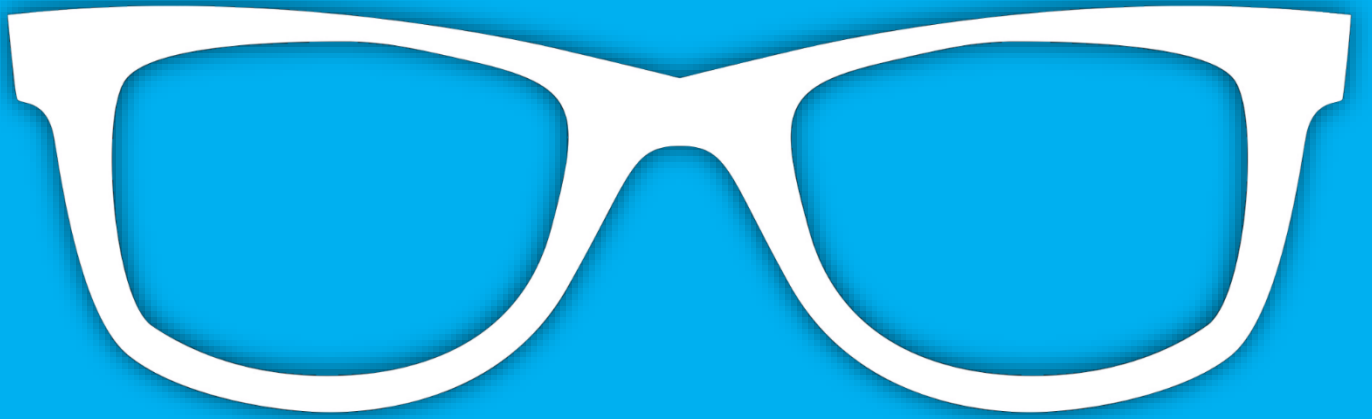


2017



المصناعات الكيمياءوية - نظري -

الأسم:

الشعبة:

هي فرع من فروع الهندسة الكيماوية الذي يختص بتصنيع المواد الأولية وتحويلها الى منتجات صناعية بكلفه اقتصادية قليلة وتطوير التطبيقات الصناعية والإنتاجية التي تخص التغيرات الكيماوية والفيزيائية التي تطرأ على المادة للصناعات الكيماوية أهمية كبيرة في البلدان المتقدمة صناعياً وتكمن أهميتها في الوصول الى مستوى معاشي راقى، وسد الحاجات من المنتجات البلاستيكية والالياف الصناعية والأدوية والاصباغ وغيرها.

أقسام الصناعات الكيماوية:

الصناعات الكيماوية العضوية: مثل الورق والاسمدة والاحماض والأدوية.

الصناعات البتروكيماوية: مثل الاثيلين والحرير والبلاستيك.

الصناعات الكيماوية اللاعضوية: مثل الزجاج والاسمنت والطابوق والسيراميك

المواد الأولية الرئيسية في الصناعات الكيماوية:

المواد الحيوانية: مثل الدهون والشحوم.

المواد النباتية: مثل الزيوت والكربوهيدرات.

المواد النفطية والبتروكيماوية.

تكاليف المشروع الصناعي:

تكاليف رأس المال: وهي مجموع التكاليف الداخلة في المشروع الصناعي مثل الأرض، أبنية المصنع، الأبنية الخدمية وخطوط الإنتاج (الأنابيب والمفاعلات وغيرها)

تكاليف الإنتاج: وهي مجموع التكاليف الخاصة بالتشغيل مثل الماء، الكهرباء، الطاقة والوقود، أجور العمال والاشراف، المواد الأولية وأجور الإدارة.

تكاليف البحث والتطوير: وهي التكاليف والمصاريف الخاصة بتطوير المشروع وإجراء البحوث في المشروع الصناعي.

تكنولوجيا العملية الصناعية:

وهي الطريقة المتبعة في اجراء العملية الصناعية وتكون على نوعين:

أ- نظام الدفعات: وفيه يتم وضع جميع مواد التفاعل في آن واحد (دفعة واحدة) في المفاعل حتى يتم الحصول على الناتج المطلوب مثل: التفاعلات المختبرية، المفاعلات المستخدمة في صناعة الادوية وبعض المواد الغذائية

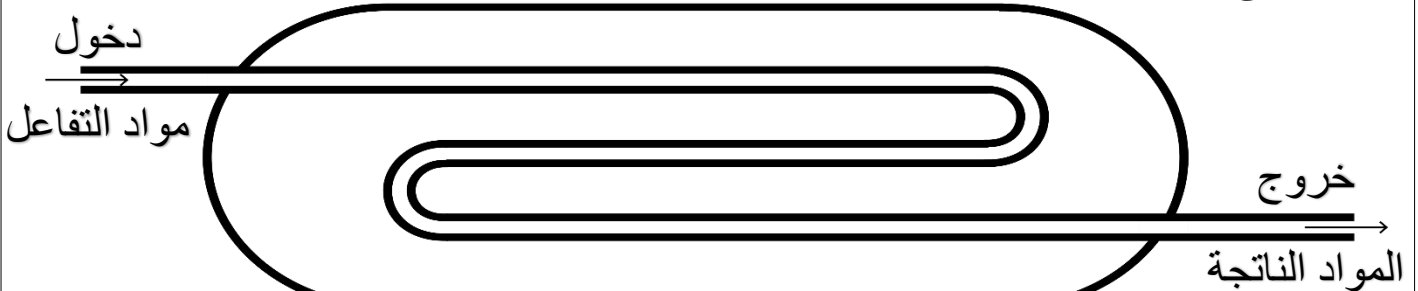
ب- النظام المستمر: وفيه يتم تدفق مواد التفاعل بشكل مستمر خلال عملية الإنتاج وهي المفاعلات الأكثر شيوعاً مثل الصناعات البتروكيماوية، مقارنة بين النظام المستمر ونظام الدفعات:

النظام الدفعات	النظام المستمر
١- صعب التنظيم	١- سهل التنظيم
٢- عدد العمال والتكاليف أكثر	٢- عدد العمال والتكاليف أقل
٣- الانتقال والتحويل أصعب	٣- انتقال الطاقة وتحويلها أسهل
٤- الوقت أطول	٤- وقت التفاعل أقصر
٥- الكمية أقل	٥- كمية الإنتاج أكبر
٦- صعوبة تشغيلها ذاتياً	٦- إمكانية التشغيل الذاتي

أنواع المفاعلات:

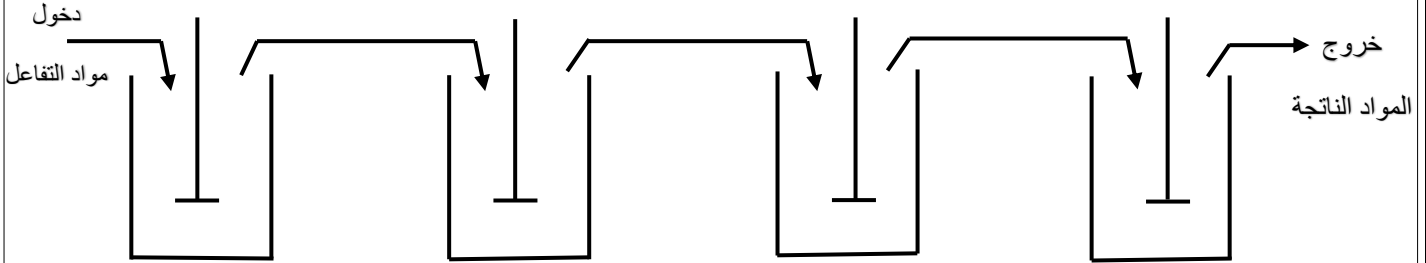
أولاً: مفاعلات الحالة السائلة (المستمرة):

المفاعل الانبوبي: وهو عبارة عن أنبوب ذي قطر كبير أو ملف من الانابيب ذات الأقطار الصغيرة خاصة عندما تكون عملية التبادل الحراري مهمه نتيجة الطاقة الحرارية العالية الناتجة من التفاعل



مفاعل المزج المستمر: وفيه يتم أمرار مواد التفاعل بشكل مستمر وتزال المواد الناتجة كذلك

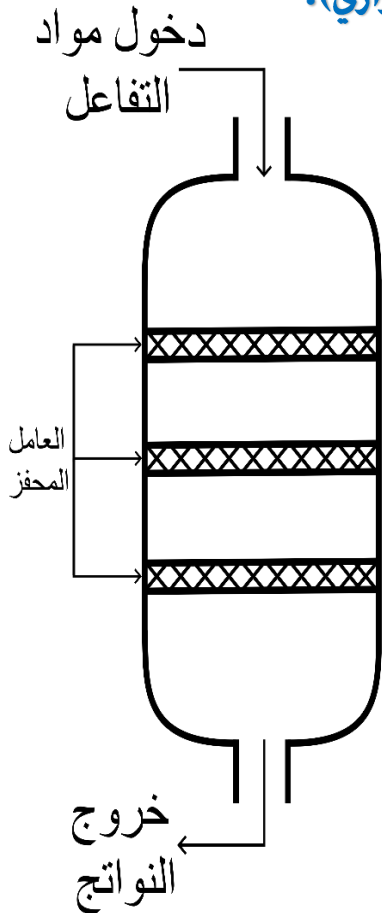
باستمرار ويوجد داخل المفاعل ملف يسمح للتبادل الحراري، ولكي تحصل عملية مزج تام يفترض أن تكون سرعة التفاعل منتظمة داخل المفاعل، وغالباً ما يستخدم عدد من هذه المفاعلات مربوطة مع بعضها على التوالي كما في الشكل أدناه



ثانياً: مفاعلات الحالة الغازية (مفاعلات ذات العوامل المحفزة):

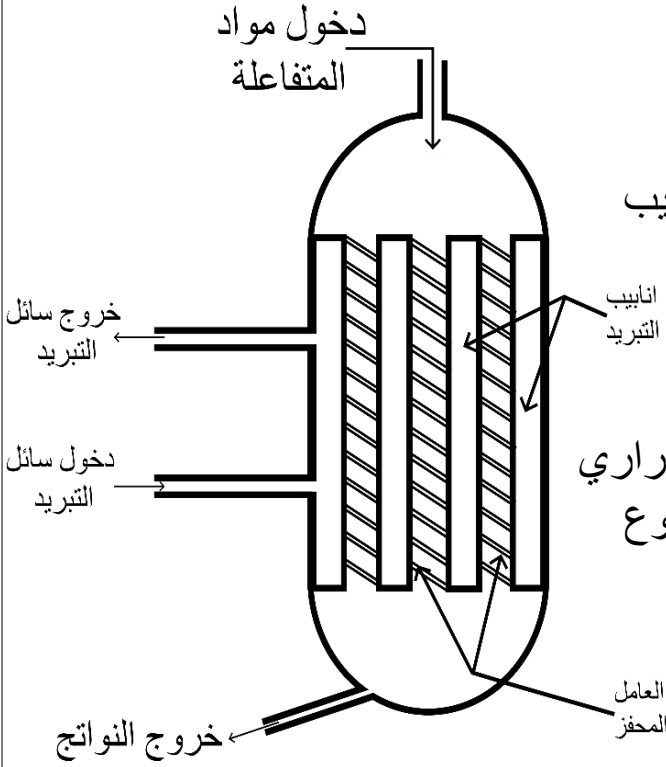
توجد الكثير من العمليات الصناعية التي تجرى بالحالة الغازية والتي عادةً يتم أمرارها على عوامل محفزة (وأغلبها مواد صلبة) لذلك تستعمل لهل أنواع معينة من المفاعلات التي تأخذ بنظر الاعتبار التبادل الحراري وحالة عدم التجانس ومن هذه الأنواع هي:

أ- المفاعل العازل للحرارة (المفاعل الخالي من التبادل الحراري):



يتكون المفاعل من وعاء مبطن بمادة عازلة للحرارة ويتغذى المفاعل بالمواد المتفاعلة من الجهة العليا وتمر هذه المواد على العمال المحفز (المساعد) المحمول على عده عوارض وتخرج المواد الناتجة من الجهة السفلى وقد تستعمل عدة مفاعلات عازلة للحرارة متصلة مع بعضها تتخللها أوساط تبريد أو تسخين حسب ظروف التفاعل.

ب- المفاعل الحراري

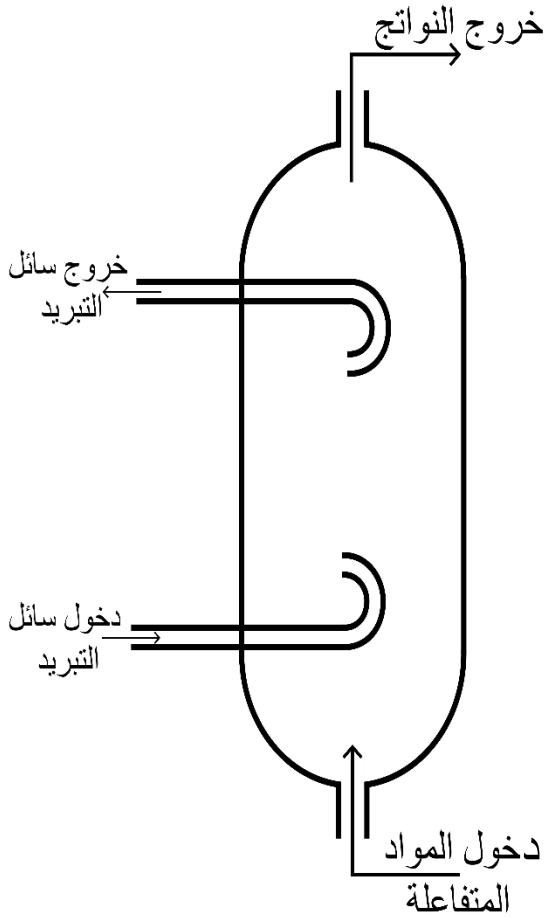


يتم في هذا المفاعل السيطرة على درجة الحرارة ويكون العامل المحفز محمولاً على عدد من الأنابيب المحاطة بسائل التبريد في حالة التفاعلات الباعثة للحرارة، أو وسط تسخين (بخار) في حالة التفاعلات الماصة.

يتوقف عدد الأنابيب المستعمل لغرض التبادل الحراري وأقطارها على حجم أو مقدار الطاقة الحرارية ونوع التفاعل ووسط التبريد المستعمل

ويعتبر المفاعل الحراري غالي ومعقد بالمقارنة مع المفاعل المعزول للحرارة.

ج- المفاعل ذو الطبقة المسالة:



في هذا المفاعل يتم ادخال المواد المتفاعلة من الأسفل وتتصاعد الى الأعلى حيث تمر خلال طبقة من الدقائق الناعمة من العامل المحفز مما يؤدي الى إسالة هذه الطبقة لتسلك سلوك السائل بعد مرور نسبة معينة من الغازات ويتم السيطرة على درجة الحرارة بواسطة ملف أو عدة انابيب.

نسبة التحول والحصيلة الإنتاجية:

نسبة التحول: هي النسبة المئوية المضمحلة (المتفاعلة) من المواد الخام في العملية الكيميائية. ويتم حسابها كآلاتي

$$\text{نسبة التحول} = 100 \times \frac{\text{كمية المواد المتفاعلة}}{\text{كمية المواد الخام}}$$

الحصيلة الإنتاجية: وهي النسبة المئوية للمواد الناتجة من المواد الخام في العملية الكيميائية. ويتم حسابها كآلاتي:

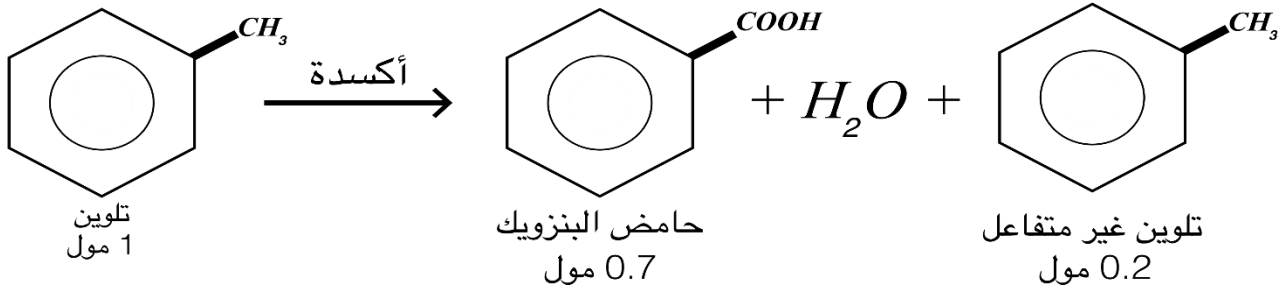
$$\text{الحصيلة الإنتاجية} = 100 \times \frac{\text{كمية المواد الناتجة}}{\text{كمية المواد الخام}}$$

ملاحظة مهمة: يختلف حساب الحصيلة الإنتاجية مختبرياً وصناعياً على التحول.

◀ في الحساب المختبري (يطلق عليها الحصيلة الإنتاجية النظرية) يتم حساب كمية المواد الخام الأصلية (المضافة أصلاً) في التفاعل.

◀ أما في الحساب الصناعي (يطلق عليها الحصيلة الإنتاجية الصناعية) أو العمل حيث يتم استرجاع الكمية غير المتفاعلة من المواد الخام الى المفاعل كلياً (100%) والتي يتم طرحها من المواد الخام الأصلية عند حساب الحصيلة الإنتاجية.

***مثال:** عند أكسدة التلوين لإنتاج حامض البنزويك وجد أن 1 مول واحد من التلوين يعطي (0.7) مول من حامض البنزويك مع بقاء (0.2) مول من التلوين غير متفاعل. أحسب نسبة التحول والحصيلة الإنتاجية النظرية والصناعية في هذه العملية



$$100 \times \frac{\text{كمية المواد المتفاعلة}}{\text{كمية المواد الخام}} = \text{نسبة التحول}$$

$$0.8 = 0.2 - 1 = \text{كمية المواد المتفاعلة}$$

$$\therefore \text{نسبة التحول} = 100 \times \frac{0.8}{1} = 80\%$$

$$100 \times \frac{\text{كمية المواد الناتجة}}{\text{كمية المواد الخام}} = \text{الحصيلة الإنتاجية}$$

$$\text{الحصيلة الإنتاجية النظرية} = 100 \times \frac{0.7}{1} = 70\%$$

عند حساب الحصيلة الإنتاجية حيث يتم استرجاع كمية التلوين غير المتفاعل (0.2) مول الى المتفاعل (كلياً) والتي يجب طرحها من كمية المادة الخام الاصلية (1مول) فتكون كمية المواد الخام هي (0.8 مول)

$$\therefore \text{الحصيلة الانتاجية الصناعية} = 100 \times \frac{0.7}{0.8} = 87.5\%$$

سؤال: كيف يتم حساب الحصيلة الإنتاجية الصناعية في حالة استرجاع 80% من مادة التلوين غير المتفاعل وليس 100%

يمكن معرفة حجم الاستخدامات الواسعة النطاق في المجال الصناعي من خلال ما يلي:

* لاستخراج برميل واحد من النفط الخام نحتاج الى 4 طن من الماء.

* لإنتاج طن واحد من الفولاذ نحتاج الى 300 طن من الماء.

* لإنتاج طن واحد من الألمنيوم نحتاج الى 1200 طن من الماء.

* لإنتاج طن واحد من الورق نحتاج الى 700 طن من الماء.

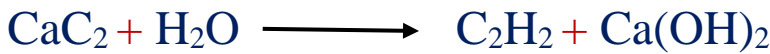
أهم استعمالات المياه في الصناعة:

(1) في عملية التبادل الحراري: حيث يعتبر الماء من أفضل وأحسن السوائل لأغراض التبريد والتسخين بسبب وفرته ورخصه وسهولة نقله.

(2) في مجال نقل المواد الصلبة: مثل نقل الأخشاب وجذوع الأشجار الى معامل الورق والأخشاب عبر الممرات المائية ونقل السكر البنجري في معامل السكر عبر قنوات مائية.

(3) في بعض العمليات الفيزيائية: كالإذابة والتبلور والغسل.

(4) الاشتراك في التفاعل الكيميائي: لتصنيع بعض المنتجات الصناعية كما في تصنيع غار الأستيلين من تفاعل الماء مع كاربيد الكالسيوم



(5) في عملية توليد الطاقة الكهربائية: باستخدام المراجل حيث يُسخن الماء الداخل الى المراجل بماء تغذية المراجل Boiler Feed Water (BFW) الذي يجب ان يكون على درجة عالية من النقاوة

مصادر المياه وأنواعه في الطبيعة:

تعتبر الأمطار المصدر الرئيسي للمياه الطبيعية والتي تعتبر من أنقى أنواع المياه الطبيعية ولكن عند سقوطها تتلوث بذرات الغبار والأتربة العالقة في الجو وعند وصولها الى الارض تقوم بإذابة كثير من الأملاح وتجرف معها الاتربة ومواد أخرى مكونه البحار والمحيطات والانهار والجدول.

