء مع الاقتراب من التوازن .

يتوقف التفاعل بصورة أساسية بعد تحول مايقرب من 60–70 % من SO_2 ، عند درجة حرارة قريبة من 600 ° مئوية . وعندئذٍ وبعد أن يمر الغاز فوق بقية المادة الحفازة ، يبرّد في مبادل حراري ، في مرجل يسخن بالحرارة المهدورة ، أو بواسطة أخرى بحيث لاترتفع درجة حرارة الغازات المارة فوق آخر جزء من المادة الحفازة إلى أكثر من 430° مئوية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يصل المردود باستخدام هذا الإجراء إلى 97–98 % ، ويكون إجمالي التفاعل سريعاً جداً . وتوضح الصور 3 و4 و5 و7 من هذا الفصل كيفية استخدام هذه الشروط في التطبيق وكيفية استخدام حرارة التفاعل.

وبإعادة كتابة التعبير من أجل K_p بالكسور المولية والضغوط الإجمالية للمعادلة $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ نحصل على:

$$K_p = \frac{N \times n^2\, so_3}{n^2\, so_2 \times no_2 \times p}$$

حيث n = عدد المولات لكل مقوم ، و N = إجمالي المولات ، و P = إجمالي الضغط .

وبإعادة الترتيب نحصل على :

$$n^2_{SO3} = \frac{n^2_{SO2} \times n_{O2} \times K_p \times P}{N}$$

يبين هذا التعبير ان زيادة SO_2 أو الأكسجين تزيد التحويل إلى SO_3 . حاول بعضهم القيام بإغناء غاز المحول بالأكسجين لكن المحاولة لم تنجح على الصعيد التجاري . إن ازداد تركيز الأكسجين في غاز الحارق ، يعني انخفاض تركيز SO_2 ، والعكس بالعكس . وزيادة ما في الضغط ، وفقاً لمبدأ شاتلييه Le Chatelier ، ستزيد أيضاً التحويل إلى SO_3 ، ولكن التأثير لن يكون كبيراً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 19– 7. محوّل مونسانتو ذو الممرات الأربعة . في المصانع التي يتوجب فيها تسخين غاز SO_2 البارد بواسطة الحرارة الموجودة في غاز SO_2 ، يرتبط كل من المخارج الأربعة للغاز باستثناء رقم 3 بمبادل حراري أنبوبي . وكل مخرج من مخارج الغاز ، باستثناء الرقم 4 ، هو من أجل الربط الراجع من المبادل . يربط مخرج الغاز رقم 3 ومدخله رقم 4 إلى مبرّد مداخن صغير يمكن منه طرح الحرارة لأنها قليلة الكمية ولا حاجة لتسخين مسبق لغاز SO_2 (الصورة 19–5) . تستخدم أشكال مختلفة لتبريد غاز SO_3 . ويمكن ربط أي من مخارج الغاز إلى مبادل حراري ، أو مرجل يسخن بالحرارة المهدورة ، أو مسخن فوقي للبخار ، أو جهاز آخر للتبريد . ويمكن استخدام أي منها لحقن الهواء البارد الجاف (الصورة 19– 3) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أقيم مؤخراً في فرنسا مصنع فائق الضغط ، وقيل بأنه قد تحققت بعض الفوائد . ولكن يبدو أن التوفير في النفقات لم يكن مهماً . فعدد مولات SO_3 التي تشكلت عند التوازن كانت متناسبة عكسياً مع N ، وهو إجمالي عدد المولات في المعادلة السابقة . وهذا يظهر بأن مزيج الغازات الذي يعبر المحول إذا خفف بغاز خامل كالنتروجين ، فإن التحويل إلى SO_3 سينقص .

تفاعل التحويل من SO_2 إلى SO_3 تفاعل عكوس . فإذا أزيل جزء من SO_3 ، فإن معظم SO_2 سوف يتحول لإعادة تثبيت التوازن. استخدمت هذه الحقيقة لزيادة الفعالية الإجمالية للتحويل وتخفيض كمية SO_2 المنطلقة إلى الجو (الصورة 19–4) . وهذا مايتم أيضاً عندما تبرّد الغازات التي تغادر المحول (الصورة 19–7) ، بعد مرورها عبر طبقتين أو ثلاث من المادة الحفازة ثم تعبر برجاً وسطياً ماصاً حيث يزال جزء من SO_3 . مزيلات الضباب ضرورية عند استخدام التبريد بالمرور البيني interpass . فالغازات التي تغادر هذا البرج يعاد تسخينها ، ثم تجري عبر الطبقات الباقية من المادة الحفازة في المحول . وعندئذٍ تبرّد الغازات وتمرر عبر آخر برج ماصّ قبل السماح لها بالانفلات إلى الجو . وبهذه الطريقة يتحول أكثر من 99.7 % من إجمالي SO_2 إلى SO_3 ثم إلى حمض كبريت ناتج .

المواد الحفازة Catalysts : تعمل المواد الحفازة على زيادة سرعة التفاعل في جميع التفاعلات التحفيزية . وتتكون المادة الحفازة النموذجية التي تحول ثاني أكسيد الكبريت من التراب الدياتومي المشبع حتى 70 % بـ V_2O_5. تحتوي المواد الحفازة التجارية على كميات محسوسة من أملاح البوتاسيوم (سلفات ، بيروسلفات ، إلخ .) إضافة إلى V_2O_5 والمقوم النشيط عند درجات حرارة التشغيل هو الملح المصهور الذي يبقى في كرية السليكا المسامية .

يشحن أحياناً نوعان إلى المحول : نموذج أقل نشاطاً لكنه أكثر صلابة ويستخدم في أول مرور للمحلول ، ونموذج أكثر نشاطاً لكنه أكثر ليونة في مرات المرور التالية بعد المرور الأول . تعمّر المواد الحفازة مدة طويلة تصل حتى 20

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عاماً ، ولا تخضع للتسمم ، باستثناء مايتعلق بالفلور ، الذي يتلف الحامل السليسي. والصعوبة نفسها أيضاً ترافق استخدام الزرنيخ ، ويمكن إزالة الفاناديوم على شكل أوكسيكلوريدات طيارة عند وجود كميات كبيرة من الكلوريدات . والانسداد بالغبار وضباب الحمض قد يمثلان مشكلة . يمكن إزالة الغبار من المادة الحفازة في المرور الأول بالنزع والنخل .

تكون التحويلات عالية، حيث تصل إلى 98 % ، أعتماداً على تركيز غاز SO_2 وعلى نسب O_2/SO_2 في مصانع الامتصاص المفرد، وإلى 99.8 % في المصانع من نموذج الامتصاص المضاعف .

من الطبيعي أن يكون SO_2 نظيفاً . تستخدم على نطاق واسع مواد مونسانتو أنفيرو – شيم Monsanto Enviro-Chem ، والسياناميد الأمريكي American Cyanamid ، وهالدر توبزوي Halder-Topsoe وغيرها من المواد الحفازة .

التحويلات الأكبر التي تنجز في مصانع الامتصاص المضاعف لاتنتج عن زيادة الفعالية التحفيزية بحد ذاتها ، وإنما عن طريق مرور الغاز عبر المحول مرة ثانية بعد تنظيف الغاز من معظم ثالث أكسيد الكبريت ، وبهذا يختل التوازن .

استخدمت محفزات الحديد والبلاتين قبل ثلاثينات هذا القرن ولكن من الطبيعي أن لاتستخدم اليوم ، لأنها استبدلت بالفاناديوم . تجري صياغة المواد الحفازة إلى أشكال أسطوانية أكبر وإلى أسطوانات جوفاء للتقليل من هبوط الضغط في المحول في حين تحتفظ بسطح ظاهري أكبر . هناك تغييرات في الصياغة ، ولكن المواد التحفيزية تتكون كلها في هذه الأيام من التراب الدياتومي المشبع بالفاناديوم .

المعدات المستخدمة في طريقة التلامس : كتب كل من ديوكر Duecker و ويست West بالتفصيل عن أنواع كثيرة من المعدات التي تستخدم ومن بينها مواد البناء . فالمصانع الحديثة جميعها تتبع النموذج " الخارجي " في البناء ، الذي يخفض من التوظيف الأولي لرأس المال . وجرى عزل هذه المصانع حيثما استدعت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الضرورة ذلك للمحافظة على الحرارة ولكنها فيما عدا ذلك معرضة كلياً للعوامل الطبيعية، وكثيراً مايكون فيها غرفة تحكم مغلقة واحدة فقط .

المواقد Burners : الكبريت وبعض خامات السلفيد هي المواد الخام العادية . ونظراً لما يتميز به الكبريت من نقاوة عالية وانخفاض في تكاليف النقل ، فإنه كثيراً ماينقل ويختزن في حالة منصهرة . وبعدئذٍ يضخ من صهاريج التخزين عبر خطوط مسخّنة ويردّ إلى فرن يستخدم مواقد Burners مماثلة تماماً للمواقد التي تستخدم عادة في حرق زيت الفيول . ازداد تركيز الغاز الذي يسمح له بدخول المحول في مصانع حرق الكبريت على مدى سنوات من 8 % SO_2 حجماً إلى 11 % SO_2 في المصانع الأكثر حداثة والتي تعالج 12 % بنجاح .

تحرق الخامات في أسرّة معججة أو في جهاز تحميص دوار .

معالجة غاز المواقد : قد يحتوي غاز مواقد ثاني أكسيد الكبريت على ثاني أكسيد الكربون ، والنتروجين ، وشوائب كالكلور ، والزرنيخ ، والفلور ، وكمية بسيطة من الغبار . ويوجد الزرنيخ والفلور فقط عندما تحرق مواد غير عنصر الكبريت . ولتفادي التأكل الذي تحدثه غازات المواقد ، يلجأ عادة إلى تجفيف الهواء لحرق الكبريت وأكسدة SO_2 حتى يصبح محتوى الرطوبة أدنى من 35 ملغ/م^3 ، كما نلاحظ في الصورتين 3 و4 من الفصل 19 ، وإلى تجفيف غازات جهاز التحميص قبل أكسدة SO_2 كما نلاحظ في الصورة 19–5 . ويجري هذا التجفيف عادة في أبراج مع حمض كبريت 93–98 % . تزال كمية كبيرة من حرارة غازات احتراق الكبريت في مبادل حراري لتوليد البخار .

في حالة تحميص خامة السلفيد ، قد تضاف مجمّعات فعالة للغبار ، وأبراج للتبريد والتنظيف ، ورسّبات إلكتروستاتية .

المبادِلات الحرارية وأجهزة التبريد : تعدّل الغازات إلى أدنى درجة حرارة، 425–440 ° مئوية عادة ، قبل تغذية المحول بها في المرحلة الأولى ، بحيث يمكن فيها للمادة الحفازة أن تزيد على الفور من سرعة التفاعل . يجب تبريد الغازات بين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

منصات المواد الحفازة للحصول على تحويل عال . ولهذا الغرض ، يمكن إدخال هواء بارد (تبريد بالتخفيف) ، أو يمكن استخدام المراجل ، أو مسخّنات البخار الفوقية ، او المبادِلات الحرارية الأنبوبية. وتتألف المبادلات الحرارية عادة من أسطوانات كبيرة تحتوي على كثير من الأنابيب الصغيرة . فتمر الغازات التي تحتوي على SO_3 عادة عبر الانابيب ، بينما تحيط بها الغازات التي تحتوي على SO_2 .

المحوّلات : صمم التحويل الكيميائي لثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت لزيادة التحويل إلى أقصى حد عند وضع الأمور التالية في الاعتبار:

1–التوازن تابع عكسي لدرجة الحرارة ومتناسب مع نسبة الأكسجين إلى ثاني أكسيد الكبريت .

2–معدل التفاعل متناسب طرداً مع درجة الحرارة .

3–يؤثر تركيب الغاز وكمية المادة الحفازة على سرعة التحويل وحركية kinetics التفاعل .

4–تسمح إزالة ثالث أكسيد الكبريت المتشكل بحدوث تحويل أكبر لثاني أكسيد الكبريت.

إن تطبيق هذه الشروط الأساسية يتيح إمكانية لزيادة إجمالي التحويل باستخدام محولات متعددة الممرات التي من خلالها يمكن الحصول ، عند درجة لحرارة الدخول مقدارها 425–440 مئوية (درجة حرارة الإشعال) ، على الجزء الأكبر من التحويل (60–75 %) في أول سرير للتحفيز وبدرجة حرارة عند الخروج مقدارها 600 مئوية أو أكثر ، وذلك اعتماداً بالدرجة الأولى على تركيز SO_2 في الغاز . ويبين الجدول 19–6 درجات الحرارة والتحويلات المئوية لكل منصة في محول الممرات الأربعة .

الجدول 19–6. درجات الحرارة والتحويلات في كل منصة من محوّل مونسانتو (باستخدام غاز غني نسبياً بـ SO_2 من الكبريت) .

الموضع	درجة الحرارة (مئوية)	التحويل المكافئ %
دخول الغاز إلى الممر الأول	410	

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مغادرة الغاز للممر الأول	601.8	
ارتفاع في درجة الحرارة	191.8	74
دخول الغاز إلى الممر الثاني	438	
مغادرة الغاز للممر الثاني	485.3	
ارتفاع في درجة الحرارة	47.3	18.4
دخول الغاز إلى الممر الثالث	432	
مغادرة الغاز للممر الثالث	443	
ارتفاع في درجة الحرارة	11	4.3
دخول الغاز إلى الممر الرابع	427	
مغادرة الغاز للممر الرابع	430.3	
ارتفاع في درجة الحرارة	3.3	1.3
الارتفاع الإجمالي	253.4	98

يضمن التخفيض المتعاقب لدرجات الحرارة بين المنصات زيادة في إجمالي التحويل . ويصل التحويل في محول المنصات الأربع في مصنع الامتصاص المفرد إلى 98 % أو أعلى بقليل . وفي المحول المتعدد الممرات ، الذي تحتوي أول منصة فيه على 20 % من المادة الحفازة ، قد يحدث تحويل بنسبة 70–76 % .

في المحول الذي يظهر في الصورة 19–7 ، يجري تبريد غازات التبريد تدريجياً بين المراحل ، وفي مصنع الامتصاص المضاعف ، وبعد مغادرة المرحلة الثالثة تمر هذه الغازات عبر مبادلات حرارية وأحياناً عبر محول ، قبل أن يدخل الغاز الذي يحتوي على SO_3 إلى أول برج طاقته الامتصاصية 98–99 % ، بعد أن يكون قد عبر برج الأوليوم في حال أردنا الحصول على ناتج من هذا الصنف . يعاد تسخين الغاز الذي يغادر برج 98–99 % في مبادلات حرارية ويدخل من جديد إلى المحول عند الممر الرابع . وعند مغادرته هذا الممر، يعبر المبادلات الحرارية من جديد و/أو موفِّراً ما للدخول إلى آخر برج امتصاصي 98–99 % .

المحول المرسوم في الصورة 19–7 مزود بأحواض لتعزيز المادة الحفازة وفتحات دخول للوصول إليها . كان يجري تصنيع المحولات عادة من الحديد الصب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والفولاذ المغلف بالألومنيوم ، أما اليوم فالمادة المفضلة في بناء تلك المحولات هي الستانلس ستيل .

يجب العمل على تخفيض الضغط عبر المحول إلى أدنى حد ، وذلك لتخفيض استهلاك الطاقة . والمحول هو " قلب " مصنع حمض الكبريت التلامسي ، وهناك كثير من المتغيرات . وكلها يجب تقريبها من الكمال لتأمين أعلى مردود وأكبر فائدة . تبنى محولات كبيرة بقطر 14 م . واستخدم الكمبيوتر في الدراسات لوضع التصاميم .

أجهزة امتصاص ثالث أكسيد الكبريت : عرف منذ وقت طويل أن تركيز الحمض بين 98.5 و99 % هو العامل الأكثر فعالية في امتصاص ثالث أكسيد الكبريت ، ربما لأن ضغط بخار الحمض بهذا التركيز أقل منه في أي تركيز آخر. يستخدم حمض بتركيز كهذا في أجهزة الامتصاص الوسطية والنهائية لكي يكتمل بصورة أساسية امتصاص SO_3 قبل أن يدخل الغاز المحوَّل جزئياً إلى المحوِّل من جديد وتطلق الغازات المهدورة إلى الجو . لايمكن استخدام الماء لأن التماس المباشر لثالث أكسيد الكبريت والماء يؤدي إلى ضباب حمضي يتعذر تقريباً امتصاصه . ونظراً للزيادة المستمرة التي تطرأ على تركيز الحمض الماصّ ، يصبح من الضروري تأمين وسيلة ما لتخفيف ذلك الجزء منه الذي يفرّغ من أجهزة الامتصاص والذي يجب أن يعود إلى الدوران . ويخفف الحمض المعاد إلى الدوران بإضافة حمض الكبريت أو الماء بالكمية اللازمة ، وتبريد الحمض الماصّ ، وسحب أي زيادة حمضية من الجهاز للبيع .

يجري تحضير أوليوم Oleum 20 % في جهاز امتصاص الأوليوم كما نرى في الصورتين 3 و5 من الفصل 19، إذا كان المصنع يضم برجاً للأوليوم ، وذلك بإضافة حمض 98–99 % إلى الأوليوم الذي يدور عبر البرج . فإذا أردنا الحصول على أوليوم 60–65 % ، فإنه يمكن تحضيره عن طريق إنتاج أوليوم 30–35 % في برج وتقطيره في مراجل فولاذية . يمكن امتصاص SO_3 المزاح بتيار مستقل من الأوليوم أو بتكثيفه أو مزجه مع صنف آخر من الأوليوم وصولاً إلى التركيز المرغوب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

. قد يكون برج الأوليوم العادي قادراً على إنتاج أوليوم 30–40 % بكميات قليلة . وإذا أردنا الوصول إلى طاقة إنتاجية كاملة ، فلا بد من استعمال برجين علىالتسلسل قبل جهاز الامتصاص الأول 98–99 % .

تزود معظم أجهزة الامتصاص بمزيلات للضباب ، كجهاز إنفيرو – شيم مونسانتو Monsanto' Enviro-Chem .

يصنع البرج الذي يجفف الهواء أو الغاز ، عن طريق تلامسه مع حمض دوراني 98–99 % ، من فولاذ مبطن بالطوب المقاوم للحموض ويغلف بقوالب خزفية لإحداث التلامس المتآلف للحمض مع الهواء أو الغاز . يدخل الهواء أو الغاز الجزء الأسفل من البرج ويغادر عن طريق مدخنة في الأعلى . يمكن لبرج امتصاص 98.5–99 % بقطر 7.1 م ، مبطن من الداخل ، وحجم تغليفه 200 م^3 ، وتدفق حمضي يقارب 9.5 م^3 / د أن يمتص بسهولة 909 طناً من ثالث أكسيد الكبريت في 24 ساعة وبسرعة ظاهرية للغاز مقدارها 62 سم / ثا مقاسة عند الشروط القياسية ، عند درجة حرارة صفر مئوية وضغط 101 KPa . لاحاجة لتبطين البرج الفولاذي من أجل الأوليوم .

المنافخ Blowers : تستخدم المنافخ لدفع الهواء و . أو الغازات الحاوية على الكبريت (SO_2 وSO_3) عبر معدات المعالجة . تتوضع هذه المنافخ في الجريان بحيث تتمكن من معاملة الهواء أو الغاز الذي يحتوي على ثاني أكسيد الكبريت (بعد مروره عادة عبر برج التجفيف) . وهي عموماً ضواغط من الحديد الصب ، أو الفولاذ الصب أو المصنّع ، تعمل بقوة الطرد المركزي ذات مرحلة واحدة ويديرها محرك كهربائي أو عنفة بخارية . يمكن الحصول على تفاوتات في الضغط تصل إلى 55 KPa . باستخدام مروحة رئيسية واحدة فقط في كل مصنع تلامس حمضي ذي طاقة تصل حتى 3000 طناً في اليوم . المستهلك الأكبر للطاقة في المصنع هو المنفاخ .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مضخات الحمض : تستخدم مضخات غاطسة نابذة جذعية عمودية مركبة من حديد الصب وعنفات وجذوع سبيكية لتدوير الحمض عبر ابراج التجفيف والامتصاص . وهي مبطنة بالطوب ضمن منطقة المعالجة . ويمكن إدارتها بمحركات كهربائية أو عنفات بخارية . ولنقل الحمض من مكان إلى آخر ، تستخدم عادة مضخات جذعية أفقية ذات تركيب سبيكي .

مضخات الكبريت : وتستخدم أيضاً مضخات غاطسة نابذة جذعية عمودية مركبة من الحديد الصب لضخ الكبريت من حفرة إلى مرذذ في موقد الكبريت . تزود هذه المضخات بشبكة من أنابيب التفريغ المدثّرة بالبخار للحيلولة دون تبريد وتصلب الكبريت ، الذي ينصهر عند 115 ° مئوية تقريباً .

مبرّدات الحمض : يجب تبريد الحمض الدائر عبر أبراج الامتصاص لإزالة حرارة الامتصاص والحرارة المحسوسة للغازات الواردة . كما يجب تبريد الحمض الدائر عبر برج التجفيف لإزالة حرارة التخفيف وحرارة تكثيف الرطوبة من الغاز أو الهواء الوارد . كان هذا الإجراء ينفّذ سابقاً عن طريق تمرير الماء عبر أنابيب ملتفة (وشيعة) أو أجزاء خاصة بالتبريد من الحديد الصب يضخ عبرها الحمض الدائر . أدخلت مؤخراً مبادلات حرارية من النموذج القوقعي والأنبوبي من فولاذ سبيكي ، كثيراً ماتكون محمية أنودياً ، لتحل محل الحديد الصب . وتستخدم أيضاً مبرّدات لوحية من سبائك خاصة . استبدل الحيد الصب (كونه يحمل مفاصل مشفّهة وأمكنة يحتمل تسرب الحمض منها) بهذه المبرّدات الأكثر حداثة في معظم المصانع التي تبنى حالياً .

تنقية الغاز : قد تشتمل المصانع المخصصة لمعالجة غازات ثاني أكسيد الكبريت المشوبة ، كالغازات التي تغادر المصاهر وأجهزة تحميص الخامات والمعالجات الأخرى، على مراجل تسخن بالحرارة المهدورة (لاسترداد الحرارة عن طريق تبريد الغازات) ، ومرسبات إلكتروستاتية للغبار (لاسترداد الكلسين calcine القيّم أثناء تنظيف الغازات) ، وأبراج تنظيف أو غسل (لتبريد إضافي للغازات لتعديل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

درجات الحرارة من أجل توازن الماء في مصنع الحمض أثناء استرداد مزيد من الغبار) ، وأخيراً مرسّبات إلكتروستاتية للضباب لإزالة الضباب الحمضي وثمالة الغبار والدخان . وهنا تصبح الغازات جاهزة لدخول برج التجفيف.

مواد البناء : بعد إزالة الرطوبة في برج التجفيف ، يصبح الفولاذ العادي والحديد الصب مادتين مرضيتين للبناء من أجل الاستخدام في معالجة الغاز أو الهواء والحمض المركّز . فأبراج التجفيف والامتصاص وصهاريج ضخ الحمض التي تشارك هذه الأبراج تبنى من الفولاذ المبطن بالطوب بسبب التأثير الحاتّ والأكّال الذي يمارسه الحمض الحار على الفولاذ . ويمكن الاستغناء عن البطانة الاجرية في برج الأوليوم وصهريج الضخ ، وذلك حسب الرغبة . ومن الطبيعي أن يستخدم الحديد الصب من النوعية الجيدة في شبكة الأنابيب التي يدور فيها الحمض عبر برج التجفيف وبرج الامتصاص 98–99 % . حديد الصب لايناسب جهاز الأوليوم لأنه ، ولأسباب ماتزال مجهولة ، فشل على نحو كارثي في خدمة الأوليوم .

ويستخدم الفولاذ في جهاز تنقية الغاز لمعالجة غازات ثاني أكسيد الكبريت التي تكون درجات حرارتها أعلى من درجة تكاثف الحمض . ومع درجات الحرارة التي هي دون نقطة تكاثف الحمض ومع السوائل يستخدم الرصاص ، والفولاذ المبطن بالرصاص مع بطانة آجرية أو بدونها ، والفولاذ السبيكي ، والمواد البلاستيكية من أجل شروط نوعية للخدمة . ففي الولايات المتحدة ، تصنع مرسّبات الضباب عادة من الرصاص ، وكذلك أنابيب التجميع . وأقيمت في أوروبا المرسّبات الأنبوبية للضباب من المواد البلاستيكية .

لايمكن أن تصنع مبردات الحمض الضعيف في جهاز تنقية الغاز من حديد الصب أو الفولاذ لأنه يتآكل بسرعة . وبدلاً من مبردات الرصاص من النموذج الملتف التي تستخدم في المصانع القديمة ، راحت المصانع الحديثة تستخدم المبادلات الحرارية الجوفاء والأنبوبية shell and tube plate من الغرافيت أو المبردات من سبائك خاصة من النمط اللوحي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كلفــة المصــنع : يصـعب إعطـاء الكلفـة العامـة التقريبيـة للمصـنع ، بسـبب الاختلافات في التصميم وفي الأسعار باختلاف الأماكن وبسبب استمرار التضخم . مـع ذلـك ، يمكـن القـول بـأن مصـنعاً تلامسـياً حـديثاً حارقـاً للكبريـت مضـاعف الامتصاص وينتج 1800 طناً يومياً ، أساس H_2SO_4 ، كلف في أوائل الثمانينات مايقرب من 25 مليون دولاراً . ويجب أن نضيف غلى هذا الرقم مايلزم من تكاليف التخزين ، والمستلزمات ، وتسهيلات بعد الموقع .

أما المصنع من النموذج التعديني والذي يحرق خامات السلفيد ، كالمصنع الذي نراه في الصورة 19–5 ، فيكلف ثلاثة أو أربعة اضعاف الرقم الذي أوردناه أعلاه لمصنع حرق الكبريت ، لأنه سوف يضم جهازاً لتحميص الخامات وتسهيلات شاملة لتبريد الغاز وتصفيته .

ثالث أكسيد الكبريت Sulfur Trioxide :

يستخدم ثالث أكسيد الكبريت السائل للسلفنة ، وخصوصاً في تصنيع المنظفات (الفصل 29). وتمثلت الصعوبة في الماضي بعدم استقرار هذه المادة . مع ذلك ، توجد أشكال تجارية مستقرة من ثالث أكسيد الكبريت تحت الاسم التجاري سلفانات sulfans ، فيُثبَّط التبلور أو التحول إلى بوليمر عن طريق عدد من المثبطات المسجلة ، مثل مركبات البورون ، وكلوريد سلفونيل الميثان methane sulfonyl chloride ، والكبريت ، والتلوريوم tellurium ، وأوكسي كلوريد الفسفور phosphorus oxychloride . ويجري تصنيع الناتج عن طريق تقطير الأوليومات المركّزة .

استعادة حمض الكبريت المستعمل :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يستعاد حمض الكبريت المستعمل بهدف إعادته إلى الدوران .

الصورة 19-8. مصنع لحمض الكبريت كفوء الطاقة مضاعف الامتصاص ، طاقته 2800 طناً / يوم

وغالباً ماتطلق على هذا الحمض المستعمل تسمية الحمض المستهلك ، ولكنها تسمية خاطئة ، لأن كثيراً من المستخدمين لايستنفذون الحمض بل يخففونه .

ولذلك يمكن استعادة بعضه واستخدامه من جديد بكلفة أقل من كلفة الحمض البكر (الجديد) . كما يجب استعادة بعضاً من هذا الحمض تلبية للقيود البيئية أو لتفادي كلفة التعادل . ويعاد استخدام حوالي 2×10^6 طناً من الحمض المستهلك كل سنة:

(1) مادة الألكلة الحمضية المستهلكة سوداء ، لكنها تبقى مركّزة نسبياً ، وليست مشوبة كثيراً (H_2SO_4 90 % ، هيدروكربونات 5 % تقريباً) .

(2) يخفف حمض النترجة المستعمل ويخفف قليلاً فقط .

(3) تنتج حموض الكدارة المستهلكة من تكرير البترول .

الحموض الأخيرة قذرة عادة، وقليلة الحموضة ، ومشوبة جداً ، وكثير منها يحتوي على75 % H_2SO_4 وعلى هيدروكربونات 20 % أو أكثر ، والباقي ماء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويمكن إضافتها أحياناً بنسب قليلة إلى حمض الألكلة المستهلك أو تحويلها إلى ثاني أكسيد كبريت عن طريق تسخينها مع الكوك كناتج ثانوي ، ولكن هذه العملية مكلفة . ويمكن أحياناً عن طريق تركيز بسيط استعادة الأحماض الأخرى المستهلكة ، التي استخدمت لقدرتها على امتصاص الماء ، كما في إنتاج الكحولات ، وتجفيف غاز حمض كلور الماء ، إلخ .

مازال يستخدم بعض من حمض الكبريت في صناعة الفولاذ للتنظيف ، أي لتحضير الصفيحة للقصدرة أو الغلفنة . ونظراً لضرورة التخلص من تعريف السوائل إلى الأنهار ، وبسبب صعوبة معالجة هذه السوائل لاستعادة القيم الحمضية ، فقد استبدل حمض الكبريت بحمض كلور الماء ، لأنه تمكن معالجته بعد استهلاكه لاستعادة القيم الحمضية وتفادي تلويث الأنهار .

نحصل على سائل ثمالي شبيه بسائل التنظيف الحامضي في مصانع الفولاذ من مصانع أصبغة التيتانيوم التي تستعمل حمض الكبريت لإنتاج ثاني أكسيد التيتانيوم من الإلمنيت Ilmenite . تصنع معظم أصبغة ثاني أكسيد التيتانيوم عن طريق الكلوريد لتفادي مسألة التخلص من المشكلة المرافقة لاستخدام حمض الكبريت . يستعاد حمض الألكلة المستهلك عن طريق رذّه ، وحرقه في فرن ، وتبريد وتنقية الغازات بطريقة مشابهة للطريقة التي تستخدم مع غازات المصاهر . وعندئذٍ يحول غاز ثاني أكسيد الكبريت الناتج من الاحتراق إلى حمض بكر جديد نقي في مصنع التلامس .

وفي العادة ، يستعاد حمض النترجة المستهلك بالتركيز .

يمكن مزج أحماض الكدارة البترولية مع حمض الألكلة المستهلك ، وبهذا يعوض أي نقص للفيول في حمض الألكلة . وقبل أن تتهيأ طرق استعادة حمض الألكلة وقبل إنتاجها بكمية كبيرة، كانت تستعاد بعض كدارة البترول عن طريق تخفيفها (حلمأة) بالماء وزيادة درجة الحرارة في المحيط أو الضغط الجوي المفرط .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وعندئذٍ يجب صفق الطبقة العليا من الهيدروكربون وتركيز الطبقة السفلى لاستعادة الحمض .

التلوث بالكبريت Sulfur pollution :

كثيراً مادرست مسألة تخفيف التلوث بالكبريت ومركباته على أمل استرداده بشكل نهائي وإعادة استخدامه . ونزع الكبريت من الفيول يعطي في العادة كبريتاً على شكل سلفيد هيدروجين . إن ثاني أكسيد الكبريت الناتج من صهر المعادن اللاحديدية أو من حرق الفيول ، يستعاد على نحو اقتصادي أكثر على شكل حمض كبريت ، وقليلاً مايستعاد على شكل ثاني أكسيد كبريت سائل ، أو كبريت ، أو أملاح كبريتية . كان حمض الكبريت ، وعلى مدى فترة طويلة ، يصنع من الغازات الغنية في المصاهر القريبة من الأسواق .

تستعاد في الولايات المتحدة كميات كبيرة من الكبريت من الأجزاء البترولية الغازية والخفيفة السائلة ، وينطلق من حرق الفيول 23.4×10^6 طناً من ثاني أكسيد الكبريت ، مقارنة باستعادة 2.3×10^6 طناً ، وينطلق 7×10^6 طناً من معالجات صناعية ، وبصورة رئيسية من الصهر ، مقارنة باستعادة 0.8×10^6 طناً . وإذا وضعنا في حسابنا الاستعادة الاقتصادية ، فإن معظم المصادر قليلة جداً ، أو مخففة جداً ، أو معزولة جداً . ومع ذلك ، فإن الأنظمة الجديدة الخاصة بتلوث الهواء تفرض على المصاهر ضرورة استعادة 90 % من الكبريت الداخل وتقيد بشدة إطلاق ثاني أكسيد الكبريت من حرق الفيول . مهدت هذه الأنظمة السبيل أمام تسهيلات جديدة لنزع الكبريت من زيوت الفيول ، وجددت الاهتمام بالوقود السائل ذي المحتوى المنخفض من الكبريت وبالوقود الغازي المستخرج من الفحم ، وكثير من المصانع التجريبية لإزالة ثاني أكسيد الكبريت من الغازات المنفلتة من مصانع الطاقة .

حدد الإطلاق من المصانع الحديثة لحمض الكبريت بـ 2 كغ من ثاني أكسيد الكبريت و 75 غ من الضباب الحمضي لكل طن متري من الحمض المنتج .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لايصل الاسترداد بطريقة كلاوس أبداً إلى 100 % لأن التفاعل توازني . وتختلف القوانين التي تضبط الإطلاق المسموح من ثاني أكسيد الكبريت من هذه المصانع من مكان إلى آخر وهي أشد صرامة بالنسبة للمصانع الكبرى .

بني كثير من المصانع الحديثة وأضيف إليها محول آخر فضلاً عن المحول الذي نراه في الصورة 19–2 ، وأقيمت أيضاً عدة وحدات لتنظيف غازات الذيل في المصانع القديمة والحديثة .

تقام المصاهر المتواصلة للنحاس، كتلك المستخدمة في طرق أوتوكزمبو أوي Outokumpu Oy ، ومتسوبيشي Mitsubishi ، ونورندا Noranda لاستعادة غازات ثاني أكسيد الكبريت ذات التركيز العالي من أجل فعالية التحويل إلى حمض كبريت ، وتخفيف التلوث الجوي .

في الوقت الحاضر ، حدد إطلاق المراجل البخارية التي تسخن بالفحم في المنشآت الحديثة بـ 516 غ من SO_2 لكل 1000 MJ من الفيول المحترق . وفي العادة تزال زيادة SO_2 في أجهزة تنظيف غازات الذيل، وتطرح السلفات و/أو السلفيتات الناتجة بدون استعادة الكبريت .

تم ضبط التلوث في مياه الأنهار والمصادر الأخرى الصالحة للشرب عن طريق الأنظمة التي تحدد الحموضة ، والكدورة ، والحاجة من الأكسجين ، إلخ. فقد نظم تفريغ أي نفاية سائلة ، أو غازية ، او صلبة بموجب قوانين فيدرالية ومحلية ، وذلك بفرضها رقابة دقيقة . فكل استخدام خاص يحتاج إلى الحصول على ترخيص بالتفريغ ، وكثيراً مايكون الحصول عليه صعباً ومكلفاً جداً .

التركيز Concentration :

تصف الكتابات مختلف نماذج تركيز حمض الكبريت . إذ يمكن تركيز الحمض الضعيف إلى تركيز أعلى إلى حد ما عن طريق غمر لفيفة من الرصاص مسخنة بالبخار في صهريج من الرصاص أو مبطن بالرصاص والآجر . ويمكن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الحصول على حمض قوي (98 %) عن طريق التسخين التحتي لآنية من الحديد الصب . وهذه الأوعية سوف لن تتآكل بشرط أن يبقى الحمض قوياً بما يكفي .

يجري تركيز معظم الحموض في هذه الأيام في أجهزة تركيز تنفخ هواء حاراً أو في أجهزة تفريغ تستعمل بخاراً أو سوائل أخرى ناقلة للحرارة.

يظهر في الصورة 19–9 جهاز تركيز بنفخ الهواء . يؤمن الموقد الغازات عند 600 ° مئوية عن طريق حرق الزيت أو الوقود الغازي . تنفخ هذه الغازات الحارة على شكل تيار معاكس لحمض الكبريت في حجرتين في أسطوانة التركيز فتزيل الماء بقبقبتها عبر الحمض . تمر الغازات المنطلقة عند 230–250 ° مئوية من الحجرة الأولى في الاسطوانة إلى الحجرة الثانية ، إضافة إلى جزء من الغازات الحارة من فرن الإحراق. وتغادر عند 170–180 ° مئوية لتدخل أسطوانة تبريد الغاز ، حيث يتم تبريدها إلى 100–125 ° مئوية وترفع الحمض المخفف إلى نقطة غليانه . وبما ان بعضاً من حمض الكبريت يسحب كضباب ، فإن الغازات الحارة تمر عبر جهاز غسل فنتوري وفرّازة دوامية cyclone وتغسل بحمض التغذية أو بالماء لإزالة الضباب الحمضي قبل تفريغه إلى الجو. يخفف هذا الإجراء الحمض إلى 35 ملغ / م^3 ويتطلب توظيفات مالية أقل بكثير مما يتطلبه المرسب الإلكتروستاتي للضباب .