أنواع المياه:

تقسم المياه الطبيعية من حيث مصدرها الى قسمين هي:

- 1) المياه السطحية:** وتشمل مياه البحار والمحيطات والانهار والجداول والبحيرات والتي تحتوي على كميات من الأملاح والأتربة وتختلف نسب هذه المواد حسب نوع التربة وطبيعتها
- 2) المياه الجوفية:** وتشمل الآبار (الطبيعية والارتوازية) والينابيع التي تتكون بعد تسرب مياه الامطار خلال الطبقات المسامية للأرض تكون المياه الجوفية خالية من الأتربة والمواد العالقة لأنها تترشح خلال الطبقات المسامية إلا ان المياه الجوفية تحتوي على أملاح ذائبة

أنواع الشوائب في المياه:

1) المواد الصلبة: وهي على نوعين :

- أ- المواد الصلبة غير الذائبة :** مثل الأتربة والرمال والطين وتكون عالقة مكونة محلول غير متجانس من الماء وتتسبب في تكوين الرغوة.
- ب- المواد الصلبة الذائبة :** وتشمل جميع الأملاح المعدنية الذائبة التي تسبب عسره المياه بنوعها

◀ العسرة المؤقتة: وهي أملاح بيكاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم.

◀ العسرة الدائمة: وهي أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم على شكل كبريتات ونترات وكلوريدات والتي تسبب ترسبات قشرية (تآكل).

2) المواد الغازية الذائبة وأهمها:

غاز الميثان: ويكثر في المياه الجوفية خاصةً القريبة من المناطق النفطية.

غاز H₂S: ويكثر في المياه الجوفية ويسبب التآكل وهو سبب للرائحة الكريهة للماء.

غاز النتروجين: يكون مذاباً في الماء بمعدل $23 \frac{cm^3}{l}$.

غاز الأوكسجين: يكون مذاباً في الماء بمعدل $28 \frac{cm^3}{l}$ ويكثر في المناطق الزراعية.

غاز ثاني أوكسيد الكاربون: ويكثر في المياه الجوفية ومياه البحار والمحيطات.

(3) **الكائنات الحية المجهرية:** مثل الطحالب، الفطريات، الجراثيم التي تسبب تغيراً في لون وطعم الماء

كما توجد مواد أخرى بنسب قليلة جداً مثل السليكا، الحديد، المنغنيز، الفوسفات والبوتاسيوم وغيرها.

العوامل المحددة لصلاحية الماء:

- (1) طبيعة وكمية الشوائب.
- (2) الغرض المستخدم فيه الماء.
- (3) درجة التجاوز المسموح بها في كل استخدام.

خواص المياه:

أولاً: مياه الشرب: يجب أن تكون:

- (1) صافية ونقية.
- (2) عديمة اللون والرائحة.
- (3) خالية من الاملاح في حدود معينة.
- (4) خالية من البكتريا وغاز CO_2 .

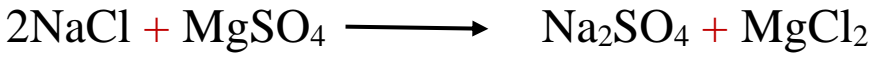
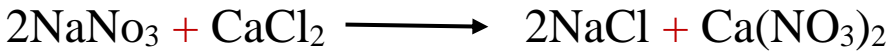
ثانياً: مياه التبريد : يجب أن تكون:

- (1) خالية من مركبات الحديد.
- (2) له حد أدنى من عسرة الكربونات.

ثالثاً: مياه تغذية المراجل (B F W)

- (1) يجب ان تكون قيمة الدالة الحامضية PH تساوي 11.
- (2) مقدار العسرة الكلية تتراوح بين 300-500 جزء من المليون (ppm).
- (3) كمية الفوسفات تتراوح بين 50-500 جزء من المليون (ppm).
- (4) كمية الكلوريدات على شكل كلور بين 60-100 جزء من المليون (ppm).
- (5) خالية من الاملاح الأخرى.

* بالإضافة الى أملاح العسرة بنوعيتها (أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم) توجد في المياه أملاح الصوديوم الذائبة على شكل كلوريد وكبريتات و نترات وبيكاربونات وهذه الاملاح يحصل لها تبادل بينها وبين أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم عند تواجدها معاً في المياه.



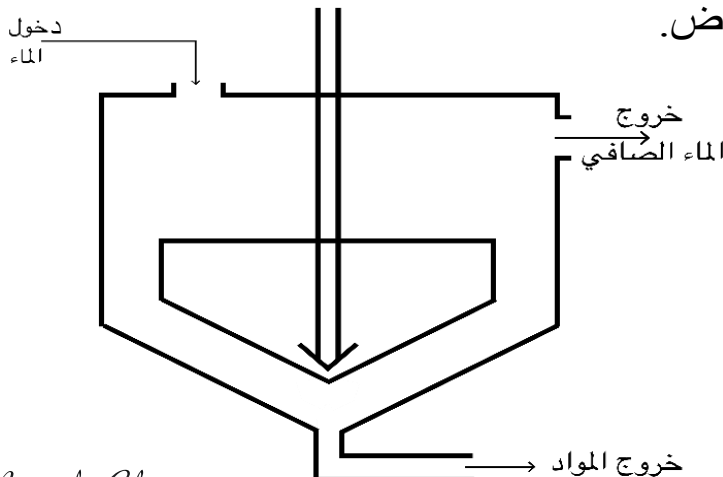
معالجة المياه: Water Treatment

هي عملية إزالة جميع الشوائب (المواد العالقة والذائبة)

أولاً: إزالة المواد العالقة : تتم عملية إزالة المواد العالقة من المياه على عدة مراحل هي:

أ- عملية التركيز :

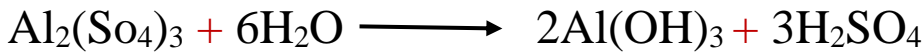
يستعمل في هذه العملية حوض واحد أو عدة أحواض مربوطة على التوالي حيث يمرر الماء خلال قنوات أو أنابيب الى أحواض التركيز ويترك لفترة زمنية كافية لتجمع الدقائق الصلبة العالقة في قاع الحوض. يُسحب الماء الصافي من الطرف الأعلى من الحوض بينما المواد العالقة المترسبة تُسحب من أسفل الحوض.



-ب- عملية التخثر :

تستخدم هذه العملية لإزالة المواد العالقة المتناهية في الصغر (1 – 10 مايكرون) ويتم ذلك بإضافة مادة كيميائية تعمل على تكوين مادة جيلاتينية تقوم بأدمصاص الدقائق العالقة مكونة جسيمات كبيرة نسبياً تترسب في الأسفل.

المادة الكيميائية المستخدمة لهذا الغرض هي كبريتات الألمنيوم أو الحديدك التي تتفكك في الماء مكونة المادة الجيلاتينية وهي هيدروكسيد الألمنيوم



المادة التجارية المستخدمة لهذا الغرض هي الشب Alum وهي عبارة عن ملح مزدوج لكبريتات الألمنيوم والبوتاسيوم صيغتها الكيميائية هي :



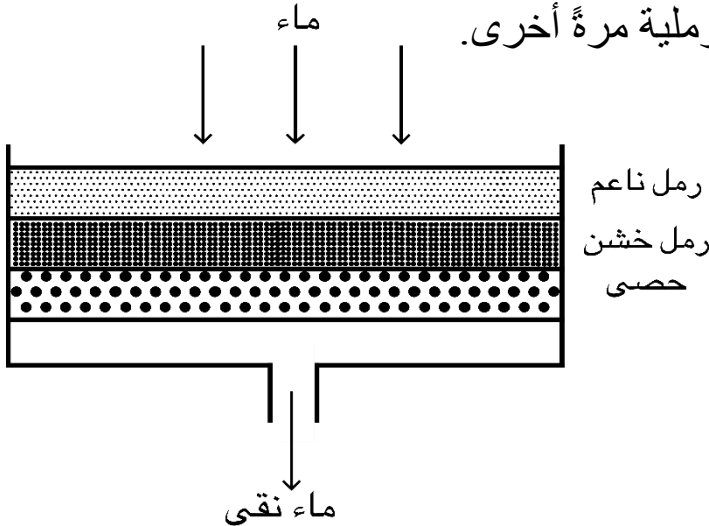
الذي يتفكك في الماء مكوناً هيدروكسيد الألمنيوم كمادة جيلاتينية تعمل على اقتناص المواد العالقة وتجميعها وترسيبها

-ج- عملية الترشيح :

تعتبر عملية الترشيح أهم العمليات التقنية للتخلص من الجزء الأكبر من المواد العالقة وتتم العملية باستخدام مرشحات رملية وهي على نوعين:

(1) مرشحات الرملية بطيئة:

تستعمل في عملية ترشيح مياه الشرب وتكون سرعة الترشيح بحدود 100 لتر/ ثا / م² وتتناقص هذه السرعة تدريجياً بسبب تراكم المواد العالقة في المسافات البينية للحبيبات الرملية ويتم تنظيفها إما بإزالة الطبقة السطحية الرملية أو بأمرار تيار من الماء المرشح من الأسفل تحت ضغط عالي ثم إعادة ترتيب الطبقة الرملية مرةً أخرى.



(2) مرشحات الرملية سريعة:

تتم عملية الترشيح إما بفعل الجاذبية في مرشحات مفتوحة أو بفعل الضغط بمرشحات مغلقة. تكون سرعة الترشيح في هذه المرشحات 500 لتر/ ثا / م² مع استعمال رمل من صنف الكوارتز.

-د- عملية التعقيم :

أن الماء المعالج بعمليات التركيز والتخثر والترشيح يكون خالياً من المواد العالقة والغروية وقسم من البكتريا ويكون ماءً رائقاً لكنه لا يصلح للشرب لاحتوائه على البكتريا الجرثومية الضارة التي يمكن التخلص منها بواسطة عملية التعقيم. ويستعمل في هذه العملية غاز الكلور أو غاز الأوزون أو الأشعة البنفسجية.

الماضرة 3

(1) غاز الكلور Cl_2 أو المسحوق القاصر $CaOCl_2$:

يتم إضافة غاز الكلور من أسطوانات حاوية على غاز الكلور المسال ولجعل عملية التعقيم ناجحة وجيدة لابد من اتخاذ الاحتياطات التالية :

- * التحكم في كمية الكلور المضاف.
- * توزيع الكلور توزيع متجانس في الماء.
- * ترك الماء الحاوي على الكلور فترة زمنية كافية (حوالي 30 دقيقة).
- * للتخلص من الكلور الزائد يتم إضافة الامونيا التي تتحد مع Cl_2 مكونة ثنائي كلوريد الأمين $NHCl_2$ الذي لا طعم له.

(2) غاز الأوزون (O_3) :

يستعمل غاز الأوزون في تعقيم مياه حمامات السباحة ولا يمكن استخدام زيادة من هذا الغاز بسبب انخفاض قابلية ذوبانه في الماء

(3) الاشعة فوق البنفسجية :

وهي طريقة حديثة وتعتبر أفضل طرق التعقيم وفيها يتم استخدام مصابيح الكوارتز الزئبقية ذات الضغط العالي التي تولد أشعة فوق البنفسجية قادرة على قتل البكتريا الجرثومية الضارة في فترة أقل من ثانيتين وتعتبر هذه الطريقة عالية التكاليف.

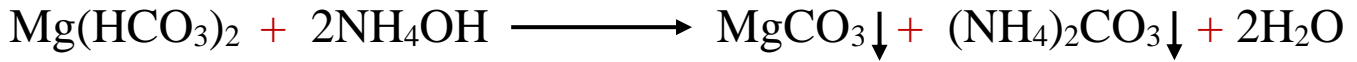
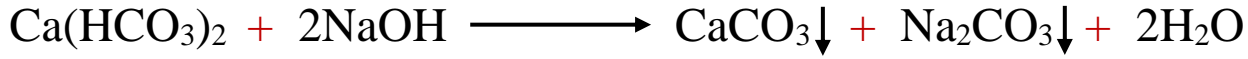
ثانيا : إزالة المواد الذائبة في الماء :

يتم إزالة المواد الذائبة في الماء وهي أملاح العسرة بنوعها (المؤقتة والدائمة) بعدة طرق أهمها :

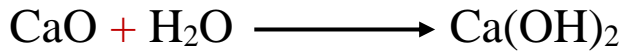
(1) طريقة الجير - الصودا (الكلس والصودا) :

وفي هذه الطريقة يتم تحويل المواد الذائبة الى مواد غير ذائبة (مترسبة) بإضافة مواد كيميائية وثم تزال المواد المترسبة بعلميتي التركيز وتتضمن هذه الطريقة مرحلتين:

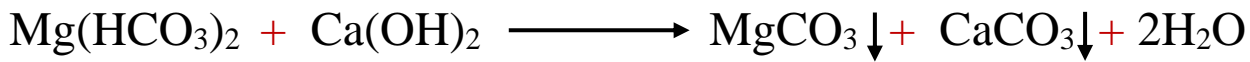
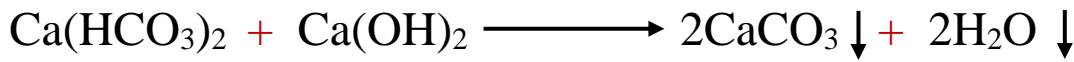
المرحلة الأولى: ويتم فيها إزالة أملاح العسرة المؤقتة (عسرة البيكاربونات) وذلك بإضافة أحد الهيدروكسيدات [هيدروكسيد الصوديوم (الصودا) أو هيدروكسيد الكالسيوم أو هيدروكسيد الأمونيوم] حيث تترسب أملاح البيكاربونات على شكل كربونات حسب المعادلات التالية:



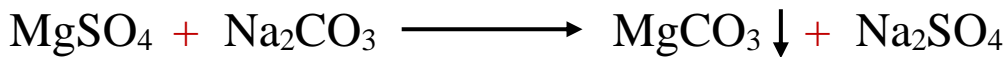
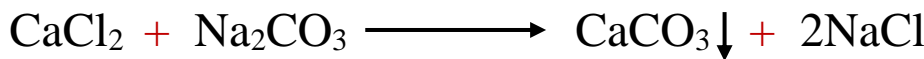
في حالة استخدام هيدروكسيد الكالسيوم فيفضل تحضيره آنياً وذلك بمزج الجير الحي (الكلس) أي أكسيد الكالسيوم CaO مع الماء لتكوين مستحلب هيدروكسيد الكالسيوم الذي يضاف الى الماء العسر. وتسمى عملية مزج الجير الحي مع الماء بعملية أطفاء الجير الحي (Slaking of lime)



ويسمى هيدروكسيد الكالسيوم (الجير المطفأ) **Silke lime** الذي يتفاعل مع أملاح البيكاربونات ويحولها الى كربونات مترسبة

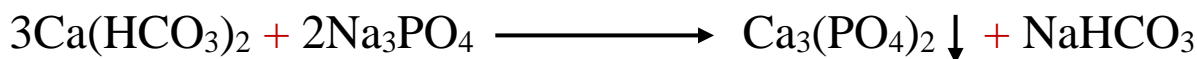
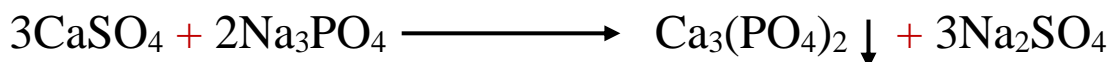
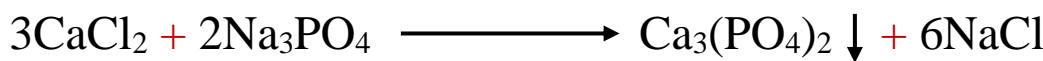


المرحلة الثانية: وفيها تزال أملاح العسرة الدائمة بإضافة كربونات الصوديوم حيث تترسب أملاح العسرة الدائمة على شكل كربونات الكالسيوم والمغنيسيوم



(2) طريقة الفوسفات - Phosphate Process :

استعمالها قليل لأنها غير اقتصادية وفيها تستخدم مادة فوسفات الصوديوم لغرض ترسيب أملاح العسرة بنوعيتها على شكل فوسفات الكالسيوم والمغنيسيوم حسب المعادلات التالية:



س : أكتب معادلات هذه التفاعلات عند استعمال أملاح المغنيسيوم؟

(3) طريقة الزيولايت - Zeolite Process :

الزيولايت : هو عبارة عن مزيج من أكاسيد الصوديوم والألمنيوم والسليكون المائية



قيمة X تتراوح بين 2 - 5

قيمة Y تتراوح بين 2 - 6

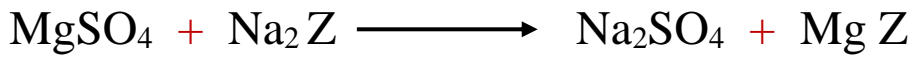
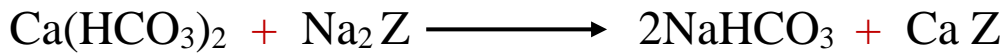
أي أن هناك أنواع عديدة من الزيولايت ومن أهم هذه الأنواع هي

النارولايت Natrolite وفيه قيمة $X=3$ ، $Y=2$

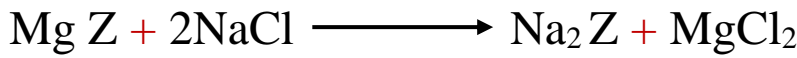
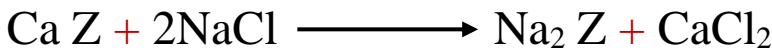
والاناكسين Analcine وفيه قيمة $X=4$ ، $Y=2$

وبشكل عام رمز الزيولايت هو $(Na_2 Z)$

حيث يتم التخلص من أملاح العسرة بنوعيتها بهذه الطريقة بأمرار الماء العسر على طبقة من الزيولايت حيث تتبادل أيونات العسرة (Ca, Mg) مع أيونات الصوديوم في الزيولايت



ومع مرور الزمن يتشبع الزيولايت بأيونات الكالسيوم والمغنيسيوم مما يؤدي الى قلة كفاءته، ولغرض إعادة تنشيطه يتم غسله بمحلول مركز من كلوريد الصوديوم. حيث تتم عملية التبادل الأيوني مرةً أخرى حسب المعادلات التالية:



أن هذه الطرق جميعاً لا تؤدي الى إزالة الأملاح نهائياً بل تحولها الى أملاح مقابلة لها (أملاح الصوديوم) التي تسبب مشاكل في الصناعة وبالذات بيكاربونات الصوديوم المسببة (تآكل، قشور) لذا لا يمكن استخدام المياه المعالجة بهذه الطرق كمياه لتغذية المراجل.