كما أنه يعطي حمضاً بتركيز نهائي نسبته 93 % أو أعلى بقليل . تعمل

الغاز

من

تست

المس

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 19–9. مخطط إنتاج لطريقة تركيز حمض الكبريت بطريقة كيميكو دروم Chemico Drum .

إذا عولج الحمض المستهلك الناتج من تصفية البترول ، فإن تدفق الحمض من مؤخر الحجرة إلى مقدمها يعبر صهريجاً وسطياً للتخزين ، حيث تعمل مقشدة على إزالة بعض الشوائب الكربونية غير الطيارة . حجرات التركيز في الأسطوانة الفولاذية مبطنة بالرصاص ومقاومة للحمض . في هذا النموذج من أجهزة التركيز، تنخفض نقطة غليان الحمض إلى 60 ° مئوية بالنسبة لحمض 93 % بتأثير الهواء الحار في تخفيض الضغط الجزيء لبخار الماء فوق الحمض .

تشتغل أجهزة Simonson-Mantius الخوائية للتركيز عند ضغوط تنخفض حتى 675 Pa واستخدمت طويلاً لتركيز حمض الكبريت إلى حد أقصى مقدراه 93 % . وهناك عدة نماذج تلائم مختلف الشروط والتراكيز . تستخدم طريقة SM الخوائية للتركيز (سابقاً Simonson-Mantius) البخار في أجهزة التنتالوم للتسخين غير المباشر لتبخير الماء من الحمض الذي يبقى تحت التفريغ . واستخدام التفريغ يخفض نقطة غليان الحمض . تزال الغازات الضارة التي تخرج من أجهزة التركيز في المكثفات . ولا ينطلق إلى الجو أي من ابخرة الحمض أو ضبابه . وتظهر الصورة 19–10 مخططاً مبسطاً للإنتاج في وحدة قياسية من وحدات SM. ويقوم اليوم برنارد وبورك في ماونتساند ، N.J ، بعرض كل من جهاز كيميكو دروم وجهاز SM للتركيز .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 19–10. مخطط إنتاج طريقة (SM) Simonson-Mantius الخوائية لتركيز حمض الكبريت تحت الفراغ .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 20

حمض كلور الماء (الهيدروكلوريك)
ومواد
كيميائية لاعضوية متنوعة

حمض كلور الماء أو حمض المورياتيك (Muriatic Acid) :

لايصنّع حمض كلور الماء Hydrochloric acid بكميات كبيرة كحمض الكبريت ، لكنه مع ذلك يتميز بالأهمية في الصناعات الثقيلة . ولقد تغيرت تقنيات تصنيعه ، ويجري تصنيع بعضه عن طريق حرق الكلور في الهيدروجين .

يكون كلوريد الهيدروجين (HCl) في حالة غازية عند درجة الحرارة والضغط العاديين ، وتعرف محاليله المائية تحت اسم ***حمض كلور الماء*** ، كما يعرف تحت اسم ***حمض المورياتيك*** muriatic acid إذا كان على شكل محلول من صنف تجاري . الحموض الشائعة في السوق التجارية هي:

بتركيز 18 ° بوميه (وزن نوعي (1.142) أو 27.9 % HCl .

و 20 ° بوميه (وزن نوعي 1.160) أو 31.5 % HCl .

و 22 ° بوميه (وزن نوعي 1.179) أو 35.2 % HCl .

وبيعت قبل عام 1982 بـ 35 و55 و63 دولاراً للطن الواحد على التوالي. ويباع HCl الخالي من الماء في اسطوانات فولاذية بزيادة كبيرة جداً في الكلفة بسبب كلفة هذه الاسطوانات .

تاريخياً : اكتشف كلوريد الهيدروجين في القرن الخامس عشر من قبل باسيليوس فالنتينيوس Basilius Valentinius . وبدأ إنتاجه على صعيد تجاري في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إنكلترا عندما أقر تشريع يحظر تعريف كلوريد الهيدروجين إلى الجو . وأجبر هذا التشريع المصنّعين على استعمال طريقة لبلان Leblanc process من أجل رماد الصودا لامتصاص فضالة كلوريد الهيدروجين في الماء .

ومع تزايد اكتشافات جديد لاستخدام حمض كلور الماء ، تزايد بناء المصانع فقط لإنتاجه .

الاستخدامات والاقتصاديات : الصناعات المعدنية ، والكيميائية ، والغذائية ، والبترولية هي أكبر مستهلك لحمض كلور الماء . ويقدر الخبراء الصناعيين بأن الصناعات المعدنية تستهلك حوالي 47 % من مبيعات هذا الحمض . وتوزع بقية الاستخدامات على : تصنيع ومعالجة المواد الكيميائية والصيدلانية 33 % ، ومعالجة المواد الغذائية 7 % وتحميض آبار النفط 6 % ، واستخدامات متنوعة 7 % .

يستخدم حمض كلور الماء بصورة رئيسية في المغاطس الحمضية لتنظيف المعادن (معالجة السطوح لإزالة القشور) . وكان الفولاذ بالكامل تقريباً ينظف قبل عام 1963 بمغاطس حمض الكبريت . ولكن حمض كلور الماء سيطر على هذه السوق لأن تفاعله أسرع مع القشور ، وهو أقل ميلاً إلى الهجوم على المعادن الخسيسة ، ويكون السطح الفولاذي الذي ينظف به في وضع أفضل من أجل العمليات التالية للتلبيس أو الطلاء ، ولا تتبدد كميات كبيرة من سائل مغطس التحميض .

التصنيع : نحصل على حمض كلور الماء من أربعة مصادر رئيسية :

(1) كناتج ثانوي في كلوَرة الهيدروكربونات الأروماتية والأليفاتية .

(2) من تفاعل الملح وحمض الكبريت .

(3) من احتراق الهيدروجين والكلور .

(4) من عمليات النموذج الهارغريفي Hargreaves-type operations :

$$4NaCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4HCl$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وكما نلاحظ في الجدول 20–1 ، فإن عمليات النواتج الثانوية تؤمّن 90 % من هذا الحمض . وتؤمّن معظم الباقي الطريقة القديمة لحمض الكبريت – الملح وطريقة الإحراق الجديدة .

التفاعلات واحتياجات الطاقة : تشتمل الخطوات الأساسية لإنتاج حمض النواتج الثانوية إزالة أي من الهيدروكربونات غير المكلوَرة ، يليها امتصاص كلوريد الهيدروجين في الماء . وفيما يلي توضيح للكلورة النموذجية :

$$\underset{\text{Benzene}}{C_6H_6} + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Chlorobenzene}}{C_6H_5Cl} + HCl$$

وبما أن كلوَرة الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية تطلق كميات كبيرة من الحرارة، لذلك نحتاج إلى معدات خاصة للتحكم بدرجة حرارة التفاعل .

الجدول 20–1. إنتاج الولايات المتحدة من حمض كلور الماء (آلاف الأطنان المترية) .

المصدر	1950	1960	1970	1978	1981
الملح وحمض الكبريت	148	82	113	86	80
الكلور والهيدروجين	100	133	85	161	212
منتجات ثانوية وغيرها	308	658	1614	2245	2042
الإجمالي	556	873	1812	3492	2334

تولّد الطريقة التركيبية كلوريد الهيدروجين عن طريق حرق الكلور في الهيدروجين . ترتبط النقاوة الناتجة للحمض بنقاوة الهيدروجين والكلور . ونظراً لتوفر هذين الغازين في حالة نقية جداً كناتجين ثانويين للمعالجة الإلكتروليتية للصودا الكاوية ، فإن هذه الطريقة التركيبية تنتج كلوريد الهيدروجين في حالة أنقى منها في كل المعالجات الأخرى .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التفاعل بين الهيدروجين والكلور ناشر جداً للحرارة ويتقدم نحو الاكتمال بسرعة حالما يبدأ. ويحتوي مزيج عند التوازن على حوالي 4 % حجماً من الكلور الطليق . عندما تبرّد الغازات ، يتحد الكلور الطليق والهيدروجين الطليق بسرعة حيث يتشكل

HCl النقي عند بلوغ درجة الحرارة 200 ° مئوية .

الصورة 20–1. فرن لإحراق الكلور .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن للمصنّعين الحصول ، عن طريق التحكم الدقيق بظروف التشغيل ، على غاز يحتوي على HCl 99 % . ويمكن تنقية غاز HCl إلى حد أكبر عن طريق امتصاصه في الماء في مادة ماصة من التنتاليوم أو الغرافيت الكتيم أو المشرّب . يجرد المحلول المائي من كلوريد الهيدروجين تحت ضغط خفيف، فيطلق كلوريد الهيدروجين على شكل غاز قوي ، وينزع ماؤه إلى كلوريد هيدروجين 99.5 % عن طريق التبريد إلى −12 ° مئوية . تستهلك كميات كبيرة من كلوريد الهيدروجين اللامائي في تحضير الكلوريدات : المثيلية ، والإثيلية ، والفينيلية ، وغيرها من المركبات الأخرى المماثلة .

حمض كلور الماء أكّال جداً بالنسبة لمعظم المعادن ، ولذلك يجب الاهتمام باختيار المواد المناسبة لبناء المصانع . يمكن استخدام أية طريقة لامتصاص الماء من كلوريد الهيدروجين حيث تحرر حوالي 1625 KJ/Kg من كلوريد الهيدروجين الممتص . ويتوجب نقل هذه الحرارة بعيداً في جهاز الامتصاص، وإلا فسيكون المردود ضئيلاً. وتوضح الصورة 20−2 تصميم جهاز امتصاص مصنوع من الغرافيت .

البروم Bromine

ينتمي البروم إلى الأسرة الهالوجينية ، وهو سائل ثقيل أحمر قاتم . وأقل شيوعاً من الكلور وأكثر كلفة منه .

تاريخياً. في عام 1824 ، وبعد اكتشاف اليود بـ 15 سنة ، اكتشف البروم من قبل بالارد Balard ، وهو كيميائي فرنسي ، حيث حصل عليه من السائل الأم المتخلف بعد فصل الملح من مياه البحر بالتبخير .

وبدأ تصنيعه من رواسب الكرنليت carnallite ($KMg\text{-}Cl_3.6H_2O$) في ستاسفورت في عام 1865 ، من $MgBr_2$ في السوائل المتخلفة بعد مزج $MgCl_2$ و KCl .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 20–2. رسم تخطيطي لبرج امتصاص وجهاز تبريد أدياباتي لحمض كلور الماء من الكربون الصرف (Diabon) .

واليوم يقوم إثيل داو Ethyl Dow بتشغيل أكبر مصنع في فريبورت ، في تكساس ، (الصورة 20–3) ، كان بني أثناء الحرب العالمية الثانية .

الصورة 20–3. طريقة كسح بالبخار لتصنيع البروم .

الاستخدامات والاقتصايات : يستخدم حوالي 60 % من الناتج المحلي **للبروم** في تصنيع ثاني بروميد الإثيلين من أجل السوائل المانعة للخبط . يحول هذا المركب البرومي دون ترسب أكسيد الرصاص في المحركات الذي سيترسب من رابع إيثيل الرصاص Tetraethyllead (TEL) .

إن ظهور السيارات الصغيرة والطائرات النفاثة عرقل إنتاج رابع إيثيل الرصاص وثاني بروميد الإثيلين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حدد مرسوم نظافة الهواء ، الذي صدر عام 1970 ، مقاييس نوعية سببت تعهد EPA بإزالة 60–65 % من مركبات الرصاص المانعة للخبط من الغازولين بحلول عام 1979 . فخفف هذا الإجراء من استخدام البروم في صناعة الغازولين. وفي عام 1981 ، استهلك فقط 40 % من الإنتاج المحلي على شكل ثاني بروميد إيثيلين .

ولكن الاستخدامات الأخرى للبروم تزايدت ، حيث يحول معظمه إلى مركبات عضوية ولاعضوية . ومع أن الطلب على البروم السائل كان مقصوراً في المقام الأول على مفاعلات المختبرات واستخدامات خاصة صغيرة ، إلا أن هناك اهتماماً في الوقت الحاضر باستخدامه في المسابح . لأن أقل من 1 ppm من البروم يعقم الماء بدون تهيج للعيون أو رائحة كريهة . والبروميدات القلوية هي من بين المركبات الرئيسية اللاعضوية ، التي تستخدم على نطاق واسع في التصوير الفوتوغرافي وكمسكنات مأمونة نسبياً في المجال الطبي . تستخدم البروميدات المعدنية لتكملة السوائل في طين الحفر الزيتي وهو مسؤول في الوقت الحاضر لاستخدام 20 % من إنتاج البروم .

حمض الهيدروبروميك Hydrobromic acid : يشبه حمض كلور الماء لكنه مذيب أكثر فعالية للخامات المعدنية ، أي أن نقطة غليانه أعلى وتأثيره المختزل أقوى . ومن المركبات العضوية الهامة **بروميد المثيل** (الذي يستخدم كمبيد للحشرات والقوارض وكعامل مثيلة) و **أصبغة البروم الزرقاء** . ويتزايد استخدام بروميد المثيل وثاني بروميد الإيثيلين كمواد تدخين لتطهير التربة والبذور. يستخدم بروميد الإيثيل بصورة رئيسية كعامل أثيلة في تركيب المستحضرات الصيدلانية (الفصل 40) .

ويستخدم البروم أيضاً في تحضير الأصبغة ، ومواد التطهير ، والعوامل الصامدة للّهب ، ومركبات إطفاء الحريق . كما يستخدم كثيراً في تصنيع المواد المثبطة للّهب . وعندما أصبحت معايير المواد المثبطة للّهب أكثر صرامة ، احتلت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

منتجات البروم مكانة هامة في السوق . في عام 1981 ، استخدم أكثر من 25 % من البروم في إنتاج مثبطات اللّهب (الفصل 16) .

وهناك استخدام جديد واعد في المصابيح الأمامية الحزمية المختومة sealed beam - للسيارات ، التي تستخدم عنصر البروم أو اليود مع التنغستين في لوحة من البلاستيك الصرف. ترسل بصيلات المصابيح الهالوجينية نوراً أكثر تألقاً وبياضاً ، وهي أكثر فعالية لرؤية المسافات البعيدة من الوحدات العادية المصنوعة من الزجاج الصرف بنسبة 25 % .

وصل إنتاج ألمانيا قبل الحرب العالمية الأولى إلى مايقرب من 1125 طناً . وفي عام 1929، بلغ إجمالي إنتاج الولايات المتحدة 2886 طناً إضافة إلى استيراد 7.65 طناً . وتوقفت الاستيرادات منذ عام 1938 .

وفي عام 1952 ، أنتجت الولايات المتحدة 70290 طناً (بقيمة 30 مليون دولاراً) ، وأنتجت في عام 1981 مايقرب من 170000 طناً . وبلغ سعر البروم في شهر آذار (مايو) عام 1981 مايقرب من 55–66 سنتاً للكيلوغرام غير المعبأ و1.90 دولاراً للكيلوغرام المعبأ في براميل .

تعد الولايات المتحدة أكبر منتج في العالم ، ثم المملكة المتحدة وألمانيا الغربية .

التصنيع :

مياه البحر هي المادة الخام الرئيسية في الولايات المتحدة ، يوجد فيها البروم بتراكيز تتراوح من 60 إلى 70 ppm . ويصنع أيضاً من المياه الطبيعية المالحة ، حيث قد يصل التركيز فيها إلى 1300 ppm .

ويجري إنتاجه في ألمانيا من السوائل المهدورة الناتجة من استخلاص أملاح البوتاس من رواسب الكرنليت في ستاسفورت ، والتي كانت سابقاً المصدر العالمي الأول للبروم . ويستخلص في إيطاليا من إحدى أكبر البحيرات فيها ، وفي الاتحاد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

السوفييتي سابقاً من مياه بحيرة ساكسكي في كريميا ، وفي فرنسا من الرواسب الموجودة في الألزاس ، وهو من أغنى المصادر المعروفة .

استخراج البروم من مياه البحر : نجحت هذه الطريقة في إزالة كمية صغيرة من البروم من مياه البحر المكلورة بنفخها بالهواء وفقاً للمعادلة :

$$2NaBr + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + Br_2\uparrow$$

تصنيع البروم من المحاليل الملحية : أثبت الهواء أنه أفضل عامل ، بالنسبة للناحية الاقتصادية ، لاستخراج البروم بالنفخ من مياه المحيطات حيث يكون تركيزه خفيفاً فيها .

ولكن استخدام البخار في معالجة المصادر الغنية نسبياً لاستخلاص أبخرة البروم مرضٍ أكثر (الصورة 20–3) . طورت طريقة الكسح بالبخار الأصلية من قبل الألمان لمعالجة رواسب ستاسفورت ، وما زالت تستخدم هناك مع إدخال بعض التعديلات عليها ، كما تستخدم في الولايات المتحدة وبعض البلدان الأخرى . تقضي هذه الطريقة بتسخين المحلول الملحي مسبقاً إلى 90 ° مئوية في مبادل حراري ثم تمريره نزولاً في برج الكلوَرَة . يجري المحلول الملحي ، بعد كلوَرَة جزئية ، إلى برج كسح بالبخار ، حيث يحقن البخار من الأسفل ويتم إدخال بقية الكلور .

فتتكثف الأبخرة الحاوية على الهالوجين وتنفصل بالثقل . تعود الطبقة العليا المؤلفة من الهالوجين – الماء إلى برج كسح بالبخار ، وتفصل الطبقة السفلى المؤلفة من الهالوجين الخام (البروم بصورة رئيسية) ثم تجري تنقيتها . يمكن تنقية ***البروم الخام*** الناتج من أي من الطرق السابقة بإعادة تقطيره أو بتمريره من خلال برادة الحديد التي تحتجز شائبة الكلور .

البروميدات bromides القلوية مسؤولة عن جزء هام من إنتاج البروم . لايمكن تصنيعها عن طريق تأثير الصودا الكاوية على البروم ، نظراً لإنتاج الهيبوبروميتات hypobromites والبرومات bromates أيضاً . تتضمن طريقة فان دير مولن van der Meulen معالجة البروم بكربونات البوتاسيوم بوجود الأمونيا وفق التفاعل :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$3K_2CO_3 + 3Br_2 + 2NH_3 \rightarrow 6KBr + N_2 + 3CO_2 + 3H_2O$$

اليود Iodine :

التاريخ والمواد الخام : في عام 1811 حصل كورتوا Courtois . مصنّع نترات البوتاسيوم في باريس، على بخار اليود البنفسجي الجميل من السوائل الأم المتخلفة من إعادة تبلور بعض الأملاح . وفيما بعد ، اكتشف وجود اليود في الطبيعة على صعيد عالمي تقريباً . يوجد على شكل يودات iodates (0.05– 0.15 %) في رواسب النترات الشيلية . ويوجد أيضاً في مياه البحار ، حيث تستخلصه بعض الأعشاب البحرية وتركزه في خلاياها . وكان اليود يصنع من هذه الأعشاب بطريقة حرق الكِلْب (عشب البحر) kelp-burning process ، وهي طريقة اتبعت على مدى سنوات في اسكتلندة ، والنرويج ، ونورمانديا ، واليابان . ولكن المصادر الرئيسية لهذا العنصر، بالنسبة للولايات المتحدة، هي حقول النترات الشيلية ، والآبار ذات المياه المالحة في ميتشغن في أوكلاهوما ، واليابان ، باستهلاك إجمالي قدره 3900 طناً سنوياً .

الاستخدامات والاقتصاديات : يجري في الولايات المتحدة تحويل كل اليود المستخدم ، باستثناء 9 % ، إلى مركبات كيميائية . ويستخدم بنسبة كبيرة ، 41 % من الإجمالي ، في المركبات العضوية ، وتستخدم 21 % ليوديد البوتاسيوم ، و9 % ليوديد الصوديوم ، و20 % لمركبات أخرى عضوية .

يستخدم اليود كمحفّز في كلوَرَة المركبات العضوية وفي الكيمياء التحليلية لقياس مايعرف بـ ***أرقام اليود*** iodine numbers في الزيوت . واليود الذي يستخدم للأغراض الطبية ، والتصويرية ، والصيدلانية يكون على شكل يودات قلوية ، التي تحضر من خلال يوديد الحديد . وإضافة إلى ماأوردناه ، يستخدم هذا العنصر أيضاً في تصنيع بعض الأصبغة وكقاتل للجراثيم . وتحمل مشتقات الهيدروكربونات اليودية البسيطة ، كاليودوفورم iodoform ، تأثيراً مطهراً .

استخدمت المركبات العضوية الحاوية على اليود كمُستحلِبات مطاطية، ومقاومات كيميائية للتأكسد ، وأصبغة وخِضاب . وعلى مدى سنوات ، سيطر اليود

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

من إنتاج الشيلي على الأسواق وضبط الأسعار حيث ثبتت عند 10 دولاراً للكيلوغرام الواحد . ومع تنامي اليود المستخرج من المياه المالحة في آبار النفط في الولايات المتحدة ، انخفض سعر اليود إلى مايقارب 4.80 دولاراً للكيلوغرام . واليابان اليوم هي أكبر منتج لليود في العالم . فقد أنتجت في عام 1971 أكثر مما أنتجته شيلي بأربعة أضعاف ، ووصل إنتاجها في عام 1980 إلى أكثر من 50 % من إجمالي الإنتاج العالمي . وتنتج الولايات المتحدة أقل مما تستهلكه بمقدار 30 % . وفي عام 1980 ، كانت الأسعار 15.90 دولاراً للكيلوغرام . وفي اليابان ، بني خمسة من أصل 18 مصنعاً للتصنيع منذ عام 1970 .

قد تؤثر المشكلات البيئية بشكل خطير على الإنتاج الطويل الأمد لهذه المصانع لأن أنظمة المراقبة والتخلص من النفايات أصبحت أكثر صرامة ، ولكن واحدة على الأقل من الشركات التي تمتلك المصانع هي التي تلبي الشروط البيئية .

الفلور Fluorine ومركباته :

الفلور غاز أصفر مخضرّ فاتح اللون من الأسرة الهالوجينية ، وهو من بين العناصر غير المعدنية الأكثر نشاطاً من الناحية الكيميائية . يوجد في شكل متحد ، وهو من حيث الوفرة بين الهالوجينات لايسبقه سوى الكلور . والمعادن الرئيسية التي تحتوي على الفلور وتتميز بأهمية تجارية هي : الفلورسبار fluorspar ، والفلوراباتيت fluorapatite (انظر السوبر فوسفات) ، والكرايوليت cryolite .

تاريخياً : اكتشف الفلور من قبل شيل Scheele عام 1771 ، لكنه لم يفصل حتى عام 1886 ، وقام بفصله مواسان Moissan ، بعد أكثر من 75 عاماً من الجهود المكثفة التي بذلها المجربون .

إن ظهور سوائل الفريون Freon للتبريد في عام 1930 ، شجع عملية التطوير التجاري لحمض الفلور اللامائي وحفز نمو هذه الصناعة الجديدة التي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

احتلت مكانها عند بداية الحرب العالمية الثانية ، والسبب الرئيسي في ذلك هو الطلب على UF_6 من أجل فصل النظائر ومن أجل الفريونات .

الاستخدامات والاقتصاديات : عنصر الفلور مكلف واستخدامه محدود نسبياً . يستخدم العنصر في صنع هكسافلوريد الكبريت (SF_6) لعزل الفولطية العالية ومن أجل هكسافلوريد اليورانيوم . ويستخدم الفلور مباشرة أو متحداً مع معادن عليا (كوبالت ، فضة ، سريوم cerium) والهالوجينات (كلور ، بروم) من أجل الفلورة العضوية وتنمية إنتاج الكربونات الفلورينية . وأكبر إنتاج لمركبات الفلور هو حمض الفلور (المائي واللامائي) ، الذي يستخدم في صناعة الـ " ألكيلات alkylate" لتصنيع الغازولين والفريون من أجل وسائل التبريد وصفائح الآيروزول aerosol cans . ويستخدم أيضاً في تحضير الفلوريدات اللاعضوية ، وعنصر الفلور ، وكثير من مركبات الفلور العضوية وتلك التي لاتحتوي على الفلور .

يستخدم فلوريد الهيدروجين المائي في الصناعات الزجاجية ، والمعدنية ، والبترولية وفي تصنيع كثير من الفلوريدات اللاعضوية والحمضية .

هناك ثلاثة من اللدائن المعروفة والنادرة جداً (الفصل 34) هي : التيفلون Teflon ، وهو ناتج بلمرة تترافلوراإيثيلين tetrafluorethylene ، وكيل ف Kel F والفلوروثين Florothene ، وهما ناتجان يتشكلان عن طريق بلمرة كلوروفلوروإيثيلين Chlorofluorethylene . يتزايد إنتاج حمض الفلور بسرعة ليجاري تنوع هذه الاستخدامات وتوسعها . ففي عام 1939 ، أنتج 6678 طناً ، وفي عام 1963 ، 117045 طناً ، وفي عام 1981 ، 328000 طناً .

يباع حمض الفلور بـ 1.23 دولاراً للكيلوغرام في شكله اللامائي (في شاحنات صهريجية) و1.58 دولاراً على شكل محلول 70 % (في براميل) . يستخدم حوالي 42% من فلوريد الهيدروجين المنتج لتحضير الفلوروكربونات fluorocarbons ، وثلث إجمالي الإنتاج يذهب لصناعة الألومنيوم ، حيث يكون الكرايوليت التركيبي ، أي فلوريد ألومنيوم الصوديوم ، هو المقوم الرئيسي للإلكتروليت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

. ويستهلك أيضاً في صهر وتنقية الألومنيوم الثانوي . ونجد استخدامات أخرى لهذا الحمض في الصناعات المعدنية والبترولية .

التصنيع : يجري توليد ***غاز الفلور*** عن طريق التحلل الكهربائي لـ KHF_2 عند مختلف ظروف درجات الحرارة والتركيب الإلكتروليتي .

ويحضّر حمض الفلور بشكليه ، المائي واللامائي ، في أفران مسخنة بواسطة التفاعل التالي الناشر للحرارة

$$CaF_2 \text{ (fluorspar)} + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$

يمتص فلوريد الهيدروجين الغازي الحار في الماء أو يميّع liquefied ، ويستخدم التبريد للحصول على الناتج اللامائي اللازم لتصنيع الفلوروكربون والاستخدامات الأخرى . حمض الفلور أكّال ، مع ذلك ، يمكن معالجته بتركيز 60 % في الفولاذ عند درجات حرارة منخفضة ، ويستخدم أيضاً الرصاص ، والكربون ، وسبائك خاصة في معدات المعالجة .

الفلوروكربونات Fluorocarbons :

هي مركبات الكربون ، والفلور ، والكلور مع قليل من الهيدروجين أو بدونه . تتميز الفلوروكربونات التي تحتوي على ذرتين أو أكثر من الفلور فوق ذرة الكربون بشدة خمولها الكيميائي واستقرارها . وقابليتها للتطاير وكثافتها أكبر مما هما عليه في الهيدروكربونات المماثلة . وفي عام 1980 أنتج أكثر من 360×10^6 كغ من الفلوروكربونات : استهلاك مواد التبريد 46 % ، عوامل نفخ الرغوة 20 % ، مذيبات 16 % ، فلوروبوليمرات fluoropolymers 7 % والآيروسولات aerosol prppellants أقل من 1 % .

قبل عام 1974 ، كان الآيروسول يشكل السوق النهائية الرئيسية (52 %) لاستخدام الفلوروكربونات . وفي ذلك العام ، افترض العلماء في جامعة كاليفورنيا في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

آيرفين ، وجامعة ميتشغن ، أن الكلوروفلوروكربونات المستخدمة كآيروسول ستتخذ طريقها في النهاية إلى طبقات الجو العليا . وهناك ستتفاعل مع طبقة الأوزون التي تحمي الأرض من الأشعة فوق البنفسجية . والنقص في هذه الطبقة قد يسمح لمزيد من الأشعة فوق البنفسجية بالوصول إلى الأرض ، الأمر الذي يسبب تبدلاً في نماذج المناخ على سطح الأرض ويزيد من حدوث سرطانات الجلد. أدت هذه الفرضية إلى تقديم مشاريع قوانين إلى الكونغرس وإلى عدد من الهيئات التشريعية في الولايات لمنع تصنيع ، وبيع ، واستخدام الآيروسولات التي تحتوي على الكلوروفلوروكربونات . وفي عام 1975 أقر قانون من هذا النوع في ولاية أوريغون . وتم تشكيل لجان دراسية لتحديد التأثير الفعلي لهذه المركبات على طبقة الأوزون ، ولكن " الذعر " سبب نقصاً حاداً في عدد حاويات الآيروسول التي ملئت بالفلوروكربونات في عام 1976 مقارنة بعام 1974 . وفي عام 1978 حظرت وكالة حماية البيئة استخدامها في حاويات آيروسولية . ولكن ولايات ثلاث فقط هي التي حظرت استخدام الفلوروكربونات لهذا الغرض . يضاف إلى ذلك ، أن دراسات جديدة ألقت ظلاً من الشك على الافتراض الأساسي بأن الفلوروكربونات وحدها هي المسؤولة على استنذاف طبقة الأوزون من جو الأرض .

تستهلك مواد التبريد نسبة 46 % من الإنتاج ، والباقي يدخل في أكثر من مئة من الاستخدامات المختلفة المهمة ، بما فيها اللدائن ، والأفلام ، والمطاط الصناعي elastomers ، ومواد التزليق ، وعوامل معالجة النسيج ، والمذيبات ، ومنتجات إطفاء الحريق . تصنع الفلوروكربونات من الهيدروكربونات المكَلْوَرة عن طريق مفاعلتها مع فلوريد الهيدروجين اللامائي ، باستخدام مادة حفازة من خامس كلور الأنتيمون .

يشكل الـ trichlorofluoromethane , dichloroflurometh ane , and chlorodifluoromethane 90 % من إنتاج الفلوروكربونات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$CCl_4 + HF \xrightarrow{SbCl5} CCl_3F + HCl$$

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbCl5} CCl_2F_2 + 2HCl$$

يصـــنع ديفلوروومونوكلوروميثـــان Difluoromonochloromethane عـــن طريق استبدال ذرتي كلور من الكلوروفورم بذرتي فلور carbon tetrachloride

$$CHCl_3 + 2HF \xrightarrow{SbCl5} CHClF_2 + HCl$$

يمكن تقسيم معالجة الفلوروكربون التي تظهر في الصورة 20–4 إلى الخطوات التالية :

– مفاعلة فلوريد الهيدروجين اللامائي وتتراكلوريد الكربون (رابع كلور الكربون) (أوالكلوروفورم) ببقبقته خلال المادة الحفازة من بنتاكلوريد الأنتيمون. تنشر هذه التفاعلات قليلاً من الحرارة وتحدث في مفاعل ذي دثار بخاري عند الضغط الجوي ودرجة حرارة 65–95° مئوية .

– يقطر المزيج الغازي المؤلف من الفلوروكربون والكلوروكربون غير المتفاعل لفصل وإعادة تدوير الكلوروكربون إلى التفاعل .

– تزال نفاية كلوريد الهيدروجين عن طريق الامتصاص بالماء .

– تزال آخر آثار كلوريد الهيدروجين والكلور في برج الكسح الكاوي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 20–4. إنتاج الفلوروكربونات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفلوروســـــليكات Fluorosilicates أو الفلوريـــــدات الســـــليكونية Silicofluorides : هنـاك مصـدر هـام محتمـل لمركبـات الفلـور هـو الصـخور الفوسفاتية التي تقدم عند معالجتها ناتجاً ثانوياً من الفلور يمكن استرجاعه . وفي عام 1962 ، أعلن الكيميائي ستوفر Stauffer خططاً لإنتاج فلوريد الهيدروجين من هذا المصدر .

ينطلق بالطريقة الرطبة للسوبر فوسفات (الفصل 16) مزيج من الغاز السام يتـألف مـن مركبـات الفلـور ، وخصوصـاً رابـع كلوريـد السـليكون ، وحمـض الفلـور ، وحمض فلوروسليسيك (H_2SiF_6) . يعبر هذا المزيج أبراج امتصاص المـاء ، فيعطـي حمض فلوروسليسيك وراسب السليكا . يجري تركيز سائل H_2SiF_6 بتركيز تجاري (30–35 % عادة) عن طريق إعادة الدوران أو التقطير .

لهذا الحمض استخدام هام هو فلورة موارد المياه البلدية وأيضاً في صناعة التخمير كمطهر لآنية النحاس والنحاس الأصفر . كما يستخدم كطبقة واقية في الطلاء الكهربائي ، وكمادة مصلّبة البيتون ، وفي تصنيع أملاح السليكوفلوريد .

ويحضّر ***سليكوفلوريد الصوديوم*** (Na_2SiF_6) وهو الملح الأكثر شيوعاً ، عن طريق تفاعل كلوريد الصوديوم أو رماد الصودا على الحمض . ويستخدم كمبيد للحشرات ، وكعامل تحميض في المغاسل ، والصهر واللاإنفاذية ، وكعامل وقائي في صب الفلزات الخفيفة . وتحضّر أيضاً أملاح أخرى بالتعادل ، مثل : أملاح الأمونيوم ، والمغنزيوم ، والزنك ، والنحاس ، والباريوم ، وتجد لها كثيراً من الاستخدامات في الصناعة .

الألومينا Alumina :

الاستخدامات والاقتصاديات : يجري سنوياً إنتاج كميات كبيرة من الألومينا لتصنيع معدن الألومنيوم المعدني (الفصل 14) . وفي عام 1980 ، أمكن الحصول على المادة الخام ، البوكسيت bauxite ، من مصادر أجنبية . تستورد الولايات المتحدة البوكسيت من جامايكا ، وهاييتي ، وجمهورية الدومينيكان ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وسورينام ، وغويانا ، وغينيا ، وأستراليا . ووصل استهلاكها إلى 15.6 × 10 ^{6} طناً استخدم منه حوالي 96 % في إنتاج الألومينا ، وهناك استخدامات صغيرة منها : المواد الحاكّة ، وصناعة المواد الكيميائية ، والمواد المقاومة للصهر ، وألياف السيراميك .

التصنيع : تبين الصورة 20–5 الطريقة الأساسية في تصنيع الألومينا ، ويمكن تجزئتها إلى الخطوات التالية :

– يسحق البوكسيت ، وهو معدن يحتوي على حوالي 55 % من أكسيد الألومنيوم وأقل من 7 % من السليكا ، ثم يطحن رطباً إلى 100 mesh .

– يُحل البوكست الناعم تحت الضغط ويسخّن في هاضم باير Bayer digester مع محلول الصودا الكاوي المركز والمستعمل في دورة سابقة وكمية كافية من الجير ورماد الصودا . فتتشكل ألومينات الصوديوم sodium aluminate ، وتتريب السليكا المنحلة على شكل سليكات ألومنيوم صوديوم .

– تفصل الثمالة غير المنحلة (طين أحمر) من محلول الأومينا بالترشيح وتغسل ثم تستخلص . وتستخدم المثخّنات ومرشحات كيلي Kelly أو المرشحات الاسطوانية .

– يُحلمأ محلول ألومينات الصوديوم الذي جرى ترشيحه لترسيب هيدروكسيد الألومينا بالتبريد .

– تُرشّح الرسابة من السائل وتغسل .

– يجري تكليس هيدروكسيد الألومينا بتسخينه إلى 980° مئوية في فرن دوار.

– تبرّد الألومينا وتنقل إلى مصانع التحويل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 20–5. تنقية الألومنيوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– تُركّـز الصـودا الكاويـة المخففـة المرشّـحة مـن هيدروكسـيد الألومنيـوم لاستخدامها من جديد.

– يمكن العمل مجدداً بالطين الأحمر لاسترجاع كميات إضافية من الألومينا.

أعلن عن عدة طرق أخرى لإنتاج الألومينا تعتمد على خامات غير البوكسيت . وطريقة مكسيكية (تعرف بطريقة الـ .U.G) يستخدم الألونيت alunite ، وهو سلفات الألومنيوم والبوتاسيوم المائية . ويزعم أنه يمكن إنتاج الألومينا بنقاوة 99 % من الألونيت الذي يحتوي على ألومينا 10–15 % فقط ، مقارنة بالبوكسيت الذي يحتوي على ألومينا 50 % .

يسحق الألونيت ، وينزع الماء منه عن طريق التسخين إلى 750 ° مئوية ، ويطحن ، ويعالج بالأمونيا المائية . يزيل الترشيح هيدرات الألومينا ، وتسترجع سلفات البوتاسيوم والألومنيوم من الرشاحة وتباع كسماد . وتعالج هيدرات الألومينا بغاز ثاني أكسيد الكبريت ، وتحوّل سلفات الألومنيوم الناتجة إلى ألومينا بتسخينها في فرن kiln .

في الطريقة الفرنسية ، طريقة بتشني – يوجين كولمان Pechiney-Ugine Kuhlmsnn process ، يعالج الطين والطين الصفحي (shales) بحمض الكبريت المركز . ويضاف حمض كلور الماء أثناء مرحلة التبلور لتشكيل كلوريد الألومنيوم الذي يتبلور بسرعة . ينبغي معالجة المادة الخام كثيراً ، لأن محتوى الألومينا في الطين والطين الصفحي أقل منه في البوكسيت .

وتنطوي طرق اخرى على معالجة الطين بحمض الآزوت وبالتحلل الكهربائي المستمر لكلوريد الألومنيوم (Alcoa) .

سلفات الألومنيوم Aluminum sulfate وأحجار الشب Alums :

يستلزم تصنيع أحجار الشب خطوة واحدة زيادة على الخطوات المتبعة في معالجة سلفات الألومنيوم. وهذا، إضافة إلى واقع تشابه استخدامات سلفات الألومنيوم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وأحجار الشب والقابلية الكبيرة للتبادل التي تتميز بها مركباتهما ، يبرر دراسة هذين المركبين في وقت واحد .

استخدمت عبارة ***شب alum*** بشكل فضفاض جداً . فالشّبّ الحقيقي ، هو السلفات المضاعفة للألومنيوم أو الكروم ومعدن أحادي التكافؤ monovalent (أو راديكال (جذر) كالأمونيوم) . وسلفات الألومنيوم بالغة الأهمية من الناحية الصناعية ، ومع أنها ليست سلفات مضاعفة ، فإنها تدعى بـ الشبّ أو بـ شبّ مصنّعي الورق . هذا وقد عرف الشب منذ اقدم العصور. فتذكر الكتابات المصرية أنه كان يستخدم ككاوٍ للجنون وفي بعض المستحضرات الطبية . واستخدمه الرومان لتمنيع آلات حصارهم ضد النار وربما كانوا يحضّرونه من الألونيت ، $K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ ، الذي يوجد بكثرة في إيطاليا .

الاستخدامات والاقتصاديات : تستخدم أحجار الشب لمعالجة الماء وأحياناً في الصباغة . وقد حلت محلها على نطاق واسع سلفات الألومنيوم ، التي تحتوي على مكافىء أكبر من الألومينا في وحدة الوزن . وفي المستحضرات الصيدلانية ، تستخدم سلفات الألومنيوم في المحاليل المخففة كقابض معتدل وكمطهر للبشرة . وتستخدم أحجار الشب بشكل مهم جداً في تنقية المياه، حتى أن نصف ماينتج منها يستهلك هنا . وألومينات الصوديوم ، التي هي أساس ، تستخدم أحياناً مع سلفات الألومنيوم ، التي هي حمض ، لإنتاج لبادة floc هيدروكسيد الألومنيوم :

$$6NaAlO_2 + Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O \rightarrow 8Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

والاستخدام الثاني من حيث الأهمية لسلفات الألومنيوم هو تغرية الورق . فهي تتفاعل مع راتينجات resinate الصوديوم لتعطي راتينجات الألومنيوم غير المنحلة فيما يتعلق بتغرية الورق ، يجب أن تكون سلفات الألومنيوم خالية من أيونات الحديد الثلاثي (الحديديك) ، وإلا نَصَلَ لون الورق . أيونات الحديد لاتؤذي ، لأنها تشكل راتينجات ذؤوبة ، عديمة اللون عملياً ، ولكنها تمثل خسارة للراتينجات.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستهلك كمية بسيطة من سلفات الألومنيوم كمادة مرسّخة للّون في صناعة الأصبغة. وهناك استخدامات أخرى تتضمن : الصناعة الكيميائية ، وتعديل البيتون، والمستحضرات الصيدلانية ، والصوابين والشحوم ، ومحاليل إطفاء الحرائق ، والدباغة ، والعزل السلولوزي . يستخدم شب الصودا ، أو سلفات الألومنيوم ، في مساحيق التخمير . أنتج في عام 1981 مامقداره 1085000 طناً من سلفات الألومنيوم التجارية .

التصنيع : عملياً ، تصنع كافة أحجار الشب وسلفات الألومنيوم في الوقت الحاضر من البوكسيت عن طريق مفاعلته مع حمض كبريت 60 ° بوميه . ولكن القدماء كانوا يحضّرون شب البوتاس من الألونيت . وهناك مصادر أخرى محتملة للشب هي الطين الصفحي والمعادن الأخرى التي تحمل الأولومينا كالطفل .

وتوضح الصورة 20–6 تصنيع سلفات الألومنيوم . يطحن البوكسيت حتى يمر 80 % منه من خلال Mesh 200 ، وبعدئذٍ ينقل إلى صناديق التخزين . يجري التفاعل في صهاريج فولاذية مبطنة بالرصاص ، حيث تمزج مواد التفاعل كلياً وتسخن بمساعدة أدوات التحريك بالبخار الحي .

تعمل هذه المفاعلات على التسلسل . ويضاف سلفيد الباريوم على شكل رماد أسود إلى آخر مفاعل لتحويل كبريتات الحديد إلى حديدي وترسيب الحديد . يدفع المزيج من المفاعلات عبر سلسلة من المثخنات ، تعمل بشكل متعاكس ، فتزيل المادة غير المنحلة وتغسل النفاية كلياً ، بحيث لاتحتوي عملياً عند طرحها أية كمية من الشب. يركز محلول سلفات الألومنيوم المصفّى في مبخّر مكشوف مسخّن بأنابيب بخارية ملتفة من 35 إلى 59 أو 62 ° بوميه . يصب السائل المركّز في أحواض مسطحة، حيث يجري تبريده وتصليده تماماً . تكسّر هذه الكعكة وتطحن وتصبح جاهزة للشحن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

In order to produce 1 t of 17% Al_2O_3 "alum," the following materials and utilities are required:

Bauxite (55% Al_2O_3)	338 kg	Coal (steam)	380 kg
H_2SO_4 (60°Bé)	575 kg	Electricity	115 MJ
Black ash (70% BaS)	6.6 kg	Direct labor	1.6 work-h
Flake glue	0.2 kg		

الصورة 20–6. تصنيع سلفات الأومنيوم بطريقة دور Dorr.

17% ، نحتاج الى الأدوات والوسائل التالية: بوكسيت (Al_2O_3 55%) 338 كغ، H_2SO_4 60° بوميه 575 كغ
كغ ، غراء قشري 0.2 كغ ، فحم (بخار) 380 كغ ، كهرباء 115 MJ ، عمل مباشر 1.6 ساعة عمل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وهناك طريقة أخرى معدلة قليلاً تستخدم ، بدلاً من المفاعلات والمثخنات ، تفاعلاً مشتركاً وصهاريج ترويق . يقوم مصنع ديلكارليا Dalecarlia للترشيح السريع بالرمل ، الذي يزود منطقة واشنطن بالماء ، بصنع شب الترشيح الخاص به . وفي هذه الحالة ، يعتبر تركيز السائل نفقة لاضرورة لها ، ولذلك تصنع سلفات الألومنيوم وتستخدم على شكل محلول مائي .

ولصنع الشب الحقيقي بمختلف أنواعه ، يكفي أن نضيف سلفات معدن أحادي التكافؤ إلى محلول سلفات الأومنيوم المخفف بكمية مناسبة . فينتج هذا المحلول المختلط ، بعد تبريده ، بلورات الشب .

كلوريد الألومنيوم Aluminium Chloride :

كلوريد الألومنيوم مادة صلبة بيضاء في الحالة النقية . ويتحلل بوجود الرطوبة جزئياً إذا كان خالياً من الماء عند التسخين ويطلق كلوريد الهيدروجين . قام أورستد Oersted في عام 1825 بتحضير هذا الملح لأول مرة، عندما لجأ إلى تمرير الكلور من خلال مزيج مؤلف من الألومينا والكربون وكثّف أبخرة كلوريد الألومنيوم التي تشكلت . وتستخدم أساساً الطريقة نفسها في هذه الأيام لتحضير كلوريد الألومنيوم التجارية . وفي عام 1913 ، كانت أسعاره 3.30 دولاراً للكيلوغرام الواحد ويساوي اليوم دولاراً واحداً للكيلوغرام بسعر الجملة .

الاستخدامات : منذ عملت الطرق الحديثة على تخفيض سعر كلوريد الألومنيوم ، راح يستخدم في الصناعات البترولية وتكنولوجيا الكيمياء العضوية بمختلف أصنافها . ويستخدم كمادة حفازة في ألكلة البرافينات والهيدروكربونات الأروماتية بواسطة الأولفينات olefins وأيضاً في تكوين الكيتونات والألدهيدات المعقدة ، ومشتقات حمض الكربوكسيل carboxylic acid .

بلغت الكمية التي صنّعت في عام 1980 من كلوريد الألومنيوم اللامائي إلى 25000 طناً . ويصنع هذا الكلوريد أصلاً عن طريق تأثير بخار الكلور على الألومنيوم المنصهر . ويصار إلى التغذية بالكلور تحت سطح الألومنيوم ، ويصعّد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الناتج ويجمع بالتكثيف . وتتكون هذه المكثفات المبردة بالهواء من اسطوانات فولاذية عمودية رقيقة الجدران ذات قيعان مخروطية . تتشكل بلورات كلوريد الألومنيوم على جدران المكثفات وتزال دورياً ، فتسحن ، وتنخل ، وتعبأ في حاويات فولاذية .

أملاح النحاس :

سلفات النحاس هي المركب الأكثر أهمية من بين مركبات النحاس ، وأنتج منها أكثر من 29000 طناً في عام 1976 .

يجري تحضير المركب الذي يعرف عادة تحت اسم ***الزاج الأزرق*** blue vitriol عن طريق تأثير حمض الكبريت على أكسيد النحاسيك cupric oxide أو الخامات السلفيدية . ويستفاد من طبيعته السمية في تحضير مزيج بوردو المبيد للفطريات ، والذي يتشكل عند مزج محلول سلفات النحاس مع لبن الجير . وتضاف سلفات النحاس أحياناً إلى خزانات المياه لقتل الطحالب . وتستخدم في الطلاء الكهربائي للمعادن وتستخدم على نطاق ضيق في تثبيت الألوان ، وقتل الجراثيم ، والنقش . وتضاف بعض مركبات النحاس إلى الطلاءات المضادة للفطور في قيعان المراكب .

مركبات الموليبدينوم Molybdenum compounds :

مع أن الموليبديوم يستخدم بالدرجة الأولى في استخراج المعادن ، فإن جزءاً منه يستعمل في التطبيقات الكيميائية في استخدامات مختلفة تتنامى بسرعة . ويزيد إنتاجه السنوي على 51000 طنا تقريباً ، يدخل 10 % منها في مركبات . يبعثر ثاني سلفيد الموليبدينيوم في الشحوم والزيوت من أجل التزليق ، ويستخدم في الحوامل الطيارة لتشكيل غطاء جاف لطبقة التزليق .

موليبدات الصوديوم Sodium molybdate مثبط فعال للتأكل خصوصاً على السطوح الألومنيومية وينحل في محاليل التبريد لحماية بلوكات blocks الألومنيوم في محركات السيارات.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتضمن أملاح الموليبدينوم ، التي تستخدم كمواد حفازة ، موليبدات الكوبالت لمعالجة الهيدروجين الموجود في خامات البترول لنزع كبريتها ، والموليبدات الفسفورية لتشجيع التأكسد . وتستخدم في الأصبغة مركبات موليبدات الصوديوم ، والبوتاسيوم ، والأمونيوم .

يستخدم حمض الموليبديك الفسفوري مع الأصباغ القاعدية . فالصبغ المعروف تحت اسم ***برتقالي الموليبدينوم*** molybdenum orange هو مزيج بلوري من كرومات الرصاص وموليبدات الرصاص . وتضاف موليبدات الصوديوم ، أو أكسيد الموليبديك إلى الأسمدة كعنصر نادر مفيد. وتعمل موليبدات الزنك والكالسيوم كأصباغ مثبطة في الطلاءات والدهانات الواقية للمعادن التي تخضع للتآكل الجوي .

وتستخدم مركبات ثالث أكسيد الموليبدينوم وموليبدات الأمونيوم ، والصوديوم ، والكالسيوم ، والباريوم لجعل طلاءات المينا تلتصق بشكل أفضل.

المادة الخام التعدينية هي الموليبدينيت molybdenite التي تؤمن ، عن طريق تحميصها ، صنفاً صناعياً من ثاني أكسيد الموليبدينوم بنقاوة 80–90 % .

أملاح الباريوم Barium salts :

مركبات الباريوم الأكثر شيوعاً والتي توجد بصورة طبيعية هي : الكربونات التعدينية ، أو الوذريت witherite ، التي توجد بوفرة في انكلترا ، والسلفات ، أو الباريت barite ، التي يشيع وجودها في بعض الأجزاء في الولايات المتحدة . نيفادا هي المصدر المحلي الأكثر أهمية للباريت ، ولكن هناك مناجم في كثير من الولايات الأخرى . وأصبحت ألمانيا الغربية أكبر مزوّد خارجي بكربونات الباريوم لأسواق الولايات المتحدة . وهناك مصدر جديد هو الصين ، وقد يصبح هذا البلد هو المزوّد الرئيسي في المستقبل . وصل الإنتاج المحلي في الولايات المتحدة الأمريكية عام 1980 إلى 2×10^6 طناً والاستيرادات إلى 1.7×10^6 طناً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاستخدامات : لمركبات الباريوم استخدامات متنوعة وهامة . إذ يستهلك سنوياً مايزيد على 3×10^{6} طناً من **الباريت** . يستخدم منها أكثر من 90 % لطين الحفر في آبار النفط .

وتستخدم ***كربونات الباريوم*** أحياناً كعامل تعادل لحمض الكبريت ، ولا تدخل أيونات باريومية ملوثة لأن كربونات وسلفات الباريوم غير منحلة . ويستخدم هذا التطبيق في صناعة تركيب المواد الصبغية. وتستهلك الصناعات الزجاجية 28 % من إنتاج كربونات الباريوم ، ويستهلك مصنّعو الآجر والطين 33 % . عندما تضاف كربونات الباريوم إلى الطين الذي يستخدم في صنع الآجر ، فإنها تشل حركة سلفات الكلسيوم وتمنعها من الهجرة إلى سطح الآجر وتنتج سطحاً مبيضّاً حائل اللون . وهناك استخدامات شتى لكربونات الباريوم تتضمن الشاشات التلفزيونية وكمادة مساعدة للصهر للخزفيات . وتستخدم الوذريت Witherite بصورة رئيسية لتحضير المركبات الأخرى .

و ***سلفات الباريوم*** صبغ أبيض مفيد (الفصل 24) ، وخصوصاً في شكله المرسّب ، أي كبريتات الباريوم الاصطناعية blanc fix . وتستخدم كحشوة في الورق ، والمطاط ، واللينوليوم ، والقماش الزيتي . وسلفات الباريوم ، في شكلها النقي ، مهمة في الصور الضوئية الكنتورية للقناة الهضمية بسبب لاإنفاذيتها لأشعة إكس . صناعة الدهان هي أكبر مستهلك لمركبات الباريوم .

يمزج محلول **سلفيد الباريوم** ومحلول سلفات الزنك لإعطاء رسابة سلفات الباريوم وسلفيد الزنك ، التي تعالج بالحرارة لإنتاج صبغ رخيص لكنه جيد ، هو ***الليثوبون*** lithopone ، وسنتحدث عنه في الفصل 24 .

تستخدم **كلورات ونترات الباريوم** في صناعة الصواريخ النارية لإضفاء اللهب الأخضر . كما يستخدم كلوريد الباريوم حيثما تدعو الحاجة لاستخدام مركب باريومي منحل . وتستخدم سكّرات الباريوم من قبل شركة كبيرة لسكر الشوندر في استخلاص السكر من المولاس المطروح (الفصل 30) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التصنيع :

تحضر أملاح الباريوم المنحلة ببساطة حيثما تتوفر الوذريت . والخطوات الضرورية هي : المعالجة بحمض مناسب ، والترشيح لإزالة الشوائب غير النحلة، وتبلور الملح . ونظراً لقلة الوذريت في الولايات المتحدة ، فإن أملاح الباريوم تحضّر هناك من الباريت . يعطي تحويل سلفات الباريوم عند درجة حرارة عالية مع فحم الكوك سلفيد الباريوم المنحل بالماء الذي ينضّ فيما بعد . ومعالجة سلفيد الباريوم بمادة كيميائية مناسبة يعطي ملح الباريوم المطلوب. تتعقد تنقية الناتج بسبب الشوائب التي تدخل عن طريق الكوك . ويجري تحضير كربونات وسلفات الباريوم النقيتين بالترسيب من محاليل أملاح الباريوم المنحلة في الماء . يطحن أكثر الباريت ، ويغسل بالحمض ، ويصفى ، ويجفف لإنتاج صبغ رخيص ، أو حشوة للورق أو المطاط ، أو يحول إلى كبريتات الباريوم الاصطناعية blanc fix .

أملاح السترونشيوم Strontium salts :

استخدامات أملاح السترونشيوم قليلة قياساً بالكميات المستهلكة لكنها استخدامات مهمة . وتتضمن تلك الاستخدامات تراكيب الألعاب النارية ذات اللهب الأحمر مثل : طلقات الإشارات الوهجية في الشاحنات و " فواصم " السكك الحديدية ، والطلقات الخطاطة وطلقات الإشارات الوهجية العسكرية ، والأحجار المغنطيسية الخزفية الدائمة .

وتستخدم كربونات السترونشيوم على نطاق واسع كعامل لستر أشعة إكس في الزجاج اللوحي الأمامي للشاشات التلفزيونية وليس لها بديل تجاري .

هناك في الولايات المتحدة رواسب رديئة من السترونشيوم ، لكنها غير مستخدمة في الوقت الحاضر ، ويستورد صنف ممتاز من السلستيت celestite من المكسيك والمملكة المتحدة .

تطحن هذه الخامة (سلفات السترونشيوم) وتحول إلى كربونات عن طريق الغلي مع محلول كربونات صوديوم 10 % ، فتعطي مردوداً معقولاً :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow SrCO_3 + Na_2SO_4$$

وتنتج مختلف الأملاح من تفاعل كربونات السترنشيوم مع حموض مناسبة .

أملاح الليثيوم Lithium salts :

خلال الحرب العالمية الثانية كانت تجري مفاعلة هيدريد الليثيوم مع مياه البحر لإنتاج مورد مناسب خفيف الوزن من الهيدروجين لنفخ معدات الإنقاذ المستخدمة في الجو والبحر .

وتنامى الاهتمام بمركبات الليثيوم من عام 1954–1960 ، عندما ابتاعت لجنة الطاقة الذرية Atomic Energy Commission (AEC) كميات كبيرة من هيدروكسيد الليثيوم ، يفترض أنها كانت للاستخدام في إنتاج القنابل الهيدروجينية . وخلف إنهاء تلك العقود زيادة أساسية ، شجعت بدورها استخدامات تجارية جديدة . إن أكبر احتياطي معروف لخامة الليثيوم في العالم موجود في منطقة ماونتن كنغ في كارولاينا الشمالية . واليوم يأتي جزء كبير من مدخول أكسيد الليثيوم من هذا المصدر على شكل سبوديومين spodumene ($Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) .

في الولايات المتحدة منتجان فقط للّيثيوم هما : فوت ماينرال كومباني وليثيوم كوربوريشن أوف أمريكا . تنتج فوت ماينرال الليثيوم من الخامة في كارولاينا الشمالية ومن المياه المالحة السطحية في نيفادا . ويأتي إنتاج ليثوم كوربيريشن بأكمله من المصادر في كارولاينا الشمالية . في عام 1980 ، أنتجت الولايات المتحدة 6480 طناً من المكافئ المعدني للّيثيوم وصدرت منها 33 % .

الاستخدامات : كربونات الليثيوم هي أكثر مركبات الليثيوم استخداماً ، فهي تستخدم في إنتاج معدن وفريتات وطلاءات مينا اللثيوم . وتستخدم ، مع فلوريد الليثيوم ، على شكل إضافة للكرايوليت cryolite في خط إنتاج البواتق الإلكتروليتي لعنصر الألومنيوم . إن إضافة 2.5–3.5 % من كربونات الليثيوم إلى المغطس الإلكتروليتي ، تسبب تشكل مزيج يوتكتي eutectic يخفض درجة حرارة المغطس ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

واستهلاك الطاقة ، وسرعة تطاير الأملاح الفلوريدية . ويستهلك هذا الاستخدام 33 % من إنتاج الليثوم في الولايات المتحدة .

وتشكل الشحوم القائمة على أساس الليثيوم ، وغالباً الإستيارات، منفذاً كبيرا. وهذه المزلّقات فعالة على مدى واسع من درجات الحرارة −51° إلى 160° مئوية.

هيدروكسيد الليثيوم مقوم الإلكتروليت في المراكم (البطاريات) القلوية ويستخدم في إزالة ثاني أكسيد الكربون من الغواصات والكبسولات الفضائية .

ويستخدم المحلول الملحي لبروميد الليثيوم لتكييف الهواء وإزالة الرطوبة . الهيبوكلوريت مادة تبييض جافة تستخدم في المغاسل التجارية والمنزلية للملابس . وكلوريد الليثيوم مرغوب في المراكم ذوات درجات الحرارة المنخفضة .

هناك استخدامات أخرى لمركبات الليثيوم تتضمن :

مواد التحفيز ، وتصنيع الزجاج ، والطاقة النووية طبعاً . واستخدمت كربونات الليثيوم حديثاً كعقار لمعالجة الاكتئاب الهَوَسي . وفي عام 1970 ، وافقت إدارة الغذاء والدواء (FDA) على استخدامه لمعالجة الاضطرابات العقلية .

التصنيع : السبوديومين spodumene خامة بالغة الأهمية ، لذلك نتعرض إلى تصنيع كربونات الليثيوم منه . تتحول خامته (التي تعالج إلى Li_2O 3−5 %) من صيغة ألفا إلى صيغة بيتا عن طريق التسخين إلى أكثر من 1000 ° مئوية . والصيغة ألفا لايهاجمها H_2SO_4 الحار . وتعالج الصيغة بيتا كما يلي :

$$\text{exess } Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{300\textbf{rotaryki}\,\text{ln}} H_2O.Al_2O_3.4SiO_2 + Li_2SO_4$$

تنضّ سلفات الليثيوم الذؤوبة بالماء وتفاعل مع كربونات الصوديوم لتعطي كربونات الليثيوم . تشتق أملاح مختلفة من الكربونات كما يلي :

$$Li_2\,CO_3 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2LiOH.\,H_2O \xrightarrow{\Delta} 2LiOH$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$Li_2CO_3 + 2HCl \rightarrow H_2O + CO_2 + 2LiCl_{(soln)} \xrightarrow{\Delta} 2LiCl_{(anhyd)}$$

$$2LiCl_{(anhyd)} \xrightarrow{electrolysis} 2Li + Cl_2\uparrow \xrightarrow{H2} 2LiH \xrightarrow{2NH3} 2LiNH_2 + 2H_2\uparrow$$

مركبات البورون Boron compounds :

إن أهم خامات البورون الموجودة في الطبيعة هي : الكولمنيت colemanite ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) والتنكال tincal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)، والبوراسيت boracite ($2Mg_3B_8O_{15}.MgCl_2$) . ولكن هناك مصادر أخرى للبورون في الولايات المتحدة هي : المياه المالحة والكرنيت kernite الحاويان على البورون ، أو الراسوريت rasorite ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) .

الاستخدامات : البورق (tincal) ، $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ، هو أهم مركب صناعي من بين مركبات البورون . وندرج في الجدول 20–2 استهلاك الولايات المتحدة من فلزات ومركبات البورون . وأهم استخدام له هو تصنيع الألياف الزجاجية .

حمض البوريك (H_3BO_4) حمض ضعيف يستخدم إلى حد ما في تصنيع الطلاءات الصقيلة وطلاءات المينا للفخاريات . ويستخدم بصورة رئيسية كمادة مثبطة للحريق في العزل السليولوزي وفي تصنيع زجاج البوروسليكات والألياف الزجاجية من الصنف النسيجي .

الجدول 20–2. استهلاك الولايات المتحدة من فلزات ومركبات البورون

(أطنان مترية من محتوى أكسيد البورون)

الاستخدام النهائي	1980	1981

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الألياف الزجاجية العازلة	81265	94082
مثبطات الحريق		
العزل السليولوزي	45632	31179
أخرى	1182	2545
ألياف الزجاج من الصنف النسيجي	45814	52268
زجاجيات البوروسليكات	40732	40000
صوابين ومنظفات	24179	26452
طلاءات مينا، فريتات، طلاءات صقيلة	12090	10635
الزراعة	14271	15090
التعدين	6000	6182
تطبيقات نووية	454	364
استخدامات شتى	43905	23090
بيع للموزعين، استخدام نهائي غير معروف	33540	36815
إجمالي الاستهلاك	**349000**	**338780**

التصنيع : كل الخامات المحلية والمياه المالحة التي تحتوي على البورون والتي تستخدم تجارياً في إنتاج مركبات البورون موجودة في كاليفورنيا : ويستخرج ثلاثة أرباع إنتاج البورات من منجم الحفرة المكشوفة في كونتية كيرن . وتقوم شركة البورق والمواد الكيميائية في الولايات المتحدة بإنتاج بورات الصوديوم الخام المكررة والمميأة وحمض البوريك المائي من الكرنيت والتنكال الذي يعدّن في بورون في كاليفورنيا .

هناك مصنع (1980) في بورون ينتج 180000 طناً سنوياً من حمض البوريك من الكرنيت . تسحق الخامة وتمزج إلى محتوى ثابت من B_2O_3 . وتلقم الخامة الممزوجة إلى مصنع الحلّ وتمزج بسائل حار معاد تدويره . يلقم السائل والمواد الناعمة اللامنحلة إلى مثخّن أولي . فهناك أربع منصات تثخين تعمل بالتيار المتعاكس. وتتبلور السوائل المركزة في جهاز بلورة فراغى متواصل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستخدم شركة كير ماكغي Kerr McGee للمواد الكيميائية طريقة تقضي باستخدام مذيب عضوي يضاف لخلاصة البورق من المياه المالحة في بحيرة سيرلز . أنظر الصورتين 17-1 و17-2.

يستخلص حمض البوريك بالكيروسين ، الذي يحمل عامل استحلاب لم يكشف بعد وربما كان بوليول polyol الوسط الأليفاتي الطويل السلسلة ، في جهاز مزج وترسيب . وفي الجهاز الثاني للمزج والترسيب ، يعمل حمض الكبريت المخفف على تجريد البورات من الشيلات chelate . تجري تنقية الطور المائي الذي يحتوي على حمض البوريك ، وسلفات البوتاسيوم ، وسلفات الصوديوم بالمعالجة بالكربون والتبخير في جهازي تبلور وتبخير ، فيفصل حمض البوريك النقي من الجهاز الأول ، ويفصل من الجهاز الثاني المزيج المؤلف من سلفات الصوديوم والبوتاسيوم .

مركبات الأتربة النادرة Rare-Earth compounds :

هناك عناصر كيميائية تحمل رقما ذرياً من 58-71 متماثلة جداً تقريباً في الخواص إلى الحد الذي يصعب فيه فصلها بسهولة وتدعى مجموعة ***الأتربة النادرة*** rare earths . وهي تسمية خاطئة ، لأنها ليست نادرة وليست أتربة . فكثيراً ماتضم هذه المجموعة مركبات اللنثانوم lanthanum ، واليتريوم yttrium ، والسكانديوم scandium ، بوصفها أتربة أكتينية نادرة (العناصر 89 فما فوق). ومن أكثرها أهمية من الناحية التجارية السيريوم cerium والثوريوم thorium . وعلى الرغم من وجود عناصر الأتربة النادرة في بعض الفلزّات الطبيعية في كارولاينا ، إلا أنها لايمكنها منافسة المونازيت monazite الأكثر غنى في البرازيل وترافنكور - كوشين في الهند .

ينجز الفصل العنصري بطريقة الخضخضة jigging ، وفي هذه الحالة تكون المادة القيّمة أكثر كثافة من الجزء عديم القيمة . وتنض الركازات بحمض كبريت حار وتركيز أعلى من 66 ° بوميه ، وتترسب المركبات المعدنية في الأتربة النادرة بتخفيف محلول حمض الكبريت . يفصل اللنثانوم والسيريوم عن طريق التبلور

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التجزيئي ، وتفصل المركبات الأخرى بطريقة فصل السائل – السائل أو طريقة التبادل الأيوني .

طورت شركة موليكورب Molycorp طريقة استخلاص بالمذيب لإنتاج أكاسيد اللنثانوم ، والسيريوم ، والغادولينيوم gadolinium ، والتربيوم terbium، والبراسوديميوم praseodymium ، والنيوديميوم neodymium ، واليتريوم ، واليروبيوم europium بكميات كبيرة . تركّز الخامة باستناسيت bastnasite ، التي يجري تعدينها في كاليفورنيا ، بطفو الزبد الحار ثم تخضع للاستخلاص بالمذيبات . تستهلك معظم مركبات الأتربة النادرة في صناعة الزجاج ، وخصوصاً على شكل أكاسيد تستخدم لصقل الزجاج اللوحي الممتاز بصورة سريعة ، إضافة إلى المعدات البصرية الدقيقة والنظارات . وتستخدم أكاسيد اليتريوم واليروبيوم بكميات طنّية كمواد متفسفرة لشاشات التلفزيون . كما تستخدم كميات أقل من هذه المركبات لتلوين الزجاج ، ولإزالة لونه ، ولتعتيمه . وتستخدم أيضاً في الزجاج الماص للأشعة فوق البنفسجية ، وفي بعض أنواع الزجاج الرصاصي العالي ذي الاستقرارية الإشعاعية الكبيرة ، وفي شاشات التلفزيونات الملونة ، والليزرات lasers ، وشاشات تشديد أشعة إكس .

تستهلك الفلوريدات والأكاسيد في إنتاج إلكترودات الكربون من أجل إضاءة عالية الشدة بالقوس الكهربائي وجودة التوازن اللوني . استخدم في عام 1980 أكثر من 300 طناً من سليسيد silicide الأتربة النادرة ، الذي يعرف تحت اسم ***ميش ميتال*** misch metal ، في الأدوات الفولاذية ذات المتانة العالية والإشابة المنخفضة . ويتميز الثوريوم بالأهمية في التفاعلات النووية .

ثاني كرومات الصوديوم Sodium Dichromate :

الكروميت chromite هي مادة البدء في تصنيع ثاني كرومات الصوديوم ومركبات الكروم الأخرى، والكروميت هو أكسيد حديد الكروم الذي يحتوي على مايقرب من Cr_2O_3 50 % ، لكون الباقي هو FeO ، وAl_2O_3 ، وSiO_2 ، و MgO . لاوجود في الولايات المتحدة رواسب الكروميت من الصنف الممتاز ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ومعظم الخامة التي تستخدم في الصناعة الكيميائية تستورد من الاتحاد السوفييتي سابقاً . ويستهلك أكثر ثاني كرومات الصوديوم كمادة بدء لتحضير محاليل أملاح الكروم التي تستخدم لدباغة الجلود (الفصل 25) وفي تثبيت تلك الأملاح عند صبغ الأقمشة الصوفية .

يجري بصورة أساسية تصنيع بعض الأصباغ ، مثل كرومات الرصاص الصفراء ، من ثاني كرومات الصوديوم ، وكذلك أيضاً أكاسيد الكروم الخضراء من أجل الأصبغة الخزفية .

يدخل أكثر من نصف الكروم المجال المعدني على شكل ستانلس ستيل وسبائك أخرى من الكروم العالي ولطلاء المعادن الأخرى بالكروم ، لكون التوازن يتوزع بالتساوي تقريباً بين مواد الكروم المقاومة للحرارة ومواد الكروم الكيميائية.

تطحن الخامة إلى mesh 200 ، وتمزج مع مسحوق الحجر الجيري ورماد الصودا ، وتحمص عند درجة 1200 ° مئوية تقريباً في جو شديد التأكسد . وتسحق الكتلة المتلبدة وتنضّ بماء حار لفصل كرومات الصوديوم المنحلة . يعالج المحلول بما يكفي من حمض الكبريت لتحويل الكرومات إلى ثاني كرومات ، مع ماينتج عن ذلك من تشكل سلفات الصوديوم . تتبلور معظم سلفات الصوديوم في الحالة اللامائية من المحلول الساخن المغلي أثناء التحميض ، ويسقط الباقي في أجهزة التبخير أثناء تركيز محلول الكرومات الثنائية . يلقم محلول الكرومات الثنائية من جهاز التبخير إلى جهاز البلورة ، وبعد ذلك إلى جهاز الطرد المركزي والمجفف (الصورة 20–7) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

In order to produce 1 t sodium dichromate and 0.66 t anhydrous sodium sulfate, the following materials and utilities are required:

Chromite ore	1.1 t	Fuel oil	0.52 t
Limestone	1.65 t	Steam	3 t
Soda ash	0.88 t	Electricity	1980 MJ
Sulfuric acid, 66°Bé	0.5 t	Direct labor	15 work-h

ورة **20–7**. مخطط إنتاجي لتصنيع ثاني كرومات الصوديوم من خامة الكروم .

وم و0.66 طناً من سلفات الصوديوم اللامائية ، نحتاج إلى المواد والوسائل التالية: خامة كروميت 1.1 طناً ، حجر طناً، حمض الكبريت 66° بوميه 0.5 طناً، زيت فيول 0.52 طناً ، بخار 3 طناً، كهرباء 1980 MJ ، عمل مباشر 15 ساعة عمل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بيروكسيد الهيدروجين Hydrogen peroxide :

هو المركب البيروكسيدي الأوسع استخداماً . كان يُنتَج أصلاً عن طريق تفاعل بيروكسيد الباريوم وحمض الكبريت لاستخدامه كمطهر ، ولكن هذه الطريقة أبطلت وكذلك الاستخدام .

الاستخدامات : تتضمن استخدامات بيروكسيد الهيدروجين التبييض التجاري لأكسدة الأصبغة ، وتصنيع المواد الكيميائية العضوية والبيروكسيدية ، وتوليد الطاقة . تستهلك منافذ التبييض أكثر من نصف ناتج بيروكسيد الهيدروجين . وتتضمن هذه المنافذ تبييض الخشب ، ومن الناحية العملية ، تبييض كافة الألياف الخشبية والسليولوزية في معامل النسيج ، إضافة إلى كميات كبيرة من المواد التركيبية ، وتبييض خشب الأرضيات والمعاجين الكيميائية .

وتكمن فائدة بيروكسيد الهيدروجين في التبييض في كونه لايخلف ثمالة ويؤدي عادة إلى إنتاج بياض ممتاز ، مع قليل من ***الإفساد*** أو بدونه للمادة العضوية التي يجري تبييضها . وتتضمن الاستخدامات العضوية تصنيع الإيبوكسيدات epoxides والغليكولات glycols من هيدروكربونات البترول المشبعة ، والتربينات terpenes ، والزيوت الدهنية الطبيعية . والنواتج المتحصلة هي ملدّنات قيّمة ، ومواد مقرّة ، ومخففات ، ومذيبات للدائن الفينيل وصياغات لطليات واقية . تمثل تراكيز 90 – 100 % مصدراً للطاقة المركزة ذاتياً التي لاتخلّف ثمالة أو غازاً أكّالاً ، وهي مثالية لوحدات الدفع المتخصصة في المناطيد ، والصواريخ ، وقذائف الطوربيد ، والغواصات . وتستخدم حديثاً كمصدر للأكسجين في أجهزة معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي وكعامل مؤكسد للتعدين السائل في المكان لخامات اليورانيوم من الصنف المنخفض المرتبة .

التصنيع : تستخدم جميع المصانع التي تصنع بيروكسيد الهيدروجين والتي بنيت منذ عام 1957 الأكسدة الذاتية للأنثراكوينون anthraquinone . يهدرج الكوينون quinone إلى هيدروكوينون باستخدام نيكل راني Raney nickle أو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

البلاديـوم palladium كمـادة حفـازة . وتنـتج الأكسـدة التاليـة بـالهواء بيروكسـيد الهيدروجين وتعيد توليد الكوينـون . ويمكن توضيح التفاعلات عن طريق التأكسد السهل لـ 2- إثيل أنثرا كوينون 2-ethylanthraquinone :

يستخلص الماء من بيروكسيد الهيدروجين ويركّز ، ويعاد الكوينون إلى الدوران لتحويله من جديد إلى هيدروكوينون. وهناك معالجة عضوية ثانية تستخدم كحول الأيسوبروبيل isopropyl alcohol ، الذي يتأكسد عند درجات حرارة وضغوط معتدلة إلى بيروكسيد هيدروجين وناتج مشارك هو الأسيتون :

$$(CH_3)_2CHOH + O_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + H_2O_2$$

بعد تقطير الأسيتون والكحول الذي لم يتفاعل ، تركّز ثمالة بيروكسيد الهيدروجين .