4) طريقة التبادل الأيوني - Ion exchange Process :

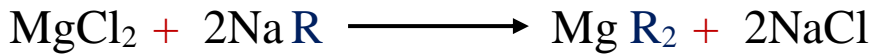
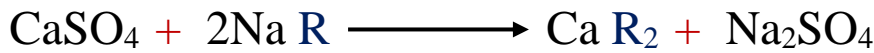
يستعمل لهذا الغرض مادة بوليمرية تدعى الراتنج Resin وتكون على نوعين:

أ- راتنجات التبادل الأيوني الموجب (Cation exchange resin):

التي تحمل أما مجاميع حامضية مثل السلفونيك (-SO₃H) أو الكاربوكسيل (-COOH) أو (H⁺) أو أيونات موجبة أخرى مثل (Na⁺) فيحصل تبادل أيوني بينها وبين الأيونات الموجبة الموجودة في الماء العسر (Ca , Mg)

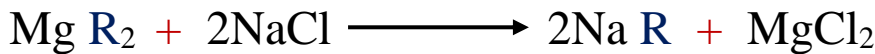
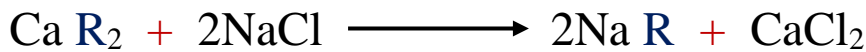
ب- راتنجات التبادل الأيوني السالب (Anion exchange resin):

التي تحمل مجاميع قاعدية مثل (-NH₂) أو (OH⁻) حيث يحصل التبادل الأيوني بينها وبين الأيونات السالبة الموجودة في الماء العسر (SO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻,) ففي حالة استعمال راتنجات التبادل الأيوني الموجب الحاوية على أيونات الصوديوم فسوف يحصل تبادل أيوني بين أيونات الصوديوم في الراتنج مع أيونات Ca, Mg في الماء

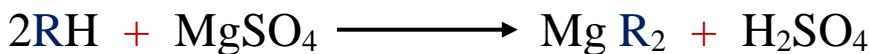
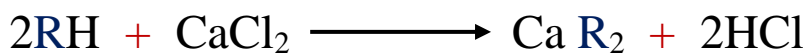


حيث R يمثل جذر الراتنج السالب

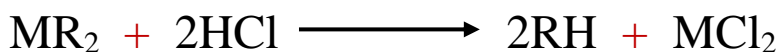
وبمرور الزمن يتشبع الراتنج بأيونات Ca، Mg فتقل كفاءته (فعاليتة) لذا يتم إعادة تنشيطه بغسله بمحلول مركز من كلوريد الصوديوم



أما في حالة استعمال راتنجات التبادل الأيوني الموجب الحاوية على أيونات الهيدروجين فيحصل تبادل بين (H⁺) مع أيونات Ca، Mg في الماء العسر

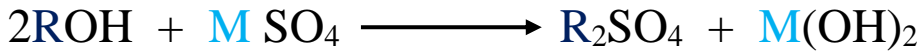
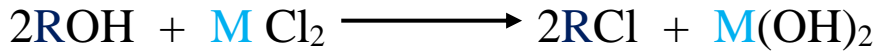


وبعد تشبع الراتنج بأيونات المعدن الموجب يتم إعادة تنشيطه بمحلول من HCl



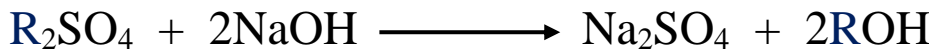
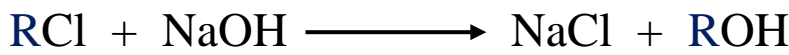
حيث M هو Ca أو Mg

أما عند استعمال راتنجات التبادل الأيوني السالب الحاوية على مجاميع الهيدروكسيد (OH⁻) فيحصل تبادل بين أيون OH⁻ مع الأيونات السالبة الموجودة في الماء العسر (..... NO₃⁻, SO₄⁻, Cl⁻)



حيث M هو أيون المعدن

وهنا تتم عملية إعادة تنشيط الراتنج باستعمال محلول من الصودا NaOH



كما يمكن استعمال راتنج يحتوي على مزيج من النوعين ويسمى الراتنج المزدوج Mixed bed resin حيث تتبادل الأيونات الموجبة في الماء مع الأيونات الموجبة في الراتنج في حين تتبادل الأيونات السالبة في الماء مع الأيونات السالبة في الراتنج. ويستخدم الماء المعالج بواسطة الراتنج المزدوج في تغذية مياه المراجل

ثالثا : إزالة الغازات الذائبة في الماء :

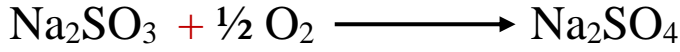
أن أهم الغازات الذائبة في الماء هو غاز O₂ الذي يجب إزالته من المياه وخاصة مياه تغذية المراجل لأن وجوده يسبب التآكل الشديد وخاصة عند درجات الحرارة العالية بسبب تفاعله مع الحديد والمعادن الأخرى. ويتم إزالة غاز O₂ من المياه بطريقتين:

١- الطريقة الفيزيائية:

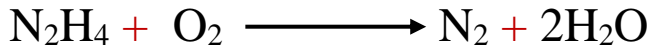
وفيها يدخل الماء على شكل رذاذ الى غرفة مفرغة من الهواء وتسخن الغرفة بصورة غير مباشرة بواسطة البخار فيتبخر غاز O₂ من الماء ويفصل عن الماء وبهذه الطريقة لا يمكن التخلص من غاز O₂ بشكل نهائي

٢- الطريقة الكيميائية: وتكون على نوعين :

أ- الطريقة الأولى: (إزالة الغازات من المراجل البخارية ذات الضغط الواطئ)
يستعمل في هذه الطريقة كبريتيد الصوديوم (Na_2SO_3) الذي يتفاعل مع O_2 المذاب في الماء مكوناً كبريتات الصوديوم



ب- الطريقة الثانية: (إزالة الغازات من المراجل البخارية ذات الضغط العالي)
تستعمل في هذه الطريقة مادة الهيدرازين (N_2H_4) التي تتفاعل مع O_2 مكوناً ماء و نيتروجين



لا يستعمل الهيدرازين بتركيز عالي لأنه مادة سريعة الاشتعال وتسبب الانفجار لذا تستخدم على شكل محلول مائي بتركيز (40 %).

تصنف مياه مخلفات الصناعة الى ما يلي :-

أ- مخلفات مياه الفضلات.

ب- مخلفات مياه التبريد.

ج- مخلفات العملية الإنتاجية.

أ- مخلفات مياه الفضلات : يتم معالجتها على ثلاث مراحل وهي:

(1) المعالجة الابتدائية :

وهي مرحلة التخلص من المواد العالقة الصلبة والمواد الدهنية باستعمال أحواض التركيز (الترسيب) والمرشحات الرملية كما يمكن إجراء عملية التخثر بإضافة كبريتات الألمنيوم أو الحديدك.

(2) المعالجة الثانوية :

وهي مرحلة التخلص من المواد العضوية والبكتريا التي لها القابلية لها التعفن، كما أن المواد العضوية تتفكك بفعل O_2 المذاب في المياه مما يؤدي الى قتل الأسماك والاحياء المائية الأخرى.

في هذه المعالجات تستعمل ثلاث وسائل هي :-

أ- المرشحات الاحيائية.

ب- الوحل المنشط.

ج- أحواض الأكسدة.

(3) المعالجة الثالثة :

وهي مرحلة تعقيم المياه من البكتريا والجراثيم (خاصة جراثيم البلهارزيا) بإضافة مواد كيميائية سامة لقتلها.

-ب- مخلفات مياه التبريد:

يحدث التلوث في مياه التبريد أحياناً من النضوحات الصغيرة ومن التآكل والحرارة ومن بعض المواد العضوية. ومع ذلك يمكن استعمالها في الصناعة وفي حالة عدم إمكانية ذلك ترمى المياه في الأنهار بعد تبريدها ومن أجل الحصول على نوعية مقبولة من ماء التبريد يتم القيام بعدد من المعالجات لغرض حماية شبكة ماء التبريد ضد التكلس والصدأ ونمو الأحياء المجهرية باستعمال مواد كيميائية مختلفة أهمها

- مواد مانعة للتكلس والصدأ.
- حامض الكبريتيك للسيطرة على تركيز أيونات H^+ .
- غاز الكلور لمنع نمو الطحالب والأحياء البايولوجية في شبكة التبريد.

-ج- مخلفات العملية الإنتاجية: وهي على ثلاث أنواع:

1- ملوثات عضوية.

2- ملوثات غير عضوية.

3- ملوثات عضوية وغير عضوية.

قبل القيام بمعالجة هذه الملوثات تجرى دراسة لتقليل أو تقليص حجم الملوث وشدة تأثيره ويتم ذلك بأحد الطرق التالية:

- 1- تغيير في التصنيع.
- 2- استرجاع النواتج العرضية.
- 3- فصل أو عزل الملوثات.
- 4- معادلة الملوثات.

* طرق معالجة مخلفات (ملوثات) العملية الإنتاجية:

بعد عملية تقليص المخلف (الملوث) وشدته نلجأ الى اختبار طرق المعالجة المناسبة وهذا يعتمد على خواص الملوث والحالة الاقتصادية.

وهناك ثلاث طرق للمعالجة وهي :-

- 1- **المعالجة الفيزيائية:** مثل الترشيح، الطحن، التبخير والتبريد
- 2- **المعالجة الكيميائية:** وتتم بإضافة مواد كيميائية الى المخلف وتؤدي هذه المعالجة الى الترسيب، الأكسدة، الاختزال والتبادل الأيوني.

-3- المعالجة البيولوجية:

وتتم المعالجة عن طريق الأكسدة الأحيائية وهي على نوعين:

أ- الأكسدة الهوائية: وفيها تتحول المواد العضوية بوجود الهواء الى CO_2 وماء.

ب- الأكسدة اللاهوائية: (عدم وجود O_2) وينتج عنها نواتج نهائية غير ثابتة مثل الحوامض العضوية والكحولات والكيونات.

"الاختبارات التي تجرى على المياه"

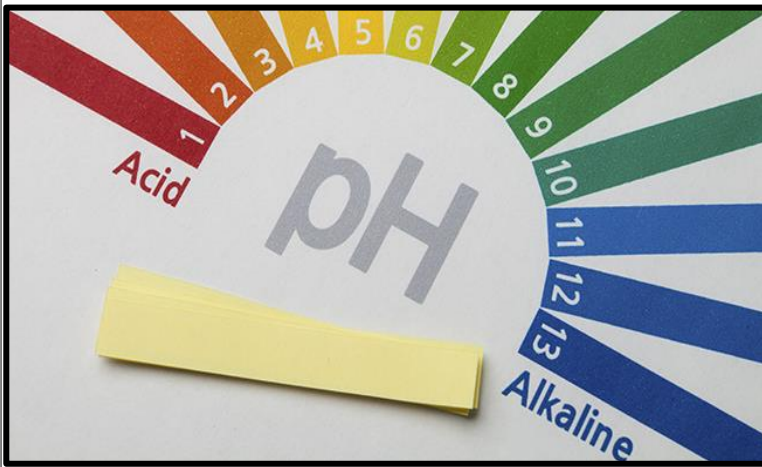
-1- قياس التوصيلية: Measuring Conductivity

أن التوصيلية تمثل مقدرة الماء على توصيل التيار الكهربائي وأن عملية التوصيل الكهربائي للمواد السائلة تعتمد على كمية أيونات الأملاح الذائبة فيه، أي أن التوصيلية هي مقياس لكمية الأملاح، لذا فإن توصيلية الماء النقي تكون منخفضة جداً. توجد جداول يمكن استخدامها لمعرفة كمية الأملاح الذائبة في الماء بعد قياس توصيلته بجهاز خاص بذلك.

-2- قياس الدالة الحامضية (قيمة PH):

أن قياس الدالة الحامضية مهم لتحديد صلاحية الماء للاستعمال المطلوب فمثلاً أن ماء تغذية المراحل يجب أن لا تقل قيمة الـ PH عن (10.5) حيث تمنع التآكل وترسيب الأملاح

قيم الـ PH لبعض أنواع المياه:



PH = 2

مياه المطاخم

PH = 3 - 5

مياه المستنقعات

PH = 8 - 9.5

مياه البحار

يتم قياس قيمة الـ PH بأحد الطرق التالية :

أ- الطريقة اللونية – Colorimetric method

وتعتمد هذه الطريقة على ألوان بعض الدلائل حسب قيمة الـ PH . حيث أن إضافة جزء من هذه المواد (الدلائل) على الماء يعطي لوناً معيناً يتم مقارنته مع لون محلول قياسي ومنه تعرف قيمة الـ PH للماء.

ب- الطريقة الكهربائية – Electrical method

وفيها يتم قياس الـ PH بواسطة جهاز مقياس الدالة الحامضية (PH – meter) حيث تُغمر قطبي الجهاز [قطب الكالوميل والقطب الزجاجي (الهيدروجين)] في الماء المراد قياسه وتتم قراءة الـ PH مباشرةً من الجهاز.

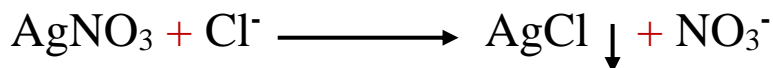
3- قياس القاعدية : Measuring Basisity

وتمثل كمية أملاح الكربونات والبيكربونات والهيدروكسيد في الماء ويتم قياسها بأخذها حجم معلوم من الماء وتسحيحة ضد حامض HCl أو H₂SO₄ بتركيز عياري معين (0.02) واستخدام دليل الفينولفتالين أو المثيل البرتقالي

$$\text{كمية القاعدية (ppm) بدلالة كربونات الكالسيوم} = \frac{\text{حجم الحامض المستخدم} \times \text{عيارته} \times 1000}{\text{حجم الماء (النموذج)}} \times \frac{\text{الوزن المكافئ لـ CaCO}_3}{\text{الوزن المكافئ لـ CaCO}_3}$$

4- قياس الكلوريدات :

ويمثل كلوريدات الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم وهي أملاح ذائبة في الماء. وتقاس الكلوريدات بالتسحيح مع محلول قياسي من نترات الفضة بتركيز عياري معين باستخدام كرومات البوتاسوم كدليل. حيث تترسب جميع الكلوريدات بتفاعلها مع AgNO₃ على شكل AgCl أولاً



وبعدها يتفاعل AgNO₃ مع دليل الكرومات فيتكون لوناً أحمر من كرومات الفضة وهي نقطة التعادل لعملية التسحيح وتحسب كمية الكلوريد (بالجزء من المليون) ppm من القانون:

$$\text{كمية Cl}^- \text{ ppm} = \frac{\text{حجم AgNO}_3 \text{ النازل من السحاحة (0.2 cm}^3) \times \text{ع} \times \text{الوزن الذري لـ Cl}^- \times 1000}{\text{حجم الماء (النموذج)}}$$

حيث أن 0.2 cm³ يمثل حجم AgNO₃ المضاف لتوضيح اللون.

-5- قياس الكبريتات :

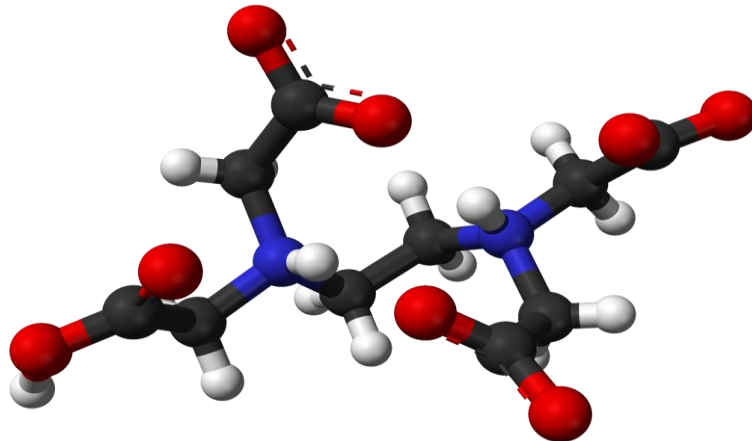
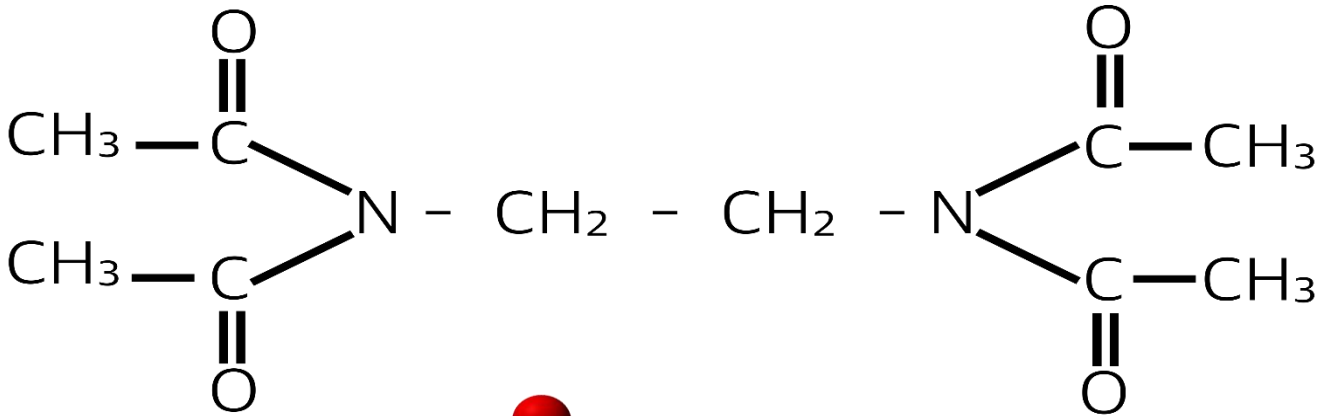
تُقاس كمية الكبريتات في الماء بإضافة محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$ الى الماء الحاوي على الكبريتات فتنترسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ مسببةً تعكر الماء وتختلف درجة التعكر باختلاف تركيز الكبريتات في الماء وتقاس درجة التعكر بجهاز قياس التعكر ومنه تعرف كمية الكبريتات الموجودة في الماء من خلال جداول خاصة بالتعكر.

-6- قياس العسرة الكلية :

تقاس العسرة الكلية بالتسحيح مع محلول قياسي من مادة أثيلين داي أمين رباعي حامض الخليك (EDTA) *Ethylene diamine tetra acetic acid* بتركيز عياري معين وباستخدام دليل الكروم الأسود وتحسب العسرة الكلية بدلالة $CaCO_3$ بوحدة الجزء من المليون (ppm) من القانون التالي:

$$\text{العسرة الكلية (ppm)} = \frac{\text{حجم EDTA (cm}^3\text{)} \times \text{العيارية} \times 1000}{\text{حجم الماء (النموذج)}} \times \frac{\text{الوزن المكافئ}}{CaCO_3}$$

الصيغة الكيميائية لمادة EDTA هي :



*مثال: عند إجراء تحليل لنموذج من الماء بأخذ (10 cm^3) منه وجد أنها تتعادل مع :-

(أ) (12.5 cm^3) من حامض الكبريتيك (0.02 N) باستخدام المثل البرتقالي كدليل

(ب) (16.4 cm^3) من نترات الفضة AgNO_3 (0.05 N) باستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل

(ج) (18 cm^3) من مادة EDTA (0.04 N) باستخدام الكروم الأسود

أحسب كمية القاعدية والكلور والعسرة الكلية في النموذج
الاورزان الذرية : [Ca = 40, C = 12, O = 16, Cl = 35.5]

الحل:

$$\text{كمية القاعدية (ppm)} = \frac{\text{حجم الحامض المستخدم} \times \text{عيارته} \times 1000}{\text{حجم الماء (النموذج)}} \times \frac{\text{الوزن المكافئ}}{\text{CaCO}_3} \quad (\text{أ})$$

$$1250 \text{ ppm} = 50 \times \frac{1000 \times 0.02 \text{ N} \times 12.5 \text{ cm}^3}{10 \text{ cm}^3} = \text{كمية القاعدية (ppm)} \quad (\text{ب})$$

$$\text{كمية Cl}^- \text{ ppm} = \frac{1000 \times \text{ع} \times \text{الوزن الذري لـ Cl}^-}{\text{حجم الماء (النموذج)}} \times (\text{حجم AgNO}_3 \text{ النازل من السحاحة} - 0.2 \text{ cm}^3)$$

$$2875.5 \text{ ppm} = \frac{1000 \times 0.05 \text{ N} \times 35.5 \times (0.2 \text{ cm}^3 - 16.4)}{10 \text{ cm}^3} = \text{كمية Cl}^- \text{ ppm} \quad (\text{ج})$$

$$\text{العسرة الكلية (ppm)} = \frac{1000 \times \text{العيارية} \times (\text{حجم EDTA (cm}^3))}{\text{حجم الماء (النموذج)}} \times \frac{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$3600 \text{ ppm} = 50 \times \frac{1000 \times 0.04 \text{ N} \times (18 \text{ cm}^3)}{10 \text{ cm}^3} = \text{العسرة الكلية (ppm)}$$

تعتبر الغازات الصناعية من الغازات المهمة والضرورية حيث تلعب دوراً كبيراً في الاقتصاد لكونها مواد أولية تدخل في صناعة الكثير من المواد الكيميائية إضافة إلى استخداماتها الواسعة والمختلفة.

« أهم الغازات الصناعية »

(1) غاز الفحم (غاز الاستصباح):

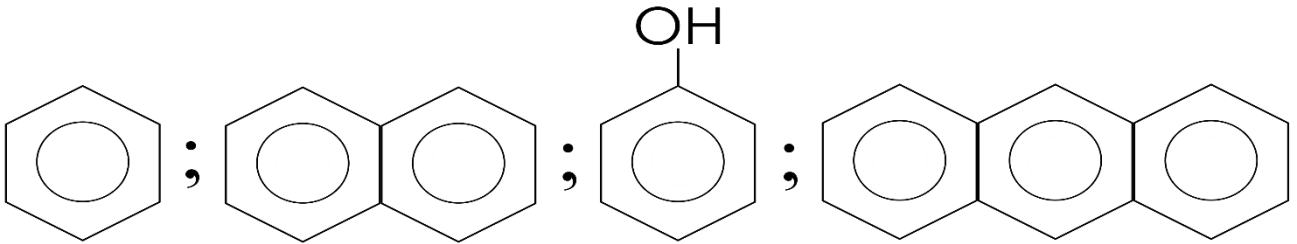
وهو خليط من الغازات التالية : $H_2 = 50\%$ ، $CH_4 = 35\%$ ، $CO = 4\%$ والباقي هو CO_2 ، O_2 ، N_2 وهيدروكربونات غير مشبعة مثل الاثلين. وتفاوت هذه النسب حسب طريقة الإنتاج وطبيعة الفحم المستخدم في الإنتاج.

تحضيره:

يحضر غاز الفحم بعملية التقطير الاتلافي للفحم الحجري بمعزل عن الهواء في أفران خاصة تصل درجة حرارتها إلى (3500°C) فنهايتية) وتتكون مع هذا الغاز نواتج ثانوية أخرى هي:

أ- سائل الامونيا. ب- مادة صلبة متبقية (فحم الكوك).

ج- قطرات الفحم الحاوي على البنزين والنفثالين والفينول والانثراسين.

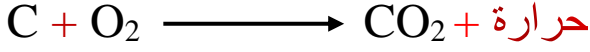


(2) غاز الماء (الغاز الأزرق):

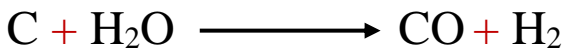
وقد سمي بهذا الاسم لكونه يشتعل بلهب أزرق وهو خليط غازي يتكون من: $CO = 45\%$ ، $H_2 = 47\%$ ، $N_2 = 4\%$ ، $CO_2 = 3\%$ ، $H_2O = 1\%$ هيدروكربونات.

التصنيع: يتم تصنيع هذا الغاز على مرحلتين :

أ- يُدخل الى الفرن الحاوي على الفحم أو الكربون تيار من الهواء الساخن عند درجات الحرارة عالية، حيث تصل المواد الى درجة التوهج فيحصل التفاعل التالي:



ب- يُقطع مرور الهواء ويمرر بخار ماء على الفحم الساخن وتحت ضغط منخفض حيث يتفاعل الكربون مع بخار الماء مكوناً CO عند درجة حرارة (1400 °C)



وباستمرار العملية تنخفض درجة الحرارة الى (1000° C) فيحصل التفاعل التالي:



حيث تزداد نسبة CO₂ وهذا غير مرغوب فيه، لذا يجب رفع درجة الحرارة بإيقاف مرور بخار الماء قبل إنخفاض درجة الحرارة فترتفع درجة الحرارة الى 1400 °C بواسطة تيار الهواء الساخن.

ومن أهم استعمالات غاز الماء كوقود وفي صناعة الكحولات وإنتاج H₂ في صناعة الامونيا.

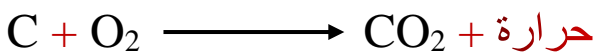
(3) الغاز المنتج:

وهو خليط من الغازات : N₂ = 49% ، CO = 25% ، H₂ = 19% ، CO₂ = 6% ، 1% هيدروكربونات.

الإنتاج:

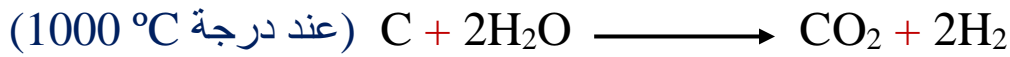
يُنتج هذا الغاز من الاحتراق غير التام لفحم الكوك داخل حجيرات (مولدات) ذات تركيب خاص حيث يدخل الهواء على شكل تيار مشبع بالبخار وتكون نسبة الهواء الى البخار (1:7) ويتم إدخاله من الأسفل ويسحب الغاز المنتج من الأعلى ويتم إزالة الرماد بشكل مستمر. وتتم عملية انتاج (تصنيع) الغاز المنتج بالمراحل التالية :

أ- يحدث التفاعل بين O₂ الهواء وفحم الكوك

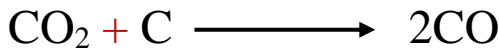


يجب ان يكون الهواء الداخل مشبعاً بالبخر لأن عدم وجود البخر يؤدي الى ارتفاع درجة الحرارة الى أعلى من الحد المطلوب مسبباً انسداد المولد وانفجاره.

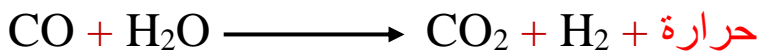
-ب- عند زوال O_2 الهواء، تحدث تفاعلات الفحم مع البخر



-ج- يتفاعل غاز CO_2 مع الكربون معطياً CO في منطقة الحرارة العالية (فوق منطقة الاحتراق)



أن بخار الماء يعمل على نقص كمية CO وزيادة كميات H_2 ، CO_2



لذا يجب أن تكون كمية بخار الماء محددة بالنسبة المذكورة.

(4) الغاز الهيدروجين:

أهم استعمالاته

◀ كمادة أولية في تصنيع الميثانول والسايكلوهكسانول والامونيا.

◀ يستخدم في هدرجة الزيوت.

◀ يستخدم في دفع القذائف ورفع الصواريخ.

« تصنيع غاز الهيدروجين » : يتم تصنيع غاز H_2 بعدة طرق أهمها:-

1- طريقة الإصلاح البخاري.

2- طريقة الاكسدة الجزئية.

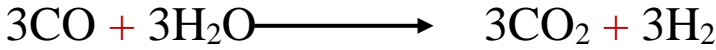
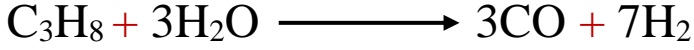
3- طريقة إصلاح النفط بالعامل المساعد.

4- طريقة التحليل الكهربائي للماء (الطريقة الالكترولية).

5- طريقة بوش (تفاعل فحم الكوك مع بخار الماء).

* طريقة الإصلاح البخاري :

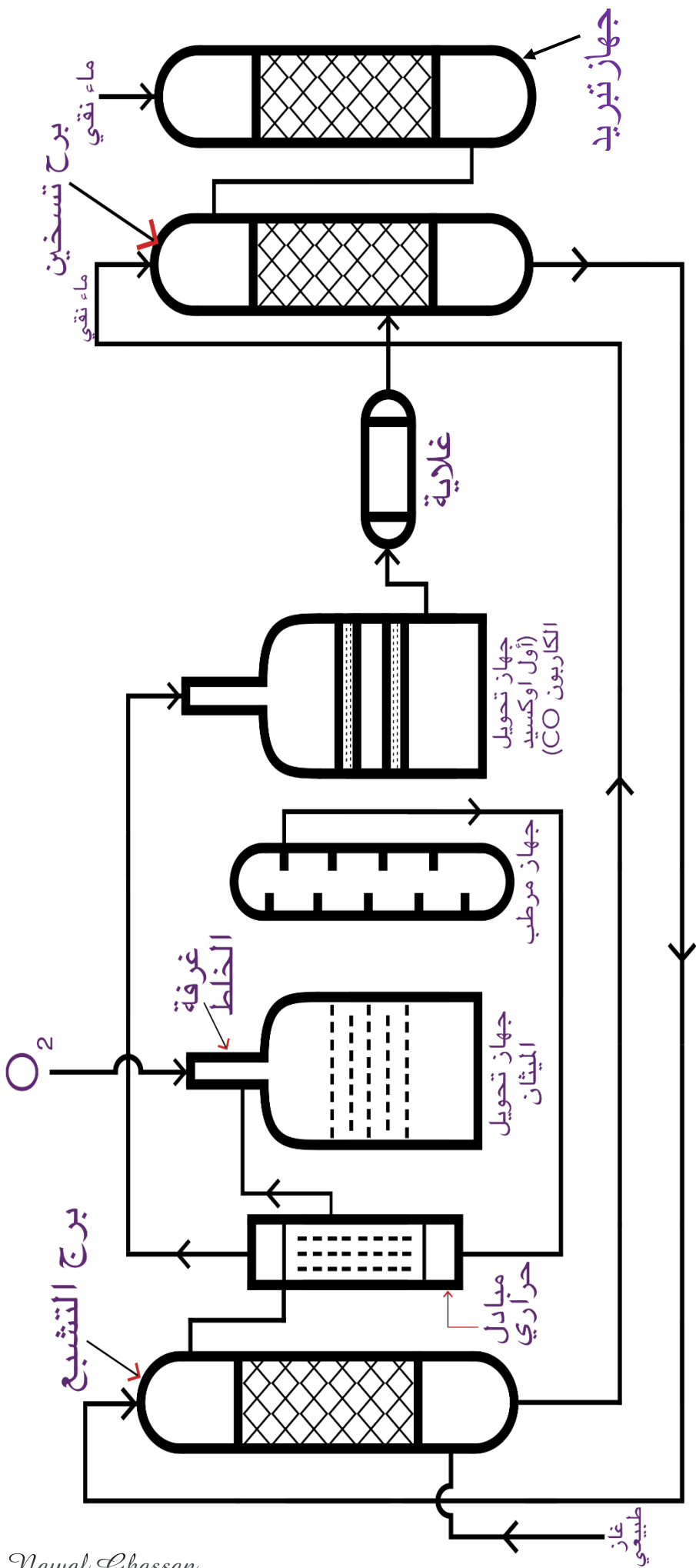
وهي من أهم الطرق المهمة في تصنيع غاز H_2 وذلك بتفاعل الهيدروكربونات الخفيفة (الغاز الطبيعي أو البروبان) مع بخار الماء بوجود عامل مساعد (طبقة من النيكل) بدرجة حرارة $(815\text{ }^\circ\text{C})$ في أنابيب مصنوعة من أسلاك خاصة.



الحصيلة الإنتاجية للعملية (75%) إضافة الى غازي (CO_2 , CO) بنسبة 20% والباقي نواتج عرضية وغاز غير متحول.

في هذه العملية يمرر الغاز الطبيعي خلال برج التشبع حيث يمر فيه تيار من ماء ساخن بدرجة $(85\text{ }^\circ\text{C})$ فيتشبع الغاز خلال مروره ببخار الهواء ثم يمرر الى المبادل الحراري لتسخينه $(500 - 600\text{ }^\circ\text{C})$ ويمرر بعد ذلك الى غرفة الخلط الحاوي على O_2 ومنه يحول الخليط الى جهاز تحويل الميثان حيث يوجد العامل المساعد ويخرج الغاز من جهاز التحويل بدرجة حرارة $(800\text{ }^\circ\text{C})$ ويمرر الغاز بجهاز مرطب حيث يضاف اليه بخار الماء فتتخفض درجة الحرارة الى $(750\text{ }^\circ\text{C})$.

بعدها يمرر الغاز بمبادل حراري آخر. ويمرر الغاز الناتج (المتحول) الى جهاز تحويل (CO) ويمرر الغاز الناتج الى الغلاية ثم برج التسخين و ثم جهاز التبريد بالرش ثم الى جهاز التنقية من الـ CO_2 لأزالة ما تبقى من غازي CO_2 , CO .



الشكل (1-3) مخطط توضيحي لعملية تصنيع (H_2)

بطريقة الإصلاح البخاري للميثان

* طريقة التحليل الكهربائي للماء ((الطريقة الالكتروليتية)) :

تتم بمرار تيار كهربائي مباشر خلال محلول قلوي فيتحلل الماء الى غازي O_2 و H_2 حسب

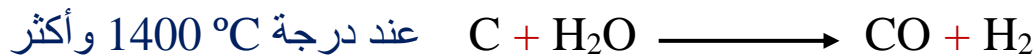


حيث تحتاج هذه العملية نظرياً الى 1.23 فولت في درجة حرارة الغرفة ولكن بسبب المقاومة الداخلية للخلية والجهد المفرط للهيدروجين على الأقطاب يصل الجهد الى (2 - 2.25) فولت وتستهلك خلية تحتوي على قطبين موجب وسالب تعمل في درجة حرارة ($60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$) تعلق في وعاء فيه ماء مقطر نقي.

وتتصل بالأقطاب انابيب زجاجية لتجميع غازي الـ H_2 و O_2 أي أن هذه الطريقة تعتبر طريقة لهذين الغازين ويكون غاز H_2 المنتج بهذه الطريقة نقي جداً تصل نقاوتة الى 98.5% - 99%

* طريقة بوش ((تفاعل فحم الكوك مع بخار الماء)) :

في هذه الطريقة يتفاعل الفحم (الكاربون) مع بخار الماء ومن المعادلات التالية:



حيث يقوم الفحم الساخن باختزال بخار الماء الى H_2 ويتكون مع H_2 غازات أخرى مثل CO و CO_2 وبخار الماء غير المتفاعل.

ويتم تنقية غاز H_2 من هذه الغازات بالطرق التالية:

أ- التخلص من CO_2 : تضغط الغازات الناتجة بضغط (10 - 100) جو حيث يذوب CO_2 في

الماء ثم يمرر في برج امتصاص حاوي على سائل احادي ايثانول الأمين الذي يقوم بامتصاص غاز CO_2 وفصله عن الخليط و ثم يتم تخليص مادة الأمين من الـ CO_2 بالتسخين



ب- التخلص من CO : يتم امتصاص غاز CO من الخليط الغازي من قبل محلول خلات

الخاصوز الامونياكي و ثم يطرد هذا المحلول بالتسخين.

ج- التخلص من بخار الماء : يتم ذلك بعدة طرق منها الامتزاز، والامتصاص أو بطريقة التكثيف

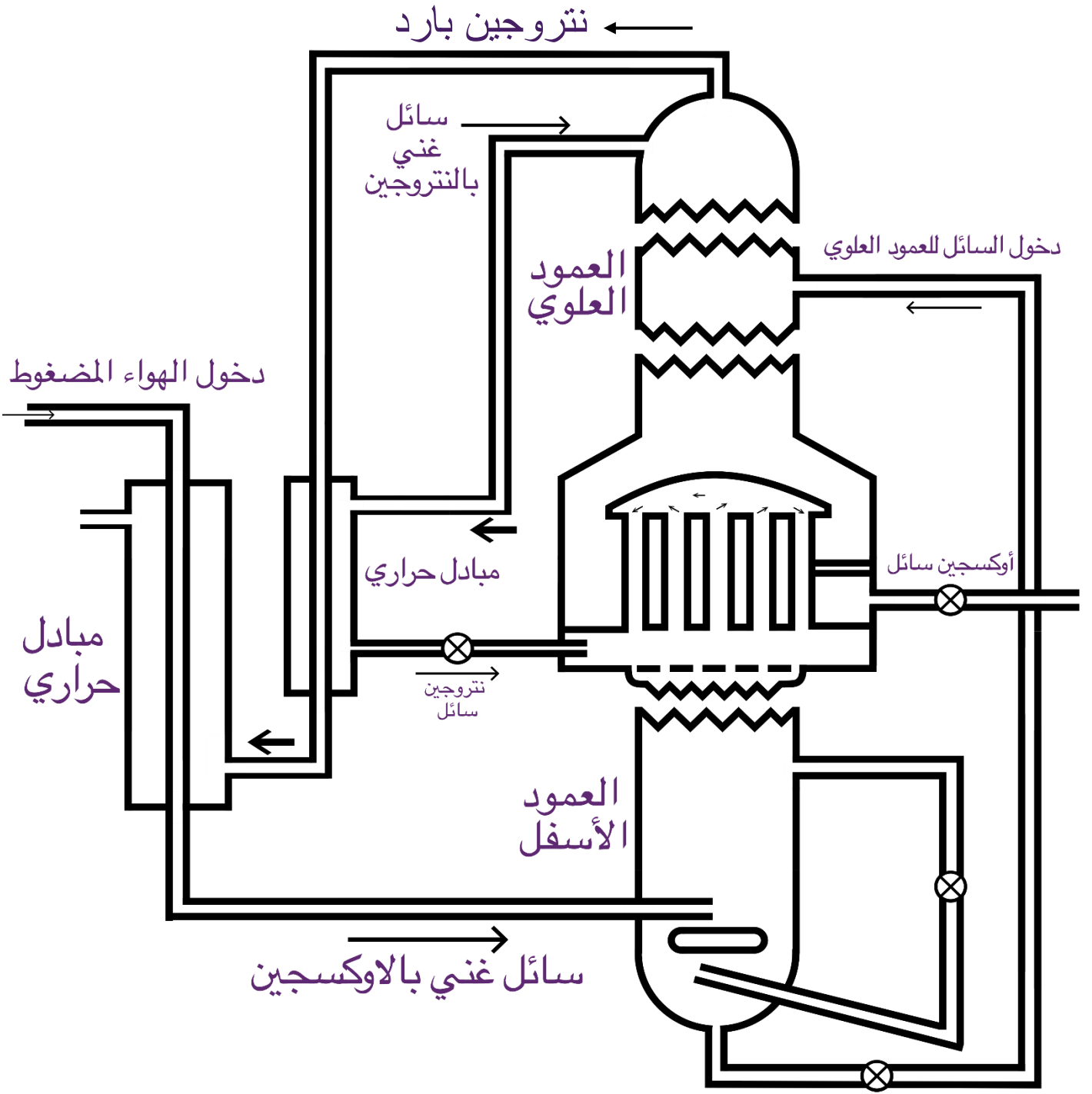
(بالضغط والتبريد).

وهو من أهم الغازات ولولا وجوده لأنعدمت الحياة ومن أهم استعمالاته :

- * في إنتاج الميثانول
- * في إنتاج شعلة الأوكسي - استيلينية
- * في تصنيع المعادن كالحديد
- * في تقليل نسبة تلوث البيئة
- * في الأغراض الطبية والتنفس السريع
- * في إنتاج أوكسيد الأثيلين
- * في تزويد الطيارين والملاحين بالأوكسجين اللازم للاستنشاق.

التصنيع:

يصنع غاز الأوكسجين بطريقة التقطير التجزيئي Fractional Distillation للهواء المسال باستخدام ((جهاز لند)) وهي طريقة لتصنيع غاز النتروجين كذلك



صمام خروج الهواء المسال الغني بالأكسجين

((جهاز لند لتحويل الهواء المسال الى غازي O_2 و N_2))

ويتلخص طريقة لند بالخطوات التالية :

* يضغط الهواء الى (200 جو) بضغط مركزي.

* يزال CO_2 بطريقة الامتصاص بواسطة أمين الايثانول.

* يجفف الهواء في برج الامتصاص حاوي على السليكاجيل.

* يسمح للغازات بالتمدد في جهاز تمدد حيث يتمدد 95% منها ليصبح الضغط (100 جو) مما يسبب انخفاض في درجة الحرارة الى ($-130\text{ }^\circ\text{C}$).

* يدخل الهواء بعد ذلك الى جهاز لند من الأسفل حيث يتم فصل غاز O_2 عن غاز N_2 بطريقة التقطير التجزيئي عند درجة حرارة ($-190\text{ }^\circ\text{C}$) وهي درجة وسطى بين درجة غليان O_2 السائل ($-183\text{ }^\circ\text{C}$) ودرجة غليان N_2 السائل ($-194\text{ }^\circ\text{C}$).

(6) غاز ثاني أوكسيد الكربون (CO_2):

أهم استعمالاته :

* في أطفاء الحرائق

* في عملية التركيب الضوئي.

* في صناعة سماد اليوريا

* في إنتاج كاربونات الصوديوم.

* لأغراض التبريد باستخدام CO_2 الصلب (الثلج الجاف).

أما لإنتاج CO_2 فهناك مصدرين مهمين له هما:

1- غازات المداخن الناتجة من احتراق الوقود الكربوني مثل زيت الوقود والغاز الطبيعي وفحم الكوك.

2- الغازات الناتجة من صناعة تخمير المواد السكرية أو النشوية المستعملة لإنتاج الكحول.

« تصنيع غاز CO₂ من غازات المداخن » : يمكن تلخيصها بالنقاط التالية :

- * امرار غاز المداخن على أحواض حاوية على كاربونات الصوديوم الذي يتفاعل مع CO₂ مكوناً بيكاربونات الصوديوم. يزداد هذا التحول كلما زادت نسبة CO₂ في الخليط.
- * رفع درجة الحرارة مما يؤدي الى تفكك البيكاربونات مؤدياً الى تحرر CO₂.
- * يتم امتصاص CO₂ المتحرر في عمود الامتصاص الحاوي على أمين الايثانول.
- * تسخين الناتج لإعادة المادة الممتصة مع تحرير CO₂ مرة أخرى.
- * يتم تنقية غاز CO₂ المتحرر من كبريتيد الهيدروجين وبقايا الأمين باستخدام برمنكنات البوتاسيوم. ثم يكبس الغاز ويبرد محولاً الى سائل CO₂.

(7) غاز النتروجين (N₂):

أهم استعمالاته :

- * في صناعة الامونيا.
- * كمخفف للزوجة
- * لحفظ الأطعمة من التلف.
- * في الإطفاء لأبعاد الاوكسجين والرطوبة
- * لحزن الدم وعمليات التبريد الجراحي.
- * في الأبحاث العلمية التي تتطلب درجات حرارية منخفضة.
- * في عمليات البلمرة وصناعة المطاط والبلاستيك.

التصنيع:

يصنع غاز N₂ بطريقة لند من الهواء الجوي حيث يتم أسالتها بالضغط والتبريد فيتحول الى الهواء المسال الذي يخضع الى عملية التقطير التجزيئي عند درجة (- 190 °C) فتتصاعد أولاً غازات غنية بـ N₂ ويبقى السائل الغني بـ O₂ في الأسفل وبتكرار هذه العملية يتم الحصول على N₂ نقي في الحالة الغازية و O₂ نقي في الحالة السائلة.

(8) غاز الأستيلين (C₂H₂):

أهم استعمالاته :

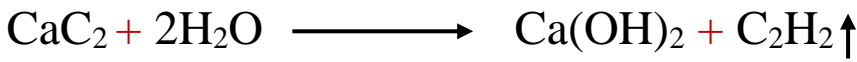
- * في إنتاج الشعلة الأوكسي - استيلينية.
- * في إنتاج كلوريد الفينيل.
- * في إنتاج خلاص الفينيل
- * في إنتاج المواد البلاستيكية والمطاطية مثل PVC.

التحضير :

يحضر غاز الأستيلين صناعياً بطريقتين هما:

-أ- من تفاعل كارييد الكالسيوم مع الماء

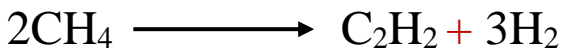
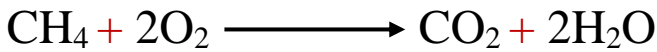
عند إضافة كارييد الكالسيوم الى الماء يتكون غاز الاستيلين وهيدروكسيد الكالسيوم ويتبخر الماء الزائد بفعل الحرارة الناتجة من التفاعل



يجب السيطرة على درجة حرارة التفاعل عند (150 °C) لأن جزيئات الاستيلين تتبلر عند الدرجات الحرارية العالية (600 °C) مكونة البنزين.