هناك معالجة إلكتروليتية قديمة تنتج بيروكسيد الهيدروجين عن طريق الأكسدة الأنودية لجذر السلفات لتشكيل مركبات بيروكسي دي سلفات وسيطة . كفاءة الإلكتروليت في تيار حمض الكبريت منخفضة (70 – 75 %) ، ولكن استخدام سلفات الأمونيوم يسبب مشكلات التبلور ، وهكذا يستخدم مزيج للحصول على كفاءة تيار مقدارها 80 % أو أكثر ومع ذلك لاتنسد الخلية بتشكل البلورات . يلقم الإلكتروليت إلى خلية نموذجية تبقى عند 35 ° مئوية أو دونها وتحمل أنوداً من معدن البلاتين :

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_8 + H_2$$

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يجري إخضاع ناتج الخلية ، أي الملح الفوقي ، أو الحامض ذو النسبة العالية من الأكسجين ، وحمض الكبريت في الماء إلى الحلمأة عند 60–100 ° مئوية لإعطاء بيروكسد الهيدروجين ، كما نرى في التفاعلين المبسطين التاليين :

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightleftharpoons H2SO_4 + H2SO_5$$
$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_2O_2$$

تحتاج المعالجة الإلكتروليتية إلى أن يكون الإلكتروليت نقياً باستمرار وتحتاج أيضاً إلى رأسمال كبير ومستلزمات الطاقة . وبالتالي لايمكنها أن تنافس من الناحية الاقتصادية طريقة أكسدة الأنثراكوينون .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 21

الصناعات النووية

في مطلع القرن الماضي قدم الكيميائي الفيزيائي الشهير وليم أوستوولد Wilhelm Ostwald الفرضية التي تقول بأن الطاقة ، وليست الكتلة ، هي الأساس الأصلي للمادة . وعلى الرغم من وجهة النظر هذه ، استمرت الجامعات على مدى عدة عقود في تعليمها لنظرية حفظ المادة إضافة إلى الطاقة .

اكتشف بكويريل Becquerel النشاط الإشعاعي عام 1898، وظهرت النظائر حوالي عام 1900. فأرشدت نتائج هذه البحوث إلى طريقة المعالجات النووية . وأظهرت التفاعلات التي تضم نوى ذرية أنه يمكن تحويل المادة إلى طاقة .

وأشار فيرمي Fermi إلى انشطار الذرة ، وتبعه كل من ميتنر **Meitner** وفريش Frisch . إن انشطار اليورانيوم إلى شطرين متساويين تقريباً يعطي كمية هائلة من الطاقة التي تظهر على شكل حرارة تترافق بإطلاق النيوترونات وأشعة غاما وتختفي في الوقت نفسه كمية مماثلة من الكتلة وفقاً لمعادلة إنشتاين الشهيرة $e = mc^2$

وضعت هذه المكتشفات موضع التطبيق على شكل تفاعل سلسلي معزز تحت إشراف فيرمي في جامعة شيكاغو في الثاني من كانون الأول (ديسمبر) عام 1942، باستخدام مفاعل نووي ، أو مفاعل ذري من الغرافيت واليورانيوم مع كتلة حرجة من بضعة أطنان من اليورانيوم ذي النقاوة العالية وثاني أكسيد اليورانيوم . جرى تصنيع ثاني أكسيد اليورانيوم ذي النقاوة العالية الذي استخدم وكامل معدن اليورانيوم النقي السابق باستخدام تنقية هكساهيدرات نترات اليورانيوم بالاستخلاص بالأيثر .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تمثل هذه التنقية للمواد اللاعضوية بمذيبات عضوية مقاربة جديدة شديدة الفعالية لتصنيع أملاح لاعضوية عالية النقاوة .

يولد الانشطار الموجه حرارة يمكن استخدامها في إنتاج البخار لتشغيل المحركات الأساسية ، وبالتالي توليد الكهرباء . كما يمكن استخدام الإشعاع الناتج أثناء الانشطار لتركيب مختلف نظائر العناصر .

كافة مصادر الطاقة الموجودة في العالم ، باستثناء مايستمد من الطاقة الشمسية ، محدودة ومعرضة للنضوب ، لابل وتستنفذ فعلاً . فالفحم ، والزيت القيري ، والبترول ، والليغنيت ، وفحم المستنقعات peat التي تستمد من الشمس ، اختزنت على مدى آلاف السنين وتستنفذ بسرعة . وربما توجب الاحتفاظ بالزيوت والفحم كمواد خام لاستخدامها في العمليات الصناعية ، لأن استخدامها كوقود غير مناسب ولا هو في مصلحة الجنس البشري على المدى الطويل .

يعتبر الانتشار الواسع لليورانيوم (والثوريوم) ، والذي يصلح لتوليد الحرارة والكهرباء على مدى قرون ، حدثاً سعيداً يعزز الآمال في إمكانية استهلاك الطاقة بشكل مريح إلى مابعد نفاذ الزيت والغاز الرخيصين . وتبين الصورة 21-1 دورة اليورانيوم .

يعاني عدد من البلدان على الصعيد العالمي من نقص الطاقة ، والسبب في ذلك هو صعوبة الحصول على إمداد كاف من الوقود ، وخصوصاً الفحم ، والزيت والغاز . ويوجد حالياً فائض من وقود اليورانيوم . يمكن للطاقة الناجمة عن الانشطار النووي أن تخفف إلى حد كبير من نقص الطاقة . وتصل نسبة القدرة المولّدة نووياً في الولايات المتحدة إلى أكثر من 10 % من إجمالي الاستهلاك . وتستمد بعض المناطق (شيكاغو مثلاً) ، حوالي 90 % من استهلاكها للكهرباء من الوحدات النووية .

في شهر آب (أغسطس) من عام 1982 ، بلغ عدد الوحدات النووية العاملة في العالم 274 وحدة، تنتج GW_e155 (Gw_e = electrical GW). كان 58 % منها مفاعلات بالماء المضغوط (PWR)، و24 % منها مفاعلات غليان

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الماء (BWR)، و13 % تعدّل بالغرافيت ، و4.2 تعدل بالماء الثقيل ، وكانت نسبة 0.6 % منها مفاعلات توليد سريعة (FBR). وكانت قيد البناء 230 وحدة أخرى صممت لإنتاج 208 GW_e ، كما خطط لبناء 150 وحدة إضافية لإنتاج 150 GW_e . أظهرت الوحدات الأخيرة زيادة في نسبة PWR و FBR ونقصاً في نسبة النماذج الأخرى .

الصورة 21–1. دورة الوقود : من منجم اليورانيوم عبر عدة المراحل ، بما فيها مفاعل لإعادة دوران التحول المتجدد والنفايات .

إن الحادث الذي وقع في 28 آذار (مارس) 1979 ، في مصنع التوليد في جزيرة الميل الثالث (Three Mile Island) قرب هارشبورغ في بنسلفانيا ، والذي اقترن بانخفاض الطلب على القدرة الكهربائية (الذي سبّبه ارتفاع الأسعار وهبوط نشاط الأعمال) تسبب في إلغاء أو تأجيل بناء عدد من المصانع التي كان خطط لها أن تعمل بالوقود النووي أو بالوقود الأحفوري . وأظهر أيضاً صلاحية العمل بمفهوم الأمان " الدفاع في العمق " المستخدمة في كل المفاعلات . وعلى الرغم من فشل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عدد من الإجراءات الوقائية وخطأ الاستجابة الإنسانية للمشاكل ، تم توقيف الحادث عند حافة الكارثة ولم يتعرض أحد ما لإشعاع يذكر . وكانت المخاطرة بالصحة العامة زهيدة إذا أخذنا بعين الاعتبار الاحتمالات الإحصائية التي تضمنت أنه سوف لن تقع أكثر من 0.7 ميتة خلال السنوات الثلاثين التالية بتأثير الغازات المشعة التي انطلقت إلى الجو . ورغم ذلك ، فإن الاستجابة الانفعالية للحادث أعاقت توسع البرنامج النووي بكامله .

كانت تواجه كل النماذج الحديثة لتوليد الطاقة بمعارضة شعبية عامة . فعلى سبيل المثال ، جوبه استخدام الفحم ، والقدرة البخارية ، والطاقة الكهربائية من قبل الجماعات الشعبية populist groups بزعم " اللاطبيعية unnaturalness " . تواجه اليوم ، القدرة النووية معارضة من هذا النوع ، ولا شك في أن الاندماج fusion سيواجه معارضة أيضاً عند تطويره . ونشأت أيضاً صعوبات رئيسية بسبب التأجيلات في البناء ترافقت بارتفاع معدلات الفائدة. فقد ارتفعت فجأة تكاليف رأس المال ، وكان هذا الارتفاع في جزء منه بسبب استمرار التبديل في التنظيمات ، الأمر الذي ساهم بدوره في تأجيلات البناء لأمد أطول . ويضاف إلى ذلك انخفاض إنتاجية عمال البناء . لايمكن لأية صناعة أخرى كيميائية أن تتحمل مثل ماتتحمله الصناعات النووية من إشراف حكومي شامل . تنشأ مخاطر استخدام القدرة النووية ، كما يراها بعض الناس ، إلى حد ما من الدمار الذي خلفه استخدام القنبلة النووية . ولكن انفجارات عالية القدرة كهذه لن تقع أثناء الحوادث في المفاعلات النووية .

الخطورة الناجمة عن الإهمال محددة ذاتياً عند 316 – 31600 KJ وسوف لن تتسبب في حدوث انفجار من نمط انفجار القنبلة.

بالرغم من كل الاحتياطات التي يتم اتخاذها في المنشآت النووية فإن حوادثها مدمرة ويجب أن لا ننسى المخاطر التي نتجت عن كارثة تشيرنوبيل وما ألحقته من أضرار للاتحاد السوفيتي ولأوربا والعالم .

التفاعلات النووية :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن أول مواد التحلل التي اكتشفت بصورة عفوية هي الراديوم والبولونيوم Polonium ، وتم فصلها من قبل أسرة كوري Curies في إنجاز علمي رائع . وتستخدم حالياً النظائر النووية من إنتاج المفاعلات محل هذه المواد من أجل الاستخدامات الصناعية والطبية وهي أقل ثمناً وأكثر أماناً .

انشطار اليورانيوم والثوريوم :

تتفاعل في الظروف المناسبة النيوترونات مع اليورانيوم والثوريوم لإنتاج نظائر جديدة ، بعضها مستقر ، ونصف العمر لدى بعضها الآخر قصير جداً . تمتص ذرة اليورانيوم^{235} النيوترون الحراري (أي البطيء نسبياً) ، ثم تنصهر (تنشطر) إلى شظايا تقارب واحدتها نصف الوزن الذري الأصلي ، وتطلق النيوترونات ، وكمية عالية من الطاقة الحرارية .

$$^{235}U + \text{neutron} \rightarrow \text{fission Products} + \text{energy} + 2.43 \text{ neutrons}$$

تبين الصورة 21-2 النواتج المتشكلة من قذف اليورانيوم^{235} بالنيوترونات البطيئة والسريعة . وهذا مايشتهر تحت اسم منحنى " سنام الجمل " .

مستويات طاقة النيوترونات التي تتحرر بالانشطار عالية (نيوترونات سريعة) ويمكن أن تتفاعل في مفاعلات سريعة ، ولكن معظم المفاعلات تحتاج إلى إبطاء سرعتها إلى السرعات الحرارية قبل إمكانية احتجازها (أي تفاعلها مع) اليورانيوم^{235}. تنجز عملية الإبطاء بواسطة اصطدامات مرنة متكررة مع مايعرف بمهدئات النيوترونات moderators ، وهي مواد كالكربون ، أو H_2O ، أو D_2O التي تمتص قليلاً من النيوترونات لكنها تسمح بالاصطدامات المرنة . ونحتاج لإكمال التفاعل التسلسلي إلى نيوتروناً واحداً من نيوترونات 2.43 نيوتروناً منطلق، وقد تسبب النيوترونات الأخرى تفاعلات نووية أخرى أو أنها تفقد عن طريق التسرب أو تحتجز من قبل عناصر في المفاعل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يحتوي اليورانيوم الموجود في الطبيعة على يورانيوم^{235} 0.71 % فقط ، والباقي هو يورانيوم^{238}. ولمساعدة التفاعل التسلسلي والحصول على طاقة صالحة للاستعمال ، يتم زيادة محتوى اليورانيوم^{235} عن طريق فصل النظائر وتركيزها .

لايمكن لليورانيوم الطبيعي غير المهدّأ أن يدعم التفاعل التسلسلي .

الصورة 21-2. مردود ناتج انشطار اليورانيوم^{235} مقابل العدد الكتلي .

والتخصيب باليورانيوم^{235} ينقص من حجم المفاعل ويطيل الفترة بين استبدالات الوقود. لاتنشطر (تنصهر) نظائر اليورانيوم والثوريوم ، اليورانيوم^{238} والثوريوم^{232} ، عند امتصاص النيوترونات ، بل تشكل عناصر أخرى تخضع لانحلال سريع وعفوي لإنتاج نظائر قابلة للانشطار، وهكذا تصلح للاستعمال في إنتاج القدرة .

وفيما يلي التفاعلات :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{o}n \rightarrow ^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta,\gamma\ 23min.} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta,\gamma\ 2.3days} ^{239}_{94}Pu(fissile)$$
$$^{232}_{90}Th + ^{1}_{o}n \rightarrow ^{233}_{90}Th \xrightarrow{\beta,\gamma\ 23min.} ^{233}_{91}Pa \xrightarrow{\beta,\gamma\ 27days} ^{233}_{92}Th(fissile)$$

تدعى النظائر اللاانشطارية التي تقبل التحويل إلى مواد انشطارية بالمواد الخصبة . و تركيب هذه العناصر والعناصر الأخرى الثقيلة أي العناصر ماوراء اليورانيوم ، يعتبر على صعيد واسع تطوراً علمياً هاماً . نصف عمر البلوتونيوم PU طويل (24000 سنة) وهو مهم جداً لأنه يحمل مقطعاً عرضانياً واسعاً (القدرة على الامتصاص) فيما يخص النيوترونات وكتلة صغيرة حرجة من أجل سرعة الانشطار ، وهي الخواص المرغوبة في الاستخدامات العسكرية .

إن المصنع الواقع على نهر سافانا ، في كارولاينا الجنوبية ، هو الوسيلة الرئيسية لتصنيع البلوتونيوم للأغراض العسكرية في الولايات المتحدة . ويجري إنتاج البلوتونيوم للوقود كناتج ثانوي من مفاعلات القدرة المهدّأة بالماء .

اليورانيوم كمصدر للطاقة :

أدى عدم توفر الوقود الأحفوري بأسعار معقولة إلى إجراءات تهدف إلى حفظ الطاقة ، وبالتالي إلى تخفيف الطلب عليها . ولا ريب في أن حفظ الطاقة أمر مرغوب فيه . ثم إن انخفاض الطلب على الطاقة والاحتجاج الشعبي الانفعالي ضد المفاعلات النووية بعد حادث الميل الثالث خفف من الطلب على اليورانيوم كوقود وتسبب في حدوث فائض مؤقت .

إن تكاليف رأس المال الموظف لإنتاج الطاقة الكهربائية من مصانع تعمل بالوقود النووي أعلى منها في المصانع التي تعمل بالوقود التقليدي ، ولكن اليورانيوم هو الوقود الأدنى كلفة في الوقت الحاضر وكان معدل ارتفاع أسعاره خلال السنوات الماضية أقل منه في أسعار الوقود الأحفوري كما نلاحظ في الجدول 21-1. واليوم تتماثل عملياً ، من حيث الكلفة الإجمالية ، الكهرباء من كلا النوعين : الكهرباء المنتجة في مصانع الوقود النووي وتلك المنتجة في مصانع الوقود الأحفوري .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وستكون الوحدات النووية في النهاية هي الخيار المفضل وذلك بما تتميز به من زيادة في الأمان والنظافة .

الجدول 21-1. كلفة الوقود لتوليد الكهرباء فيما بين عامي 1965 - 1980

(معلومات كلفة الوقود مقدرة بالسنت لـ $GJ = 10^9 J$) .

الوقود	1965	1970	1975	1980
فحم قيري	19	26.4	91.8	152.8
فحم تحت قيري	11.6	13.7	52.4	120.2
زيت ثمالي	36.9	52.7	212.4	451.3
غاز طبيعي	26.4	28.5	79.5	224.6
وقود نووي	21.1	23.2	30.6	39.6

انخفض السعر الجاري لليورانيوم (70-77 دولاراً للكيلوغرام عام 1982) نتيجة لانخفاض الطلب ، ومع تطورالتكنولوجيا فإنه أصبح بسعر 110 دولاراً للكيلوغرام . يعد أرخص من الزيت الثمالي بسعر 250 دولاراً للطن المتري . وزيادة دولار واحد في سعر الكيلوغرام من U_3O_8 تعادل زيادة مقدارها 10 سنتاً للطن المتري من الفحم أو 17 سنتاً للطن المتري من النفط . تظهر هذه الأرقام بشكل واضح أن اليورانيوم ، كوقود أساسي للتلقيم ، أرخص من الزيت في الوقت الحاضر. في الحقيقة يعد الوقود المؤثر الوحيد الأساسي المشارك في تكاليف توليد القدرة . وبات تكاليف التخلص من النفايات وتخفيض العمولة تحظى باعتبار هام . قدرت تكاليف التخلص من النفايات الصلبة للفحم ، كما أوردها المكتب العام للحسابات في أمريكا عام 1980 ، بما يقارب ثلاثة أضعاف مثيلتها في التخلص من النفايات النووية (نفاية الفحم بين 1- 1.2 MJ \ mills ، والنفاية النووية بين 0.22-0.36 MJ \ mills) . ويتعرض إصدار CO_2 و SO_2 من الوقود الأحفوري الغازي أيضاً للمعارضة وقد يحتاج في النهاية إلى تحديد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هناك حقيقة عملية تفيد بأن الطلب على اليورانيوم سيستمر وسوف يتزايد . وتظهر المصادر المعروفة للطاقة الموجودة في الولايات المتحدة بأن اليورانيوم هو الاحتياطي الرئيسي . انظر الجدول 21–2.

يوجد اليورانيوم في الولايات المتحدة في الحجارة الرملية في هضبة كولورادو ، والأحواض في يومنغ ، وفي سهول ساحل الخليج في تكساس . ويوجد أيضاً في الصخور الفوسفاتية في فلوريدا والولايات الغربية ويمكن استرجاعه كناتج ثانوي في المعالجة لتصنيع الأسمدة الفوسفاتية . ويصلح الناتج الثانوي للعمل بتراكيز منخفضة إلى 50–130 ppm. توجد الخامات الغنية في كندا وأفريقيا . أما الولايات التي تنتج اليورانيوم في الولايات المتحدة فهي بالترتيب : نيومكسيكو ، وايمونغ ، تكساس ، كولورادو ، فلوريدا ، يوتا ، وواشنطن .

الجدول 21–2. تتجاوز طاقة اليورانيوم المتيسرة في الولايات المتحدة المصادر الأخرى المعروفة.

المصدر	الطاقة المتيسرة EJ (10^{18}J)
يورانيوم	**137500**
فحم وليغنيت	**12700**
طفل زيتي	**6120**
سوائل البترول والغاز الطبيعي	**1160**
الغاز الطبيعي	**1090**

الوقود النووي Nuclear Fuels :

المصادر والاحتياطيات : في بدايات الصناعة النووية ، كانت خامات جنوب أفريقيا من مختلف النماذج والبتشبلند pitchblende الكندي هي المصادر الرئيسية في الولايات المتحدة . وتأتي حالياً إمدادات أكبر من خامة اليورانيوم من مصادر محلية كما نلاحظ في الجدول 21–3 .

اليورانيوم أكثر وفرة في القشرة الأرضية من الزئبق ويوازي في وجوده وجود القصدير والموليبدنوم molybdenum . وهو منتشر على نطاق واسع.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وعلى الرغم من الاستخدام المحدود للثوريوم ، إلا أنه يعتبر وقوداً نووياً مناسباً . يشتغل مفاعل تجاري وقوده الثوريوم في سانت فرين في كولورادو ، وفي شيبنغبورت في بنسلفانيا مفاعل تجريبي وقوده الثوريوم ويهدّأ بالماء الخفيف .

الجدول 21–3. الأرقام الإحصائية لليورانيوم في الولايات المتحدة: 1970–1980

(بآلاف الأطنان المترية من U_3O_8)

	1970	1975	1978	1979	1980
U_3O_8 قابل للاسترجاع	**11.6**	**10.9**	**17.1**	**1403**	**18.2**
إنتاج الركازة	**11.7**	**10.5**	**16.8**	**17**	**19.9**
استيرادات الركازة	**–**	**0.6**	**2.4**	**1.5**	**1.6**
الانتاج العالمي	**22**	**22.5**	**40.1**	**44.9**	**51.5**

يوجد الثوريوم مع نظير طبيعي واحد فقط، هو الثوريوم^{232}، وهو ليس نادراً جداً . ويُحصل على معظمه كناتج ثانوي من معالجة المونازيت monazite ، وهي فوسفات مركبة ، من أجل استخلاص أكاسيد عناصر الأتربة النادرة . وتوجد الرواسب الهامة في الهند ، والبرازيل ، واتحاد جنوب أفريقيا ، وأستراليا ، وماليزيا ، والولايات المتحدة . والاحتياطيات غنية وبالكاد استخدمت حتى الآن .

تعدين الخامة وطحنها :

تبين الصورة 21–3 المراحل الرئيسية في تحول الخامة إلى مواد نووية مستقرة . فتستخدم في عملية التنقية خلاصة مذيب عضوي ، وهي عملية صعبة لفصل النظائر ، وأخيراً عملية مفردة، أي تركيب العنصر ، الذي هو البلوتونيوم .

وفيما يلي هذه المراحل :

1– تعدين الخامة تركيز اليورانيوم ضعيف في الخامات الموجودة في الولايات المتحدة (حوالي 0.2 % U_3O_8) .

2– الطحن والاستخلاص لإنتاج U_3O_8 مشوب أو كعكة صفراء . تنضّ الخامات عادة بحمض الكبريت ، ثم يجري تركيز المحاليل المستخلصة الضعيفة بوساطة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التبادل الأيوني أو الاستخلاص بالمذيبات ، وأخيراً يجري ترسيب الكعكة الصفراء بالصودا الكاوية . تحتوي النفايات على كمية ضئيلة من المادة الإشعاعية .

تعدين الخامة : ينجز التعدين الفيزيائي على نطاق واسع ، وتنقل الخامة (تحتوي على 2 كغ من U_3O_8 في الطن) إلى المطحنة .

الطحن : الاستخلاص والتركيز إلى U_3O_8. الكعكة الصفراء : الطريقة العادية هي الاستخلاص بحمض الكبريت ، يليه التركيز بمذيب أو بالتبادل الأيوني والترسيب بالصودا الكاوية .

التكرير : تركيز إضافي وتنقية شديد . انظر الصورة 21–6 للاختصار.

تترافلوريد tetrafluoride: ملح أخضر . انظر الصورة 21–6 من أجل التفاصيل .

إنتاج المعدن U :
(آ) ينتج اليورانيوم الطبيعي كما يبين مخطط الإنتاج في الصورة 21–6.
(ب) يعالج اليورانيوم المخصّب إلى معدن أو أكاسيد في الصورتين 21–7 و21–8.

إنتاج الهيكسافلوريد Hexafluoride: انظر الصورة 21–6.

البلوتونيوم : يصنع بالتركيب الموجه من قبل الإنسان من يورانيوم^{238}. انظر البلوتونيوم .

الإخصاب : فصل النظائر وتركيزها بالانتشار الغازي ، أو الطرد المركزي ، أو الانتشار الحراري ، أو اللازرات lasers

بلوتونيوم 239 **يورانيوم 235**

الصورة 3–21. موجز عام للإنتاج الكيميائي بدءاً من الخامة وانتهاء بمادة نووية صالحة للاستعمال

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

3- التكرير والتنقية لإنتاج يورانيوم نقي جداً بطرق أوجزت في الصورة 21-4. ويشارك في هذا كل من: $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$، و UO_2، و UO_3، و F_4، وUF_6 (وأحياناً U المعدني) .

4- إخصاب النظائر في ^{235}U، كما هي العادة بفصل $^{235}UF_6$ من مزيج النظائر UF_6 باستعمال انتشار diffusion الغاز .

5- تحويل UF_6 إلى UO_2 أو U.

6- تصنيع الوقود النووي ، عموماً بشكل UO_2، أو UC، أو U .

7- يتضمن التشكيل الآلي الضغط ، والتلبيد ، والطحن إلى حجم دقيق .

8- تصنيع العنصر . التغليف ، والختم ، والضغط ، والتجميع في وحدات .

9- التفاعل في المفاعل النووي لإنتاج القدرة و/أو البلوتونيوم .

التكرير والتنقية : نحتاج إلى تحويل الكعكة الخام الصفراء أو معدن اليورانيوم إلى مادة نقية بما يكفي للاستخدام في المفاعل ، أي أن تخلو من العناصر الأخرى ، وخصوصاً مصّاصو النيوترونات . فكل من البورون والكادميوم مزعج من الناحية العملية ويجب أن يكون بنسبة أقل من 1 ppm . وقد أحيطت طريقة إنجاز هذه المعالجة بسرية تامة حتى نهاية الحرب العالمية الثانية . وتظهر الصورة 21-4 الخطوات الأساسية للمعالجة كما تجري في نهر سافانا في كارولاينا الجنوبية ، أو هانفورد في واشنطن .

هكساهيدرات نترات اليورانيل nitrate hexahydrate Uranyl ذؤوبة تماماً في محاليل الأثير الأثيلي ، أو فوسفات كيروسين تريبوتيل tributyl phosphate kerosene، أو هكسان - TBP (TBP-hexane). المواد الملوّثة عملياً غير ذؤوبة. الاستخلاص يجعل فصل اليورانيوم من المواد العضوية ممكناً وإن زيادة عدد مراحل الفصل يرفع نقاوة المنتج . طريقة الاستخلاص العضوي هذه تفيد أيضاً في معالجة العناصر المشعّة من المفاعلات لفصل اليورانيوم والبلوتونيوم .

بخار حمض الآزوت ← الهضم : تهتضم الكعكة الصفراء (U_3O_8) بحمض الآزوت الساخن 40 % لإذابة اليورانيوم على شكل $UO_2(NO_3)_2$، الملح السداسي التكافؤ . ← **NO_2, NO**

الكعكة الصفراء

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 21-4. تكرير اليورانيوم : مخطط مواد التغذية .

وفيما يلي التفاعلات المشاركة:

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الانحلالDissolving

$$U_3O_8 + 8HNO_3(aq) \rightarrow 2UO_2(NO_3)_2(aq) + 2NO_2 + 4H_2O \qquad \Delta H = -173\ KJ$$

أو

$$UO_2 + 4HNO_3(aq) \rightarrow UO_2(NO_3)_2(aq) + 2NO_2 + 2H_2O$$

أو

$$U + 5.5HNO_3(aq) \rightarrow UO_2(NO_3)_2(aq) + 2.25NO_2 + 1.25\ NO + 2.75\ H_2O$$

وعندئذٍ يعطي الاستخلاص بالمذيب هكساهيدرات نترات اليورانيوم النقية جداً ، التي تتحول إلى UF_6 طيارة عن طريق التفاعلات التالية :

$$UO_2(NO_3)_2.6H_2O \xrightarrow{heat} UO_3 + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + 6H_2O(g) \qquad \Delta H = +563KJ$$

$$UO_3(s) + H_2 \rightarrow UO_2(s) + H_2O(g) \qquad \Delta H = -106\ KJ$$

$$UO_2(s) + 4HF(g) \rightarrow UF_4(s) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -181KJ$$

$$UF_4 + 2Mg \rightarrow U + 2MgF_2 \qquad \Delta H = -350KJ$$

$$UF_4(s) + F_2(g) \rightarrow UF_6(g) \qquad \Delta H = -251KJ$$

إخصاب النظائر : تستخدم اليوم طريقتان لفصل ^{235}U من ^{238}U هما : طريقة انتشار الغاز وطريقة الطرد المركزي للغاز. تعتمد طريقة انتشار الغاز على الاختلافات في سرعة الانتشار بين $^{235}UF_6$ و $^{238}UF_6$ عبر حواجز مسامية على امتداد عدة ممرات حرة متوسطة . الإخصاب بالمرحلة الواحدة بسيط ، ولهذا نحتاج

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إلى آلاف المراحل ، كما أن المضخات بين تلك المراحل تستهلك طاقة كبيرة. فقد استهلكت مصانع الإخصاب في الولايات المتحدة عام 1970 نسبة 4.1 % من كامل إنتاج القدرة الكهربائية هناك . يبلغ الإخصاب الأقصى ^{235}U 94 % ، مع نفاية تحتوي على ^{235}U 0.3% تقريباً .

وتعتمد طريقة الطرد المركزي للغاز من أجل الفصل على قوة هذا الطرد . ونفقة رأس المال هنا أكبر منها في وحدة فصل النظائر بالانتشار ، ولكن استهلاك الطاقة يبلغ فقط 20/1 منها . تقوم الولايات المتحدة ببناء مصنع للغاز يعمل بقوة الطرد المركزي في بورتسماوث في أوهايو ، ليبدأ العمل في عام 1985، وستكون طاقته بمقدار 38 % من طاقة مصنعيْ فصل النظائر بالانتشار الموجودين سابقاً .

قدر فوجت Voigt التكاليف النسبية ، في عام 1982 ، في طريقة الانتشار بـ 180 دولاراً للـ SWU (separative work units- units Of capacity)تقابلها كلفة 70–80 دولاراً للـ SWU في طريقة الطرد المركزي مع احتمال انخفاضها إلى 20–50 % في المستقبل القريب .

وتقترح باستمرار طرق أخرى غريبة و/أو هي قيد الاختبار. فقد قامت وكالة الطاقة (DOE) في الولايات المتحدة بتطوير ثلاث طرق متقدمة لفصل النظائر advanced isotope separation (AIS) . وتعرف هذه الطرق بطرق فصل البلازما (PSP) ، وطريقة فصل نظائر البخار الذري بالليزر (AVLIS) ، وطريقة فصل النظائر الجزيئية بالليزر (MLIS) . قدرت كلفة الـ SWU في هذه الطرق بـ 30–40 دولاراً ، ولكن يبقى هناك الكثير مما يتوجب عمله ، ولا يحتمل أن يتم ذلك قبل عام 1990 . ومع تزايد أهمية الطاقة النووية، فإن كلفة معالجة الفصل سوف تزايد ، والأمل معقود على ظهور طرق جديدة تخفف من الكلفة بشكل مثير .

التحويل Conversion : يمكن تحويل UF_6 إلى UO_2 من خلال الطريقة التي نراها في الصورة 21–5. للحصول على النقاوة الضرورية يجب اعتماد إجراءات وقائية عالية ضد التلوث .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 21-5. تحويل UF_6 إلى UO_2 بطريقة دي يورانات الأمونيوم
diuranate ammonium

انتقاء الوقود النووي :

احتمال انشطار النظائر الثلاثة الانشطارية ، ^{233}U ، و^{235}U ، و^{239}Pu، عند امتصاصها لأحد النيوترونات أكبر من أسرها . وهذه هي فقط المواد الشائعة التي يمكنها أن تساعد في تفاعل انشطار نووي ، ولذلك فهي تعتبر وقوداً نووياً. ومن بين هذه النظائر ، ^{235}U وحده هو الموجود في الطبيعة . أما النظيران الآخران فيتشكلان

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تفاعلياً ويعملان على إدامة كمية المادة الانشطارية إلى أبعد مما يفعله النظير الطبيعي .

يجب أن يحمل الوقود الذي يستخدم في المفاعل خواصاً فيزيائية مناسبة إضافة إلى الخواص النووية . وتفضل عادة المواد الصلبة، ولذلك يشيع استخدام UO_2 ، وThO_2 ، وPuO_2 ، ومزائج على شكل كريات ملبّدة عالية الكثافة . واستخدمت مجموعات أخرى هي :

سبائك اليورانيوم – ألومنيوم ، ومحاليل سلفات اليورانيوم ، وسبائك البلوتونيوم – ألومنيوم ، وU_3Si ، و UC_x ، وخلائط المعدن Pu والسبائك المعدنية الخزفية cermets . ويفضل كثيراً UO_2 المخصّب بمختلف نسب ^{235}U، وذلك بسبب ارتفاع نقطة انصهاره (2176 ° مئوية) ، وجودة توصيله للحرارة، وكثافته العالية ، ومقاومته لتأثير الإشعاع .

يحضر الوقود عادة من UF_6 المخصّب إلى نسبة مرغوبة . وتوضح الصورتان 21–5، و21–6 المراحل اللازمة .

الإعداد الآلي وصناعة العناصر : لإعداد عناصر الوقود المصنّعة ، يضغط الوقود ، ويلبّد ، ويطحن إلى الحجم الصحيح ، ويقحم في غلاف من الستانلس ستيل، أو الزركونيوم ، أو واحدة من سبائك الزركونيوم ، ويضغط الغلاف بالهليوم ، ثم يلحم بدقة لإغلاقه ، وعندئذٍ يجمع في مجموعات مناسبة حسب الحجم للمعالجة . يجب تنفيذ جزء من العمل عن طريق التحكم من بعد (remote control) أو صناديق القفازات (clove box) . التحضير شاق والتحكم النوعي الدقيق ذو أهمية بالغة .

المفاعلات النووية : عرّفت المفاعلات النووية بوصفها أجهزة تحتوي على مادة قابلة للانشطار بكمية كافية ومنظمة جداً بحيث تكون قادرة على إدامة تفاعل سلسلي نووي انشطاري موجه ذاتياً (حرج) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 21–6. مخطط إنتاج UO_2.

هناك نماذج رئيسية ثلاثة من المفاعلات قيد العمل في الوقت الحاضر : الحراقات ، المولدات ، المحوّلات . وقد يوجد ، إضافة إلى ذلك ، كثير من الأصناف والمجموعات الثانوية الأخرى .

أفران الحرق Burners : تستخدم أفران الحرق عادة اليورانيوم المخصّب بـ ^{235}U ونموذج ما من المهدئ لإنتاج حرارة وإبطاء النيوترونات لإدامة التفاعل التسلسلي . ويستنزف الوقود تدريجياً. انظر الصورتين 21–7 و21–8.

تصف الصورة 21–7 وعاء المفاعل وقلبه . يتألف القلب مما يقرب من 200 من مجموعات الوقود النووي التي تتجمع مع بعضها لتشكل قلب المفاعل . تتوزع بين تجمعات الوقود أذرع متحركة للتحكم ، تصنع من مواد تمتص النيوترونات بسهولة. فعندما تقحم أذرع التحكم في القلب ، فإن التفاعل التسلسلي يهدأ في تجمعات الوقود ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأمر الذي يخفف من كمية الحرارة المنتجة في القلب . وإن سحب هذه الأذرع يعمل على تسريع التفاعل التسلسلي وإنتاج كمية أكبر من الحرارة . يحيط بكامل قلب المفاعل ، بما فيه من تجمعات وقود وأذرع تحكم ، وعاء ثقيل من الستانلس ستيل . وكعامل أمان إضافي ، فإن مجموعة المفاعل بكاملها تقع ضمن بناء كونكريتي (بيتوني) . يضخ محلول التبريد إلى وعاء المفاعل لإزالة الحرارة من القلب . وعندئذٍ يضخ هذا المحلول إلى خارج المفاعل ويستخدم لإنتاج البخار .

وفي الولايات المتحدة ، يستخدم كثير من المصانع النووية الماء العادي كسائل تبريد . وتطلق على هذه المصانع تسمية مفاعلات الماء الخفيف (LWR_s) .

يتألف الوقود الذي يستخدم في الوقت الحاضر من اليورانيوم الطبيعي والمخصّب ، UO_2 ، وUC_2 ، وUO_2-PuO_2 ، ومن UO_2-ThO_2 على شكل قضبان ، أو ألواح ، أوحبيبات ، أوكريات ، أو دبابيس ومغلفة بالزركونيوم ، أو الستانلس ستيل ، أو سبائك أخرى . تنقل الحرارة بعيداً من قلب المفاعل تحت ضغط الماء ، او البخار ، أو الصوديوم ، او الهليوم ، او CO_2 . وجربت السوائل العضوية والأملاح المنصهرة ولكن اكتشف أنها غير مستحبة . الحرارة التي تزال من القلب تستخدم بعدئذٍ لتوليد البخار الذي يحرك عنفات منتجة للقدرة ، تربط عادة إلى مولدات كهربائية . تشبه هذه القدرة ، القدرة المستخدمة في القطارات عند إنتاج البخار من حرق الفحم أو النفط أو الغاز .

عملت التجارب على مدى ثلاثين عاماً على تقليص مجموعات الوقود ، والمهدئات ، ومزيلات الحرارة ، والمجموعات السائلة ، لكنها لم تظهر تفوق واحدة من هذه المجموعات بشكل كامل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 21–7. وعاء المفاعل النووي وقلبه.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 21–8. جهاز نموذجي PWR (مفاعل الماء المضغوط) . في هذا المفاعل ، يبقى الضغط مرتفعاً بما يكفي لمنع الغليان، مع أن الماء يكون حاراً جداً . يضخ الماء المسخن من القلب إلى مولد بخاري . وهنا تنقل الحرارة إلى جهاز آخر ويُنتَج البخار . يجري تدوير الماء من القلب مراراً عبر العروة الأولية ، لكنه لايتحول أبداً إلى بخار .

إن نماذج المفاعلات الأكثر أهمية هي مفاعلات الماء المضغوط (PWR) ، ومفاعلات الماء المغلي (BWR) ، والمفاعلات التي تبرّد بالغاز (GCR) ، وتلك التي تبرّد بالمعدن السائل (LMR) .

وتعمل الآن أيضاً الوحدة الكندية CANDU المهدّأة بالديتريوم ، وعدة وحدات مهدّأة بالغرافيت .

تظهر الصورة 21–9 واحداً من نماذج كثيرة من المفاعلات التي تبنى ، وهو مفاعل ماء مغلي مضغوط بالدوران القسري يقدم 420 MW_e . وكان صمم من قبل شركة جنرال ألكتريك ، في قسم المنتجات الذرية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وقع الاختيار على هذا المفاعل كمولد تنافسي للقدرة لولا انخفاض الكلفة في مناطق الوقود الأحفوري باستخدام نظام المراجل التقليدية التي تزود بالنفط أو الفحم كوقود .

تعرض وحدات PWR ، في مدى MW 1100 ، من قبل شركات ويستنغهاوس ، وبابكوك و ويلكوكس ، والشركة الهندسية للاحتراق . وتعرض وحدات تجارية أيضاً في الولايات المتحدة ، وفرنسا ، وبريطانيا العظمى ، والاتحاد السوفييتي .

المفاعلات المولدة Breeders : تصمم هذه المفاعلات بحيث تنتج أكثر مما تستهلك من الوقود . وهي تعمل بدون مهدّئات ، حتى أن سرعة النيوترونات فيها تكون قريبة من السرعة التي تقذف فيها بعد الانشطار . والاحتمال ضئيل في حدوث الامتصاص في منطقة المركز أو القلب ، حيث يحيط بالقلب دثار من مادة خصبة ، هي عادة ^{238}U لامتصاص النيوترونات السريعة . يسبب الانشطار فائضاً في النيوترونات السريعة التي تتفاعل مع طوق ^{235}U الخصب فيتحلل عندئذٍ لإنتاج البلوتونيوم ، وهو مناسب كوقود بعد استخلاصه .

تبرّد المفاعلات السريعة بمعادن سائلة (Na, NaK) لأن قدرة الماء سيئة نسبياً على نقل الحرارة ويمتص كمية كبيرة من النيوترونات . بعض المجموعات مناسبة عملياً للتوليد . ويفضل بشكل خاص المفاعل المولد السريع الذي يبرد بالصوديوم كمعدن سائل (LMFBR) . ولدى المملكة المتحدة (Dounreay) ، وفرنسا (Phenix 1) ، والاتحاد السوفييتي (BN-600) عدد من المولدات ذات الحجم المناسب (حتى Mw_e 1600) قيد العمل ولدى الولايات المتحدة عدة وحدات للاختبار ، أكثرها أهمية Fast Flux Test Facility في هانفورد ، في واشنطن. أما مفاعل كلينش ريفر ، الذي يراد له أن يكون أول مولد كبير في الولايات المتحدة، فما زال موضوعاً لخلاف كبير ، ويبقى مصيره غير مؤكد في الوقت الحاضر .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 21–9. BWR (مفاعل الماء المغلي) ذو الدوران القسري . يدخل ماء التغذية إلى الوعاء عند أعلى القلب، حيث ينضم إليه سائل التبريد الدوراني ، ويجري نزولاً حول القلب أيضاً . يلقم الدفق المتجدد الدوران ، فيهيء الضبط الأولي للحمل ، من الوعاء إلى مضخات خارجية، فتعيده إلى قاع الوعاء ثم يصعد عبر القلب . يعبر البخار المتولد الأجهزة الداخلية لفصل البخار الموجودة فوق القلب ، ومن خلال مجففات البخار العمودية ، ثم من وعاء المفاعل إلى العنفة البخارية . تتوضع مجموعات الوقود تقريباً في منتصف الطريق في وعاء المفاعل . تدخل أذرع التحكم المسيّرة آلياً من أسفل المفاعل . يبلغ قطر الوعاء الضغطي 5.4 م وطوله 17.8 م وثخانة جدرانه 18.7 سم.

وبما أن معدن الصوديوم المستخدم لتبريد المفاعل يصبح فعالاً إشعاعياً ، لذلك يحتاج سائل التبريد الدوراني إلى حلقة (loop) وسيطة لمنع إفلات الفاعلية الإشعاعية إلى حلقة البخار (انظر الصورة 21–10) . وهذا مايضفي كلفة وتعقيداً على الجهاز ، لكنه لايستلزم تقنية جديدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لايحتاج المفاعل السريع المبرّد بالغاز (الهليوم) إلى حلقة وسيطة لعزل سائل التبريد عن دورة بخار القدرة ، لكن التبادل الحراري يصبح أكثر صعوبة عند استخدام الغاز . درجة حرارة التشغيل عالية في هذا النموذج من المفاعلات .

الصورة 21–10. نظام الحلقة في مفاعل مولد سريع .

تتطلب المفاعلات المولدة معالجة كيميائية لكمية كبيرة من المواد الفعالة إشعاعياً وهي ، إضافة إلى المشكلات الأخرى ، عملية مكلفة ، الأمر الذي يجعل استخدامها من أجل إنتاج الطاقة الكهربائية مشكوكاً فيه من الناحية الاقتصادية .

المفاعلات المحوِّلة Converters :

تستخدم مفاعلات التحويل ^{235}U كمادة خصبة لإنتاج ^{235}Pu، وهي لاتصمم عادة لإنتاج حرارة مفيدة . القلوب فيها أصغر وأعمارها أطول مما هي عليه في وحدات إنتاج الطاقة . أكثر وحدات الإنتاج العسكرية من هذا النموذج .

القنابل الذرية : صممت هذه القنابل لإنتاج كميات هائلة من الطاقة في زمن قصير جداً . فتدفع المواد الانشطارية إلى كتلة متراصة عن طريق قوة الانفجار ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

فتطلق الأشعة مع عدد كبير من النيوترونات ، وتتماسك معاً لأطول فترة ممكنة ، وبهذا يكون تأثير الانفجار كبيراً.

التفاعلات الاندماجية Fusion reactions :

إن تحويل الهيدروجين إلى هليوم يحول المادة إلى طاقة. فعلى سبيل المثال :

$$^{1}_{4}H \rightarrow ^{4}He + 26.7\ MeV\ or\ 4.3 \times 10^{-12} J$$

قام الفيزيائيون بإجراء التجارب على هذا التفاعل الذي يحدث باستمرار في الشمس. ولكن الاندماج النووي الفعلي أكثر تعقيداً من التفاعل البسيط الذي نراه أمامنا. فالطاقة الناتجة كبيرة جداً: 792×10^{6} MJ لكل كيلوغرام من الهيدروجين المُحوَّل . تم الحصول على انفجارات قصيرة للطاقة في جهاز اندماج متقدم ، ولكن تعزيز التفاعل إلى درجة تسمح بإنتاج طاقة مهمة لم ينجز حتى الآن . ويبدو أن حدوث تطوير من هذا النوع غير مؤكد ، وقد تمضي سنوات طويلة قبل أن نراه .

الاندماج Fusion :

رغم أن اندماج الذرات لتشكيل ذرات أكثر تعقيداً لم يصبح حتى الآن جزءاً تجارياً من التكنولوجيا النووية ، فأنه يترافق بفقد الكتلة مع الإنتاج القادم للطاقة . وقد فشل حتى الآن عدد كبير من التجارب المكلفة في اكتشاف نظام اندماج يتم بوساطته إنتاج صاف من الطاقة يمكن استعماله . ومع ذلك ، يشعر العلماء بأن تقدما مهما قد تحقق .

الديوتريوم Deuterium والتريتيوم Tritium هما نوعا الوقود الواعدان ، ومصدران أقل محدودية بكثير من اليورانيوم ، أوالثوريوم ، أو النفط ، أو الفحم . واقترحت أيضاً وحدات الاندماج – الانشطار Fusion-Fission . ففي هذه الوحدات ، تستخدم النيوترونات من مفاعل الاندماج لتوليد ^{239}Pu من ^{238}U أو ^{233}U من الثوريوم . إن دثاراً يحتوي على مادة خصبة ، يحتفظ به دون الحجم الحرج ، سوف يولد مادة انشطارية من أجل استخدامها في المفاعلات الحرارية الانشطارية .

معالجة المواد النووية :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كان الهدف الأصلي للتفاعلات النووية هو إنتاج البلوتونيوم لأغراض عسكرية، ولهذا السبب طوّرت بصورة مبكرة طرق فصل اليورانيوم والبلوتونيوم من منتجات الانشطار الفعالة إشعاعياً والموجودة في عناصر الوقود المستهلكة . وهي طرق تتضمن محلول عناصر الوقود كالنترات والفصل الذي يستخدم مذيب فوسفات ثلاثي البوتيل (Purex process) ، أو طريقة redox process المهجورة التي تستخدم كيتون إيزوبوتيل المثيل (hexone) . وهناك أيضاً طريقة ذوركس Thorex process من أجل وحدات دورة الثوريوم .

تختلف بشكل واضح هامة عناصر الوقود من وحدات الإنتاج العسكرية في محتوى Pu عن وحدات الطاقة المستهلكة ، ولكن عنصراً نموذجياً من الوقود المستهلك من مفاعل يحتوي فقط على ^{235}U 0.8 % وكمية مماثلة تقريباً من ^{239}Pu ، بحيث يتوجب أن تعالج كمية كبيرة من المادة لإنتاج منتج ضئيل جداً . كما أن الغلاف العنصري المكلف سوف يتخرب ولا يمكن استخدامه من جديد . وهناك صنف أساسي من النظائر ، المستقر ، والفعال إشعاعياً . وكثير من الأنواع الموجودة فعالة إشعاعياً .إعادة الدوران الحالية مقبولة من الناحية السياسية وربما من الناحية الاقتصادية بصورة هامشية فقط ، لكنها لايحتمل لها أن تبقى هكذا .

للحيلولة دون انتشار الأسلحة النووية ، تبنت الولايات المتحدة موقفاً ضد المعالجة المتعاقبة للوقود ، وهو موقف قد تثبت صعوبة المحافظة عليه من الناحية الاقتصادية . يمثل مخطط الإنتاج في الصورة 21–11 مصنع استرجاع لمؤسسة الطاقة الذرية في المملكة المتحدة ، في ويندسكيل ، حيث تستخدم المعالجة بـ TBK-Kerosene . فبعد حلها في محلول HNO_3 ، تفصل منتجات الانشطار عن طريق استخلاص نترات اليورانيوم والبلوتونيوم في مذيب عضوي ، هو فوسفات ثلاثي البوتيل (TBP) والكيروسين . مما يترك المواد الملوثة الناتجة من الانشطار على شكل " متبقي raffinate مائي ينقل إلى مصنع التبخير " . ويجري الاستخلاص الثاني بالمذيب بصورة رئيسية لفصل اليورانيوم عن البلوتونيوم ، ويتأثر بإضافة سلفمات الحديدوز (الحديد) ferrous sulfamate لتحويل Pu^{4+} إلى Pu^{3+} ، وهو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كاتيون لايمكنه تشكيل معقدات مركزة مع TBP وبالتالي يزال من تيار اليورانيوم العضوي .

يتأكسد محلول البلوتونيوم المائي إلى مرحلة الـ Pu^{4+} (HNO_3 و $NaNO_2$) ، حيث يمكن استخلاص البلوتونيوم بوساطة TBP من منتجات ثمالته المائية (الرافينات المائية) .

يزودنا تتالي التحميض – التأكسد والاستخلاص بالمذيب ، وبعدهما تبخير الغسل بالكيروسين ، بمحلول نقي من نترات البلوتونيوم. تنقية اليورانيوم ، بعد فصله من الـ Pu^{3+} ، حيث ينقل اليورانيوم الذي مازال مشوباً في تيار TBP بالاستخلاص " غسل عكسي " إلى المحلول المائي المخفف لـ HNO_3 ، ويسترد TBP . وتستخدم الخلاصة الأخرى التالية لـ TBP لإزالة اليورانيوم بعد التحميض بـ $3\ N\ HNO_3$ ، واختزال سلفمات الحديدوز الثانية لإزالة بقايا الشوائب الذؤوبة في الماء (البلوتونيوم ، إلخ ، على شكل " متبقي مائي ينقل إلى مصنع التبخير ") . وأخيراً ، يؤدي الاستخلاص من مذيب TBP بمحلول $0.01\ N\ HNO_3$ إلى محلول مائي نقي من نترات اليورانيل uranyl nitrate ، حيث تعكس نترجتها لتحويلها إلى UO_3 .

تقتضي هذه المعالجات اتخاذ تدابير احتياطية صارمة لحماية الأشخاص الذين يعملون قريباً من هذه الأمكنة من مخاطرالإشعاع وأن يكون الكونكريت (البيتون) بثخانة عدة أقدام لحماية العمال . وكثيراً ما يجري العمل داخل هذه الوحدات (التي تدعى بالخلايا) عن طريق التحكم من بعد . لايوجد حالياً في الولايات المتحدة مصانع تجارية لتكرار المعالجة المتعاقبة ، بني أحدها لكنه لم يمنح الترخيص اللازم . وتشتغل وحدات من هذا النوع في عدد من البلدان الأجنبية كبلجيكا ، وفرنسا ، وألمانيا الاتحادية ، والمملكة المتحدة ، والهند ، وإيطاليا ، واليابان ، والاتحاد السوفييتي . ومما يحد من بناء هذه المصانع ، الخوف من وقوع البلوتونيوم بين أيدي الإرهابيين أو الأمم المعادية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

21–11. فصل البلوتونيوم واليورانيوم عن طريق الاستخلاص بالمذيب من الوقود النووي المستهلك .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النظائر وفصلها :

عرف وجود النظائر المستقرة قبل تطوير التكنولوجيا النووية، ولكن الصناعة النووية أعطت دفعاً قوياً لفصل النظائر واستخدامها . ثم إن قدرة التحويل في المفاعل النووي جعلت تصنيع النظائر من الأمور العادية . النظائر الرئيسية التي تفصل هي: ^{235}U ، و D_2O للاستخدام في التهدئة الفعالة ، و ^{10}B للتحكم بالمفاعل وأذرع الأمان، و ^{90}Sr و ^{137}CS لتعقيم المواد الغذائية ومياه الصرف ، والتريتيوم tritium و ^{85}Kr من أجل مصادر النور الصغيرة النقالة . القائمة طويلة وستزداد طولاً عند دراسة النفايات الدفاعية بالتفصيل. والنفايات الدفاعية هي ثمالات ناتجة من دارات الإنتاج الدفاعي .

إنتاج النظائر بالتحويل المخطط ممكن ، ولكن المعالجات الاقتصادية للكميات الكبيرة كثيراً ماتضمنت فصل المزائج الأولية الموجودة بصورة طبيعية أو استخلاصها كنواتج ثانوية . وقد وضعت النفايات الدفاعية قيد الدراسة بوصفها مصادر للنظائر لعدة أسباب :

1- المادة موجودة واختزانها مزعج .

2- يمكن التخفيف من مشكلة الاختزان إذا أمكن عزل بعض الحرارة القوية و/أو مرسلات الإشعاع ومعالجتها بشكل مستقل .

3- تعتبر كنزاً من المواد النادرة وغير الموجودة في الطبيعة قد تكتشف لها استخدامات مهمة .

أن فصل النظائر أكثر صعوبة من المعالجات الكيميائية العادية ، لكن تم توطيد عدة تقنيات . تفصل كميات مهمة من النظائر بوساطة التقطير ، والتبادل الكيميائي ، والتحلل الكهربائي ، والانتشار الغازي ، والطرد المركزي ، والانتشار الحراري ، وطرق الديناميكية الهوائية (nozzle) . وهناك طرق أخرى من المعروف أنها تسبب الفصل ، ولكنها مكلفة في الوقت الحاضر أو أنها لم تطور بعد وتشمل : الطرق الليزرية الضوئية الكيميائية / الضوئية الفيزيائية ، والفصل الكروماتوغرافي ، والامتزاز ، والطرق المغنطيسية الكهربائية والبيولوجية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الديوتريوم Deuterium : الطلب كبير على الديوتريوم ويجري تصنيعه على نطاق واسع . وسعر الكيلوغرام منه على شكل D_2O يبلغ 250 دولاراً تقريبا . وقد استخدمت من أجل الفصل طرق التبادل التحفيزي بين الهيدروجين والماء ، والتحلل الكهربائي وتقطير الهيدروجين السائل ، والمبادلات مع NH_3 أو H_2S ، وعدة طرق أخرى . تقتصر مصانع إنتاج الديوتريوم عادة على وحدات إنتاج الأمونيا لاحتوائها على كميات كبيرة من الهيدروجين .

^{10}B : يوجد بصورة طبيعية بتركيز 19.8 % ويجري تركيزه إلى 40 – 95 % من أجل أذرع التحكم عن طريق التوزيع التبادلي المتعدد المراحل لمركب أثير ثاني المثيل الضعيف مع الفلوريد الثلاثي . ويبلغ سعر الغرام الواحد من محتوى **^{10}B** تقريباً 4–9 دولاراً .

^{7}Li : يوجد بصورة طبيعية بتركيز 92.6 % ويجري تركيزه بطريقة تنسق في الوقت الحاضر ويباع بسعر 3 دولاراً للغرام . وتنتج كميات قليلة من $^{7}LiOH$ لأن ضعف ألفتها للنيوترونات يجعلها مرغوبة للتحكم بـ PH مياه المفاعل.

التريتيوم Tritium : يصنع التريتيوم ، ^{3}H ، في مفاعلات مهدّأة بالماء الثقيل بواسطة التفاعل التالي : $^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}He$

ويصنع أيضاً بتقطير الهيدروجين السائل. ويكتسب أهمية كبيرة في عمل الاندماج لأن التفاعل الرئيسي لانشطاره يحدث عند درجة حرارة منخفضة مقارنة بالمواد الأخرى .

نظائر شتى : يمكن أن تستخدم آثار من النظائر tracers لدراسة الكيمياء البنيوية ، في البحث البيولوجي ، والكيميائي ، والفيزيائي ، وللدراسات الجيولوجية. فيستخدم ^{60}Co في المستشفيات لتعقيم التجهيزات الطبية، والمواد الغذائية ، ومياه الصرف . ويفيد كل من ^{90}Sr و^{137}Cs في إطلاق أشعة التعقيم . ويمكن استخدام التريتيوم و ^{85}Kr لتأمين المصابيح التي تعمل لفترة طويلة في الأماكن النائية وتلك التي لاتحتاج إلى مصدر خارجي للطاقة . ويوجد أيضاً البلاديوم Palladium ، والروديوم Rhodium ، والروثنيوم ruthenium بكمية هامة في النفايات الدفاعية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويمكن استرجاعها اقتصادياً . عناصر تقفي الأثر وسائل اختباريه للاختلاف والتطبيق الاستثنائيين .

الوقاية من النشاط الإشعاعي :

الخطر الإشعاعي موضوع يطرح غالباً من وجهة نظر انفعالية جداً ، ربما لأنه لايمكن كشف الإشعاع بالأحاسيس الإنسانية العادية . والوقاية من الإشعاع ممكنة بالعزل (ثخانة الكونكريت ، إلخ) ، تماماً كما نفعل في الوقت الحاضر من أجل أنابيب البخار الحار أو وسائل التوصيل الكهربائي الخطرة . الإشعاع موجود دائماً (بعيداً عن الأنظار) وينطلق بكمية هامة بعمليات مثل إحراق الفحم والتعدين العادي . تعلق وكالة الطاقة الذرية الدولية (IAEA) بأنه لم تحدث إصابة خطيرة أو ميتة محرضة بالإشعاع في أي مصنع للطاقة النووية منذ حدث الإشكال في أول مفاعل نووي للطاقة عام 1956 . وهذا سجل هام يضع في اعتباره أن 274 مفاعلاً نووياً ، تمثل سنوات تجربة تشغيل 2500 مفاعلاً ، كانت قيد العمل في عام 1982 .

إن العمل في تعدين الفحم ، أو حتى الركوب في سيارة ، هو أكثر خطراً من العمل في مؤسسة نووية . وهناك أكثر من 800 منشأة نووية في أنحاء العالم عقدت اتفاقيات للوقاية مع IAEA . يمثل هذا الرقم 98 % من المنشآت النووية خارج نطاق دول الأسلحة النووية .

يحتمل التلوث بالغازات ، والسوائل ، والمواد الصلبة عن طريق مواد تطلق أشعة ألفا ، وبيتا ، وغاما ، ويجب اتخاذ التدابير الوقائية اللازمة . الحجب بجزء من الإنش فقط من مادة عادية يصد جزيئات ألفا وبيتا ، ولكن الحجب ضد أشعة غاما وضد النيوترونات يحتاج إلى كميات ضخمة من المواد الكثيفة كالبيتون الثقيل، أو الرصاص ، أو الفولاذ ، أو زجاج سليكات البورون ، أو حوالي 7 م من الماء العادي . والحجب ليس هو المشكلة الوحيدة ، بل يجب أيضاً وضع التلوث في الاعتبار . يجب أن لايسمح للغازات بالإفلات ، كما يجب أن تبقى المواد النشطة معزولة خلف حجب فعالة . ^{90}Sr، و^{137}Cs (شظايا الانشطار) مزعجان بسبب اعتدال عمرهما

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النصفي (28 و30 سنة ، على التوالي) . وسبب هذا أن المتعضيات الحية تميل إلى تركيز هذه النظائر انتقائياً من المحاليل المخففة . ومالم تستبعد هذه المواد من التفريغ في المياه العامة ، فإنها قد تدخل في سلسلة المواد الغذائية . وهذه الظاهرة ليست مقصورة على النظائر النووية ، فقد كان التركيز البيولوجي للزئبق سبباً في داء ميناماتا Minamata disease ، الذي أدى إلى حظر تصنيع الصود الكاوية في الخلايا الزئبقية في اليابان .

على الرغم من هذه المشاكل ، فإن الحلول الصالحة الموثوقة لمشكلة التلوث موجودة ، وقد توصل مؤتمر السلامة الجديد إلى استنتاج مفاده " ليس هناك من عامل وثيق الصلة بمسألة السلامة ويحد من تطوير الطاقة النووية " .

التخلص من النفايات :

يمثل التخلص من النفايات مشاكل ، هي اليوم في معظمها سياسية أكثر منها تكنولوجية. فبعض المواد النشيطة إشعاعياً يتوجب تخزينها على مدى قرون حتى تتحلل إلى مواد غير ضارة ، وينصرف ضرر بعضها الآخر بسرعة . إن حجم النفاية التي يراد تصريفها بسيط إلى درجة مدهشة . يتم التخزين المؤقت في خزانات لمدة تعادل نصف عمر التحلل . يمكن تركيز السوائل أو أن تمتص موادها الصلبة المنحلة في راتينجات التبادل الأيوني ، أو تحول إلى كونكريت ، أو تزجج ، مما ييسر اختزانها في الكهوف ، أو مناجم الملح ، أو الآبار العميقة ، أو في المحيطات . وبإزالة النظائر المديدة العمر من أجل معالجة الفصل ، يمكن للمتعهدين أن يقلصوا إلى حد كبير من أمد التخزين بالنسبة لمعظم النفاية النووية . ومن المحتمل الآن ، كما يبدو ، أن تصبح النفاية النووية غير مؤذية في غضون مئة سنة إذا توفرت التدابير المناسبة . ويمكن أن تكون الكمية التي تحتاج إلى تخزين ضئيلة جداً .

لاتحبذ الولايات المتحدة دفن النفايات في البحر لأنه يحتمل أن تخرب النظام البيئي وبسبب نفقة استردادها من الأعماق عند الحاجة . مع ذلك ، تواصل بلدان أخرى عملية دفن النفايات في البحار .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 22

المواد المتفجرة
و
الوقود الدفعي
و
الكيماويات السامة

ينظر كثير من المهنيين والمهندسين الكيميائيين إلى موضوع المواد المتفجرة والوقود الدفعي من زاوية التأثيرات النهائية المذهلة والمثيرة الناجمة عن استخدام هذه المواد . وتصنيع المتفجرات حقل يتبدل ويتجدد باستمرار إلى الحد الذي يحتاج معه إلى مهنيين مبدعين .

تطبق العمليات الموحدة العادية هنا بقيود جديدة وكثيراً ماتكون صعبة بسبب طبيعة المنتجات . وحلت المعالجات المتواصلة محل المعالجات المتقطعة في النترجة ، والاستحلاب ، والتجلتن gelation مع تحسين تجانس المنتج وخفض الكلفة . وقد وجد التقدم الحديث في المعالجة المتعاقبة الموجهة بالحاسبات الإلكترونية كثيرا من التطبيقات في حقل التصنيع .

تعد المتفجرات التجارية ضرورية لبعض الصناعات كالتعدين واستخراج الحجارة ، والإنشاء ، والاستكشاف الجيوفيزيائي ، وقص المعادن وتشكيلها . فبدون استخدام المتفجرات ، ستكون الأعمال الهندسية الرئيسية ، كما في إنشاء الأنفاق والسدود ، مكلفة بشكل لايطاق . وندرج في الجدول 22–1 موجزاً لاستهلاك المتفجرات في الولايات المتحدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 22–1. الاستهلاك الصناعى من المواد المتفجرة في الولايات المتحدة
(بآلاف الأطنان المترية)

	1977	1978	1979	1980
تعدين الفحم	**952**	**986**	**1017**	**1138**
تعدين المعادن	**203**	**261**	**279**	**254**
استخراج الحجارة والتعدين اللافلزي	**238**	**275**	**297**	**284**
أعمال الإنشاء واستخدامات أخرى	**294**	**264**	**267**	**267**
الإجمالي الصناعي	**1687**	**1786**	**1860**	**1943**

التاريخ والاقتصاديات : عرف الصينيون البارود منذ قرون . وهو مزيج من متفجر يتألف من الكبريت ، والفحم ، ونترات البوتاسيوم ، ويعرف بالبارود الأسود black powder ، ظهر استخدامه في صواريخ الدفع بعد عام 1300 بوقت قصير. اخترع النتروغليسرين nitroglycerine والنتروسيلولوز nitrocellulose قبل عام 1850 بقليل ، واخترع الديناميت dynamites وكبسولة فلمينات الزئبق fulminate mercuryللتفجير بعد ذلك مباشرة ، وكانت تلك أحداثاً بارزة في عصر المواد الشديدة الانفجار. وصنع البارود اللادخاني لأول مرة في عام 1867. ويشكل الطلب على وقود دفعي أكثر قوة وتجانساً لاستخدامه في البرامج الفضائية تحدياً جديداً . ويزداد الطلب على هذه المواد أثناء الحروب ، فعلى سبيل المثال ، جرى تصنيع مايقرب من 3×10^{9} كغ في الولايات المتحدة في الفترة بين كانون الثاني (يناير) عام 1940 ويوم V-J. الاستخدام الصناعي والتجاري أساسي جداً إذ بلغ 1.6×10^{9} كغ / سنة في عام 1982 . وعلى الرغم من كثرة المركبات والمزائج الانفجارية ، فإن قليلاً منها ماهو مناسب لاستخدامات التفجير بسبب القيود الدقيقة المتعلقة بالاستقرار ، والأمان ، والثمن . إن أكثر المركبات المتفجرة مكلفة جداً وحساسة جدا في استخداماتها المتعددة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نماذج المواد المتفجرة :

المادة المتفجرة ، مادة تتحلل بسرعة وعفوية ، تحت تأثير صدمة حرارية أو آلية (ميكانيكية) ، مع توليد كمية كبيرة من الحرارة والغاز . وتسبب الغازات الحارة ضغطاً عالياً جداً عند حدوث الانفجار في حيّز محصور . تختلف المتفجرات إلى حد كبير في حساسيتها وقدرتها فالمواد المهمة من الناحية الصناعية والعسكرية هي المواد ذات الطبيعة غير الحساسة فقط ، لأنه يمكن التحكم بها وتحتوي على طاقة مرتفعة .

هناك نماذج أساسية ثلاثة من المواد المتفجرة : النوذج الميكانيكي ، والنموذج الذري ، والنموذج الكيميائي . وسندرس في هذا الفصل المواد الكيميائية المتفجرة . ولأغراض التصنيف ، رأينا من المناسب أن نضع المتفجرات الكيميائية في قسمين وفقاً لسلوكها :

1- المتفجرات الصاعقة ، أو الشديدة .

آ- متفجرات أولية ، أو بادئة (كبسولات التفجير) .

ب- مفجرات التعزيز أو الثانوية .

2- متفجرات الاحتراق ، أو البطيئة .

هناك اختلاف كبير بين النماذج الشديدة ونماذج الاحتراق للمتفجرات . فالمتفجرات الشديدة تنفجر بسرعات عالية جداً، من 2 إلى 9×10^{3} م/ثا ، يبدأ التفاعل بظاهرة صدمية تتحرك بفعالية عبر كامل المادة . والمتفجرات البطيئة ، أو الوقود الدفعي ، يحترق في طبقات موازية للسطح بسرعات بطيئة ، 10^{-2} م / ثا تقريباً ، ويكون بدأ التفاعل نتيجة للهب . يدرج كوك Cook (في كتابه علم المتفجرات الشديدة) المواد الكيميائية المتفجرة الرئيسية وفقاً لاستخدامها العسكري والتجاري . وتحصل الاختلافات في خواصها التفجيرية مثلاً عن طريق :

1- تبديل الحالات الفيزيائية كالكثافة والتحبب .

2- توحيد المقومات مثل البرافين ، والألومنيوم ، والشموع .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ونجد في المرجع نفسه جدولاً بأسماء المواد الإضافية غير المتفجرة .

المتفجرات البادئة أو الأولية Initiating, or Primary, Explosives :

هي مواد حساسة جداً للصدمات والحرارة ويمكن إعدادها لكي تنفجر عن طريق استخدام مصدر مناسب يحدث الشرر ، أو اللهب ، أو الاحتكاك ، أو الحرارة . تنطوي معالجة هذه المواد على خطورة كبيرة ، وتستخدم بكميات صغيرة نسبياً لبدء التفجير في كميات أكبر من مواد متفجرة أقل حساسية . وتستخدم المتفجرات البادئة عادة في كبسولات التفجير primers والصواعق detonator والقدح percussion . وهي عادة أملاح لاعضوية ، في حين تكون متفجرات التعزيز والمواد الشديدة الانفجار وكثير من أنواع الوقود الدفعي التقليدية مواداً عضوية . تتضمن المتفجرات الأولية المستخدمة فلمينات الزئبق $[Hg(ONC)_2]$ ، وأزيد الرصاص lead azide $(Pb(N_3)_2$ ، وستيفنات الرصاص القاعدية basic lead styphnate (trinitroresorcinate) ، و دي آزودينتروفينول Diazodinitrophenol والتترازين tetrazine (مركب نتروجيني مقترن معقد).

تتألف تراكيب التفجير في معظمها من مزائج متفجرات أولية ، ووقود ، وعوامل مؤكسدة . وإليكم النموذج التالي :

سلفيد الأنتيمون	**% 15**
أزيد الرصاص	**% 20**
ستيفنات الرصاص القاعدية	**% 40**
نترات الباريوم	**% 20**
تترازين	**% 5**

ويمكن إضافة الغراء ، الذي يعمل كرابط، والزجاج المسنفر ، الذي يزيد من الاحتكاك الداخلي .

متفجرات التعزيز الشديدة Booster high explosives : هي مواد غير حساسة بالصدم الآلي واللهب لكنها تنفجر بعنف عندما يتم تفجيرها بصدمة انفجارية،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كتلك التي تحصل عند تفجير كمية صغيرة من متفجر أولي بالتماس مع المتفجر الشديد . وهي بذلك مضخمات للطاقة . يتواصل التحلل بوساطة التفجير، وهو تمزيق كيميائي سريع للروابط التي تتوالى مباشرة عبر كتلة المادة المتفجرة . يظن بأن التفجير هو تفاعل تسلسي يتقدم بسرعات تقارب 6000 م / ثا . إن للسرعة العالية في تحرر الطاقة دور أكبر من دور إجمالي الطاقة المنطلقة في جعل الناتج انفجارياً . يحمل النتروغليسرين من الطاقة 1 / 8 مايحمله الغازولين في الوزن نفسه . ومن ناحية أخرى ، فإن المتفجرات بجميع أنواعها سوف تحترق فقط عند إشعالها إذا لم تكن في حيز محصور وإذا لم تصدم .

من المعززات الهامة RDX (cyclo tri methylene trinitramine) ،

و PTEN (penta erythritol tetra nitrate) ،

و Tetryl (2,4,6-tri nitro phynyl methyl nitramine) .

وهناك أيضاً بعض المعززات المقاومة للحرارة مثل :

HMX (cyclo tetra methylene tetra nitramine) .

عوامل التفجير Blasting Agents : هي عوامل متفجرة شديدة تلبي المعيار في أنها لايمكن تفجيرها بوساطة كبسولة التفجير عندما تكون غير محصورة . ولذلك فإن معالجتها آمنة جداً . وتحتاج إلى معزز شديد لبدء التفجير .

المتفجرات الملاطية Slurry explosives : هي مزائج نترات الأمونيوم التي كثيراً ماتحتوي على مؤكسد آخر إضافة إلى الوقود المتناثر في وسط سائل ، يعمل بالإضافة إلى عدة وظائف ، بضبط انسياب السائل الهلامي .

خواص المواد المتفجرة :

استخدمت بعض التكنولوجيا البالغة الأهمية لتحديد خصائص المواد المتفجرة. وكان أكثرها تجريبيا ً، ولكن قياسات القيم الحرارية والسرعات في الاحتراق والانفجار ، وقدرة التشظي ، والحساسية ، إلخ ، كلها تعكس تطبيقاً آلياً حديثاً لظاهرة السرعة الفائقة ، وتعزى هذه النتائج إلى مهارة وتقنية علماء وتقنيي المتفجرات . اختبارات الحساسية للتأثير (للصدم) والحرارة ، والاستقرار عند التخزين ، وقدرة التشظي (قوة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

القصم) ، وشدة التفجير في وحدة الوزن ، والتطايرية ، والانحلالية ، والكثافة ، والاسترطابية ، والانسجام مع المواد الأخرى المتفجرة، والمواد المضافة والمعادن المتيسرة المستخدمة كغلاف ، ومقاومة الحلمأة والسّمّية ، كلها أمور يجب أن تدرس بطريقة قياسة وأن توضع في الاعتبار .

تقاس قوة القصم لمادة متفجرة عن طريق تفجير كمية قياسية منها في قنبلة رملية ، وهي وعاء بجدار سميك مملوء برمل قياسي خشن يسحق عند الانفجار . وبالنخل يقاس الرمل المسحوق ومنه تقاس قوة الانفجار . وهناك اختبار آخر مشابه تقريباً في طبيعته للاختبار السابق ، هو اختبار مكبح تروزل Trauzl block test. يقيس هذا الاختبار شدة المادة المتفجرة عن طريق قياس النفخ ballooning الذي يحدث في اسطوانة من الرصاص اللين حُشِرت فيها مادة متفجرة وتم تفجيرها . وتعلن النتائج بلغة زيادة الحجم، ويعبر عنها بالـ سم^3 ، وهي زيادة تنجم عن تفجير المادة المتفجرة . وربما تنجم قوة القصم عن اجتماع الشدة والسرعة . ويعلن كوك بأنه مامن سبب يدعو للاعتقاد بأن قوة القصم هي طاقة ، وهي ، كما يبدو ، ترتبط مباشرة بضغط التفجير . وتقاس حساسية المادة المتفجرة للصدم عن طريق تحديد الارتفاع الذي يُسقط منه وزن عياري يعمل لتفجير المادة المتفجرة .