-ب- من الهيدروكربونات

يحضر غاز الاستيلين من بعض المشتقات النفطية كالمركبات الهيدروكربونية مثل الميثان حيث يتم تحلله عند درجات الحرارة العالية. حيث يُسخن الميثان والأوكسجين بنسبة مولية 1 الى 0.6 في جهاز التسخين ثم ترسل الغازات الناتجة الى جهاز الاحتراق فيحدث التحلل الحراري للميثان الزائد الى غاز الاستيلين حسب المعادلات التالية :

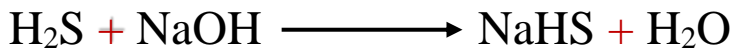


« تنقية الغازات الصناعية من الشوائب »

أولاً: إزالة الشوائب الكبريتية (H_2S): تتم عملية إزالة (H_2S) بعدة طرق أهمها :-

أ- طريقة الصودا الكاوية NaOH :

يمرر الغاز الطبيعي المراد معالجته في محلول الصودا الكاوية بتركيز لا يقل عن (10%) ولعدة مرات حسب تركيز الـ H_2S في الغاز الطبيعي وتتم العملية (التفاعل) بمرحلتين



وتتم العملية بدرجة حرارة $26\text{ }^\circ\text{C}$ وضغط (3.4 – 6.8) جو.

ب- طريقة المناخل الجزيئية Molecular Sieves :

تستعمل هذه الطريقة للحصول على غاز طبيعي بدرجة نقاوة عالية حيث تكون كمية مركبات الكبريت بحدود (1-2) جزء من المليون. يتم في هذه الطريقة إمتزاز الـ H_2S على سطح هذه المناخل حتى تتشبع، وبمرور الغاز بعد ذلك الى برج إمتزاز آخر ليتم تنشيط المناخل الجزيئية في البرج الأول بواسطة غاز جاف تصل درجة حرارته الى $243\text{ }^\circ\text{C}$.

هناك أنواع كثيرة من المناخل الجزيئية متخصص كل منها بإمتزاز مركبات معينة (كالمركبات العضوية أو اللاعضوية) أو إمتزاز نوع واحد من المركبات مثل H_2S ، CO_2 أو بخار الماء.

ج- طريقة محلول إيثانول أمين :

تمتاز مركبات الأمين بقابليتها على إزالة الشوائب الكبريتية للأسباب التالية :

- (1) قدرتها العالية على الامتصاص.
- (2) سهولة استرجاع المحلول (بالتسخين).
- (3) إمكانية إجراء العملية بشكل مستمر وبشكل آلي.
- (4) كمية الفقدان بالمحلول قليل.
- (5) سهولة إعادة تنشيطه.
- (6) قلة التكاليف ومصاريف التشغيل.
- (7) يعتبر إيثانول الأمين مادة غير سامة وغير قابلة للاشتعال ولا تسبب التآكل.

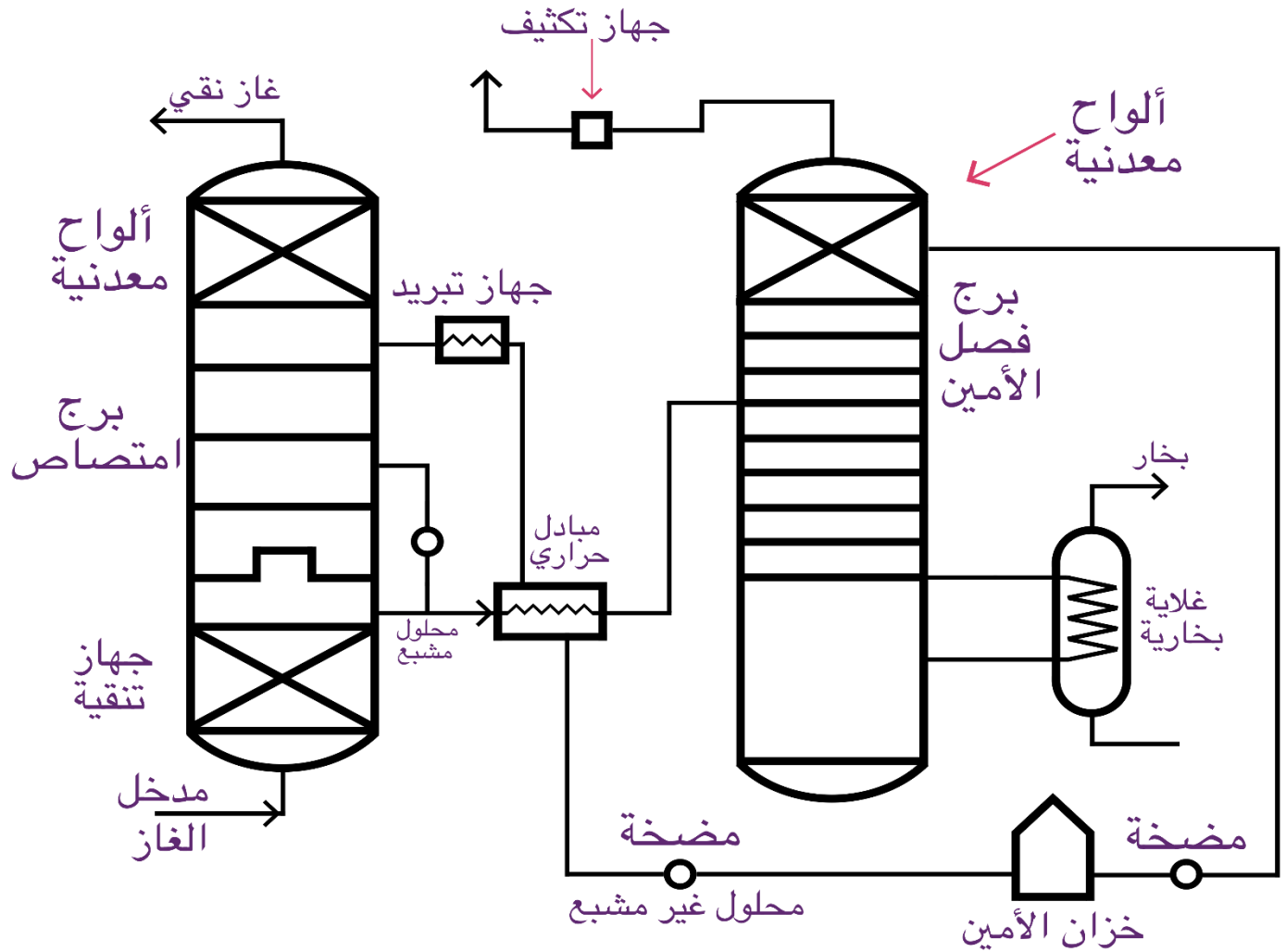
أما المساوي فهي:

(1) استهلاك كمية كبيرة من البخار. (2) حدوث تفاعلات ثانوية تؤدي الى مشاكل صناعية.

أن التفاعل يجري كما في المعادلة التالية:



يتم التحكم بهذا التفاعل بالسيطرة على درجة الحرارة والضغط التشغيلي وهما عاملان يؤثران على حالة توازن التفاعل حيث تتراوح درجة الحرارة بين (26 °C – 64) والضغط التشغيلي بين (1 – 68) جو.



(وحدة تنقية الغاز باستخدام محلول إيثانول الأمين)

إعتماداً على كمية الـ CO_2 و H_2S في الغاز الصناعي المراد معالجته يتم اختيار أمين الإيثانول (الأحادي أو الثنائي) وعلية يتوقف قيمة الضغط المستخدم في العملية وعلى النحو التالي :

* إذا كان الغاز الصناعي يحتوي على كمية عالية من CO_2 وكمية قليلة من H_2S يستخدم أحادي أمين الإيثانول وضغط تشغيلي واطئ (3.4 – 6.8) جو.

* أما إذا كان الغاز الصناعي غني بـ H_2S وكمية قليلة من الـ CO_2 فيستخدم ثنائي أمين الإيثانول وضغط تشغيل عالي.

ثانياً: إزالة بخار الماء : أن وجود بخار الماء في الغاز الطبيعي يسبب :

* **تجمد الغاز في الأنابيب.**

* **يكون هيدريدات مسببة التآكل للأنابيب والأجهزة الصناعية المستعملة.**

لذا تعتبر عملية إزالة بخار الماء من الغازات الصناعية مهمة وضرورية وتوجد عدة طرق لإزالة بخار الماء وأهمها:

-أ- طريقة الأمتزاز (الطريقة الجافة):

تستعمل في هذه الطريقة مواد صلبة لأمتزاز بخار الماء وأهمها:

* كلوريد الكالسيوم * هيدروكسيد الصوديوم * السيليكاجيل

* أكسيد الألمنيوم المنشط الذي يفضل أستعماله للأسباب التالية :

* قدرته على الامتزاز * مقاومته للحرارة * عدم سميته

* سهولة الحصول عليه * لا يسبب تلف للأجهزة المستخدمة

حيث يمرر الغاز الصناعي المراد معالجته فوق المادة الممتزة المستخدمة التي تقوم بأمتزاز بخار الماء فتتسبع المادة بالبخر ويعاد تنشيط المادة الممتزة بالتسخين الى درجة $200\text{ }^\circ\text{C}$ تعتبر هذه الطريقة ذات كفاءة عالية ويمكن إجراؤها عند أي درجة حرارة وضغط. ومن عيوب هذه الطريقة:

(1) تكاليفها العالية.

(2) حصول انخفاض كبير في ضغط الغاز خلال مروره بطبقات المادة الممتزة.

(3) وجوب تغيير المادة المستخدمة للامتزاز عند اختلاطها بالشوائب الأخرى الموجودة في الغاز.

-ب- طريقة الامتصاص (الطريقة السائلة):

تستخدم في هذه الطريقة مواد سائلة للامتصاص ومن أهم هذه المواد:

* محلول كلوريد الكالسيوم.

* محلول كلوريد الزنك.

* الكليسرين.

* ثنائي اثيلين كلايكول.

* ثلاثي اثيلين كلايكول.

حيث تختلط المادة المستخدمة مع الماء بنسب معينة أي أنها تستخدم على هيئة محلول ومن مميزات هذه المواد:

* أنها لا تتأثر بالشوائب الموجودة في الغاز المعالج.

* أنها لا تسبب تلف في الأجهزة المستعملة.

* يمكن استرجاع المحلول بعد تشبعه بالبخر بالتسخين الى $100 - 160^{\circ}\text{C}$.

ومن أهم مساوي هذه الطريقة :

(1) تكوين أبخرة من سائل الامتصاص عند وجود مركبات هيدروكاربونية ثقيلة.

(2) حصول إنخفاض في نسبة تركيز المحلول.

-ج- طريقة التكثيف (بالضغط والتبريد):

يتم إزالة بخار الماء بالضغط والتبريد باستعمال الأمونيا أو البروبان فيحصل تكثيف للبخر الى الماء الذي يتم عزله عن الغاز.

صناعة السيراميك

المنتجات السيراميكية : وهي منتجات مصنوعة بالمعالجة الحرارية لمادة أو خليط من المواد اللاعضوية.

« تصنيف المنتجات السيراميكية »

تصنف المنتجات السيراميكية على أساس تحملها لدرجات الحرارة الى قسمين :

أولاً: منتجات حرارية :-

وهي منتجات تتحمل درجات حرارة عالية وتقسم الى نوعين اعتماداً على المسامية هي :

أ- منتجات مسامية : مثل الحراريات العالية ومنتجات الطين الحراري.

ب- منتجات غير مسامية : مثل الحراريات الخاصة المصنوعة من الأمونيا النقي.

ثانياً: منتجات لا حرارية :-

وهي منتجات تتحمل درجات حرارة اعتيادية وتقسم الى نوعين اعتماداً على المسامية هي :

أ- منتجات مسامية : مثل المنتجات الطينية الثقيلة كالتابوق.

ب- منتجات غير مسامية : مثل المنتجات الطينية الدقيقة كالخزف الصيني.

« المواد الأولية المستخدمة في صناعة السيراميك »

أولاً: الطين (الصلصال) Clay : وهو عبارة عن الترسبات الناتجة من تحلل الصخور النارية مثل الجرافيت بفعل العوامل الجوية وتتكون بشكل أساسي من سليكات الألمنيوم المائية. وتصنف الاطيان الى أربعة أصناف هي:



* طين الكولنيت (الطين الصيني) Kaolinite



* طين الايليت (طين المايكا)



* طين الكلوري



* طين المونتي موريليت

ثانياً: الفلدسبار:

وهو معدن سهل الانصهار وهو من الخامات المستخدمة في إنتاج أنواع معينة من المنتجات السيراميكية.

الصيغة العامة له هي:



إذا كان M هو Na يسمى الفلدسبار الصوديومي،

أما إذا كان M هو K يسمى الفلدسبار البوتاسيومي وهكذا

لا يوجد الفلدسبار في الطبيعة بشكل نقي بل يحتوي على بعض الأكاسيد مثل أكسيد الحديد والتيتانيوم.

يجب أن يكون محتوى الحديد واطئ في الفلدسبار المستخدم في صناعة المواد الخزفية البيضاء. ويستعمل الفلدسبار كمادة مساعدة على الصهر وليس فقط كمادة أولية في صناعة المنتج السيراميكي كالخزف الصيني.

ثالثاً: الرمل :

يعتبر الرمل من أكثر المواد المستخدمة في صناعة السيراميك (الزجاج). يحتوي الرمل على حبيبات سوداء فإذا كانت مواد عضوية فأنها لا تشكل خطورة على نوع المنتج السيراميكي، أما إذا كانت حديد أو أي معدن آخر فيجب إزالتها من الرمل (بالغربلة والغسل أو بالغزل المغناطيسي) لأنها تؤثر على الصفات الميكانيكية للمنتج السيراميكي. أن الرمل المستخدم في تصنيع المنتجات البيضاء (الخزف الصيني) والمنتجات الحرارية يجب أن يكون خالياً من أكاسيد الحديد لأنها تسبب إحمراراً.

يحتوي الرمل على مواد صاهرة مثل البوراكس (ثالث بورات الصوديوم) $(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ الذي يزيد من المقاومة الكيميائية والحرارية للسيراميك حيث يعطي هذا المركب عند تحلله أكسيد البوريك B_2O_3 الذي له القابلية على امتصاص الرطوبة مما يزيد من بريق ومعامل انكسار المنتج السيراميكي.

ثالثاً: مواد أخرى إضافية :

تضاف بنسب قليلة ولأغراض متنوعة في عملية التصنيع ومنها:

- * سليكات الصوديوم و كاربونات الباريوم التي تساعد على سيولة المادة في عملية التصنيع.
- * أملاح ومركبات معدنية صاهرة تزيد من قابلية الانصهار.
- * مواد تزيد المقاومة الحرارية للسيراميك مثل الكرومايت ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$).

هناك بعض الصفات الخاصة التي يجب أخذها بنظر الاعتبار في صناعة السيراميك والتي يتوقف عليها نوعية المنتج السيراميكي وجودته أهمها:

-أ- صفة اللدونة (ماء اللدونة) :

يعرف ماء اللدونة بأنه نسبة الماء الى الطين المجفف عند درجة (105°C) الضروري للحصول على اللدونة الملائمة
يفضل في صناعة السيراميك استخدام الطين ذي القيمة الواطئة لماء اللدونة للحصول على شكل جيد غير قابل للتصدع عند التجفيف.

-ب- صفة التجفيف :

عند التجفيف بدرجة (105°C) للتخلص من الماء يحصل تقلص في حجم وطول المواد وإن أحسن الاطيان هي التي تكون فيها كمية التقلص قليلة عند التجفيف.

-ج- فترة التزجج :

وهي الفترة الحرارية التي يبدأ عندها ظهور أوامر التزجج وتنتهي عند الانصهار. ويفضل أن تكون هذه الفترة طويلة لأنه يمكن التحكم والسيطرة في عملية الحرق.
وعلى أساس هذه الصفات يعتبر طين الكولنيت (الطين الصيني) هو المفضل على بقية أنواع الاطيان بسبب :

- * احتواءه على نسبة قليلة من ماء اللدونة.
- * كمية التقلص قليلة عند التجفيف.
- * له فترة تزجج طويلة وتتراوح بين (1650°C الى 1775°C).

« العمليات الصناعية للسيراميك »

تتضمن عملية تصنيع السيراميك عدة مراحل هي :

(1) مرحلة الأعداد :

يتم في هذه المرحلة إعداد المواد الخام لغرض تشكيلها على صور مختلفة تبعاً لنوع المنتج حيث تُسخن الخامات وتُمزج بنسب معينة تحدد حسب النوع ثم تضخ الى أوعية تعمل على تجانس المحلول وذلك باستخدام غرابيل مهتزة حيث تفضل الحجوم التي تتعدى الدقة المطلوبة ويحرك المحلول باستمرار لمنع ترسبه ويصبح جاهزاً للتشكيل

(2) مرحلة التشكيل :

يتم في هذه المرحلة تشكيل المنتجات السيراميكية بوسائل مختلفة لتكوين الهيكل الخارجي للمادة السيراميكية الخام المعدة للحرق. ومن أهم هذه الوسائل المستخدمة في التشكيل هي :

- * التشكيل في مكابس هيدروليكية.
- * التشكيل في قوالب تدور بسرعة مناسبة فيها ذراع ميكانيكي لإزالة المواد الزائدة.

(3) مرحلة الصقل :

يتم في هذه المرحلة صقل المنتج السيراميك بصقال وهو طلاء رقيق من الزجاج يصهر فوق سطح الجسم السيراميك. يتكون الصقال من مواد صاهرة مثل فلوريد الكالسيوم $Ca F_2$ والبوراكس ومن مواد مقاومة للحرارة كالفلدسبار والسليكا. أن تغيير نسب هذه المواد وتغيير درجة حرارة الحرق تعطي صفات مختلفة للصقل.

فوائد هذه العملية هي : * لأعطاء سطح غير مسامي سهل التنظيف.

* لتحسين الخواص الميكانيكية والكيميائية والكهربائية.

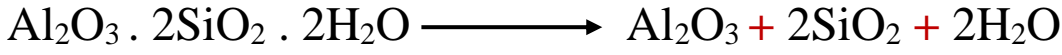
تتم عملية الصقل للمنتج السيراميك بعدة طرق هي :

- * غطس الجسم السيراميك في الصقال.
- * رش الصقال على الجسم السيراميك.
- * طلاءه بالفرشاة.

(3) **مرحلة الحرق**: وتحدث في هذه المرحلة تحولات كيميائية وفيزيائية متعددة منها :

* إزالة الماء الممتص عند درجات الحرارة (100 – 150 °C).

* إزالة ماء التبلور والمواد المتحددة عند درجات الحرارة (600 – 650 °C).



* تحلل كربونات الكالسيوم عند الدرجات (600 – 900 °C) الى CaO و CO_2 .



* تأكسد أكسيد الحديدوز و حرق المواد العضوية عند الدرجات (350 – 900 °C).

* تكوين مركبات السليكات عد درجة (900 °C) فما فوق ومنها: المولايت (Mulite) والكريستوبالايت (Cristobalite).

صناعة الطابوق

يصنع الطابوق من الطين الذي يجب أن يكون خالياً من الأملاح الذئبة حيث يخلط الطين مع الماء بحيث تكون نسبة الماء (12 – 15%) ثم يشكل الطابوق بالكبس والبتق من خلال فتحة في أسطوانة المكبس.

أن الطين المشكل يحتوي على كمية من الهواء الذي يجب أن يطرد وذلك بعملية الكبس بضغط أكبر ليخرج الهواء من فتحة المكبس وبذلك نحصل على طابوق ذي مسامية وقابلية على التحمل عالية. ثم يجفف الطابوق بوضعه في جو مشمس ويتم حرقه بعد ذلك في أفران خاصة (أنفاق) بدرجة حرارة (875 – 1000 °C).

صناعة الحراريات (المواد المقاومة للحرارة)

الحراريات:

هي مواد صلبة تصنع على هيئة طابوق بأشكال وأحجام مختلفة (الطابوق الحراري) تتحمل ظروف قياسية كالحرارة العالية والتآكل الكيميائي والفيزيائي. وتستعمل لعمل الجدران الداخلية (تبطين) الأفران المستخدمة في صناعة الزجاج والحديد والصلب والأسمنت وغيرها. أما المواد الخام الأولية التي تدخل في صناعة الحراريات فهي : الطين والرمل والبوكسايت والكرومايت التي يجب أن تكون خالية من المواد الصاهرة والأملاح الذائبة وأكاسيد الحديد.

وتمر عملية إنتاج الحراريات بعدة مراحل هي :

الطحن : وهي عملية مهمة تجرى على المواد الخام للحصول على نسبة المواد الخشنة الى المواد الناعمة 55 الى 45 لكي يكون الناتج ثقيل قليل المسامية.

الخلط : يتم فيها خلط المواد سهلة التشكيل مثل الطين مع المواد صعبة التشكيل مثل الرمل.

التشكيل : يتم التشكيل بالكبس والبتق للسماح للهواء بالتسرب لمع حدوث التشققات.

التجفيف والحرق : يتم ذلك في أفران نفقية تتدرج بها درجة الحرارة.

« أنواع الحراريات »

(1) **طابوق الطين الناري** : (السليكا 50 – 80 % ، الألومينا 15 – 45 %)

ويستخدم في تبطين أفران صناعة الحديد والصلب والزجاج والأسمنت.

(2) **طابوق السليكا** : (95 – 96 % السليكا ، 2 % أكسيد الكالسيوم)

يتميز هذا النوع بمعامل توصيل حراري عالي وقوة تحمل عالية ويتشقق بالتسخين مما يجعل استخدامه محدوداً، لذا يقتصر استعماله في سقوف الأفران المفتوحة في معامل الصلب والزجاج.

(3) **الطابوق العازل** :

وهو طابوق مسامي ذو مقاومة قليلة للصهر يضاف اليه عند صناعته عوامل إرغاء (مواد حاوية على الكربون) التي تحدث فراغات في الطابوق عند حرقة مما يؤدي الى تكوين طابوق ذي المسامية المطلوبة (تصل نسبتها 50 – 60 %).

(4) **الطابوق الألومينا** :

تكون نسبة الألومينا فيه 45 % وأكثر ويمتاز بخواص حرارية جيدة ويتحمل حرارة عالية جداً وثبات كيميائي عالي. ويستخدم بكثرة في صناعة الزجاج وأفران الحديد والصلب.

« أهم خواص الحرارية »

(1) الخواص الكيميائية :

يجب عدم استخدام الطابوق القاعدي في جو حامضي أو العكس حتى لا يحدث تفاعل يسبب تآكل الطابوق.

(2) المسامية :

كلما زادت المسامية قل معامل التوصيل الحراري وقلت قوة تماسك الطابوق وصلابته فيجب أن تتراوح المسامية بين 15 – 25 % للحصول على طابوق قوي مقاوم للمواد الضارة.

(3) درجة التميع (الليونة) :

لا تنصهر المواد الحرارية بدرجة حرارة ثابتة ولكنها تنصهر على مدى واسع من درجات الحرارة حيث تبدأ المادة بالتميع وتستمر حتى تنصهر كل المادة. ولكي تستخدم المواد الحرارية بأمان يجب أن تكون درجة التميع لها عالية جداً ولا تنصهر بشكل فجائي.

(4) الاجهادات الحرارية :

تتكون إجهادات في الطابوق الحراري نتيجة تسخينه وهو في وضع لا يسمح له بالتمدد. لذا فمن الضروري اختيار خامات ذات معامل تمدد حراري منخفض لتلافي الإجهادات الحرارية.

الأسمنت (Cement) : هو مزيج من عدة مواد لاصقة لها القدرة على ارتباط وتآصر مكوناته الصلبة عند إضافة كمية معينة من الماء إليها مكونة كتلة محكمة التصلب.

وتعتبر صناعة الأسمنت من الصناعات المهمة من الناحية الاقتصادية (لدعم الاقتصاد) لأي دولة مصنعة له وهي صناعة قديمة بدأت قبل أكثر من ثمان قرون. بحرق حجر الكلس مع كمية معينة من الاطيان وقد تطورت كثيراً هذه الصناعة خاصة في الوقت الحاضر وتعددت أنواع الأسمنت والنوع الأكثر انتشاراً هو المسمى بالاسمنت البورتلاندي الاعتيادي. وبسبب تشابه خواص الاسمنت مع خواص الأحجار الموجودة في جزيرة بورتلاندي القريبة من إنكلترا أطلق اسم الأسمنت البورتلاندي. وهذه الصناعة منتشرة في العراق بسبب توفر المواد الأولية المستخدمة في تصنيعه.

« المواد الخام »

- (1) حجر الكلس كمصدر لأوكسيد الكالسيوم.
- (2) الطين كمصدر للسليكا والألومينا.
- (3) حجر الجبس ((كبريتات الكالسيوم المائية)).
- (4) مصدر لأوكسيد الحديد.

« خواص الأسمنت »

هناك أنواع متعددة من الاسمنت تختلف خواصها تبعاً لتركيبها وعملية تحضيرها. ومن أهم هذه الخواص :

- (1) **سرعة التصلب :** حيث يوجد أسمنت سريع التصلب يحتاج تصلبه الى عدة دقائق في حين هناك أنواع أخرى يحتاج تصلبها الى عدة ساعات.
- (2) **قوة التماسك :** تعتمد قوة تماسك الاسمنت على عملية سحق حيث أن الاسمنت المسحوق سحقاً جيداً تكون قوة تماسكه عالية في حين الاسمنت الذي يكون على شكل حبيبات كبيرة (سحق غير جيد) فإن قوة تماسكه قليلة.

(3) لا يذوب في الماء .

(4) لا يحتاج الى غاز CO₂ لتصابه .

« مكونات السمنت » : يتكون السمنت من نوعين من المكونات هي:

(1) المكونات الأساسية: وتشكل ما يُقارب (90%) من مكونات السمنت وهي:

أوكسيد الكالسيوم (CaO)، السليكا (SiO₂)، الألومينا (Al₂O₃)، وأوكسيد الحديد (Fe₂O₃).

(2) المكونات الثانوية: وتشكل (10%) من مكونات السمنت وتشمل: أوكسيد المغنيسيوم (MgO)

، أكاسيد قاعدية (Na₂O, K₂O)، أوكسيد التيتانيوم (TiO₂)، خامس أوكسيد الفسفور (P₂O₅).

« المحتويات الرئيسية للأسمنت »

أن الأكاسيد المختلفة المكونة لتكوين الأسمنت تتواجد بالأسمنت على أربعة هيئات (تركيبات) رئيسية التي تعتبر كمحتويات رئيسية للأسمنت وهي :

(1) **سيليكات ثلاثي الكالسيوم (Tri calcium silicate)** رمزها الكيميائي هو (3CaO.SiO₂) وتصل نسبتها في السمنت البورتلاندي (52%).

(2) **سيليكات ثنائي الكالسيوم (Di calcium silicate)** رمزها الكيميائي هو (2CaO.SiO₂) وتصل نسبتها في السمنت البورتلاندي (21%).

(3) **ألومينا ثلاثي الكالسيوم (Tri calcium aluminate)** رمزها الكيميائي هو (3CaO.Al₂O₃) وتصل نسبتها (10%).

(4) **ألومينا رباعي الكالسيوم الحديدية (Tetra calcium alumine ferrite)** ورمزها الكيميائي هو (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃) وتصل نسبتها الى (9%).

وللسهولة نرسم للأكاسيد المختلفة الموجودة في السمنت على النحو التالي:

CaO بالرمز ← (C)، SiO₂ بالرمز ← (S)، Al₂O₃ بالرمز ← (A)، Fe₂O₃ بالرمز ← (F)

وعليه يمكن كتابة المحتويات الرئيسية بالرموز التالية:

- (1) سيليكات ثلاثي الكالسيوم C_3S . (2) سيليكات ثنائي الكالسيوم C_2S .
 (3) ألومينا ثلاثي الكالسيوم C_3A . (4) ألومينا رباعي الكالسيوم الحديدية C_4AF .

النسبة	الصيغة الكيميائية	الرمز	اسم المحتوى
52%	$3CaO.SiO_2$	C_3S	(1) سيليكات ثلاثي الكالسيوم
21%	$2CaO.SiO_2$	C_2S	(2) سيليكات ثنائي الكالسيوم
10%	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	(3) ألومينا ثلاثي الكالسيوم
9%	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	(4) ألومينا رباعي الكالسيوم الحديدية

« تصلب الأسمنت »

عند مزج السمنت مع الماء نحصل على معجون بلاستيكي يبقى فترة زمنية معينة يمكن العمل به ثم يأخذ بالتصلب بحيث يبقى ليناً ولكنه غير مرن لا يمكن التعامل معه وتسمى هذه العملية (التصلب الابتدائي) والزمن اللازم للوصول الى هذه الحالة (زمن التصلب الابتدائي).
 ثم تستمر عملية التصلب حتى يصبح المعجون مادة صلبة قوية وتسمى هذه العملية (التصلب النهائي) والزمن اللازم للوصول الى هذه الحالة (زمن التصلب النهائي).
 وهاتين العمليتين تعبران عن مرحلتين مختلفتين لتمامك السمنت في البناء وأن معرفة هذين الزمنين مهم جداً بالنسبة الى نوعية استعمال السمنت في البناء وأن طول مدة خزن السمنت يؤثر على زمن التصلب لأنه يمتص الرطوبة من الجو فيحصل تبلور لقسم من الحبيبات وفقدان فعالية الأسمنت ويفضل السمنت أن يكون بطيئاً في التصلب الابتدائي. وسريعاً في التصلب النهائي بالنسبة للسمنت البورتلاندي يكون زمن التصلب الابتدائي 45 دقيقة والزمن النهائي 10 ساعات.
 عند إضافة الماء للأسمنت تحصل عمليتين هما:

* الهدرته (التميو) Hydration * التحلل المائي Hydrolysis لمحتويات السمنت.

ينتج من هاتين العمليتين طاقة حرارية وإن حرارة تصلب محتويات السمنت (الناجمة من عمليتي الهدرته والتحلل خلال 28 يوم يكون بالتسلسل التالي :-



« فحص الأسمنت ومواصفاته »

تجرى فحوصات الأسمنت حسب المواصفات القياسية الصادرة عن هيئة المواصفات والمقاييس العراقية.

ومن أهم هذه الفحوصات التي يتم إجراؤها في دائرة المركز القومي للمختبرات الإنشائية على الأسمنت هي :

*** الدقة * زمن التصلب الابتدائي والنهائي * قوة الكبس * قوة الشد * الثبات**

« أنواع الأسمنت »

(1) السمنت البورتلاندي الاعتيادي :

وهو أكثر الأنواع استخداماً وانتشاراً حيث يستخدم في الأنشاء بصورة عامة والخرسانات. لونه رصاصي مائل للأخضرار ويحضر بطرق رخيصة من المواد الطبيعية المتوفرة.

(2) السمنت البورتلاندي سريع التصلب :

يحتوي على نسبة عالية من سيليكات ثلاثي الكالسيوم (C_3S) ويمتاز بدرجة نعومة كبيرة وتصل قوته بعدَ يوم واحد الى ما تصل اليه قوة السمنت الاعتيادي بعد ثلاثة أيام ويستعمل في المنشآت الخرسانية التي يتطلب إنشاؤها الحصول على قوة تحمل مناسبة في وقت قصير وسرعة الانجاز ولإعادة استعمال القالب.

(3) السمنت البورتلاندي الأبيض :

يصنع من خامات تكون نسبة أكسيد الحديد منخفضة جداً. وله جميع خصائص السمنت الاعتيادي ويستعمل في صناعة البلاط والرخام وفي بياض واجهات الأبنية.

(4) السمنت الألوميني :

يحتوي على نسبة عالية من الألومينا (أكسيد الألمنيوم) وتستخدم مادة البوكسايت كمصدر للألومينا وتصل فيه نسبة ألومينات ثلاثي الكالسيوم C_3A الى (35 - 40 %) وتصل قوته بعد يوم واحد الى قوة السمنت الاعتيادي بعد 28 يوم. وهو مقاوم للكبريتات والاحماض. ويستعمل في تبطين أفران الصهر وأوعية التفاعلات الكيميائية.

(5) السمنت الواطئ الحرارة :

ويطلق عليه كذلك السمنت الحديدي للحصول على سمنت واطئ الحرارة يضاف خام الحديد (كالخبث) الى خام السمنت لتحويل الألومينا في الطين الى (C₄AF) بدلاً من (C₃A) كما أن خفض حجر الكلس في مزيج الخام يؤدي الى تقليل (C₃A) وبذلك تنخفض حرارة الهدرته وبهذا نحصل على سمنت واطئ الحرارة.

تصل نسبة أوكسيد الحديد في هذا السمنت الى 35 % ويمتاز بمقاومته العالية لمياه البحار لذا يستعمل في المباني القريبة من سطح البحر.

(6) السمنت المقاوم للأملاح (مثل أملاح الكبريتات المذابة في الماء) :

ويصنع من مواد خام (طين) منخفض الألومينا مع إضافة المواد الحديدية لزيادة محتوى (C₄AF) وتقليل المحتوى (C₃A). ويستعمل في المنشآت الخرسانية لمياه البحر والأرصفة والموانئ.

المحاضرة 10

« طرق تصنيع السمنت »

يصنع السمنت من خلط المواد الخام الأساسية (حجر الكلس، الطين، خام الحديد) بنسب معينة تبعاً لنوع الأسمنت المصنع، فتكسر وتطحن جيداً ثم تحرق في كور خاصة تصل حرارتها إلى 1450°C حيث تتكون مادة صلبة بشكل كرات تعرف بـ الكنكر ((Clinker)) فيضاف له حجر الجبس بنسبة 3 – 5 % .
تتم صناعة الأسمنت بثلاث طرق هي:

أ- الطريقة الجافة:

تخلط المواد الخام وتطحن وهي جافة وتسحق سحقاً جيداً فتتحول إلى مسحوق ناعم ثم ينقل إلى خزانات مغلقة لتصبح جاهزة ومهيئة لثُرسل إلى أفران الحرق الدوارة.

ب- الطريقة نصف الجافة:

تُطحن المواد الخام وهي جافة ثم تخلط مع الماء بنسبة 10 % مكونة حبيبات كروية صغيرة تمرر عبر شبكة متحركة لتجفيفها ثم تُرسل إلى فرن دوار لحرقها.

ج- الطريقة الرطبة:

يضاف الماء مع خليط المواد الخام قبل الطحن بنسبة 30 – 40 % مكوناً عجينة تدخل إلى أحواض خاصة مفتوحة لتهيئتها لعملية الحرق في أفران مثبتت في داخلها عدد من السلاسل الفولاذية التي تقوم بعملية الرج والتجفيف.
وهذه الطريقة هي المتبعة في العراق وذلك لسهولة السيطرة على الإنتاج وتوفير مصادر المياه.

« مراحل تصنيع الأسمنت البورتلاندي »

(1) تهيئة المواد الخام :

أ- حجر الكلس: يتم تكسيره بواسطة كسارات بحيث يكون حجم الحجر أقل من 25 ml^3 وينقل بواسطة أحزمة ناقلية إلى مخازن المواد الأولية أو مخازن تغذية الطواحين.

-ب- الطين: يُفرغ الطين الداخل الى المعمل في غسالة خاصة يتم غسله بالماء ثم يخرج الخليط من شبكة حديدية لمنع المواد الصلبة والشوائب وتضخ العجينة الى خزانات حيث يكون مهيباً لأرساله الى المطاحن.

(2) طحن المواد الأولية :

يتم إدخال حجر الكلس المكسر مع الطين المغسول الى طواحين أفقية اسطوانية دوارة فيها كرات فولاذية لطحن المواد فتنتج عجينة تكون نسبة الماء (35 – 40 %) وينقل المعجون الى خزانات خاصة حيث يتم فحصها مختبرياً للتأكد من تركيبها ومكوناتها وترسل الى خباطات المعجون ليتم تغذيتها الى الأفران.

(3) حرق المعجون :

يتم حرق المعجون في أفران أفقية اسطوانية دوارة مائلة قليلاً لتسهيل حركة المواد داخل الفرن باتجاه واحد حيث تغذى من الجهة العليا بينما يدخل الوقود من الجهة الثانية تصل الحرارة الى 1450°C حيث تتفاعل المواد الكلسية والطينية في المعجون فيتكون الكلنكر على شكل حبيبات صغيرة ثم ينقل الى مبردات خاصة لتبريده وينقل الى المخازن.

(4) طحن الأسمنت :

يضاف حجر الجبس بنسبة (3.5%) الى السمنت بواسطة مغربلات خاصة لتأخير زمن التصلب ويتم طحنه داخل طاحونة مشابهة لطاحونة المواد الأولية وينقل السمنت بشكله النهائي بواسطة مضخات هوائية الى مخازن السمنت.

(5) تعبئة وتجهيز السمنت :

يتم سحب الأسمنت من المخازن بواسطة تخلخل الهواء الى النواقل الحلزونية أو الهوائية التي تنقله الى جهاز التعبئة الذي يقوم بتعبئة الأسمنت في أكياس أو بالسيارات الحوضية بشكل مباشر

صناعة الكلس : (النورة)، (الجير الجبسي)، (الجير الحي). CaO .

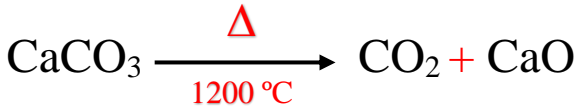
أهم الاستخدامات : يستخدم الكلس (أو أكسيد الكالسيوم) في العديد من الصناعات أهمها:

* السكر * السمات * القلويات * الزجاج * في السنوات الأخيرة دخل في إنتاج الطابوق الجيري والحجر الحراري (الثرمستون).

تصنيع الكلس : تمر عملية تصنيع الكلس بمرحلتين هما :

① الكلسنة (Calcining) :

وهي عملية حرق حجر الكلس (كربونات الكالسيوم) في درجات حرارية عالية تبدأ بدرجة (900 °C) وتصل الى (1100 – 1200 °C)



وعند وصول درجة الحرارة أعلى من 1200 °C يتزجج الكلس بتفاعله مع النسب القليلة التي يحتويها حجر الكلس من السليكا والألومينا، وأن عملية التزجج تؤثر في سرعة إطفاء الكلس خلال الاستعمال.

تحدث عملية الكلسنة في نوعين من الأفران هي :

* الفرن العمودي :

وهو عبارة عن أسطوانات من الفولاذ مبطنة بطابوق ناري يحتوي على مواضع لحرق الوقود ويحتوي الفرن على ساحبات لتفريغ غاز CO₂ الناتج من الكلسنة.

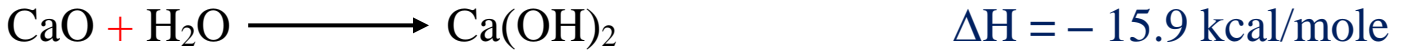
* الفرن الأفقي :

وهو فرن شبيه بفرن السمات. ويكلس فيه القطع الصغيرة من حجر الكلس وتكلس أيضاً مساحيق الحجر ورواك (ترسبات) كربونات الكالسيوم الناتجة في معامل الورق وتصفية السكر وإنتاج الصودا الكاوية.

أن الكلس المكلس في الفرن الأفقي يكون نقياً ويطلق عليه الكلس الكيماوي.

② أطفاء الكلس (تميو الكلس) Hydreting :

يتم أطفاء الكلس مع الماء بنسبة معينة (0.31 gm) من الماء لكل غرام واحد من الكلس) ينتج عنها حرارة مقدارها 270 سعرة لكل غرام من الكلس تؤدي الى تبخر قسم من الماء ويتحول الكلس اثناء عملية التطفئة الى مسحوق دقيق يعبأ في أكياس أو براميل وهو مادة هيدروكسيد الكالسيوم



أن الغرض من عملية الإطفاء هو منع تكون ترسب من الكربونات نتيجة بقاء الكلس الحي مدة من الزمن في الهواء متفاعلة مع CO₂ في الهواء. تتم عملية الإطفاء في أواني دوارة يوضع فيها الكلس الحي ثم تضاف الكمية المحدودة من الماء فيمتزج بالماء متحولاً الى مسحوق منتفخ خفيف.

أن حجر الكلس (كربونات الكالسيوم) متوفرة في العراق بكمية جيدة لذا فإن صناعة الكلس تعتبر اقتصادية أي أن ثمن الكلس يكون زهيداً. وأن حجر الكلس يحتوي على بعض الاكاسيد كشوائب بكميات قليلة جداً مثل أكسيد الحديد والألمنيوم وأوكسيد المغنيسيوم.

تعتبر صناعة الزجاج من الصناعات القديمة جداً التي مارسها الإنسان حيث وجدت آثار هذه الصناعة الى ما قبل 3500 عام في العراق.

للزجاج تعريفان أحدهما من الناحية الفيزيائية والآخر من الناحية الكيميائية

فالتعريف الفيزيائي للزجاج هو سائل متصلب (liquid rigid) غير ملون لا يمتلك درجة انصهار محددة وذو لزوجة عالية.

أما التعريف الكيميائي للزجاج فهو مجموعة من أكاسيد لا عضوية متحدة مع بعضها غير

متطايرة ناتجة عن التحلل والانصهار لمركبات العناصر القلوية والرمل بحيث تنتج مادة ذات

تركيب ذري غير منتظم (Random atomic structure)

أن تركيب الزجاج ليس معروفاً بشكل مضبوط وله حالته الخاصة المسماة الحالة الزجاجية وهي مختلفة عن حالات المادة الثلاث (الصلبة، السائلة، الغازية).

« أهم خواص الزجاج »

أ- الخواص الفيزيائية :

① لزوجته تصل الى 100 بويز عند درجة حرارة 1400°C .

② كثافته 2.5 gm/cm^3 وتتغير بتغير تركيبه.