من المهم بالنسبة للمواد المتفجرة التي تستخدم في المناجم ، وخصوصاً مناجم الفحم ، أن تكون من النموذج الذي يطلق عند انفجاره كمية من الغازات السامة أقل من الكمية التي تحددها وكالات التنظيم المحلية أو الفيدرالية ، وأن تنتج أقل قدر من اللهب. يضمن الشرط الأخير عدم تمكن المادة المتفجرة من أشعال المزائج المؤلفة من الهواء وغبار الفحم ، أو الهواء والميثان (غاز المستنقعات) ، الذي يوجد بشكل حتمي في مناجم الفحم . تختبر المواد المتفجرة التي تستعمل في المناجم وتحدد خواصها من قبل دائرة المناجم ، وتعرف هذه المواد عادة تحت اسم المواد المسموحة . وتختلف المواد المسموحة عن المتفجرات الأخرى ، وخصوصاً البارود black powder ، في كونها تصدر لهباً صغير الحجم قصير الأمد . وتحتوي هذه المواد على مواد للتبريد لتنظيم درجة حرارة لهبها ، وخفض الاحتمال إلى حد أبعد في إشعال

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عدة نماذج من المزائج القابلة للاشتعال . ويبين الجدول 22–2 خصائص المواد المتفجرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 22–2. موجز لخواص المواد المتفجرة

الكمون ×10 ^{5} kg - m	التمدد CC / 10 g	V, m/s	f Kg/cm^2	T_e, C°	Q_v, J/Kg	النواتج بصيغة الوزن	
2.1	30	–	2970	2090	2098	$N_2 + 3CO_2 + K_2S$	2K
5.3	420	6100	10000	2800	5234	$20.5CO + 3.5CO_2 + 14.5H_2O + 5.5N_2$	C_{24}
6.5	590	8500	9835	3360	6389	$3CO_2 + 2.5H_2O + 1.5\ N_2 + 0.25O_2$	C_3
1.6	300	4100	5100	1100	1608	$2H_2O + N_2 + 0.5O_2$	NH
2.8	260	6800	8386	2200	2747	$6CO + C + 2.5H_2 + 1.5N_2$	C_7
3.6	300	7000	9960	2717	3546	$6CO + H_2O + 0.5H_2 + 1.5N_2$	C_6
2.6	230	6500	8537	1979	2604	$6CO + H_2O + 2H_2 + 2N_2$	C_{6} 4
3.9	320	7229	10830	2781	3802	$7CO + H_2O + 1.5H_2 + 2.5N_2$	C_7
1.8	213	3920	5212	4105	1759	$Hg + 2CO + N_2$	Hg
2.9	250	5000	8070	3180	2864	$Pb + 3N_2$	Pb

صغير مقارنة بالوقود، لكن المتفجرات تعطي طاقتها بسرعة) ، T_e = درجة حرارة الانفجار ، f = الضغط النوعي ،

ة حرارة T_e ، V = سرعة موجة التفجير (تقاس حالياً بالتصوير الفوتوغرافي فائق السرعة) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المتفجرات الصناعية :

إن للكلفة ، بالنسبة لواحدة العمل المنجز (تشظي المادة أو إزاحتها بدون تشظٍّ) ، من الأهمية كما للأمان بالنسبة لحوادث التفجير في الصناعة . والعوامل الحالية أقل كلفة وأكثر أماناً من سليفاتها .

تاريخياً : كان البارود black powder هو عامل التفجير المفضل لأنه في تأثيراته أقل تشظياً . وهو مزيج متآلف من KNO_3 ، والكبريت ، والفحم بنسب تقارب 75: 15: 10. تشكل المواد الصلبة حوالي 50 % من نواتج الاحتراق ، مما يمنح اللهب قوة إشعال كبيرة ، وهو أمر غير مرغوب إلا حيث تفيد الغازات والمواد الصلبة القابلة للاشتعال في إشعال الوقود الدفعي.

سيطر الديناميت ، مع مطلع عام 1860 وعلى مدى قرن ، على صناعة المتفجرات ، لكن استخدامه قليل وراح يتضاءل في هذه الأيام .

عوامل التفجير والمتفجرات الملاطية :

Blasting agents and slurry explosives

أصبحت هذه المواد هي المواد الرئيسة المتفجرة في الميدان الصناعي نظراً لإمكانية معالجتها بمعدات بسيطة وبدون أي خطر تقريباً ولأن كلفتها منخفضة جداً. المواد عادة مزائج نترات الأمونيوم التي تتحسس بالوقود اللامتفجر كالزيت أو الشمع . فإذا ماابتدئت هذه المزائج على نحو مناسب ، فإنها سوف تنتج من الطاقة مايفوق طاقة الديناميت وهي أقل كلفة بكثير . وتعد نترات الأمونيوم المادة المتفجرة التي تستخدم على أوسع نطاق على الصعيد العالمي . أورد كوك نماذج وتراكيب المواد المتفجرة التي تستخدم في الوقت الحاضر (انظر أيضاً الجدول 22–3) . تمثل المتفجرات دوراً حيوياً في اقتصاد الأمم حيث اقترح اعتبار استهلاكها كدليل موثوق للجو العام العلمي والتقني . انظر الجدول 22–4 حول استهلاك الولايات المتحدة من المتفجرات في صناعة التعدين . وقد تحرض الأزمة الحالية للطاقة استخدام المتفجرات وخصوصاً في تعد ين الفحم والخامات المحلية منخفضة النوعية .

الجدول 22–3. أنواع المتفجرات السائلة المشهورة وعوامل التفجير الملاطية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التسمية*	مستثير الحفز % (sensitizer)	مؤكسد ٥	ماء ، %	
			عادية	المدى
SE-TNT	17-60 TNT	AN, SN, BN, SC, NaP, C	15	40−8
SE-CB	15-35 CB	AN, SN, C	15	16−12
SE-SP	20-60 SP	AN, SN, BN, SC, NaP, C	15	▲20−2
SE-HSSP	20-60 HSSP	AN, SN, C	15	▲20−2
SE-TNT/Al	5-25/0.5-40 TNT/Al	AN, SN, NaP, C	15	30−10
SE-SP/Al	10-25/1-40 SP/Al	AN,SN,C	15	30−12
SBA-Al	0.1-40 Al 0-12 fuel	AN, AN/SN, AN/NaP, NaP	15	▲30−6
SBA-fuel	4-15 solid fuel	AN,AN/SN, NaP, SC	15	▲16−3

(*) TNT، trinitrotoluene ، CB، مركبB، SP، مسحوق عديم الدخان، HSSP مسحوق عالي القوة عديم الدخان ، وقود ، نماذج مختلفة ، كبريت ، غازولين ، هيدروكربونات أخرى صلبة، لغنوسلفونات − NH_4 وأنواع أخرى .

(٥) AN ، نترات الأمونيوم ، SN ، نترات الصوديوم ، BN ، نترات الباريوم ، NaP ، بيركلورات الصوديوم ، SC ، كلورات الصوديوم ، C ، مجموعات (AN/SC غير مؤتلفة) .

(▲) نحتاج إلى نسبة مئوية منخفضة من مواد باسطة سائلة ، مثل الفورماميد ، وغليكول الأثيلين ، والسكر، والمولاس .

النتروغليسرين والديناميت Nitroglycerin and Dynamite :

كان النتروغليسرين أول مادة عالية التفجير استخدمت على نطاق واسع . تنجز النترجة عن طريق إضافة غليسرول عالي النقاوة (99.9% +) بصورة بطيئة إلى مزيج مركب تقريباً من : H_2SO_4 59.5 %، وHNO_3 40 %، وH_2O 0.5 % . يتم التفاعل في غضون 60−90 دقيقة في منترج رجاج مزود بوشيعة تبريد فولاذية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تحمل محلولاً ملحياً * عند درجة 5 ° مئوية للمحافظة على درجة حرارة دون 10 ° مئوية . بعد النترجة ، يسمح للمزيج المؤلف من النتروغليسرين والحمض المستهلك بالجريان عبر حوض (التنظيف الكامل للحوض أسهل منه للأنبوب) إلى صهاريج فصل وترويق بعيدة بعض الشيء عن المنتزج . يفصل النتروغليسرين بعناية من الحمض ويرسل إلى صهريج الغسل ، فيغسل مرتين بماء دافىء وبمحلول كربونات الصوديوم2 % لضمان إزالة بقية الحمض بالكامل . يتواصل الغسل بالماء الدافىء حتى لايبقى أي أثر قلوي . انظر الصورة 22–1 ، حيث أدرج أيضاً كميات المادة الخام. الناتج في الواقع هو ثالث نترات الغليسريل glyceryl trinitrate ، والتفاعل هو الأسترة .

الجدول 22–4. توزع استهلاك المتفجرات في الصناعة التعدينية في الولايات المتحدة .
(يتضمن تعدين الفحم ، والمعادن ، والحجارة ، والتعدين اللامعدني)

	1977	1978	1979	1980
نترات الأمونيوم، زيت الوقود، مزائج غير معالجة %	**85.5**	**83.9**	**83.8**	**85.9**
هلامات وملاطات مائية ، %	**8.9**	**11.6**	**12**	**9.9**
متفجرات أخرى شديدة الانفجار، %	**4**	**3.4**	**2.9**	**2.7**
متفجرات مسموح بها، %	**1.6**	**1**	**1.3**	**1.4**
المجموع بآلاف الأطنا المترية	**1392**	**1522**	**1587**	**1676**

تعطي أجهزة النترجة الصغيرة المتواصلة (المستمرة) التي تحرّك والمصنوعة من الستانلس ستيل (من نموذج بيازي Biazzi ونماذج أخرى) مردوداً أعلى ، وكلفة تشغيل أقل ، وهي أكثر أماناً من المعالجة المتقطعة الموضحة في الصورة 22–1، لكون المادة التي تعالج في أي وقت أقل بكثير ولأن التحكم أسهل . أكثر

* يمكن أن يكون المحلول الملحي أكثر برودة بقليل من 5 ° مئوية ولكن النتروغليسرين النقي يتجمد عند 12.8 ° مئوية . وسيكون التجمد خطراً، لأنه قد يتدخل في التحكم بدرجة الحرارة.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجرايانات تكون على شكل مستحلبات ، وهي حالة أكثر أماناً على نحو متأصل . وتصنع نترات الغليكول الأخرى أيضاً في منتجات متواصلة .

النتروغليسرين سائل شبيه في مظهره بالغليسرول glycerol الأصلي . وهو حساس للصدمات blows ويتجمد عند 13 ° مئوية ، وعندما يتجمد يصبح أقل حساسية. المادة الصلبة لاتميل إلى الانفجار بصورة تامة ، ولذلك ، يجب دائماً إذابة النتروغليسرين قبل استخدامه . ولكي يكون النتروغليسرين أكثر أماناً وأسهل معالجة، فإنه يجري تصنيعه عادة إلى ديناميت . وكان الديناميت يصنع أصلاً عن طريق امتصاص التراب النقاعي kieselguhr للنتروغليسرين ، والتراب النقاعي نوع من الطين .

لإنتاج 1 طناً من النتروغليسرين نحتاج إلى المواد والوسائل التالية : HNO_3 (100%) 1000 كغ (يسترجع منها 10 %) ، H_2SO_4 (100%) 1000 كغ (يسترجع منها 96%)، غليسرين 430 كغ ، تبريد 1.5 طناً من مكافىء الجليد ، عمل مباشر 5 ساعات عمل .

الصورة 22–1. مخطط إنتاج لتصنيع النتروغليسرين والديناميت. نحتاج عادة إلى جهاز تبخير بين مفاعل نترات الأمونيوم وجهاز التبلور.

أما في الديناميت الحديث ، فتستخدم عادة نشارة الخشب ، أو نترات الأمونيوم ، أو نترات الصوديوم لامتصاص النتروغليسرين . تسهل معالجة هذا المزيج ويمكن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تحضيره في شكل يحتوي حتى 75 % من النتروغليسرين ويبقى مع ذلك محتفظاً بصلابته . ونظراً لتزايد الطلب على ديناميت لايتجمد لاستخدامه في الجو البارد ، تستخدم أنواع من الديناميت تحتوي على مواد أخرى مصممة لخفض نقطة تجمد المزيج ، مثل ثاني نترات الغليكول glycol dinitrate . والديناميت اللامتجمد يحمل كموناً بقدر مايحمله الديناميت " الصرف straight " .

يمكن تحويل النتروسيلولوز إلى هلام بواسطة النتروغليسرين، ويعرف الناتج الهلامي الثابت عادة بديناميت الجيلاتين.

إن قدرة الغليسرين على العمل كملدّن ومتفجّر مؤتلف تجعله مع مثيله ثاني نترات غليكول ثنائي الأثيلين diethylene glycol dinitrate (DEGN) مفيداً في تصنيع المتفجرات اللدائنية والمساحيق عديمة الدخان .

المركبات النتريتية بدون استثناء تقريبا وإسترات حمض الآزوت التي تستخدم كمواد متفجرة هي مركبات سامة . وتختلف درجة السمية إلى حد كبير حسب المادة التي نحن بصددها ، ولكنها في أكثرها تسبب الكرب (ألم رأس حاد) إذا تم تناولها عن طريق الفم .

يستخدم النتروغليسرين على نطاق ضيق للأغراض الطبية كموسع للأوعية . ويجب الانتباه للخواص السمية لأية مادة متفجرة حديثة .

الوقود الدفعي ، والصواريخ ، والقذائف الموجهة :

الوقود الدفعي للبنادق :

البارود الأسود black powder هو أقدم أنواع الوقود الدفعي ، لكن استخدامه ضئيل في هذه الأيام . فاحتراقه سيء وسريع جداً بالنسبة لاستخدامه للوقود الدفعي إذا كانت حبيباته ناعمة . فبتحريك المقومات مع بعضها يعطي مادة عديمة الفائدة . يتم الحصول على حبيبات خشنة عن طريق المزج الشديد المتآلف في خلاطة متينة للحصول على مادة غروانية . ويبقى البارود من أفضل المواد المتوفرة للإشعال .

حل البارود اللادخاني Smokeless powder محل البارود الأسود لعدّة أسباب هي أنه : عديم الدخان ، وفائق القدرة ، ويحمل مواصفات صالحة للتخزين،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وأهم من كل ذلك ، أنه يمكن تشكيله إلى حبيبات مستقرة ذات حجم وشكل يتحكمان بخصائص الاحتراق . وهذا يجعل إنشاء صواريخ ومدافع كبيرة ممكناً . والبارود اللادخاني هو نترات السيلولوز بعد تحويلها إلى قوام غرواني ، تحتوي عادة على مُلَدِّنٍ ، مثل النتروغليسرين أو النتروغليكول . ويضاف أحياناً ملدن غير متفجر مثل فثالات ثنائي البوتيل dibutyl phthalate كما يضاف عادة حوالي 1 % من ثنائي فينيل أمين diphenylamine أو أمين amine مماثل مخصص لتحسين عمر التخزين .

عندما تكون المادة المتفجرة المستخدمة فقط هي النتروسيلولوز الذي يحتوي على 13 % من النتروجين ، فإنه يعرف بالبارود ذي القاعدة المفردة ، وعندما يستخدم مقومان متفجران أو أكثر (النتروسيلولوز والنتروغليسرين) ، تكون الحبيبات أقل هشاشة ويعرف الناتج بالبارود ذي القاعدة المزدوجة . ويستخدم هذا النوع من البارود في أكثر الذخائر الحربية المعدّة للتدريب . أما الأنواع العسكرية من البارود التي يزيد قطر حبيباتها عن 25 مم فتستخدم في المدافع .

يتقدم احتراق البارود اللادخاني بسرعة ثابتة نسبياً في طبقات موازية للسطح المشتعل ، بحيث تضبط سرعة الغاز المنبعث (الضغط الأقصى للثقب) بالشكل الهندسي للحبيبات . فمعظم حبيبات المدافع تحمل ثقوباً داخلية لضبط سرعات الاحتراق بحيث تكون ضغطا ثقبياً متدرجاً (يزداد مع الوقت) ، أو ضغطاً طبيعياً (يثبت مع الوقت) ، أو تراجعياً (يتناقص مع الوقت) .

النتروسيلولوز* Nitrocellulose : عرفت الخواص التفجيرية للقطن المنترج في وقت مبكر . وقد ساعد اكتشاف طرق لتحويل المادة إلى كتلة غروانية متجانسة كثيفة على إنقاص السطح وسرعة الانفجار . ومع اكتشاف الطرق المناسبة للاستقرار لإطالة عمر التخزين ، حل النتروسيلولوز سريعاً محل البارود الأسود كوقود دفعي .

* مع أن كلمة "نتروسيلولوز" تطلق عادة على ليف السيلولوز المنترج، فإن المادة ليست مركباً نتريتياً بل هي إستر حقيقي لحمض الآزوت. ولذلك تصبح التسمية نترات السيلولوز مناسبة أكثر من الناحية الكيميائية، ولكن التسمية "نتروسيلولوز" مستخدمة أكثر في الميدان الصناعي.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويصنع النتروسيلولوز في معظمه حالياً من الياف الخشب أكثر مما يصنع من القطن .

للسيلولوز شكل جزيئي معقد ، وكثيراً مايصل وزنه الجزيئي إلى 300000 والعينة المفترضة منه ، أياً كانت ، تتضمن توزيعاً واسعاً للجزيئات ، وتحمل جميعها الصيغة العامة $[C_6H_7O_2(OH_3)]_n$. وهكذا ، توجد ثلاث مجموعات هيدروكسيلية في الوحدة الأساسية (الغلوكوز) يمكن أسترتها بحمض الآزوت لكي تعطي محتوى نظرياً من النتروجين مقداره 14 % ، وهو أعلى من أي محتوى تجاري مستخدم . حسب التفاعل التالي :

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3HONO_2 + (H_2SO_4) \rightarrow C_6H_7O_2(ONO_2)_3 + 3H_2O + (H_2SO_4)$$

يستخدم السيلولوز الذي لم ينترج كلياً إلى ثلاثي نترات عل شكل نترات سيلولوزية صناعية مختلفة كما نلاحظ في الصورة 22–2. تتشكل بعض إسترات السلفات ، إضافة إلى إسترات النترات ، بواسطة حمض الكبريت ، الذي يجب أن يستخدم لربط الماء الناتج عن تفاعل النترجة ويسمح للتفاعل بالتقدم نحو اليمين . إسترات السلفات هذه غير مستقرة ، ويسبب تحللها حدوث حالة حمضية خطرة في البارود المختزن إذا لم تنزع منه ، وتتحلل بمعالجة التليين poaching process .

لايجب أن يسمح للسيلولوز النهائي أن يصبح حامضاً عند الاستخدام أو التخزين ، لأن هذا يحفز تحلله إلى حد أبعد . ولذلك تضاف مادة مُقِرَّة (مثبتة) يمكنها أن تتفاعل مع أي اثر من حامض النتروز ، أو حمض الآزوت ، أو حمض الكبريت الذي قد يتحرر بسبب تحلل النتروسيلولوز وبذلك يتوقف التحلل الإضافي. يستخدم ثنائي فينيل أمين Diphenylamine من أجل البارود اللادخاني (ثنائي فينيل يوريا في بريطانيا) ، وتستخدم اليوريا من أجل السليولوئيد . يشكل ثنائي فينيل أمين سلسلة من مركبات غير ضارة مع الغازات المنطلقة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 22–2. مخطط إنتاجي لتصنيع نترات السيلولوز (نتروسيلولوز) . ملاحظة : يضبط ماتحتويه نترات السيلولوز من النتروجين بتركيب حمض النترجة الممزوج . تعتمد نوعية الناتج على نوعية السيلولوز المستخدم والعناية المكرسة لإجراءات التصنيع . والمراحل التي نراها هي للإنتاج العسكري . وفي الاستخدام ، يجفف الناتج الرطب عن طريق الإزاحة بالكحول . لإنتاج 2.2 كغ من نترات السيلولوز الجافة (0.75 كغ من القطن الخام بحوالي 0.6 كغ من الإلياف المنقّاة) ، نحتاج إلى المواد والوسائل التالية : زغب القطن 0.75 كغ ، HNO_3 100% 1 كغ ، H_2SO_4 (100%) 0.5 كغ ، Na_2CO_3 0.002 كغ ، كلور : كمية متغيرة لكنها قليلة ، ماء 227 ل ، عمل مباشر 0.03 ساعة عمل .

وفي الصورة 22–2 توضيح للتصنيع التجاري لنترات السيلولوز التي تسير كما يلي :

– تجري تنقية زغب القطن cotton linters ، أو لباب الخشب الغني بسيلولوز ألفا بالغلي في مراجل (رواقيد) بمحلول الصودا الكاوية المخففة .

– تنجز عملية التبييض بـ CaClOCl ، أو NaOCl ، أو $Ca(OCl)_2$.

– يجفف القطن ، وينفش ، ويوزن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– يحضّر المزيج الحمضي من الحمض القوي الجديد وحمض مستهلك ، ويسخن إلى درجة مناسبة ثم يصب إلى المنترج .

– يتم عادة إجراء النترجة (الأسترة) في ظروف موجهة بدقة في منترج آلي.

– تتشكل شحنة المنترج من 14.5 كغ من السيلولوز . يحرك السيلولوز مع 682 كغ تقريباً من الحمض المختلط عند 30 ° مئوية لمدة تقرب من 25 دقيقة . يتركب الحمض المستخدم مما يلي : HNO_3 21 % ، و H_2SO_4 63 % ، وN_2O_4 0.5 % ، وH_2O 15.5 % .

– يلقى بشحنة المنترج بكاملها إلى نابذة بالطرد المركزي ، حيث يفرز الحمض المستهلك بالنبذ من السيلولوز المنترج .

– يقوى الحمض المستهلك جزئياً من أجل إعادة استخدامه ويباع جزئياً أو يتم التخلص منه ، كما في نزع النترجة والتركيز لـ H_2SO_4 .

– يغمر السيلولوز المنترج في الماء ، ويغسل بالغلي ، ثم يغسل مراراً . لإنتاج بارود لادخاني أكثر استقراراً أثناء التخزين ، تستخدم الطريقة التالية للتنقية لتخريب إسترات السلفات اللامستقرة وإزالة الحمض الطليق تماماً . (هذا إجراء عسكري ، أما تجاريا ً، فيحل السيلولوز المنترج في مذيب ويعادل كيميائياً ، هذا الإجراء ناجح ويعطي ناتجاً مستقراً) .

– يغلى الليف لمدة 48 ساعة مع تبديل الماء أربع مرات على الأقل ، ثم يحول إلى لباب .

– يجري تليين القطن المنترج المغسول بغليه أولاً مع محلول Na_2CO_3 المخفف (2.5 كغ من رماد الصودا للطن المتري من نترات السيلولوز) ويغسل بعدئذٍ عدة مرات بالماء المغلي .

– يجري تخليص النتروسيلولوز ، بعد تليينه ، من معظم الماء الموجود فيه عن طريق الطرد المركزي . وبعد هذه العملية يبقى من الماء حوالي 28 % .

– وفي هذه المرحلة ، يختزن النتروسيلولوز عادة ويفحص مختبرياً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

– يخفض محتوى الماء في القطن المنترج إلى رقم صغير عن طريق إزاحة الماء بالكحول .

– يفتت السيلولوز المنترج ويحول إلى مادة غروانية كثيفة بمزجه بالكحول ، والأثير ، وثنائي فينيل أمين ، وعوامل أخرى للتهدئة .

تتشكل الحبيبات عن طريق البثق عبر قوالب ، وتجفف هذه الحبيبات وتمزج لكي تشكل حبيبات البارود اللادخاني . والشكل الأكثر شيوعاً هو الاسطوانة المثقوبة (المعكرونة) من أجل الأسلحة الصغيرة والاسطوانة ذات الثقوب العديدة أو النجمية من أجل المدافع الكبيرة .

يحتوي السيلولوز الناتج بهذه الطريقة على حوالي 12.6% من النتروجين ويعرف بالقطن الحراري pyrocotton . وباستخدام حمض أقوى ، يمكن زيادة محتوى النتروجين إلى 13.6 % .

يعرف القطن الذي ينترج إلى محتوى 13.2 % من النتروجين أو أكثر تحت اسم قطن البارود . وتحتوي أنواع البارود اللادخاني الحديثة للأغراض العسكرية على حوالي 13.15 % من النتروجين ، وتصنع من مزيج من القطن الحراري وقطن البارود .

البارود اللادخاني سليلولوز غرواني كثيف يحتوي على حوالي 1 % من ثنائي فينيل أمين وكمية صغيرة من ملدّن مثل فثالات ثنائي البوتيل . والصورة 22–3 تبين خطوات تصنيعه .

في طريقة التصنيع هذه يمكن إنتاج الكريات ، وتعرف تحت اسم البارود الكروي . يحل النتروسيلولوز ، مع المواد المضافة ، في مذيب ، ككيتونات مختلطة مثلاً ، لتشكيل سائل يستحلب بعدئذٍ بعناية بالماء .

عندئذٍ يحول المستحلب إلى كريات ، ويطرد المذيب بالتسخين . تنخل الكريات للحصول على حجم منتظم ويمكن إضافة النتروغليسرين إليها لإعطاء كريات ملدّنة مزدوجة القاعدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المعالجة بمنظمات سرعة الاحتراق ، كثنائي نترات التولوين dinitritoluene ، يمكن أن تسبب زيادة في سرعة الاحتراق عندما تنقص مساحة السطح بالنسبة للاحتراق .

والكرية هي أهم شكل ممكن لتناقض الاحتراق . وتؤدي المعالجة المناسبة إلى احتراق الكرة بشكل متدرج .

تصبح الكريات غير عملية إذا زاد قطرها على 3 مم ، ولهذا فإن الذخيرة الحربية فقط هي التي تصنع حتى عيار 50 (0.5 إنش = 12.7 مم قطر الرصاصة) . وأكثر ذخائر التدريب هي من البارود الكروي .

الوقود الدفعي للصواريخ :

هناك خيارات متعددة لتصميم الأنظمة الدفعية الفعالة ، فالسوائل ، والمواد الصلبة ، والوحدات الصلبة المصبوبة كلها قيد الاستعمال . وتستمد أنظمة الدفع الصاروخية طاقتها من مصادر كيميائية .

الوقود الدفعي الصاروخي عبارة عن متفجر بطيء يتألف من الفيولات التي تتضمن مؤكسدها الخاص بها أو مفاعلاً آخر لإحداث تفاعل مخطط . إن دفع الغاز الحار المنفلت يدفع الجهاز إلى الأمام ، وفقاً للمبدأ القائل بأن القوى تؤثر بالتساوي في الاتجاهات المقابلة .

تستخدم الأجهزة العالية الأداء ضمن تحكم دقيق لإطلاق القذائف الموجهة والسفن الفضائية في مهمات استكشافية وعلمية وللأغراض العسكرية في الهجوم والدفاع . الانتقاء الدقيق للمقومات الدفعية مهم لإنتاج حرارة وضغط الغرف العاليين.

يجب أن تكون الغازات المنتجة من وزن جزيئي منخفض. قد تكون حرارة التفاعل عالية جداً بحيث لا تتحملها المادة الإنشائية ، عندها يجب فيها تخفيض درجة الحرارة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بارود لادخاني أحادي القاعدة . ومن أجل مخطط إنتاج السيلولوز ، انظر الصورة 22–2. لاحظ أن النجمات تشير إلى المعدات المربوطة لاسترجاع المذيب .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

العوامل السابقة هي العوامل الأكثر أهمية في معادلة تحديد ***الدفع النوعي*** specific impulse، أو عدد باوندات دفع الباوند الواحد من وزن الدافع المحترق في ثانية ، حيث يحدد الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة T المقسّم على الجذر التربيعي لمتوسط الوزن الجزيئي M للغاز الناتج قيمة الدفع النوعي : $S.I. = \sqrt{T} / \sqrt{M}$.

وتبين الصورة 22–4 خصائص الأنواع الرئيسية للوقود الدفعي للصواريخ .

الصورة 22–4. الكلفة النسبية والدفع النوعي للوقود الدفعي الصاروخي . لاحظ أن الكلفة ترتفع مع جودة أداء الوقود . الأكسجين السائل LOX ، الهيدرازين N_2H_4 ، والبوروإيتان B_2H_6 (diborane) ، ثاني فلوريد الأكسجين OF_2 ، فيول هيدروكربون الكيروسين RP-1 ، وقود الطائرات النفاثة JP-1 .

الوقود الدفعي السائل : الوقود الدفعي السائل هو الوقود الذي يضاف إلى حجرة الاحتراق على شكل سائل . ويشمل كافة السوائل التي تستخدم في جهاز وقود وحيد الدفع ، والتي تعمل كوقود ، ومؤكسد ، ومحفِّز .

يستخدم الوقود السائل في أكثر الأحوال في أجهزة الوقود الثنائي الدفع (وقود ومؤكسد يختزنان في صهريجي وقود وتجري تغذية حجرة الاحتراق بهما

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

منفصلين) . وقد أدرج في الجدول 22– 5 بعضاً من أفضل أنواع الوقود الدفعي المعروفة ، وبعضاً من خواصها . أنظمة الوقود الدفعي السائل هي الأساس للحصول على الطاقة الدفعية اللازمة للرحلات الفضائية التي يقوم بها بني البشر .

يستخدم اليوم في الصواريخ عالية الأداء الأكسجين السائل liquid oxygen (LOX) والهيدروجين السائل LH_2 كوقود ، بسبب ارتفاع دفعهما النوعي وانخفاض كلفتهما . ويمكن التوصل إلى زيادة فعالية التخزين عن طريق تحويل كامل الهيدروجين تقريباً إلى شكل بارا para . وتستخدم وحدات صلبة كبيرة من الوقود إذا كانت فترة التخزين طويلة .

الوقود الدفعي الصلب : يتفوق الوقود الدفعي الصلب على السائل في كونه أبسط تصميماً وأسهل تخزيناً ، ومعالجة ، وتزويداً . وكلفته أقل لأن مقوماته تتحد في قالب يعمل على احتجاز المواد ويضفي عليها الشكل المرغوب ، ويمكن إطلاقه بشكل سريع ، كما يمكن التنبؤ بسرعة احتراقه . وكان الوقود الصلب قد صنف أصلاً في زمرتين : الوقود الدفعي الصلب ***اللامتجانس*** ، أو ***المركب*** (يوجد المؤكسد والمختزل في طورين منفصلين) ، والوقود الدفعي الصلب **المتجانس** (يوجد المؤكسد والمختزل في طور مفرد أو غرواني ، مثل النتروسيلولوز المنحل في النتروغليسرين) . وتضاف بعض المواد بنسب قليلة لضبط الخواص الفيزيائية والكيميائية في هذا النوع من الوقود ، وقد أدرجت خواصه في الجدول 22–6.

يستخدم الوقود الدفعي الصلب في عدد من المجالات : وحدات دفع الصواريخ ، والطائرات الهدفية بدون طيار ، والمزالج فوق الصوتية . والصواريخ التي تستخدم لفصل المراحل أثناء الطيران ولتسوية النقص في صهاريج الوقود الدفعي السائل هي في العادة من النموذج الصلب ، وعلى سبيل المثال ، تتوفر بعض التفاصيل حول مراحل صاروخ القذيفة بين القارات مينيت مان Minute Man ICBM التي تعمل بالوقود الدفعي . هناك غلاف يحتوي على لفائف من فتائل زجاجية لكلتا المرحلتين الأولى والثانية تستخدمه الغواصات التي تطلق صواريخ بولاريس يحمل وقوداً دفعياً صلباً . ويستخدم الوقود الصلب أيضاً في الصواريخ الكابحة ذات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الكبسولة من نوع ميركوري mercury للعودة إلى الأرض . لم تتسرب مخططات للإنتاج والمعدات ، ولكن وصفت طرق المعالجة .

الجدول 22–5. الوقود الدفعي الشائع.

Propellant الوقود الدفعي	Application التطبيقات	Specific Impulse* الدفع النوعي	Density الكثافة	Combustion Temperature C° درجة حرارة الاشتعال
O_2/C_2H_5OH 92.5%	Redstone	287	0.99	3116
O_2/RP-1	Atlas, Jupiter, thor, Titan1, Saturn, F-1 Engine	301	1.02	3400
O_2H_2	Centaur,Saturn, J-2 Engine, M-1 engine	391	0.28	2730
WFNA**/JP-4	Small aircraft engines	268	1.33	2960
IRFNA***/UDMH	Agena, Able	277	1.25	2955
IRFNA/60% JP-4 +40 % $(CH_3)_2N_2H_2$	Bomare A	269	1.31	2930
N_2O_4/50% N_2H_4 + 50% $(CH_3)_2N_2H_3$	Titan II, III Titan Trans,Apollo	288	1.21	3090
$N_2O_4(CH_3)N_2H_3$	Gemini	288	1.21	3116
IRFNA/MAF****	Bullpup B	270	1.31	2760
90% H_2O_2/JP-4	Small aircraft engine	266	1.29	2525
90% H_2O_2 monopropellant	Mercury, many others	151	1.39	760
N_2H_4 monopropellant	Mariner, Ranger	191	1.01	621

* دفع بمقدار باوند واحد لكل باوند من وزن الوقود في الثانية . انظر النص .

** WFNA، حمض الآزوت الأبيض المدخّن .

*** MAF، حمض الآزوت الأحمر المكبوت المدخن .

**** MAF، وقود أميني مختلط .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأقمار الاصطناعية نموذج آخر من السفن الفضائية التي يحتاج إطلاقها إلى دفع صاروخي . وقد وضع عدد منها في مدار الأرض ، بعضها من أجل الاتصالات (Telstar) ، أومن أجل الأرصاد الجوية (Zeros) ، أو لقياسات علمية ، أو لتحليق الإنسان في الفضاء ، أو للكشف عن الانفجارات النووية .

الجدول 22–6. الوقود الدفعي الصلب للصواريخ .

نموذج الوقود الدفعي	مركب قابل للصب	ثنائي القاعدة بالبثق
الجهاز الدافع	**فيول – عامل مؤكسد $NH_3ClO_4(C_2H_4O)_n$**	**NC, NG, شتى**
اختلاف المقوم النموذجي ، %	**$KClO_4$(50-85), $(C_2H_4O)_n$(50-15)**	**NC (50-60), NG (30-45), شتى (1–10)**
حرارة اللهب الأديباتية (مئوية)	**2480–1540**	**2900–2100**
دفع نوعي نموذجي بمستوى سطح البحر	**240–175**	**230–205**
سرعة مميزة، كم/ثا	**1.46–1.16**	**1.52–1.37**
الكثافة، غ/سم^3	**1.74–1.52**	**المتوسط 1.61**
الحد الأدنى للاحتراق، KPa	**1360 <**	
الحدود المحتملة المسموح بها لدرجة حرارة التشغيل (مئوية)	**–57 إلى 112**	**–29 إلى 96**
قابلية التخزين	**جيدة**	**مرضية**
دخان	**أكثره بمؤكسد منخفض ، أقله بمؤكسد عال، الضباب عند الرطوبة النسبية أكثر من 80%.**	**بسيط**
الخواص الآلية الميكانيكية	**لين ورجوعي إلى الصلابة والمتانة**	**صلب ومتين**

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدامات صناعية شتى للمتفجرات :

هناك عدد من الإجراءات الصناعية التي تكون فيها الكميات القليلة من المتفجرات بالغة الأهمية . يمكن وضع البرشام المتفجر بدون تعزيز الأدوات . كانت أجهزة الدفع ، والساحبات المسمارية ، وأجهزة الفصل ، وأدوات الإطلاق موثوق بها جداً أثناء البعثات الفضائية ووجدت لها استخداماً في معدات الإسعاف . وأصبح تشكيل المعادن وصياغتها وتغليفها بالتلحيم الانفجاري طرقاً مهمة في التصنيع . ويستخدم التلحيم الانفجاري لتشكيل المبادلات الحرارية اللوحية . فقد حققت عملية قصّ المعادن وثقبها نجاحاً جيداً . تعمل المقاعد الانقذافية بطاقة التفجير. ويجري اليوم ربط الكبل والوصلات الكهربائية بشحنات متفجرة . وتدمج المساحيق المعدنية إلى أشكال مقولبة باستخدام المواد المتفجرة . وقد تكون المتفجرات هي أفضل خيار حيث ينجز العمل عن طريق موجه موثوق وسريع . ويبقى الكثير مما ينتظر الاكتشاف .

الصواريخ النارية Pyrotechnics :

لاتحظى صناعة المفرقعات النارية في هذه الأيام بأهمية كبيرة ، وذلك بسبب القوانين المضادة لصناعتها . ولكن مزائج الصناعة النارية ماتزال تستخدم في مجالات كثيرة : أسهم الإشارة المضيئة ، وصواريخ الإشارة البحرية ، ونور الإشارة الأحمر (ضوء التحذير الأحمر) الذي يستخدم في الشاحنات والقطارات للدلالة على حالة طارئة ، ومزائج الضوء الملون التي تستخدم للأغراض العسكرية . تتألف هذه النواتج عادة من مزائج من عوامل أكسدة قوية ، ومواد سهلة التأكسد ، ومختلف المواد الأخرى التي تعمل كأربطة وتعمل على تبديل صفة النور، إضافة إلى إنتاج المادة الكيميائية الملونة نفسها . وهناك مركب نموذجي يستخدم في صناعة اسهم الإشارة .

ويتألف من المواد التالية : نترات الباريوم (عامل مؤكسد) 34 % مغنزيوم (لإنتاج الحرارة) 36 % ، مسحوق الألومنيوم (لإحداث نور قوي) 8 % ، أوكسالات الصوديوم (لإحداث لون خفيف أصفر) 20 % ، إستيارات الكلسيوم ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

زيت الخروع ، زيت بزر الكتان (كمواد رابطة) 2 % . وبما أن هذه الصيغة لاتشتعل بسهولة ، لذلك تستخدم دائماً مادة إشعال تتألف من مزيج بنسبة 75 % من البارود الأسود و25 % من الصيغة السابقة لبدء الإشعال . وتستخدم وسيلة آلية لبدء احتراق الصيغة .