ب- الخواص الكيميائية :

① مادة غير متبلورة. ② له مقاومة عالية نسبياً للتآكل.

③ لا يذوب في الحوامض ما عدا حامض الهيدروفلوريك (HF).

④ تتأثر بعض أنواع الزجاج بالمحاليل القلوية مما يقلل من قابلية تحمله.

ج- الخواص الكهربائية :

① غير موصل للتيار الكهربائي عند درجة حرارة الغرفة أما في درجات الحرارة العالية فهو موصل جيد.

② للزجاج ثابت عزل كهربائي مقداره (6 - 7) في درجة حرارة 20°C .

③ له قوة عزل في الهواء تتراوح بين (300 - 800) كيلوفولت/سم في درجة حرارة 20°C

④ يبلغ معامل القدرة الحثية له 0.005

« المواد الأولية المستخدمة في صناعة الزجاج »

يتغير نوع الزجاج وخواصه تبعاً لتغير التركيب الكيميائي له لذلك من الضروري الحفاظ على نسبة ثابتة للمواد الأولية في كل نوع من أنواع الزجاج. يجب أن تكون المواد الأولية قريبة من المصنع وذات ثمن زهيد ودرجة عالية من النقاوة. ومن أهم الشوائب الموجودة في خامات الزجاج هي أكسيد الحديد حيث أن وجوده يسبب لوناً أخضراً في الزجاج.

وأما أهم المواد الأولية فهي :

① الرمل :

يعتبر الرمل هو أكثر المواد الأولية استخداماً في صناعة الزجاج لأن نسبة السليكا (SiO_2) تكون هي الأعلى في جميع أنواع الزجاج. يجب أن يكون الرمل المستخدم نقياً وأن تكون نسبة الحديد فيه أقل ما يمكن (لا تتعدى أكثر من 0.015 % بالنسبة لزجاج البصريات) ويجب أن تكون حبيبات الرمل بحجم مناسب حيث أن الحبيبات الكبيرة يصعب صهرها أما الصغيرة جداً فأنها تسبب تكوين فقاعات هوائية في الزجاج المصنع منها لذا يكون أفضل حجم لحبيبات الرمل يتراوح بين (0.1 – 0.5) مايكرون.

② كاربونات الصوديوم Na_2CO_3

وهو أحد أملاح الصوديوم الذي يتم تصنيعه من ملح الطعام ويجب أن تحتوي كاربونات الصوديوم المستخدمة في صناعة الزجاج على نسبة قليلة من كلوريد الصوديوم (لا تزيد عن 0.5 %) وكبريتات الصوديوم (لا تزيد عن 0.1 %) وتستخدم كاربونات الصوديوم على شكل حبيبات ولا يُفضل استخدامها على شكل مسحوق خفيف لتطايره.

③ الفلدسبار ($\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)

حيث أن M_2O هو Na_2O أو K_2O أو مزيج منهما. ويستعمل الفلدسبار بسبب وفرة وقلّة ثمنه ونقاوته ولتوفير الأكاسيد الأربعة في الزجاج وأن وجود الألومينا (Al_2O_3) له عدة فوائد في الزجاج حيث يحتوي الزجاج العادي على 2 % من الألومينا التي تزيد من المقاومة الميكانيكية والكيميائية ويقلل من قابلية التبلور.

④ البوراكس (Sodium tetra borate (Na₂ B₄ O₇))

يضاف البوراكس بكمية قليلة لتوفير أكسيد الصوديوم (Na₂O) وأكسيد البوريك (B₂O₃) كما يفيد البوراكس في زيادة المقاومة الكيميائية والحرارية للزجاج. يحتوي زجاج البايركس (الزجاج المقاوم للحرارة) على 12 % من أكسيد البوريك ويمكن استخدام حامض البوريك كمصدر لتوفير أكسيد البوريك في الزجاج.

⑤ أملاح مضافة وأهمها :

✦ **أملاح الكبريتات** (كبريتات الأمونيوم والباريوم) تضاف لكي تخلص الزجاج من بغض المشاكل الصناعية التي قد تحدث في أفران الصهر.

✦ **أملاح النترات** (نترات الصوديوم أو البوتاسيوم) تضاف لأكسدة الحديد وتقليله في الزجاج الناتج.

✦ **ثالث أكسيد الزنرخ أو الكبريت**: يضاف لإزالة الفقاعات الهوائية التي تتكون في الزجاج اثناء عملية الصهر.

« أنواع الزجاج »

① الزجاج العادي (زجاج الجير - الصودا) :

يتكون من السليكا (70 - 74 %)، وأكسيد الصوديوم (13 - 16 %) الذي يقلل من درجة انصهار الزجاج وأكسيد الكالسيوم (الجير) (10 - 13 %) الذي يكسب الزجاج مقاومة عالية للتآكل ويجعله غير قابل للذوبان في الماء. وهذا الزجاج هو الأكثر شيوعاً واستخداماً حيث يستخدم في النوافذ والأوعية والخزانات وغيرها

② زجاج الكوارتز :

يصنع هذا النوع من الزجاج من عملية التحلل الحراري لرابع كلوريد السيليكون SiCl₄ في درجات الحرارة العالية وأهم مميزاته

✦ مقاومته الحرارية والكيميائية العالية. ✦ شفافيته العالية. ✦ معامل تمدده الحراري المنخفض. ويستخدم في صناعة المصابيح الضوئية العادية ومصابيح النيون.

③ زجاج البوروسليكات :

يتكون من السليكا (80 – 87 %) وأوكسيد البورون (13 – 18 %) ومن أهم مميزاته :
✖ مقاومة عالية ضد الحرارة. ✖ مقاومته العالية للصدمات. ✖ معامل انكساره عالي.
✖ معامل التمدد الحراري منخفض. ✖ عازل للكهرباء.
ويستخدم في صناعة الأجهزة الضوئية كالعذسات والمنشورات.

④ الزجاج الليفي :

يعتبر الزجاج الليفي تطوراً جديداً في حقل الصناعات الزجاجية ويتكون من أوكسيد الصوديوم (نسبة قليلة) وأوكسيد البورون (نسبة كبيرة)
وأهم مميزاته قابليتها العالية لتحمل الميكانيكي والكيميائي ويُنتج منه نوعان الليف المشبك، والليف المستمر. ويستخدم في مجال العزل الحراري والضوئي وتقوية البلاستيك والمطاط.

⑤ زجاج الماء :

ويصنع من الرمل والصودا ويكون ذائباً في الماء ويسمى محلوله المائي (ماء الزجاج)
ويستخدم كمادة مالئة (في حالتها الصلبة) في صناعة الصابون والمنظفات. وكمادة لاصقة (في حالتها السائلة) في صناعة الأنسجة المقاومة للاحتراق.

⑥ أنواع أخرى من الزجاج :

كالزجاج الملون ، زجاج الرصاص البلوري ، زجاج البايركس .

« عملية إنتاج الزجاج »

تمر عملية إنتاج الزجاج بعدة مراحل هي :

(1) الصهر:

يتم خلط المواد الأولية وسحقها سحقاً جيداً إلى الحجم المطلوب من الدقائق حيث يتم الطحن في مطاحن ذات كرات فولاذية. ويرسل المسحوق إلى فرن الصهر الذي يكون جسمه الخارجي من ألواح من الصلب ومبطن من الداخل بالطابوق الحراري وتصل درجة حرارة إلى 1550°C ويؤود الفرن بمشعلين يعملان بالتبادل ويستخدم الغاز الطبيعي كوقود. تتصاعد الغازات الناتجة (العام) من عملية الصهر التي يستفاد من حرارتها في تسخين الطابوق الحراري لتقليل استهلاك الوقود وتقسم عملية الصهر إلى ثلاث مراحل هي :

(أ) صهر وإذابة مواد المسحوق الزجاجي.

(ب) تنعيم الزجاج وخليصه من الفقاعات الهوائية والحبيبات.

(ج) جعل الزجاج متجانساً وجاهزاً لعملية التشكيل.

حيث يتخلص الزجاج من جميع الرطوبة في درجة حرارة $1000 - 1250^{\circ}\text{C}$ ، وتنصهر وتتحلل معظم المواد الأولية عند درجة حرارة $1000 - 1550^{\circ}\text{C}$ ما عدا الألومينا والرمل والفلدسبار فتتحول إلى سوائل. كما يتم التخلص من الفقاعات والحبيبات ويجب المحافظة على تجانس الزجاج من النواحي الحرارية والكيميائية والفيزيائية.

(2) التشكيل:

تتم عملية تشكيل الزجاج إما يدوياً أو الآلياً (استخدام ماكينة) ويجب أن تصمم هذه الماكينة بحيث تؤدي عملية التشكيل خلال ثواني قبل تصلب الزجاج. ويختلف تشكيل الزجاج حسب النوعية والغرض المستخدم فيه الزجاج حيث يشكل الزجاج على هيئات متعددة هي:

(أ) تشكيل الزجاج الخشن (المشجر)

يمرر منصهر الزجاج خلال أسطوانات معدنية سطحها محفور عليه الأشكال المراد إظهارها على سطح الزجاج وتبرد الأسطوانات بالماء ويكون الزجاج نصف شفاف.

المحاضرة 12

(ب) تشكيل ألواح الزجاج :

يدخل منصهر الزجاج الى قارب مصنوع من مادة حرارية يحتوي على فتحة يمر خلالها الزجاج. ويوجد لوح سحب معدني ينزل في القارب حيث يعلق فيه الزجاج، ويتم سحب هذا اللوح المعدني بواسطة أسطوانات معدنية ويبرد الزجاج المسحوب بالماء الذي يمر داخل أنابيب. حيث تكون درجة الحرارة بين $500 - 600^{\circ}\text{C}$ ثم يترك الزجاج ليبرد ويسحب بواسطة أسطوانات مغلقة حتى لا ينكسر الزجاج ثم يقطع الى ألواح.

(ج) تشكيل القناني (القوارير) :

يدخل منصهر الزجاج من الفرن الى حوض يحتوي على ثقب يمر من خلاله الزجاج الذي يُقطع بواسطة مقصات ميكانيكية ويمر الزجاج الى القالب الموضوع في موضع مقلوب من خلال قمع ثم ينفخ القالب بالهواء من الأعلى ليستقر الزجاج في القالب ويملأه تماماً ثم ينفخ القالب بالهواء ليعمل التجويف الأولي للقارورة ثم يسحب القالب وينفخ للمرة الأخيرة ثم يزال القالب وتذهب القوارير (القناني) الى فرن التلدين لإزالة الإجهادات الداخلية.

(د) تشكيل الأنابيب الزجاجية :

يمر منصهر الزجاج الى حوض فيه ثقب من الأسفل حيث يتم تشكيل الأنبوب بواسطة ماسورة تدور بسرعة ويمر بداخلها هواء.

(هـ) تشكيل الأوعية الزجاجية الرقيقة :

يمر منصهر الزجاج بين أسطوانات التشكيل التي تبرد داخلياً بالماء وتحتوي إحدى الأسطوانتين على تجويف دائري لتشكيل الزجاج. يمر من أسفل جسر معدني ناقل فيه فتحات دائرية يمر من خلالها الزجاج الذي ينفخ بالهواء ثم يزال القالب وبضربة خفيفة ينفصل الزجاج عن الجسر المعدني.

(و) تشكيل الألياف الزجاجية :

يمر الزجاج المنصهر خلال فتحات دقيقة في مغازل ويُلف على أ بكر ثم ينتج على شكل ألياف.

(3) الصقل:

تستخدم أقراص من الحديد قطرها (2.5 m) لصقل الزجاج حيث تدور بسرعة كبيرة ويكون الصقل من الجهتين (الأعلى والأسفل) باستعمال عجينة من السليكا والماء.

(4) التلدين (الترويح) :

عند تبريد الزجاج بسرعة خلال عملية التشكيل تحصل إجهادات داخلية التي يتم إزالتها بعملية التلدين حيث يدخل الزجاج الى فرن على شكل نفق فيسخن الزجاج ثم يترك ليبرد ببطيء فتزول الإجهادات الداخلية. ويكون الفرن معزولاً جيداً بطبقة من الرمل وفي داخل الفرن حزام ناقل مصنوع من أسلاك حديدية يسير باستمرار على طول الفرن.

(5) العملية النهائية :

تجرى هذه العمليات على أغلب أنواع الزجاج بعد عملية التلدين وهي عمليات بسيطة لكنها مهمة منها: التنظيف، التلميع، التقطيع، التهذيب (السن) والتجميع.

« السيطرة على نوعية الزجاج »

من الضروري عند صناعة الزجاج المحافظة على كل الظروف ثابتة قدر المستطاع وتبدأ بالمواد الأولية الى تركيب العجينة. والسيطرة النوعية أهم ما في الوحدات الصناعية وهي كما يلي :

(1) **المواد الأولية** : تجرى فحوصات دقيقة على تركيب وحجم حبيبات المواد الأولية ونسبة الرطوبة فيها.

(2) **خبطة العجينة الزجاجية** : من الضروري تجانس العجينة ونسبة ثابتة قدر الإمكان.

(3) **ظروف الصهر** : تتم السيطرة على درجة الحرارة في أماكن مختلفة من الفرن بواسطة أجهزة ومعدات.

(4) **مكائن التشغيل** : يتم عمل صيانة دورية ووقائية لها.

(5) **تركيب الزجاج** : من الضروري المحافظة على تركيب الزجاج من ناحية خواصه الكيميائية باستخدام جهاز قياس الأشعة السينية (X - ray) أو بالتحليل الكيميائي له وخواصه الفيزيائية كقياس اللزوجة والكثافة.

« تلوين الزجاج »

في هذه العملية يتم إنتاج نوع من الزجاج يسمى الزجاج الملون والذي يستخدم في الوقت الحاضر بشكل رئيسي لأغراض الديكور ولكثير من القضايا العلمية التكنيكية و ينتج الزجاج اليوم بمئات الألوان والزجاج الملون على ثلاث أنواع هي :

① زجاج ملون ناتج لونه عن امتصاص أطوال موجية معينة بواسطة محلول الزجاج الذي يحتوي على أكاسيد فلزات العناصر الانتقالية وخاصة المجموعة الأولى : (Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu)

② زجاج ملون بسبب وجود جسيمات عالقة تُرسب في الزجاج غير الملون بالتعامل الحراري. كترسيب بعض المعادن في الزجاج.

③ زجاج ملون بسبب وجود جسيمات مجهرية أو ذات حجم أكبر إما أن تلون نفسها مثل أوكسيد السيلينيوم الأحمر (SeO_3) الذي يستخدم في الإشارات المرورية (Traffic light) أو تكون جسيمات غير ملونة ولكنها تنتج أحجار ملونة.

الفصل 3

الغازات الصناعية



محمد علي كاظم محصر
قسم / الصناعات الكيماوية

الغازات الصناعية :

- ❖ تعتبر من الغازات المهمة والضرورية ..
- ❖ تلعب دوراً كبيراً في الاقتصاد / لكونها مواد أولية تدخل في صناعة الكثير من المواد الكيميائية
- اضافةً الى استخداماتها الواسعة والمختلفة.

اهم الغازات الصناعية :

- 1- غاز الفحم (غاز الاستصباح)
- 2- غاز الماء (الغاز الازرق)
- 3- الغاز المنتج
- 4- غاز الهيدروجين
- 5- غاز الاوكسجين O_2
- 6- غاز ثاني اوكسيد الكربون CO_2
- 7- غاز النتروجين N_2
- 8- غاز الاستيلين (C_2H_2)

1- غاز الفحم (غاز الاستصباح):

وهو خليط من الغازات التالية: H_2 50% ، CH_4 35% ، CO 4% والباقي هو N_2 ، O_2 ، CO_2 وهيدروكربونات غير مشبعة مثل الاثيلين، وتتفاوت هذه النسب حسب طريقة الانتاج و طبيعة الفحم المستخدم في الانتاج.

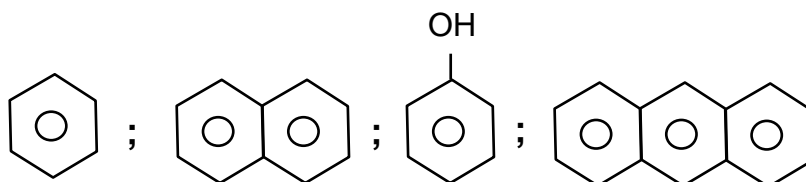
تحضيره :

يحضر غاز الفحم بعملية التقطير الاتلافي للفحم الحجري بمعزل عن الهواء في افران خاصة تصل درجة حرارتها الى (3500 فهرنهايتيه)، وتتكون مع هذا الغاز نواتج ثانوية اخرى هي:

(١) سائل الامونيا.

(٢) مادة صلبة متبقية (فحم كوك).

(٣) قطرات الفحم الحاوي على البنزين والنفثالين والفينول والانثراسين .



2- غاز الماء (الغاز الأزرق) :

قد سمي بهذا الاسم لكونه يشتعل بلهب أزرق وهو خليط غازي يتكون من:

- (١) 47% من غاز H₂
- (٢) 45% من غاز CO
- (٣) 4% من غاز N₂
- (٤) 3% من غاز CO₂
- (٥) 1% من الهيدروكربونات.

التصنيع: يتم تصنيع هذا الغاز على مرحلتين :

(١) يدخل الى الفرن الحاوي على الفحم او الكربون تيار من الهواء الساخن عند درجات حرارة عالية، حيث تصل المواد الى درجة التوهج فيحصل التفاعل التالي :



(٢) يقطع مرور الهواء ويمر بخار الماء على الفحم الساخن وتحت ضغط منخفض حيث يتفاعل الكربون مع بخار الماء مكوناً CO عند درجة حرارية 1400 °C



وباستمرار العملية تنخفض درجة الحرارة الى 1000 °C فيحصل التفاعل التالي:



حيث تزداد نسبة CO₂ وهذا غير مرغوب فيه، لذا يجب رفع درجة الحرارة بإيقاف مرور بخار الماء قبل انخفاض درجة الحرارة فترتفع درجة الحرارة الى 1400 °C بواسطة تيار الهواء الساخن.

☞ من اهم استعمالات غاز الماء ① كوقود ② في الكحولات ③ انتاج H₂ في صناعة الامونيا.

3- الغاز المنتج:

وهو خليط من الغازات: 49% N₂ ، 25% CO ، 19% H₂ ، 6% CO₂ ، 1% هيدروكربونات.

الانتاج: ينتج هذا الغاز من الاحتراق غير التام لفحم الكوك داخل حجيرات (مولدات) ذات تركيب خاص حيث يدخل الهواء على شكل تيار مشبع بالبخار وتكون نسبة الهواء الى البخار (7:1) ويتم ادخاله من الاسفل ويسحب الغاز المنتج من الاعلى ويتم ازالة الرماد بشكل مستمر.

وتمر عملية انتاج (تصنيع) الغاز المنتج بالمراحل التالية :

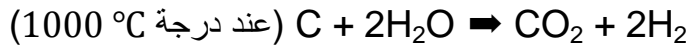
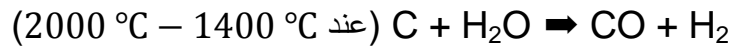
(1) يحدث التفاعل بين O₂ والهواء وفحم الكوك :



علل/ يجب ان يكون الهواء الداخل مشبعاً بالبخار؟؟

ج/ لان عدم وجود البخار يؤدي الى ارتفاع درجة الحرارة الى اعلى من الحد المطلوب مسبباً انسداد المولد وانفجاره ..

(2) عند زوال O₂ الهواء، تحدث تفاعلات الفحم مع البخار



(3) يتفاعل غاز CO₂ مع الكربون معطياً CO في منطقة الحرارة العالية (فوق منطقة الاحتراق)



ان بخار الماء يعمل على نقص كمية CO وزيادة كميات H₂ ، CO₂



لذا يجب ان تكون كمية بخار الماء محددة بالنسبة المذكورة.

4- غاز الهيدروجين : اهم استعمالاته :

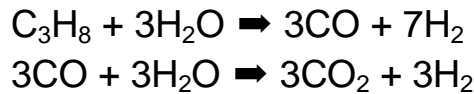
- كمادة اولية في تصنيع الميثانول والسايكلو هكسانول والامونيا.
- يستخدم في هدرجة الزيوت.
- يستخدم في دفع القذائف ورفع الصواريخ.

تصنيع غاز الهيدروجين :

١. طريقة الاصلاح البخاري.
٢. طريقة الاكسدة الجزئية.
٣. طريقة اصلاح النفط بالعامل المساعد.
٤. طريقة التحلل الكهربائي للماء (الطريقة الالكترونية).
٥. طريقة بوش (تفاعل فحم الكوك مع بخار الماء).

□ طريقة الاصلاح البخاري :

وهي من اهم الطرق المهمة في تصنيع غاز H_2 وذلك بتفاعل الهيدروكربونات الخفيفة (الغاز الطبيعي او البروبان) مع بخار الماء بوجود عامل مساعد (طبقة من النيكل) بدرجة حرارة $815\text{ }^\circ\text{C}$ في انابيب مصنوعة من اسلاك خاصة.