الثقاب Matches :

صناعة الثقاب من الصناعات الأساسية الممكنة بدرجة عالية . وعملياً ، تصنف كافة أنواع الثقاب في الوقت الحاضر في صنفين : ثقاب الأمان ، وثقاب القدح في أي مكان strike-anywhere matches . وفي النوع الثاني هذا ، يتألف مركب الرأس بصورة أساسية من وقود ذي نقطة اشتعال منخفضة ، هو عادة سلفيد الفسفور الأحادي النصفي (P_4S_3) ، وعامل مؤكسد مثل كلورات الباريوم أو البوتاسيوم ، وزجاج مسنفر ، وغراء . لايستخدم سلفيد الفسفور الأحادي النصفي في ثقاب الأمان ، بل يستخدم سلفيد الأنتيمون في الرؤوس كعامل منتج للّهب .

المتفجرات العسكرية :

الكلفة أقل أهمية في حالة المتفجرات العسكرية ، وما يشدد عليه هنا هو الأداء وصلاحية عمر التخزين . وتستخدم المواد العضوية في تصنيع هذه المتفجرات أكثر مما تستخدم في العمل الصناعي ، مع ذلك ، تبقى نترات الأمونيوم هي المادة الرئيسية للتفجير .

إن تكامل الذخيرة هو الأساس لإشعال الطلقة . وتختلف أحجام الذخائر العسكرية من أسلحة بقطر عيار 30 (قطر الطلقة 0.30 إنشاً = 7.6 مم) إلى أسلحة بقطر17 إنشاً = 432 مم. وتظهر في الصورة 22–5 المقومات الأساسية لتكامل الذخيرة الشديدة الانفجار .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتألف الوحدة من غلاف رقيق للخرطوشة يحمل كبسولة التفجير ، والإشعال والشحنة الدافعة . يصمم الغلاف بحيث يدخل بسهولة إلى السلاح ، وأن يتمدد عند الانفجار ليسد المغلاق بحيث يمنع إفلات الغازات نحو المؤخرة ، فيوفر بذلك للوقود الدفعي الموجود في منتصف الغلاف أقصى تأثير يمارسه على المقذوف . تحتوي الكبسولة على كمية بسيطة من مزيج الشعيلة [مثل : $KClO_3$ + $Pb(CNS)_2$ + Sb_2S_3 + TNT + ground glass] . ينفجر هذا المزيج بتأثير مسمار التفجير ويحدث لهباً يشعل شحنة البارود الأسود في جهاز الإشعال التي تشعل بدورها شحنة الوقود الدفعي المؤلف من بارود عديم الدخان ذي حبيبات خشنة . ويتسبب احتراق هذا البارود بتسريع إطلاق الغاز المسخّن ، الذي يطرد المقذوف من السلاح . وعند الهدف ، ومن خلال تأثير أو من خلال عمل الصمامة الزمنية ، تنفجر كمية قليلة من مادة التفجير الأولية (المفجّر) الأمر الذي يسبب تفجير مادة التعزيز ، وهي مادة متفجرة متوسطة الحساسية (بين مادة التفجير الأولية وحشوة التفجير) ، التي تلتقط صدمة الانفجار من المفجّر، فتضخمها، وتضمن اكتمال تفجير الحشوة . تكون حشوة التفجير الشديد في العادة مادة TNT وحدها أو ممزوجة مع نترات الأمونيوم. وأكثر هذه الحشوات عبارة عن مزائج مثل : الأماتول Amatol (TNT + NH_4NO_3) ، والمركب B (RDX + TNT) ، والبنتوليت pentolite (PETN + TNT) ، والتتراتول tetratol (تتريل + TNT + ألومنيوم) ، والأوكتول octol (TNT + tetryl + NH_4NO_3) . وتستخدم بكرات الأمونيوم Ammonium picrate في القذائف الخارقة للدروع بسبب مقاومتها العالية للصدمات . وتستخدم المتفجرات الصناعية والعسكرية نموذج السلسلة نفسها :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 22–5. الوحدة المتكاملة للذخير الحربية الشديدة الانفجار .

البادىء – الشعيلة (كبسولة التفجير) ، ومادة التعزيز (booster) ، وحشوة التفجير (عامل التفجير) ، باستثناء صمامة الإشعال التي هي نموذج ما من أداة آلية أو إلكترونية لإحداث التفجير حسب الرغبة عند الصدمة ، أو بعدها ، أو قريباً منها .

يجب أن لايدهشنا أن يكون لأكثر المتفجرات العسكرية استخدام ما في الميدان الصناعي ، نظراً لتشابه الكثير من الاستخدامات العسكرية والصناعية . وقد أتينا سابقاً على دراسة البارود اللادخاني ، والبارود الأسود ، وكبسولات التفجير . تميل الوحدات العسكرية لأن تكون أكبر ، ويستلزم الأداء المطلوب ضبطاً نوعياً أفضل ، كما يجب العمل على تخفيف التأثيرات الواقعية للتخزين طويل الأمد ضمن الظروف الصعبة . ونورد فيما يلي بعض المتفجرات الرئيسية المستخدمة .

TNT (Tri nitro toluene) :

على الرغم من تطوير متفجرات أخرى حديثة ، يبقى الـ TNT مادة متفجرة مهمة من الناحية العسكرية ، وخصوصاً عند مزجها مع نترات الأمونيوم. ويتيح انخفاض نقطة انصهارها (80 ° مئوية) شحنها إلى القنابل والقذائف في حالة منصهرة . وهي لاتميل ، كحمض البكريك ، إلى تشكيل أملاح معدنية حساسة للصدمة . وتصنع مادة TNT عن طريق نترجة التولوين toluene على عدة مراحل مع مزيج من حمض الآزوت وحمض الكبريت . استخدمت سابقاً نترجة المراحل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الثلاث لأحادي وثنائي وثلاثي النتروتولوين ، ولكن المفاعلات الصهريجية المرتجة (المختلطة) ذات الجريان المستمر والوحدات الأنبوبية التي تستخدم جريان التيارات المتعاكسة للأحماض المركزة والتولوين تتيح الحصول على مردود وضبط أفضل ، وتكاليف أقل .

التتريل Tetryl :

[2,4,6-trinitrophynelmethylnitramine , $C_6H_2(NO_2)_3NCH_3NO_2$]

يستخدم التتريل بصورة رئيسة كشحنة أساس في كبسولات التفجير ، وكمادة تفجير معززة في القنابل شديدة الانفجار ، والمتفجرات الانشطارية . ويحضر عادة عن طريق تأثير مزيج حمض الكبريت وحمض الآزوت على الأنيلين ثنائي المثيل dimethylaniline في النترجة متعددة المراحل .

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 2HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3N(CH_3)_2.(NO_2)_2. + 2H_2O$$

$$C_6H_3N(CH_3)_2(NO_2)_2 + 8HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_2(NO_2)_3NCH_3NO_2 + 6NO_2 + CO_2 + 6H_2O$$

ويمكن ايضاً تصنيع التتريل عن طريق ألكلة 2,4-dinitrochlorobenzene مع المثيل أمين methylamine ونترجة الناتج بعد ذلك .

التتريل مادة تنفجر بقوة كبيرة مع حساسية متوسطة وقدرة عالية للتشظي .

حمض البكريك picric acid :

لايصنع حمض البكريك (2,4-trinitrophenol) بالنترجة المباشرة للفينول ، نظراً لتشكل الكثير من النواتج الثانوية التأكسدية . ويصنع بدلاً من ذلك عن طريق نترجة سلفونات الفينول phenolsulfonates مع حمض مختلط . ويستخدم الحمض المختلط حالياً على صعيد عالمي تقريباً . أملاحه المعدنية الثقيلة حساسة إلى حد خطير ، ويستخدم بصورة رئيسية لتصنيع بكرات الأمونيوم ammonium picrate .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المادة المتفجرة د Explosive D :

تصنع المادة المتفجرة د ، أو بكرات الأمونيوم ammonium picrate عن طريق معادلة محلول حمض البكريك المائي الحار بالأمونيا المائية .

وتستخدم هذه المادة في القذائف الخارقة للدروع كحشوة تفجير . وبما أنها ملح، فإنها لاتنصهر ، ولذلك يمكن شحنها بالانضغاط .

PETN :

PETN ، penta erythritol ، واحدة من أكثر المتفجرات العسكرية شدة وحساسية . لاستخدامها كمادة معززة للتفجير ، أو كشحنة تفجير ، أو كعبوة بلاستيكية ناسفة ، تخفف حساسيتها بمزيج من الـ TNT أو بإضافة الشمع . يمكن تصنيع هذه المادة عن طريق نترجة الـ penta erythritol مع حمض الآزوت المركز (96 %) ودرجة حرارة 50 ° مئوية . وربما يسير تفاعل التحلل على النحو التالي :

$$C(CH_2ONO_2)_4 \rightarrow 3CO_2 + 2CO + 4H_2O + 2N_2$$

تستخدم مادة PETN في تصنيع صمامات التفجير وكبسولات التفجير التجارية ، ولها استخدامات طبية محدودة .

RDX :

RDX، أو السكلونيت cyclonite، أو *sym*-trimethylenetrinitramine $[(CH_2)_3N_3(NO_2)_3]$ ، واحدة من أكثر المواد المتفجرة قوة في الوقت الحاضر . وتستخدم في مزيج مع الـ TNT والألومنيوم ، يعرف باسم توربكس Torpex، في المناجم ، وقذائف الأعماق ، والرؤوس المتفجرة في قذائف الطوربيدات . وتستخدم أيضاً كمقوم في المواد المتفجرة في القذائف والقنابل ، وتخفف حساسيتها بالشمع أو بالمواد الزيتية . وللبنتوليت pentolite ، الذي يصنع عن طريق صبّ روبة PETN مع روبة TNT ، استخدامات متخصصة ، فعلى سبيل المثال ، يستخدم بنتوليت 50 : 50 كمادة تعزيز لعوامل التفجير السائلة ومزائج نترات الأمونيوم – زيت الوقود المحببة وكشحنة رئيسية في معززات البروكور procore boosters . طور

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

البريطانيون أول طريقة تركيبية عملية ، تتضمن نترجة الـ hexamethylenetetramine الإتلافية مع حمض الآزوت المركز :

$$C_6H_{12}N_4 + 3HNO_3 \rightarrow C_3H_6O_6N_6 + 3HCHO + NH_3$$

وكانت الطريقة المؤتلفة قد طورت من قبل باخمان في جامعة ميتشغن، حيث استخدم ناتجاً ثانوياً للحصول على مول ثانٍ من RDX. قد طورت هذه الطريقة كنموذج مستمر من قبل تنيسي إيستمان ، حيث تعتبر من أكثر طرق التصنيع اقتصادية (بمردود 70 %) .

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \rightarrow 2C_3H_6O_6N_6 + 12CH_3COOH$$

وتفيد أيضاً بعض النواتج الثانوية من هذه التفاعلات كمتفجرات .

أزيد الرصاص Lead Azide :

حل أزيد الرصاص على نطاق واسع محل فلمينات الزئبق كبادئ تفجير في كبسولات التفجير . واستقرار الفلمينات أقل من المستوى المرغوب ، كما يتوجب تصنيعها في دفعات صغيرة ، وتحتوي على زئبق نادر وسام . أما أزيد الرصاص فيتميز بدرجة عالية من الاستقرار ، ولا يحتوي على مواد استراتيجية ، ويمكن تصنيعه في دفعات كبيرة عن طريق معالجة أزيد الصوديوم sodium azid بأسيتات أو نترات الرصاص . ويمكن تصنيع أزيد الصوديوم من أميد الصوديوم sodium amide وأكسيد النيتروز nitrous oxide .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$$
$$2NaN_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2 \rightarrow Pb(N_3)_2 + 2Na(C_2H_3O_2)$$

ستيفنات الرصاص Lead Styphnate :

حمض الاستيفنيك Styphnic acid هو ثالث نتريت الريزورسينول tri nitro resorcinol ويشكل ملحين أثناء تفاعله مع أسيتات أو نترات الرصاص: ستيفنات الرصاص القاعدية $[C_6H_2(NO_2)_3OPbOH]$ ، وستيفنات الرصاص . وتفضل ستيفنات الرصاص كمقوم تفجير . يمكن تحضير حمض الاستيفنيك من ثنائي نتريت كلوروبنزين di nitro chloro benzene ، ولكن مردود نترجة الريزورسينول سيء جداً.

المواد الحارقة Incendiaries

قد تكون المزائج الملتهبة من أقدم الأسلحة التي عرفها الإنســان ، لأن تدمير كثير من المدن القديمة يعزى إلى استخدام النار . فقد عمد شمشوم Samson إلى ربط الجمر بأذناب الثعالب ودفع بها عبر حقول القمح في فلسطين . وكانت المواد الحارقة هي الصنف الوحيد من المخزون الكيميائي الذي استهلك بكثرة أثناء الحرب العالمية الثانية كما كانت من العوامل الفعالة في إحراز النصر . وإذا توخينا الدقة ، فإن المادة الحارقة تسبب إشعال المواد القابلة للاحتراق عند الهدف ، كالمباني الخشبية والمنتجات البترولية. وقد تكون المواد الحارقة على شكل قنابل ، وقنابل صغيرة ، وقذائف مدفعية ، ورمانات يدوية . وتصنف في مجموعتين ، المواد الحارقة المعدنية والمواد الحارقة البترولية . تؤمن المواد الحارقة المعدنية مصادر شديدة للإحراق ، أما مصادر الوحدات البترولية التي تتطاير فأقل شدة بكثير .

وتشمل المواد الحارقة المعدنية القنابل ذات الأغلفة المعدنية ، وتصنع عادة من سبيكة المغنزيوم القابلة للاحتراق والتي تملأ بمزيج مؤلف من نترات الباريوم والألومنيوم مع الثرميت Thermite لإشعال الغلاف . والثرميت مزيج مؤلف من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مسحوق الألومنيوم وأكسيد الحديد ، الذي يحترق بشدة عند إشعاله محدثاً حرارة عالية ولا يمكن إطفائه بالماء .

$$3Fe_3O_4 + 8Al \rightarrow 4Al_2O_3 + 9Fe \qquad \Delta H = -3.01\ MJ$$

تستخدم بعض المواد التي تشتعل بسهولة، كالبارود الأسود ، لإشعال الثرميت . ويضاف أحياناً الفسفور الأبيض أو كمية بسيطة من التتريل كمعيق لعمال الإطفاء .

تحتوي المواد الحارقة البترولية على الغازولين المثخَّن بعدد من المقومات . وكان المطاط من أول المثخِّنات المرضية ، لولا أن اكتشفت مثخنات أخرى مثل بوليمر ميتاكريلات الإيزوبوتيل Isobutyl methacrylate polymer ، الذي كان يحل في الغازولين بالاشتراك مع صابون الكلسيوم . وربما كان النابالم napalm من أكثر هذه المثخنات أهمية . والنابالم هو صابون الألومنيوم الحبيبي الذي يحضّر عن طريق ترسيب سلفات الألومنيوم في قلى زائد مع جزأين من أحماض زيت جوز الهند ، أحد الجزأين من حامض النفثين naphthenic acid ، والآخر من حامض الأولييك oleic acid .

يمكن للصابون أن يصمد أمام ارتفاع درجات الحرارة وينتج هلام الغازولين بالمزج البسيط عند درجات الحرارة العادية . يتفوق النابالم على جلّ المطاط في الفعالية ويمكن استخدامه في قاذفات اللهب حيث يكون جلّ المطاط لزجاً جداً. وبسبب قاذفات اللهب أصبح النابالم سلاحاً مهماً ومرعباً.

تؤمن أسلحة اللهب الوقود للنار التي تدمر الهدف بالحرارة ، كالأفراد ، أو الأسلحة ، أو المعدات الألكترونية . وأسلحة اللهب هي في العادة قنابل ضخمة أو قاذفات لهب مركبة على عربات مدرعة . وتشعل هذه الأسلحة أيضاً المادة القابلة للاحتراق الموجودة عند الهدف . تستخدم قاذفات اللهب على نحو محدود لكبح النباتات غير المرغوبة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأسلحة الكيميائية السامة :

بدأ الاستخدام الحديث للمواد الكيميائية السامة في عام 1915 ، بإطلاق كميات كبيرة من الكلور ، وهو غاز أثبت عدم فعاليته تقريباً بسبب انخفاض وزنه الجزيئي وما ينجم عن ذلك من ارتفاع في سرعة الانتشار ، الأمر الذي يصعب معه تكوين التراكيز والمحافظة عليها من أجل إحداث الإصابات في المنطقة المرغوبة .

أما سموم التلامس مثل " غاز الخردل " فكانت أشد فعالية . وهي عوامل مداومة بسبب انخفاض ضغط البخار . وقد ابتكر نوع من العوامل السامة المحسنة ، يحتوي على المواد الكيميائية والبيولوجية . فإذا استخدمت هذه العوامل ضد عدو غير متهيئ ، فسوف تكون فعالة جداً . وقد تكون مفيدة إذا استخدمت كسلاح دفاعي لحرمان العدو من منطقة ما ، ولكنها إذا استخدمت كسلاح هجومي ، فسنحتاج إلى عملية تنطوي على صعوبة للتخلص من التلوث قبل دخول الوحدات العسكرية المتقدمة إلى المنطقة . والألبسة الواقية والكمامات تعرقل الحركة وتخفف الفعالية إلى حد كبير . إن استخدام المواد السامة مدان عالمياً ، ولكن الخوف وعدم الثقة المتبادلين يدفعان إلى الاستمرار في تطوير تلك الأسلحة .

تتميز العوامل المصممة لإحداث عجز مؤقت بالأهمية في كبح الشغب والعصيان المدني . ويمكن لهذه المواد أن تحدث العطاس، و/أو الدموع، و/أو القياء و/أو الغثيان . و قلما تكون أقنعة الغاز فعالة ، أما الكمامات فتلزم لتأمين وقاية مناسبة . وتتضمن الغازات المسيلة للدموع والتي يشيع استعمالها الكلوروأسيتوفينون chloroacetophenone ، والبروم بنزيل سيانيد brombenzylcyanide، وأورثو كلورو بنزيل مالو نتريل o-chlorobenzylmalonitritle.

دخان الحجب Screening Smokes :

يستخدم الدخان أو الضباب الثابت لحجب منطقة ما على أساس مؤقت . وينشر الدخان بوسائط آلية ، وحرارية ، وكيميائية . ويجري تكوين الضباب في معظمه عن طريق تشكيل قطيرات منخفضة طيارة من الماء تبقى متناثرة في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجو. ويستخدم الفسفور الأبيض ، الذي يحترق إلى P_2O_5 ، واحتراق هيكساكلوروإيثان – زنك ، الذي يشكل $ZnCl_2$ ، وثلاثي أكسيد الكبريت، وحمض كلوروسلفونيك ، الذي يطلق HCl وH_2SO_4 لتكوين نويات كيميائية لتشكيل الضباب . يستخدم ضباب الأبخرة الزيتية في الرمانات اليدوية الدخانية . ويصنع الدخان الملون عن طريق حرق مزائج الصواريخ النارية التي تتطاير منها مختلف الأصباغ العضوية المقاومة للحرارة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفصل 23

صناعات
المنتجات الفوتوغرافية

عبارة " التصوير الضوئي Photography " مشتقة من كلمتين يونانيتين تعنيان " الرسم بالضوء drawing by light " . والرؤية هي الطريقة الأكثر شيوعاً التي عرفها الإنسان في تنظيمه لاستقبال ونقل الانطباعات عن العالم الذي يعيش فيه ، وهذا دليل كاف على أهمية التصوير الفوتوغرافي بالنسبة للحضارة الحديثة . ولا يكاد يخلو حقل من حقول النشاط الإنساني في الوقت الحاضر ، سواء في الصناعة ، أو العلم ، او الاستجمام ، أو نقل الأخبار ، أو الطباعة ، أو حتى تسجيل تواريخ الأسرة من لمسة من لمسات العملية الفوتوغرافية . ومع أنها من أحدث الطرق في الصناعة الكيميائية ، فأنها تحظى بإعجاب عالمي .

تاريخياً : يعود أول استخدام مسجل لعدسة من أجل تشكيل صورة إلىأواخر القرن السادس عشر . وكان تأثير الضوء على أملاح الفضة معروفاً لدى الكيميائيين القدامى ، ولكن ويدوود Wedgwood ، وهو ابن خزاف إنكليزي ، كان أول من استخرج بنجاح في مطلع القرن التاسع عشر صوراً سلبية على ورق مشرب بأملاح الفضة. وفي عام 1819 ، اكتشف هيرشل Herschel خواص التثبيت التي تحملها ***ثيوسلفات الصوديوم*** Sodium thiosulfate ، وبالتالي فتح الطريق لنسخ الصور الدائمة وتحقيق أول عرض لما يدعى بـ " الصور الفوتوغرافية " ، وكان ذلك في عام

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

1839 . في العام نفسه ، بين الفرنسي داغير Daguerre للناس وصفته الخاصة بتصنيع التصوير الدَّغَري daguerreotype المعروف ، ويحتمل أن يكون الأمريكي دريبر Draper هو أول من أنتج صورة فوتوغرافية . تسبب الإعلان عن هذه الطرق بالمطالبة بتحسين العدسات ، وقد تم ذلك بسرعة . فقد قام آركر Archer ، عام 1851 ، بتحسين وإكمال طريقة الـ " كولوديون الرطب " ، ولكن كافة طرق الكولوديون المعروفة من قبل الناس استبدلت باللوح الجيلاتيني الجاف الأكثر تفوقاً والذي اكتشفه مادوكس Madox . وفي عام 1873، اكتشف فوجل Vogel في جامعة برلين أن الجزيئات الصبغية الممتزة على بلورات هاليد الفضة تزيد إلى حد كبير من حساسية هذه البلورات للضوء (التحسس الطيفي Spectral Sensitization) . وأدخل جورج إيستمان George Eastman ، في عام 1889 الفلم الملفوف الشفاف وعمم كاميرا التصوير بالخطف (Snapshot) التي نعرفها اليوم . وبعد ذلك ، سرعان ماابتكرت الطرق العملية لإنتاج أشرطة سينمائية . واستخدمت شركة ألمانية Works of Germany Hoechst Dye قبل عام 1904 مستحلبات تتحسس بالألوان ، وأدخلت ألواح راتين Wratten البانوكروماتية عام 1906 . في الوقت نفسه ، أعلن في أمريكا عن ورق فيلوكس Velox للتظهير ، نتيجة لاكتشافات Leo H. Baekeland . وأدخل فيلم التصوير حوالي عام 1920 ، وفي الوقت نفسه تقريباً ، تعمم استخدام طبع العروض .

ومنذ مطلع العشرينات ، حدثت تطورات أساسية وسريعة في كل أطوار هذه الفن ، حيث بلغت تلك التطورات ذروتها في عام 1928 بإدخال فيلم الألوان الطبيعية والصور العملية الملونة للهواة في عام 1941 . وهذا الحقل الأخير ، حقل التصوير الملون، هو الذي يبشر بالنجاح في المستقبل . نشأ الوضع المتقدم الذي يحظى به التصوير الفوتوغرافي حالياً من خلال البحث عن الأساسيات في هذا الحقل واستخداماتها .

الاستخدامات والاقتصاديات :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يستخدم التصوير الفوتوغرافي في تطبيقات واسعة المجال . فالهاوي يستخدمه في طرق رئيسية ثلاث : طباعة الصور عن صور سلبية (مباشرة وعن صور سلبية ملونة) ، والصناعة السينمائية المنزلية ، والشرائح المصورة الشفافة . أما استخدامه المهني فأكثر تنوعاً : التسلية ، والثقافة ، وترويج المبيعات ، والتصوير التخطيطي في المجلات ، والرسم التوضيحي المصور في الصناعة ، وتسجيل المعلومات ، والاختبار اللاإتلافي بما فيه السجلات الفوتوغرافية ، والعلمية ، والطبية . وتباع في الولايات المتحدة 14% من المنتجات للأغراض الطبية ، و13% لمحترفي الصناعة السينمائية ، و14% للنسخ الفوتوغرافي والإنتاج ، و25 % للاستخدامات التجارية والصناعية ، و36 % للهواة . ويقدر أنه تصنع سنوياً أكثر من 6×10^{9} صورة ، 85 % منها بالألوان من قبل الهواة . وفي الصناعة السينمائية المنزلية ، حل الفيلم الملون بصورة كاملة تقريباً (99 %) محل الفيلم الأسود والأبيض .

عملية التصوير الفوتوغرافي :

التصوير الفوتوغرافي هو عملية لإنتاج صورة مرئية فوق مادة بتأثير الضوء أو طاقة أخرى إشعاعية . وهكذا تستخدم الأشعة فوق البنفسجية والأشعة دون الحمراء كبادئين ، وتشمل كلمة " ضوء " ذلك الجزء من الطيف الكهرطيسي الذي يصدر من منطقة الأشعة فوق البنفسجية عبر المنطقة المرئية وإلى منطقة الأشعة دون الحمراء . تستخدم في حالة المعالجات الفوتوغرافية المهمة من الناحية الاقتصادية المواد الحساسة لـ " الضوء " مثل هاليدات الفضة silver halides ، والمركبات الديازوية diazo compounds، والموصلات الضوئية العضوية ، والسلينيوم اللامتبلر amorphous selenium ، وأكسيد الزنك . وتستخدم الأفلام اللافضية بشكل كبير في أشعة إكس الطبية ، والفنون التخطيطية ، والرسوم الهندسية . ولكن هذه الأفلام لم تنتشر في السوق الاستهلاكية لأنها بطيئة مقارنة بأفلام هاليدات الفضة . التطور الحديث الذي يهدد بالسيادة على سوق الأفلام الفضية هو إدخال الكاميرا الإلكترونية التي تستخدم شريط التسجيل التلفزيوني بدلاً من الفيلم لإنتاج الصورة (أشرطة الفيديو والأقراص الليزرية) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستخدم هاليدات الفضة كمادة حساسة في معظم مواد التصوير الفوتوغرافي التي تستخدم على نطاق واسع . وتحمل هذه المواد حساسية طبيعية للأشعة فوق البنفسجية والأشعة الزرقاء . وتهمل حساسيتها للأشعة الخضراء ، والحمراء ، وما دون الحمراء مالم يجر تحريض تحسيسي خاص لهذه المناطق عن طريق امتزاز أصبغة التحسيس المعروفة على سطوحها . والتحسيس للأزرق ، والأخضر ، والأحمر مهم خصوصاً في إظهار الألوان على شكل ظلال للّون الرمادي في التصوير الفوتوغرافي الأبيض والأسود وفي تمويهها بالتصوير الفوتوغرافي الملون. يجري تحضير أملاح الفضة الحساسة للضوء في الظلام على شكل " مستحلبات " جيلاتنية مائية ، وبعد معالجة إضافية مناسبة ، يطلى بها حامل قد يكون من الزجاج ، أو الورق ، أو البلاستيك ، أو مادة أخرى . ومع أن المصنّعين يحتفظون بأسرار الإجراءات الصحيحة التي تستخدم في تحضير المستحلبات التجارية ، لكن المبادىء العامة موصوفة في المراجع . تعد تقنية التصنيع هذه معقدة، ويقوم الذين يستخدمون هذه المواد عادة بشرائها كناتج مطلي ومغلف .

يؤدي تعرض طبقة الفيلم الحساسة للضوء في كاميرا أو في وسيلة أخرى مناسبة إلى تفاعل ضوئي كيميائي على سطح بلورة ملح الفضة . وتتشكل الفضة المنحلة ضوئياً ، والتي تكوّن صورة كامنة ، بالتناسب تقريباً مع كمية الضوء الساقط من اللون الذي تتحسس له البلورات . فتعمل الصورة الكامنة على تحريض تحول إضافي لكامل البلورة إلى صورة من معدن الفضة من خلال تأثير عامل التظهير . وتعتمد كثافة الصورة على عدد البلورات المعرّضة وطول مدة التظهير. فالبلورات التي لم تتعرض أو التي كانت غير حساسة للتعرض للضوء تتظهر ببطء أو أنها لاتتظهر أبداً . وتجري إزالة أملاح الفضة هذه والأجزاء غير المظهّرة منها التي تعرضت للضوء عن طريق تشكيل مركبات ذؤوبة ، تغسل من المادة بعد ذلك بالماء . فنحصل بهذه المعالجة على صورة تتعلق كثافتها مباشرة بكثافة الطاقة الضوئية البادئة . وهكذا ، يُنتج الهدف المضاء على شكل صورة سوداء ، والعكس بالعكس . عند تعريض المادة الحساسة في كاميرا ، نحصل بنتيجة المعالجة التي تحدثنا عنها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

آنفاً على صورة سلبية . ونحصل عادة على الصور الإيجابية باستخدام الصور السلبية لتعديل تعرض الجزء الثاني من مادة التصوير الفوتوغرافي ، والقيام بعد ذلك بإجراء المعالجة المذكورة أعلاه .

طُرحت في الأسواق ، في أعقاب التقدم التكنولوجي الحديث ، أفلاماً إيجابية مباشرة أو أفلام لكاميرات القلب Reversal Camera Films. ونحصل على الصور الفوتوغرافية الإيجابية المباشرة عن طريق أول تظهير للصورة الفضية السلبية ، ثم حلّ الفضة في محلول مؤكسد أو بـ " مادة قصر " . أما التكملة للمتبقي من هاليد الفضة ، والتي كانت تحمل شكل الصورة الإيجابية ، فتّضبّب إما فيزيائياً بالضوء أو كيميائياً بواسطة عامل اختزال ثم تظهّر لإنتاج صورة فضية إيجابية .

معدات ومواد التصوير الفوتوغرافي : تتألف كافة ***الأفلام*** و***الشرائح*** بصورة أساسية من طبقة حساسة للضوء فوق حامل الفيلم المؤلف من أسيتات السليولوز، او البولي إستر polyester ، أو الزجاج . يتركب المستحلب من بلورات هاليد الفضة الدقيقة في الجيلاتين ، يحسس بشكل مناسب عن طريق إضافة بعض الأصباغ أو مركبات الكبريت والذهب من أصناف مختلفة . وتستخدم إضافة إلى ذلك عوامل مضادة للتضبب ، وعوامل تصليد ، ومواد مقرّة ، ومساعدات طلاء ، وظهارة مانعة لتشكل الهالات . وتتشكل الهالات نتيجة لتضبب الطبقة الحساسة للضوء بواسطة الضوء الذي ينعكس إليها من السطح الخلفي للفيلم . يطلى ظهر الفيلم عادة بطبقة من الجيلاتين المصلّد لمنع التجعد . وندرج في الجدول 23–1 المواد الكيميائية الهامة التي تستخدم في المعالجة الضوئية ووظائف تلك المواد .

معالجة المواد السوداء والبيضاء : تحتوي المحاليل الحديثة للتظهير بصورة رئيسية علىأربعة مقومات وظيفية : عامل اختزال عضوي ، ومادة حافظة ، ومسرع ، ومثبط تظهير . يعمل ***عامل الاختزال*** على تحويل هاليد الفضة كيميائياً إلى فضة معدنية في كل النقاط التي أنتج منها الضوء الصورة الكامنة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 23–1. مواد كيميائية منتخبة تستخدم في الولايات المتحدة في الصور الفوتوغرافية بالأبيض والأسود. (تمثل المواد الكيميائية 2% تقريباً من تكاليف المعالجة) .

الاستخدام	الاسم التجاري	الاسم الكيميائي	التأثير
عوامل تظهير قادرة على تحويل البلورات المعرضة من هاليد الفضة في مستحلب إلى فضة بدون تحويل البلورات اللامعرضة في الوقت نفسه	هيدروكوينون ميتول، إيلون فينيلين دي أمين فينيدون	*p*-Dihydroxybenzene *p*-Methylaminophenol *p*-phenylene diamine 1-phenyl-3-pyrazolidone	بطيء ، سريع تبلور حقيقي (سام) يشكل مزائج من إضافات زائدة مع عوامل تظهير أخرى
منشطات لتنشيط عامل التظهير وضبط pH		كربونات الصوديوم كربونات البوتاسيوم	تضبط pH تضبط pH
مواد حافظة ضد الأكسدة لمنع تبقع المستحلب		سلفيت الصوديوم كربونات الصوديوم سترات الصوديوم	يحول منتجات الأكسدة إلى مركبات عديمة اللون
مثبطات لمنع الضباب الكيميائي		بروميد البوتاسيوم 6-nitrobenzimidazol benzotriazole	تأين خفيف لبروميد الفضة
مرسبات الكلسيوم لمنع ترسب الحمأة	Calgon Quadrafos	هكساميتافسفات الصوديوم تترافسفات الصوديوم	تشكل مركبات معقدة تشكل مركبات معقدة
عوامل التبليل، تسهل امتصاص محلول التظهير	كحول محول الصفات	كحول أثيلي	
عامل تعادل		حمض الخل	يوقف التظهير بالتحميض
مثبتات حل هاليدات الفضة اللامعرضة	Hypo	ثيوسلفات الأمونيوم ثيوسلفات الصوديوم	تحول هاليدات الفضة إلى مركبات ذؤوبة في الماء
المكثّفات زيادة الكثافة	مركبات الكروم ، الفضة + الهيبو	ثنائي كرومات البوتاسيوم	
مصلدات	أملاح الألومنيوم، والكروم، والحديد ألدهيدات عضوية	شب الكروم غليوكسال glyoxal ، فورمالديهيد	يصلد الجيلاتين لمنع انحلاله ويزيد المقاومة الآلية
المختزلات اختزال الكثافة	فروسيانيد البوتاسيوم مع الهيبو برمنغنات البوتاسيوم وحمض الكبريت		يختلف مع التركيز: تأكسد الفضة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وبما أن هذا التحويل عبارة عن عملية سرعة ، فإن المظهِّرات العملية هي تلك التي تحول هاليد الفضة بالتماس مع الصورة الكامنة إلى فضة بصورة أسرع من تحويلها لهاليد الفضة غير المتأثر بالضوء . وهذه المظهرات من الناحية الكيميائية هي :

الهيدروكسيد المتعدد polyhydroxide أوالهيدروكسيد الأميني amino hydroxide ، أوالمشتقات الأمينية المتعددة polyamine derivatives ، وهي أروماتية في معظمها. عوامل التظهير الأكثر أهمية من الناحية التجارية هي : hydroquinon ، و *p*-methylaminophenol (Metol ، Elon) ، وبعض المواد الحلقية غير المتجانسة مثل phenidone ، و *p*-phenylenediamines . وسنقوم بدراسة هذه المواد الحلقية بالتفصيل نظراً لأهميتها الخاصة في التصوير الفوتوغرافي الملون .

تعمل المواد الحافظة على وقاية المظهِّر من الأكسدة الجوية . ومن أكثرها شيوعاً سلفيت الصوديوم ، ويستخدم أيضاً الـ بيسلفيت bisulfite والـ ميتابيسلفيت metabisulfite .

وتعمل المسرعات على زيادة القلوية في محلول التظهير، فيزداد بذلك نشاط معظم عوامل التظهير أو الاختزال . وتتضمن هذه المسرعات كربونات الصوديوم والبوتاسيوم ، وميتابورات الصوديوم sodium metaborate ، والبورق .

وقد تسببت القوانين المضادة للتلوث في عدة ولايات في التوقف عن استخدام البورات والبورق . للتحكم بسرعة المظهِّر ، من الضروري استخدام ***مثبط*** ، هو عادة بروميد البوتاسيوم أو مركب حلقي غير متجانس كالبنزوتريازول benzotriazole.

ترتبط نظرية تظهير الصورة الفوتوغرافية بخواص المستحلب . ففي هاليد الفضة ، تعمل التفككات الداخلية كمصائد للإلكترونات . فعندما يمتص هاليد الفضة كمية صغيرة من الطاقة الضوئية ، تتحرر ذرة طليقة من الفضة . تعمل ذرة الفضة هذه كمركز يجذب المزيد من ذرات الفضة المتولدة بالتحلل الضوئي إلى أن يُظَهَّر الموقع المستقر للصورة الكامنة المشحون إيجابياً، ويتشكل Ag_4^+ . تتبدل هذه الصورة الكامنة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إلى صورة مرئية عن طريق ترسيب المظهِّر لكمية كافية من الفضة المعدنية من هاليدات الفضة في المستحلب فوق هذه النويات . قد يتفاعل المظهِّر النموذجي *N*-methyl-*p*-aminophenol (metol) بوجود كمية كافية من السلفيت على النحو التالي :

يتوقف التظهير عند الدرجة المطلوبة عن طريق غمر المادة الفوتوغرافية في مغطس حموضة معتدلة ، من حمض الخل المخفف عادة ، لتخريب الوضع القلوي الضروري للتظهير .

تكون ***عوامل التثبيت*** الحديثة من النموذج اللاتصلبي أو التصلبي بالحمض . وغرضها الرئيسي هو تثبيت الصورة الفضية عن طريق حلّ هاليد الفضة غير المظهّر . والنموذج المستخدم على نطاق واسع يتضمن مذيب هاليد الفضة (ثيوسلفات الصوديوم أو الأمونيوم) ، وعامل مضاد للتبقع (حمض الخل أو حمض الستريك) ، ومادة حافظة (سلفيت الصوديوم) ، وعامل تصليد (شب كروم البوتاسيوم أو الفورمالديهيد) .

تختتم معالجة المواد الفوتوغرافية البيضاء والسوداء بـ ***الغسل*** في ماء جار لإزالة هاليدات الفضة المنحلة عن طريق مغاطس التثبيت . فالغسل التام ضروري لضمان استقرار الصورة لأمد طويل وذلك لتفادي التبقع والتبييض الذين ينجمان عن تحلل مركبات الفضة غير المزالة . وبعد الغسل تجفف المواد عادة بالتسخين . تستخدم معالجة التثبيت أحياناً عندما لايكون ضرورياً التثبيت لأمد طويل أو الحصول على النوعية الجيدة ، أو عند الحصول على الصورة بسرعة . وتتألف هذه المعالجة غالباً من مغطسين :

مغطس المظهّر التقليدي ، يتبعه مغطس التثبيت نفسه ، الذي يحتوي غالباً على ثيوسلفات الصوديوم sodium thiosulfate ، أو ثيوسيانات البوتاسيوم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

potasium thiocyanate ، أو اليوريا urea لا تغسل معقدات الفضة التي تتشكل في هذه المرحلة من المادة ويمكن إيجاز المعالجة الفوتوغرافية بالخطوات التالية :

1- تعريض الفيلم أو الشريحة السلبية في كاميرا .

2- تظهير الصورة الكامنة .

3- تثبيت الصورة بإزالة هاليدات الفضة اللامتأثرة والتي ماتزال حساسة .

4- تجفيف الصورة السلبية .

تستخدم الصورة السلبية لاستخراج الصورة الإيجابية ، على الورق عادة ، التي تخضع للخطوات نفسها من تعريض ، وتظهير ، وتثبيت ، وانتهاء بالتجفيف .

استرجاع الفضة من المحاليل التي تستخدم في المعالجة مهم ، لاعتبارات اقتصادية ولاهتمامات بيئة . وتسترد الفضة أيضاً من الصور السلبية المطروحة ومن الصور المستخرجة عنها ونفايات الأفلام .

وقد أوردت كتابات البراءات بتفصيل مسهب عدة طرق لاسترجاع الفضة . ومن أكثر تلك الطرق شيوعاً طريقة استخدام المحاليل المستهلكة للطلاء الإلكتروليتي بالفضة وذلك باستعمال كاثود من الستانلس ستيل أو عن طريق غمر معدنين غير متشابهين في المحلول . ويمكن أيضاً ترسيب الفضة الموجودة في المحلول كفضة طليقة عن طريق اختزالها بصوف الفولاذ ، أو مسحوق الزنك ، أو الهيدروسلفيتات وعن طريق المعالجة بالسلفيدات لترسيب سلفيد الفضة .

يعد التناضح العكسي واحداً من أحدث الطرق لإزالة أملاح الفضة من المحلول . ويمكن استخلاص هاليدات الفضة بمذيب محمّض مؤلف من مزيج من الماء والنتريل nitrile ، ويتم إخضاع محلول المذيب لتناضح عكسي عبر غشاء مناسب لتركيز أملاح الفضة .

التصوير الفوتوغرافي الملون :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النظريات ، والمواد ، والمعالجات :

يقوم التصوير الفوتوغرافي الملون على أساس المبدأ الذي يفيد بأنه يمكن تمثيل ألوان الطبيعة للعين والدماغ عن طريق مزائج من الضوء الأزرق ، والأخضر ، والأحمر . وقد جرى تحضير هذه المزائج عن طريق إسقاط أشعة ملونة من الضوء تنبعث من صور إيجابية شفافة محضرة بصورة جيدة في جهاز للتحكم أو عن طريق تضمين مرشحات ضوئية مجهرية ، زرقاء ، وخضراء ، وحمراء متجاورة فوق حامل . في الطريقة الأخيرة ، تستقبل العين من أي منطقة في الصورة كمية من الألوان : الأزرق ، والأخضر ، والأحمر الضرورية لإعادة توليد اللون المقصود في تلك المنطقة . تعد أنبوبة الصور التلفزيونية الملونة نظير إلكتروني لهذا النظام .

إن استخدام الحزم أو المرشحات الضوئية الزرقاء والخضراء والحمراء صعبة التطبيق عملياً وتعد مضيعة للطاقة الضوئية . لذلك تعتمد أكثر طرق التصوير الفوتوغرافي الملون على ***متممات*** الأزرق ، والأخضر ، والأحمر ، التي هي الأصفر ، والماجنتة magenta ، والسيان cyan على التوالي يظهر اللون الأصفر عند غياب اللون الأزرق من الضوء الأبيض ويظهر الماجنتة عند غياب اللون الأخضر ، ويظهر السيان عند غياب الأحمر . وبذلك تضبط المرشحة الصفراء المقوم الأزرق للضوء الأبيض في حين تسمح للأخضر والأحمر بالمرور، ويضبط الماجنتة الأخضر في حين يسمح للأزرق والأحمر بالمرور ، أما السيان فيضبط الأحمر ويسمح بمرور الأزرق والأخضر .

ولذلك تنتج مجموعات بكثافات مختلفة من الأصفر والماجنتة ضرباً من الألوان ، بما فيها البرتقالي والأحمر ، وينتج الأصفر والسيان الألوان الخضراء ، وينتج الماجنتة والسيان الألوان الزرقاء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

قد تتأثر هذه المجموعات بالطبقات المضافة التي تحتوي على الأصباغ الموجودة فوق حامل واحد .

كانت الصور الملونة أصلاً تحضّر عن طريق تطبيق طبقة فوق طبقة من الخضاب فوق صورة مفردة . ولكن هذه الطريقة أهملت مع ظهور جهاز ناقل للصبغ مناسب إلى حد أبعد . مع ذلك ، مايزال هناك بعض الاهتمام بطريقة المعالجة الخضبية لأن ألوان الصور المنتجة بهذه الطريقة أكثر بقاءً من تلك المنتجة بالأصباغ .

يُظهر المقطع العرضي العلوي في الصورة 23–1 ترتيب الطبقات الحساسة للضوء الأزرق والأخضر والأحمر وتأثير التعرض . وتعمل مرشحة صفراء على منع الضوء الأزرق من الوصول إلى الطبقات الحساسة الخضراء والحمراء ، التي تحتفظ بالحساسية للأزرق . تتوضع الأصباغ ، كما نرى في الرسوم الأخرى ، حسب الهدف من إنتاج الصورة الملونة . فالأصباغ ذات الخواص المناسبة لصورة ملونة ، يتم إنتاجها عند إتمام التظهير بـ *p*-phenylenediamines بوجود صنف نشط يدعى ***الرابط*** . والتفاعلات التي تشكل الأصباغ هي :

ملح الفضة المعرّض + مظهّر ← مظهّر مؤكسد + فضة

مظهر مؤكسد + رابط ← صبغ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 23–1. علاقة صور الصباغ بالحساسية الانتقائية للطبقات الفوتوغرافية الملونة الحساسة بالضوء .

في حالة استخدام المظهر النوعي *N*,*N*-diethyl-*p*-phenylenediamine والرابط النوعي ، α-naphthol ، يمكن كتابة التفاعل الإجمالي كما يلي :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصبغ من صنف الإندوأنيلين indoaniline هو صبغ سيان cyan . وينتج الصبغ الأصفر من نمط الآزوميثين من benzoylacetanilide كرابط ، ويتشكل صبغ الماجنتة من البيرازولون pyrazolone :

هذه الأصباغ هي من نمط الكوداكروم Kodachrome وتشتمل ضمناً على رابط في محلول المظهّر. ***تقضي هذه الطريقة بتشكل طبقة واحدة فقط في كل مرة وغسل كل المتفاعلات من المادة الفوتوغرافية قبل إنتاج الصبغ التالي*** . ويلزم أيضاً إلى دقة الضبط في تحضير كل طبقة للتظهير . ولكن إذا كان حجم الرابط كبيراً بحيث لايمكن أن ينتشر عبر الجيلاتين وتم إدخال بعض المميزات الأخرى ، عندئذٍ يمكن للمصنّع أن يدمج الرابط في المستحلب . وهنا يمكن تظهير أملاح الفضة المعرّضة في كل الطبقات في وقت واحد . ويجد المظهّر المؤكسد رابطاً مناسباً في الجوار المباشر ولذلك يشكل صبغاً مناسباً بالكمية التي تحتاجها المادة .

هناك نمطان رئيسيان للمعالجة الفوتوغرافية الملونة ، سلبية وعكسية ، كما نلاحظ في الصورة 23-1. تتضمن ***المعالجة السلبية*** دمج الأربطة وإحداث تظهير

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ملون في منطقة أملاح الفضة المعرّضة . فتؤدي الصورة السلبية الملونة إلى أصباغ متممة لألوان المادة . وبالتالي يتشكل صبغ أصفر في المناطق المعرّضة للأزرق ، وصبغ الماجنتة في المناطق المعرّضة للأخضر ، وصبغ السيان في المناطق المعرضة للأحمر . يمكن استخدام هذه الصورة السلبية لإنتاج صورة إيجابية أو أي عدد من الصور الملونة الوسيطة لإدخال تأثيرات خاصة ، كما في التصوير السينمائي . في إخراج صورة إيجابية من صورة سلبية ، تعمل الأصباغ في الصورة السلبية علي ضبط كميات الضوء الأزرق ، والأخضر ، والأحمر التي تصل إلى الطبقات الحساسة للضوء فوق المادة المطبوعة . تحتوي الطبقات الأخيرة الحساسة للضوء ، كطبقات الصورة السلبية ، على أربطة مندمجة .

وتتضمن ***المعالجات العكسية*** تظهير أملاح الفضة المعرضة إلى صورة سلبية فضية . ويجري تعريض بقية هذه الأملاح انتقائياً، وتظهير اللون لكي يعطي طبقة طبقة ، كما في فيلم كوداكروم كوداك ، أو أنها تُعَرّض أو تضبب كيميائياً وتظهّر لكي تنتج الأصباغ في وقت واحد في كل الطبقات ، كما في فيلم إكتاكروم كوداك ، الذي يحتوي على أربطة مندمجة .

أدخلت طرق جديدة إلى التصوير الفوتوغرافي الملون . إحداها طريقة الـ ***Polacolor*** (الصورة 23–2) ، من إنتاج شركة البولارويد .Polaroid Corp يعتمد على دمج أصباغ مشكّلة مسبقاً ترتبط بها كيميائياً عوامل التظهير في طبقة حساسة للضوء . تجري المعالجة كما وصف أعلاه بوساطة طبقات المستحلب الحساسة . المظهّرات الصبغية ذؤوبة في محلول المعالجة القلوية ، ولكن عندما تظهّر صورة ، يتحول المظهر الصبغي إلى شكل لاذؤوب ، ثابت. لاتشارك جزيئات المظهّر الصبغية في انتشار تظهير الصورة من المستحلبات وترسّخ ألوانها فوق المستقبِل ، الذي سيصبح هو الصورة .

تصل كمية الضوء التي يتعرض لها الفيلم وخروجه العاجل تقريباً في جهاز - Polaroid SX 70 إلى أكثر من الكمية المستخدمة لتعريضه بمليون مرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 23–2. طريقة التظهير في كاميرات بولارويد – لاند . بنية الصورة السلبية : تظهر الطبقات الرئيسية في الصورة السلبية مكبرة 6000 مرة . إجمالي الثخانة لكل هذه الطبقات (المطلية على أساس ثابت) أقل من نصف ثخانة الشعرة البشرية.

يمثل هذا الرمز نوعاً جديداً للجزيء، الذي هو صبغ مرتبط بمظهّر ذري خامل . لا يسمح هذا الرباط غير الموصل بتبادل الشحنات الإلكترونية بين الصبغ والمظهّر ، لكنه يتيح ضبطاً لمجموعة المظهّر أكبر من حركة الصبغ . والجزء الصبغي من هذه الجزيئات المتشابكة يجب أن يكون مختلفاً في كل طبقة .

هذه حبيبات غير معرّضة من هاليد الفضة .

وهذه حبيبات معرضة من هاليد الفضة . لاحظ ، مثلاً ، كيف يعبر شعاع الضوء الأخضر الطبقة الحساسة للأزرق بدون تعريض هاليد الفضة وسيعرّض حبيبة في الطبقة الخضراء ، ولكن ليس في الطبقة الحمراء .

في كاميرات بولارويد ، حيث تتواصل عمليات التعرض والتظهير داخل الكاميرا نفسها ، يستخدم المخترع لاند Land طريقة جديدة لتظهير صور الأسود والأبيض والصور الملونة، وفي هذه الطريقة ينتشر سائل المعالجة من " سنفات " على شكل طبقة رقيقة لزجة بين الصورة السلبية والصورة الإيجابية لأن الصورتين تضغطان معاً . واستخدم لاند طريقة قلب تحويل الانتشار (DTR) . تنتج هذه الطريقة صوراً إيجابية نهائية بالأبيض والأسود وبالألوان في أقصر وقت ومن الكاميرا مباشرة . يحتوي الفيلم الملون بولارويد على نوع جديد كلياً من الجزيء المظهّر لهذا الاستخدام ، أي ، صبغ (أصفر ، أو ماجنتة ، أو سيان) في طبقات مختلفة مرتبطة بمظهّر بواسطة خيط خامل . وأثناء التظهير (تكسر السنفات) ، يصل التفاعلات إلى كل الأجزاء في الطبقات الرقيقة جداً ، وعندما يصل إلى جزيء المظهّر والصّباغ المرتبط ، يدفع الجزيئات المرتبطة إلى الحركة .

وعندما تصل الجزيئات المرتبطة إلى حبيبة الفضة المعرّضة للضوء ، تشارك في تظهير تلك الحبيبة وتفقد حركيتها وتعمل على تشكيل نصيبها في الصورة فوق الصورة السلبية ، فمثلاً ، يعرّض شعاع الضوء الأخضر هاليد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفضة في الطبقة ويشكل جزيئات متشابكة من المظهّر وصبغ الماجنتة . ويحدث هذا للألوان الأخرى من الضوء ولكن بطريقة مختلفة ، حيث تنشأ ألوان متممة . فتتحد كلها مع بعضها في طبقاتها المتتالية لتشكيل الصورة الإيجابية الملونة .

وكان هذا يجري عن طريق تركيب أصباغ الكاشف التي تحمل معامِلات امتصاص عالية عند قيم عالية لـ pH وتلك التي تصبح عديمة اللون عند القيم المنخفضة لـ pH . يمر الفيلم عبر بكرات الكاميرا التي تدفع كمية صغيرة من مادة قلوية وثاني أكسيد التيتانيوم بين الطبقات . فتنتشر المظهّرات الصبغية المنحلة صعوداً عبر طبقات المستحلب الحساسة للضوء . وتتأكسد هذه المظهّرات عندما تلتقي بحبيبة معرّضة من هاليد الفضة وتستقر ضمن المستحلب . أما جزيئات المظهّر الصبغي التي لاتتلامس مع الحبيبات المعرّضة ، فتتابع تحركها صعوداً إلى الطبقة البوليمرية للمرسخ حيث تشكل الصورة الإيجابية الملونة . يعمل ثاني أكسيد التيتانيوم للحيلولة دون تعرض إضافي للفيلم خارج الكاميرا كما يعمل كخلفية بيضاء للصورة الإيجابية . يستخدم النظام كيميائية إيجابية للتشغيل ومستحلباً سلبياً .

أدخلت كوداك طريقة التلوين المباشر الذي يستخدم الكيمياء السلبية في التشغيل والمستحلب العاكس . في هذا النظام ترتبط الأصباغ بحاملات ثابتة ، وليس بأربطة صبغية . سائل التنشيط قلوي جداً مما يسبب تحرير الصبغ من الحاملة . تستخدم على وجه الخصوص هاليدات الفضة مع عوامل منوّاة في كل طبقة حساسة للضوء لإنتاج صورة صبغية إيجابية . وتجتذب مراكز الحساسية في بلورات هاليد الفضة الإلكترونات الضوئية عندما تتعرض للضوء . لاتتشكل مواضع للصور المستترة على سطح البلورات المعرّضة وتشكل البلورات اللامعرّضة مواضع على السطح للصور كامنة لأنها تحمل جاذبية داخلية ضعيفة للإلكترونات الضوئية . تتحرر الأصبغة في مرحلة حدوث التظهير وبالتالي لا تهاجر كما هي الحال في نظام بولارويد .

صناعة الأفلام ، والشرائح ، والورق :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نميز ثلاث مراحل هامة في صناعة الأفلام ، والشرائح الزجاجية ، والورق:

1- تحضير المستحلب الحساس للضوء .

2- تصنيع قاعدة أو حامل للمستحلب .

3- نشر المستحلب على الحامل .

وتمثل الصورة 23-3 هذه المراحل العامة للصناعة .

المستحلبات Emulsions : المستحلب الفوتوغرافي في الواقع ليس مستحلباً حقيقياً ، بل على الأصح هو معلق لحبيبات هاليد الفضة الناعمة في الجيلاتين . ويعمل الجيلاتين كرابط آلي، وهو مادة غروانية واقية ، ومحفّز لحبيبات الهاليد . ويقضي تصنيع المستحلب عادة بإنضاج وإضافة المواد الكيميائية للتحكم بالسرعة ، والتباين ، والاستقرار ، والضباب ، والحساسية وصولاً إلى الأطوال الموجية المرغوبة . وتضاف أيضاً مواد التصليد لتحسين الاستقرار الحراري والمتانة الآلية للجيلاتين . وفي تصنيع المستحلبات من أجل التصوير الفوتوغرافي الملون ، تضاف مواد أخرى كالأصباغ والأربطة الصبغية .

هاليدات الفضة حساسة فقط للأطوال الموجية التي هي أقصر من 500 nm (الأطوال الموجية فوق البنفسجية ، والبنفسجية ، والزرقاء) . وعندما تستخدم هاليدات الفضة اللاتحسسية ، فإن المستحلب العادي الناتج يولّد الألوان الزرقاء فاتحة والخضراء والحمراء قاتمة . ويمكن إضافة الأصباغ لزيادة حساسية الهاليدات (الحساسية الطيفية) . فإذا ازدادت الحساسية إلى 600 nm (الأطوال الموجية الخضراء) ، يطلق على مستحلب الهاليد الناتج اسم ***أورثوكروماتي*** orthochromatic ، وهو يولّد الأزرق والأخضر فاتحين والأحمر قاتماً . وعند إضافة مزيد من الصبغ ، لتحسيس الهاليد إلى 700 nm (الأطوال الموجية الحمراء) ، فإن المستحلب ***البانكروماتي*** panchromatic يولد درجات لونية جيدة لكل الألوان .

ندرج في الجدول 23-2 المواد الكيميائية التي تستخدم في تحضير المستحلبات الفوتوغرافية . فالهاليد المستخدم يؤثر في سرعة المستحلب : فنحصل علىمستحلب

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

سريع من Ag_2Br_2 مع كمية بسيطة من Ag_2I_2 ، بينما نستخدم للحصول على مستحلب بطيء أكثر Ag_2Cl_2 ، و Ag_2Br_2 ، و Ag_2ClBr .

يتألف المستحلب النهائي عادة من 35–40 % من هاليد الفضة 65–60 % من الجيلاتين ، وكميات صغيرة من المواد الكيميائية التخصصية .

يترسب هاليد الفضة بوجود الجيلاتين عن طريق معالجة نترات الفضة بهاليد البوتاسيوم المناسب . يعمل الجيلاتين كمادة غروانية واقية وتيسر تعليق بلورات هاليد الفضة الدقيقة . تنتج هذه البلورات الدقيقة مستحلباً " بطيئاً " جداً ، ولذلك تقضي الضرورة بإجراء عملية إنضاج تسمح بتشكل حبيبات أكبر . وبما أن الحبيبات الصغيرة أكثر ذؤوبية من الحبيبات الكبيرة، فإنها تميل إلى الانحلال والترسب من جديد فوق البلورات الكبيرة. ويتراوح حجم البلورة المنتهية من 0.1–0.3 µm.

الصورة 23–3. مخطط لإنتاج الفيلم الفوتوغرافي .

يجب الاهتمام بدقة النظافة والحيطة تجاه الإضاءة بعد تشكل هاليد الفضة .

ملاحظات :

A ، يضاف هنا شب الكروم، ومادة حافظة (فينول أو ثيمول) ، وصابونين ، و KBr ، وأصباغ تحسيس .

B ، يستخدم الجيلاتين والمذيب من أجل طلية الطبقة التحتية .

C ، يضاف الجيلاتين عن انتهاء فترة الإنضاج .

لإنتاج فيلم بمساحة 1000 م^2، نحتاج إلى المواد (كغ) التالية (على الأغلب تستعاد كل كمية المذيبات) : بروميد البوتاسيوم 110 ، يوديد البوتاسيوم 0.29 ، جيلاتين 39.2 ، نترات الفضة 9.8 ، أسيتات السليولوز 220 ، غليسرين 245 ، كحول أثيلي 297 ، أسيتون 579 .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجدول 23–2. المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير المستحلبات الفوتوغرافية للتصوير بالأبيض والأسود.

الاستخدام	المادة الكيميائية	التأثير
رابط آلي وواق	Gelatin	قاعدة يتشكل فوقها الهاليد المبعثر
تشكيل الصور	Silver halides	تشكل موضع الصورة المستترة عندما تتعرض للضوء
التحسس الكيميائي	Thiosulfates and thiorea	تزيد الحساسية للضوء (سريع)
التحسس الكيميائي	Stannous chloride and sodium sulfite	عوامل اختزال لزيادة الحساسية
الحساسية الكيميائية	Gold salts - as ammonium aurothiocyanate	تزيد الحساسية
التثبيت	Triazoles, tetrazoles, or iminazole	توقف التحسس الكيميائي
التحسيس الطيفي	Cyanine dyes	تزيد الحساسية لطول الموجة
مواد التصليد	Aldehydes and chromium salts	تزيد الاستقرار الحراري ومقاومة الحك
مضادات التضبب	potasium bromide, benzimidazoles, benzotriazoles, and mercaptotetrazoles	تثبت التحسس الكيميائي لمنع الضباب
طلية نظامية للقاعدة من المستحلب	Surfactants	تضبط التوتر السطحي للجيلاتين وتعمل كعامل نشر .

ينضّ المستحلب المنضج بالماء البارد لإزالة أي قدر من الأملاح الذؤوبة ثم يسخن مع مركب يشكل دقائق سلفيد الفضة سطح الحبيبة . ويمكن زيادة حساسية هاليد الفضة من 10 إلى 100 ضعفاً بهذه الطريقة . فإذا ماتحولت ذرة واحدة من 10 [5] ذرة إلى سلفيد الفضة ، فسيكون ذلك كافياً . وتضاف كمية قليلة من ملح الذهب إلى الفيلم إذا كان شديد الحساسية .

بعد إجراء التحسس الكيميائي للمستحلب ، تضاف إليه الأصباغ لتحسسه طيفياً بحيث يولّد درجات لونية جيدة من كافة الأطوال الموجية للضوء المرئي . ومن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المألوف ، قبل طلي الحامل بالمستحلب ، إضافة شب الكروم أو الفورمالديهيد كعامل تصليد . ويمكن إدخال الفينول أو الثيمول لمنع نمو الفطر والبكتيريا . وتساعد في هذه المرحلة إضافة KBr لمنع تشكل الضباب . ويعمل إدخال الكحول الأميلي أو الصابونين على كبت التوتر السطحي في المستحلب السائل ، الأمر الذي يساعد الانتشار الخالي من الرغوة على الحامل .

مستحلبات الطلي : يمكننا استخدام المستحلب الحساس على الزجاج ، أو البلاستيك ، أو الورق وفقاً للاستخدام النهائي المخصصة له هذه المواد . فالزجاج يؤمّن حاملاً مستقراً واسعاً ، ولكن وزنه وهشاشته يجعلانه غير مناسب للاستخدام إلا في التصوير الفوتوغرافي الدقيق . وتعد الحوامل البلاستيكية الشفافة أوسع انتشاراً في التصوير الفوتوغرافي الحديث . أما الورق فيستخدم للمواد المطبوعة .

هناك طرق مختلفة لطلي الحامل بالمستحلب . يدفع الحامل عادة على أسطوانات إلى ماوراء محطة الطلي . قد يكون المستحلب في حوض ، فيقرّب الحامل لكي يتلامس مع سطحه . وتزال زيادة المستحلب بواسطة نافثات هوائية أو شفرة مدية . وبدلاً من ذلك ، يمكن نثر المستحلب على سطح الحامل بواسطة المضخات أو الأنسياب بالجاذبية من قواديس . يُبرَّد الحامل المطلي لكي يتجلتن المستحلب ثم يجفف لإزالة معظم الماء . تبلغ ثخانة الطبقة النهائية 10 % فقط من الثخانة الأصلية .

يتألف الناتج النهائي من عدة طبقات استحلابية التي تطبق منفصلة . وتستخدم طبقة وسطية لمنع الضوء المتناثرمن الانعكاس ثانية إلى المستحلب الحساس أثناء التعرض . وتستخدم طلية نهائية من الجيلاتين المصلّد على نحو خاص لحماية سطح المستحلب .

يحتاج الفيلم الملون إلى كثير من الطبقات الحساسة للضوء ، وكل منها حساسة لإحدى الألوان الثلاثة (الأزرق ، والأخضر ، والأحمر) . وتتلقى بعض الأفلام الملونة أكثر من ست طليات . وتطبق كل واحدة منها منفصلة وتجفف قبل تطبيق الطلية التالية ، تزعم براءات الاختراع من أنه يمكن قذف الطبقات الست معاً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

فوق منحدر ثم نقلها إلى قاعدة الفلم بدون امتزاج هذه الطبقات ، وقد يشكل ذلك كارثة بالنسبة لتصنيع الفيلم الملون .

تطبيقات خاصة للتصوير الفوتوغرافي :

النسخ الفوتوغرافي الآلي للصور التوضيحية . وجد التصوير الفوتوغرافي أهم تطبيق له في نسخ الصور الفوتوغرافية على صفحة مطبوعة بوساطة المدادات الطباعية . ويمكن تصنيف هذه العمليات إلى :

1- ***الطباعة البارزة أو المجسمة*** relief printing ، وتسمى ايضاً الحفر الفوتوغرافي ، وفيها يتلقى المداد جزء بارز من شريحة لنقله إلى الورق ، وتستخدم فيها الشرائح ***المخططة*** والشرائح ***النصف مرنة*** .

2-الطباعة من ***نقش غائر*** intaglio printing ، وتشتمل على حفر فوتوغرافي، وطبع فوتوغرافي ، وحفر معدني ، وفيها يعكس إجراء الطباعة البارزة وتحتوي المداد مناطق جوفاء من الشريحة أو الاسطوانة المعدنية .

3-الطباعة ***الفوتوغرافية المستوية*** planographic printing ، أو الطباعة الحجرية*، التي تفيد من عدم قدرة السطح المبلل بالماء على قبول الحبر.

تستخدم ***طريقة الطباعة بالأوفست*** offset printing process ألواح الطباعة الحجرية التي كيفت خصوصاً للعمل التوضيحي بالصور الملونة ، وتستخدم في تحضير هذه الألواح الصور السلبية العادية المنفصلة .

البلمرة الضوئية polymerization ، أو البلمرة التي تحث بالضوء ، قادرة (كما هي حال التصوير الفوتوغرافي بهاليد الفضة) على تضخيم تأثير الضوء إلى درجة كبيرة ، ولكن التأثير المتعدد يحدث في وقت واحد مع التعرض، أكثر من حدوثه في مراحل معالجة منفصلة . واستخدمت هذه الطريقة على نطاق واسع في ميدان الطباعة . وأدخلت طريقة ريسست فوتو كوداك Kodak Photo Resist لصناعة

* تعني الطباعة الحجرية ، في الأصل ، النقش على الحجر والطباعة عنه، وهي طريقة لاتستخدم في الوقت الحاضر إلا لعمل خاص وبكميات صغيرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصور بالحفر الفوتوغرافي عام 1954، وهي تستخدم الربط المتقاطع لجهاز البوليمرات الضوئية. وفي عام 1960 ، طرحت في الأسواق ألواح الديكريل Dycril للطباعة البوليمرية الضوئية ، التي تستخدم البلاستيك الأكريلي acrylic plastic المرتبط مع المعدن ، وبذلك انخفض الزمن اللازم لصنع اللوح إلى ربع ساعة مقارنة بأربع ساعات التي يستغرقها الحفر المعدني التقليدي . وأوردت الكتابات وصفاً للوح الطباعة بالبولميرات الضوئية الذي يتشكل بالربط المتصالب المحرّض بالضوء للنايلون . وأدخلت في عام 1964 طريقة سميت panography ، وكانت أول استخدام ناجح للّون لإحداث تأثير ثلاثي البعد فوق سطح منبسط . واستخدم لإحداث هذا التأثير فيلم رقيق من مادة بلاستيكية شفافة اسمها إيبولين Epolene ، واستخدمت مطبعة خاصة لهذه العملية .

النسخ الفوتوغرافي : يعود تاريخ النسخ الفوتوغرافي للوثائق إلى مطلع ظهور التصوير الفوتوغرافي . وعلى الرغم من أن طرقاً جديدة للنسخ حلت محل النماذج القديمة التي تنتج فيها الصور المرئية عند تعرّض الورقة للضوء ، فإن بعضاً من طرق الاستنساخ هذه يمكنها أن تنتج صوراً مطبوعة عالية الدقة. وتهيأ غيرها تحكماً معيناً بالدرجات اللونية لايمكن أن يضاهى بأي طريقة أخرى . وصف نبلت Neblette عدداً منها ، ومن بينها المعالجات بالفضة ، والكرومات ، والحديد .

طور هيرشل Herschel ***طريقة الطبعة الزرقاء*** في عام 1842 ، وهي طريقة تعتمد على قابلية أيونات الحديد للإرجاع إلى أيونات الحديد بوجود مادة عضوية تحت تأثير ضوء قوي . في هذه الطريقة ، تطلى الورقة بـ سترات الأمونيوم الحديدية وفرّيسيانيد البوتاسيوم . فعندما يوضع الرسم الخطي فوق الورقة المحضرة ثم يعرّض للضوء ويعالج بالماء ، تتشكل صورة زرقاء لاذوبة في المكان الذي يصل فيه الضوء إلى الورقة ، هي صورة أزرق بروسيا ، أي فرّوسيانيد الحديدي ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) . إن طباعة السيانو cyanotype ، أو الطبعة الزرقاء الإيجابية (حيث تكون الخطوط زرقاء والخلفية فاتحة) ، التي تستهلك مزيداً من مزيج الحديد الحساس

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للإشعاع ، وتعالج في محلول فرّيسيانيد البوتاسيوم ، تنتج أزرق ترنبول Turnbull blue ، أي فرّيسيانيد الحديدي ($Fe_3[Fe(CN)_6]_2$).

في عام 1839 ، وهو العام نفسه الذي تم التوصل فيه إلى حدثين مهمين من معالم التصوير الفوتوغرافي ، قام بريبور Breyer بمحاولة نسخ صفحات من كتاب على ورق مغطى بهاليد الفضة . ولكن أول أداة ناجحة لنسخ الوثائق والتي لاتحتاج إلى نسخ أصلية محضرة على نحو خاص هي الركتغراف Rectigraph ، التي ابتكرت حوالي عام 1900. وتبعتها آلات أخرى للنسخ الفوتوغرافي الإسقاطي، ومنها الفوتوستات Photostat ، ولكن لكل منها عيوبها . أدخلت طابعات الصندوق الملامس (contact box) في ثلاثينات القرن العشرين ، لكنها لم تجد رواجاً فيما يخص العملية السريعة والسهلة. وبدأت الثورة الحقيقية في طرق النسخ الفوتوغرافي في عام 1940، عندما منحت براءة اختراع ***الطريقة العكسية للنقل المنتشر*** diffusion-transfer reversal process. تقنيات النسخ هذه هي طرق تشكيل الصور التي تكوّن في الأساس نسخاً للأصل بالحجم الطبيعي ولا يجب الخلط بينها وبين طرق الاستنساخ المكتبية كالنسخ الآلي mimeographing ، أو multilithing ، أو adherography الأكثر حداثة . يقوم الناسخون Copiers بالاستنساخ مباشرة من وثيقة أصلية ، أما الناسخات duplicators فتستنسخ من خلال استخدام نموذج وسيط .

أكثر طرق الاستنساخ الفوتوغرافي انتشاراً هي ***الطريقة الإلكتروستاتية*** التي ابتكرتها شركة زيروكس Xerox company عام 1937، لكنها لم تستخدم تجارياً حتى عام 1950. وتبين الصورة 23–4 التفاصيل الضرورية لهذه الطريقة. يمكن استخدام الورق العادي في هذه الطريقة لأن السلينيوم selenium المشحون كهربائياً جزء متمم للاسطوانة .

طريقة ***الإلكتروفاكس*** Electrofax مشابهة لطريقة ***زيروكس*** ، لكنها تستخدم الورق المطلي بأكسيد الزنك (التوتياء) المشحون كهربائياً ، بدلاً من الاسطوانة المطلية بالسلينيوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الصورة 23–4. تفيد المعدات الآلية للاستنساخ بالتصوير الجاف من خاصية التوصيل الضوئي للسلينيوم اللامتبلور الذي تطلى به أسطوانة التصوير الجاف .

" يحمل السلينيوم شحنة إلكتروستاتية موجبة في الظلام (يسمح لها بالتبدد عند التعرض للضوء) . يجري تحسيس الاسطوانة الدوارة من خلال تعريضها بالتلامس ، أو الإسقاط، أو في الكاميرا . تكون الصورة الكامنة على الاسطوانة المشحونة إيجابياً ، التي تجتذب المزيج الراتيني الحامل للمسحوق الأسود المشحون سلبياً . وعندئذٍ يتسخن الخضاب الراتيني ويمر من الاسطوانة إلى ورقة النسخ التي تنصهر عليها الصورة " .

ومن بين الطرق الأخرى : (1) التصوير الحراري thermography ، الذي يستخدم حرارة الأشعة تحت الحمراء للتعرض وتستلزم وجود الكربون أو مركب معدني في مداد النص في الأصل ، وبناء على ذلك ، لايمكن استنساخ الأصول الملونة ، و(2) طريقة الفضة الجافة (electrophotographic) ، و(3) الطريقة الإلكتروليتية electrolytic process ، و (4) طرق النقل الرطبة wet transer process . وندرج في الجدول 23–3 بعضاً من أكثر الطرق الشائعة.

الجدول 23–3. طرق النسخ المكتبية.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطريقة	الجهة المصنّعة	الورق	نسخة/د	نسخ ملونة	خفض الحجم
الإلكتروستاتي	IBM	عادي	75	نعم	نعم
الجافة Xerographic	Xerox	عادي	10-75	نعم	نعم*
Electrophotographic	Kodak	عادي	70	نعم	نعم*
الجاف Xerographic	3M	عادي	25	نعم	لا
الإلكتروستاتية	3M	مطلي	15	نعم	لا
مركب تونر toner الثنائي الجاف	Sharp	عادي	25	نعم	لا
ناقل تونر السائل	Savin	عادي	30	نعم	لا
الحرارية	Heyer	مطلي	8-15	لا	لا
إلكتروفاكس Electrofax	Albin Ind.	مطلي	13	نعم	لا

* بعض النماذج قد تخفض الحجم

التصوير الدقيق على أفلام Microfilming : التصوير الدقيق Microphotography هو فن إعداد نسخ مصغرة طبق الأصل للمواد الأصلية . وتستخدم من قبل شركات التأمين ، والمصارف ، والمهندسين من أجل السجلات التجارية في الاستخدام النشط أو لأغراض السلامة . وتستخدم هذه الطريقة أيضاً في المكتبات من أجل السجلات التاريخية والصحف الموجودة في ملفات دائمة توفيراً للمكان . أحدثت هذه الاستخدامات ثورة في ***الأشكال الدقيقة*** microforms. وبصورة طبيعية ينقص قطر الفيلم المصغر من 12-22 من قطر النسخة الأصلية. وتصل قوة التحليل إلى أكثر من 100 سطراً / ملم ، وقد طورت طبقات حساسة للضوء يمكنها أن تحلل 500 سطراً / ملم . يحمل الفيلم نفسه طبقة فضية حساسة بانوكروماتية بطيئة السرعة فوق قاعدة من خلات السليولوز . يمكن أن يتم الاستنساخ عن الصورة السلبية في الفيلم عن طريق الطباعة التلامسية للحصول على نسخة إيجابية أو عن طريق الطباعة السلبية إلى سلبية . وتطلق تسمية ***ميكروفيش*** Microfiche على الأشكال المفردة الصفيحة من الأفلام المصغرة.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يستخدم فيلم كالفر Kalvar من أجل النسخ الإيجابية . فعندما يعرّض للضوء ، تتكون فقاعات غازية من النتروجين وتتناثر إلى ضوء . وعند تطوير التسخين ، يظهر النتروجين ضغطاً عالياً ينفخ جيوباً هوائية يتراوح قطرها من 0.5−2 µm. ويقر الضوء فوق البنفسجي المركب والجيوب الهوائية ثم يبعثر الضوء عندما يعرَّض الفيلم. وكثيراً مايستخدم لاستنساخ الأفلام (الملفوفة أو الصفحية) .