الحصيلة الانتاجية للعملية (75%) اضافة الى غازي (CO ، CO_2) بنسبة 20% والباقي نواتج عرضية وغاز غير متحول.

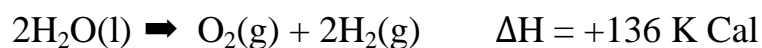
في هذه العملية يمرر الغاز الطبيعي خلال برج التشبع حيث يمر فيه تيار من ماء ساخن بدرجة ($85\text{ }^\circ\text{C}$) فيتشبع الغاز خلال مروره ببخار الهواء ثم يمرر الى المبادل الحراري لتسخينه ..

($500\text{ }^\circ\text{C}$ – $600\text{ }^\circ\text{C}$) ويمرر بعد ذلك الى غرفة الخلط الحاوي على O_2 ومنه يحول الخليط الى جهاز تحويل الميثان حيث يوجد العامل المساعد ويخرج الغاز من جهاز التحويل بدرجة حرارة ($800\text{ }^\circ\text{C}$) ويمرر الغاز بجهاز مرطب حيث يضاف اليه بخار الماء فتتخفض درجة الحرارة الى $750\text{ }^\circ\text{C}$.

بعدها يمرر الغاز بمبادل حراري آخر، ويمرر الغاز الناتج (المتحول) الى جهاز تحويل (CO) ويمرر الغاز الناتج الغالية ثم برج التسخين و ثم جهاز التبريد بالرش ثم الى جهاز التنقية من الـ CO_2 لازالة ما تبقى من غازي الـ CO و CO_2 .

□ طريقة التحلل الكهربائي للماء (الطريقة الالكترونية) :

تتم بامرار تيار كهربائي مباشر خلال محلول قلوي فيتحلل الماء الى غازي H₂ و O₂ حسب المعادلة التالية:

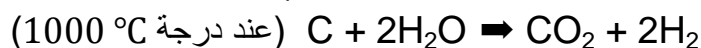
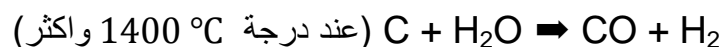


حيث تحتاج هذه العملية نظرياً الى 1.23 V. في درجة حرارة الغرفة ولكن بسبب المقاومة الداخلية للخلية والجهود المفرط للهيدروجين على الاقطاب يصل الجهد الى (2.25 V. - 2) وتستعمل خلية تحتوي على قطبين موجب وسالب تعمل في درجة حرارة (60 - 70 °C) تعلق في وعاء فيه ماء مقطر نقي.

وتتصل بالاقطاب انايبب زجاجية لتجمع غازي الـ H₂ و O₂ اي ان هذه الطريقة تعتبر طريقة لهذين الغازين ويكون غاز H₂ المنتج بهذه الطريقة نقي جداً تصل نقاوته الى 98.5 % - 99 % .

□ طريقة بوش (تفاعل فحم الكوك مع بخار الماء) :

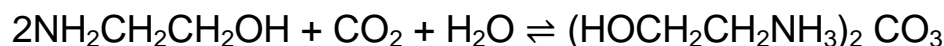
في هذه الطريقة يتفاعل الفحم (الكاربون) مع بخار الماء ومن المعادلات التالية :



حيث يقوم الفحم الساخن باختزال بخار الماء الى H₂ ويتكون مع H₂ غازات أخرى مثل CO و CO₂ وبخار الماء غير المتفاعل.

ويتم تنقية غاز H₂ من هذه الغازات بالطريقة التالية :

(١) التخلص من CO₂: تضغط الغازات الناتجة بضغط (10 - 100) جو حيث يذوب CO₂ في الماء ثم يمرر في برج امتصاص حاوي على سائل احادي ايثانول الامين الذي يقوم بامتصاص غاز CO₂ وفصله عن الخليط وثم يتم تخليص مادة الامين من الـ CO₂ بالتسخين :



(٢) التخلص من CO: يتم امتصاص غاز CO من الخليط الغازي من قبل محلول خلات النحاسوز الامونياكي وثم يطرد هذا المحلول بالتسخين.

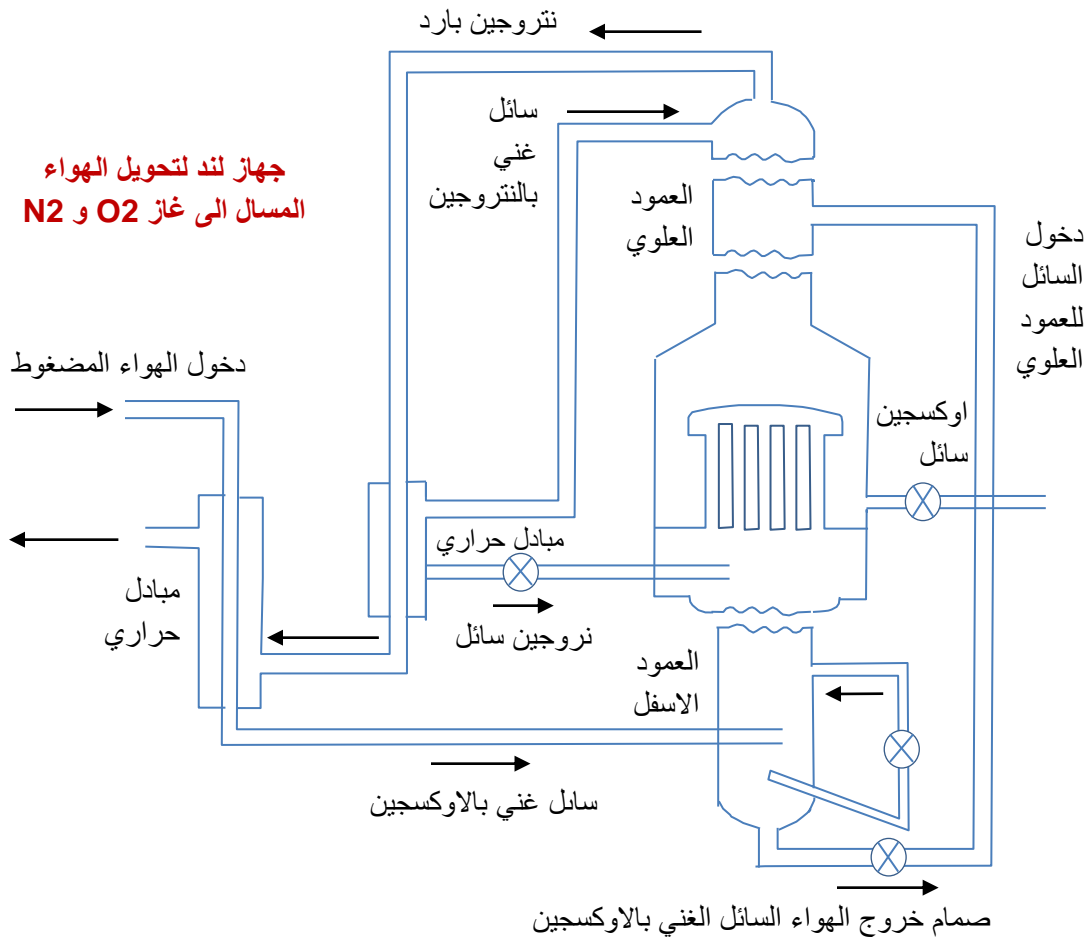
(٣) التخلص من بخار الماء: يتم ذلك بعدة طرق منها الامتزاز، والامتصاص او بطريقة التكثيف (بالضغط والتبريد).

5- غاز الاوكسجين O_2 : وهو اهم الغازات ولولا وجوده لانعدمت الحياة.

اهم استعمالاته في المجالات التالية :

- انتاج الميثانول
- تصنيع المعادن كالحديد
- انتاج شعلة الاوكسي - استيلينية
- تقليل نسبة تلوث البيئة
- الاغراض الطبية والتنفس السريع
- انتاج اوكسيد الاثيلين
- تزويد الطيارين والملاحين بالاكسجين اللازم للاستنشاق

التصنيع : يصنع غاز الاوكسجين بطريقة التقطير الجزئي Fractional Distillation للهواء المسال باستخدام (جهاز لند) وهي طريقة لتصنيع غاز النتروجين كذلك.



وتتلخص طريقة لند بالخطوات التالية :

يضغط الهواء الى (200 atm) بضغط مركزي.
يزال CO₂ بريقة الامتصاص بواسطة امين الايثانول.
يجفف الهواء في برج الامتصاص حاوي على السيلكاجيل.
تبرد الغازات ثم تترك لتتمدد في جهاز تمدد فتتمدد حوالي % 95 منها الى 100 atm مما يتسبب انخفاض درجة الحرارة الى حوالي (-120 °C).
يدخل الهواء بعد ذلك الى جهاز لند من الاسفل حيث يتم فصل غاز O₂ عن غاز N₂ بطريقة التقطير التجزيئي عند درجة حرارة (-190 °C) وهي درجة وسطى بين درجة غليان O₂ السائل (-183 °C) ودرجة غليان N₂ السائل (-194 °C).

6- غاز ثاني اوكسيد الكربون CO₂ :

اهم استعمالاته في :

- عملية التركيب الضوئي.
- اطفاء الحرائق.
- انتاج كاربونات الصوديوم.
- صناعة سماد اليوريا.
- اغراض التبريد باستخدام CO₂ الصلب (التلج الجاف).

اما لانتاج CO₂ فهناك مصدرين مهمين له هما :

- (١) غازات المداخن الناتجة من احتراق الوقود الكربوني مثل: زيت الوقود والغاز الطبيعي وفحم الكوك.
- (٢) الغازات الناتجة من صناعة تخمير المواد السكرية او النشوية المستعملة لإنتاج الكحول.

تصنيع غاز CO₂ من غازات المداخن: يمكن تلخيصها بالنقاط التالية :

- ١- امرار غاز المداخن على احواض حاوية على كاربونات الصوديوم الذي يتفاعل مع CO₂ مكوناً بيكاربونات الصوديوم. يزداد هذا التحول كلما زادت نسبة CO₂ في الخليط.
- ٢- رفع درجة الحرارة مما يؤدي الى تفكك البيكاربونات مؤدياً الى تحرر CO₂.
- ٣- يتم امتصاص CO₂ المتحرر في عمود الامتصاص الحاوي على امين الايثانول.
- ٤- تسخين الناتج لإعادة المادة الممتصة مع تحرير CO₂ مرةً اخرى.
- ٥- يتم تنقية غاز CO₂ المتحرر من كبريتيد الهيدروجين وبقايا الامين باستخدام برمنكنات البوتاسيوم. ثم يكبس الغاز ويبرد محمولاً الى سائل CO₂.

7- غاز النروجين N_2 :

اهم استعمالاته :

- في صناعة الامونيا.
- كمخفف للزوجة.
- في حفظ الاطعمة من التلف.
- في الاطفاء لابعاد الاوكسجين والرطوبة.
- لخرن الدم وعمليات التبريد الجراحي.
- في الابحاث العلمية التي تتطلب درجات حرارية منخفضة.
- في عمليات البلورة وصناعة المطاط والبلاستيك.

التصنيع: يصنع غاز N_2 بطريقة لند من الهواء الجوي حيث يتم اسالته بالضغط والتبريد فيتحول الى الهواء المسال الذي يخضع الى عملية التقطير التجزيئي عند درجة ($-190\text{ }^\circ\text{C}$) فتتصاعد اولاً غازات غنية بـ N_2 ويبقى السائل الغني بـ O_2 في الاسفل وبتكرار هذه العملية يتم الحصول على N_2 نقي في الحالة الغازية، و O_2 نقي في الحالة السائلة.

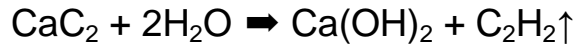
8- غاز الاستيلين (C_2H_2) :

اهم استعمالاته في :

- انتاج الشعلة الاوكسي- استيلينية.
- انتاج كلوريد الفينيل.
- انتاج خلاص الفينيل.
- انتاج المواد البلاستيكية والمطاطية مثل **VPC**.

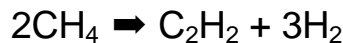
التحضير: يحضر غاز الاستيلين صناعياً بطريقتين هما:

(1) من تفاعل كاربيد الكالسيوم مع الماء: عند اضافة كاربيد الكالسيوم الى الماء يتكون غاز الاستيلين وهيدروكسيد الكالسيوم ويتبخر الماء الزائد بفعل الحرارة الناتجة من التفاعل.



يجب السيطرة على درجة حرارة التفاعل عند ($150\text{ }^\circ\text{C}$) لان جزيئات الاستيلين تتبلر عند الدرجات الحرارية العالية ($600\text{ }^\circ\text{C}$) مكونة البنزين.

(2) من الهيدروكاربونات: يحضر الاستيلين من بعض المشتقات النفطية كالمركبات الهيدروكاربونية مثل الميثان حيث يتم تحلله عند درجات الحرارة العالية. حيث يسخن الميثان والاكسجين بنسبة مولية من 1 الى 0.6 في جهاز التسخين ثم ترسل الغازات الناتجة الى جهاز الاحتراق فيحدث التحلل الحراري للميثان الزائد الى غاز الاستيلين حسب المعادلات التالية:



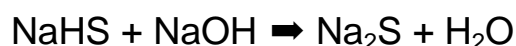
تنقية الغازات الصناعية من الشوائب:

أولاً: ازالة الشوائب الكبريتية (H_2S):

تتم عملية ازالة (H_2S) بعدة طرق اهمها:

1- طريقة الصودا الكاوية NaOH :

يمرر الغاز الصناعي المراد معالجته في محلول الصودا الكاوية بتركيز لا يقل عن (10 %) ولعدة مرات حسب تركيز ال H_2S في الغاز الصناعي وتتم العملية (التفاعل) بمرحلتين:



وتتم العملية بدرجة حرارة $26^\circ C$ وضغط (6.8 – 3.4) حو

2- طريقة المناخل الجزيئية Molecular Seives :

تستعمل هذه الطريقة للحصول على غاز صناعي بدرجة نقاوة عالية حيث تكون كمية مركبات الكبريت بحدود (1 – 2) جزء من المليون.

يتم في هذه الطريقة امتزاز ال H_2S على سطح هذه المناخل حتى تنتشبع، وبمرور الغاز بعد ذلك الى برج امتزاز آخر ليتم تنشيط المناخل الجزيئية في البرج الاول بواسطة غاز جاف تصل درجة حرارته الى $243^\circ C$.

هناك انواع كثيرة من المناخل الجزيئية متخصص كل منها بامتزاز مركبات معينة (كالمركبات العضوية او اللاعضوية) او امتزاز نوع واحد من المركبات مثل H_2S ، CO_2 او بخار الماء.

3- طريقة محلول ايثانول امين :

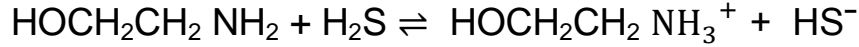
علل/ متماز مركبات الامين بقابليتها على ازالة الشوائب الكبريتية؟؟
ج/ لاسباب التالية :

- ✓ قدرتها العالية على الامتصاص.
- ✓ سهولة استرجاع المحلول (بالتسخين).
- ✓ امكانية اجراء العملية بشكل مستمر وبشكل آلي.
- ✓ كمية الفقدان بالمحلول قليل.
- ✓ سهولة اعادة تنشيطه.
- ✓ قلة التكاليف ومصاريف التشغيل.
- ✓ يعتبر ايثانول الامين مادة غير سامة وغير قابلة للاشتعال ولا تسبب التآكل.

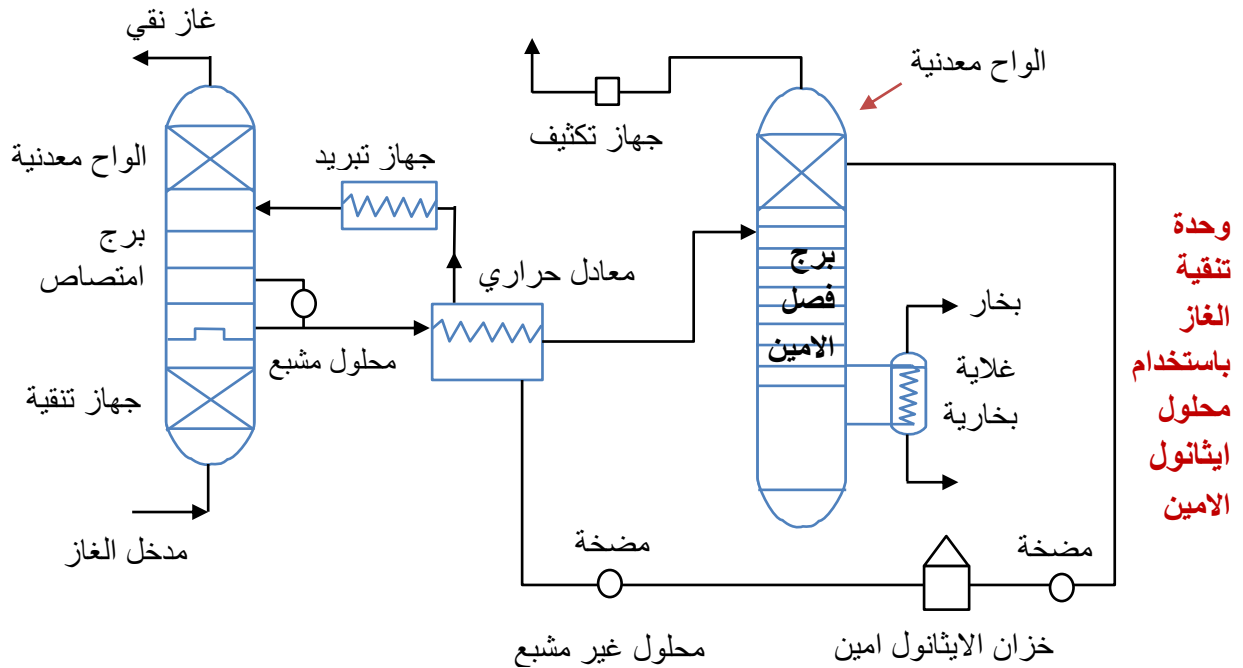
اما المساوئ فهي :

- ☒ استهلاك كمية كبيرة من البخار.
- ☒ حدوث تفاعلات ثانوية تؤدي الى مشاكل صناعية.

ان التفاعل يجري كما في المعادلة التالية :



يتم التحكم بهذا التفاعل بالسيطرة على درجة الحرارة والضغط التشغيلي وهما عاملان يؤثران على حالة توازن التفاعل حيث تتراوح درجة الحرارة بين (26 °C – 64) والضغط التشغيلي بين (1 – 68) جو.



اعتماداً على كمية الـ CO_2 و H_2S في الغاز الصناعي المراد معالجته يتم اختيار امين الايثانول (الاحادي او الثنائي) وعليه يتوقف قيمة الضغط المستخدم في العملية وعلى النحو التالي :

- ☐ اذا كان الغاز الصناعي يحتوي على كمية عالية من CO_2 وكمية قليلة من H_2S يستخدم احادي امين الايثانول وضغط تشغيلي واطى (3.4 – 6.8) جو.
- ☐ اما اذا كان الغاز الصناعي غني ب H_2S وكمية قليلة من الـ CO_2 فستستخدم ثنائي امين الايثانول وضغط تشغيل عالي.

ثانياً: ازالة بخار الماء:

علل/ تعتبر عملية ازالة بخار الماء من الغازات الصناعية مهمة وضرورية؟؟
ج/ لان وجود بخار الماء في الغاز الصناعي يسبب :

- (١) تجمد الغاز في الانابيب.
- (٢) يكوّن هيدريدات مسببة التآكل لانيبب والأجهزة الصناعية المستعملة.

توجد عدة طرق لازالة بخار الماء واهمها :

1- طريقة الامتزاز الجافة (الطريقة الجافة):

تستعمل في هذه الطريقة مواد صلبة لامتزاز بخار الماء واهمها :

- (١) كلوريد الكالسيوم.
- (٢) هيدروكسيد الصوديوم
- (٣) السيلكاجيل
- (٤) اوكسيد الألمنيوم المنشط الذي يفضل استعماله / **للاسباب التالية:**

- ✓ قرته على الامتزاز.
- ✓ مقاومته للحرارة.
- ✓ عدم سميته.
- ✓ سهولة الحصول عليه.
- ✓ لا يسبب تلف للأجهزة المستخدمة.

حيث يمرر الغاز الصناعي المراد معالجته فوق المادة الممتزة المستخدمة التي تقوم بامتزاز بخار الماء فتنشعب المادة بالبخار ويعاد تنشيط المادة الممتزة بالتسخين الى درجة 200 °C تعتبر هذه الطريقة ذات كفاءة عالية ويمكن اجراءها عند اي درجة حرارة وضغط.

من عيوب هذه الطريقة :

- ☒ تكاليفها عالية.
- ☒ حصول انخفاض كبير في ضغط الغاز خلال مروره بطبقات المادة الممتزة.
- ☒ وجوب تغيير المادة المستخدمة للامتزاز عند اختلاطها بالشوائب الاخرى الموجودة في الغاز.

2- طريقة الامتصاص (الطريقة السائلة):

تستخدم في هذه الطريقة مواد سائلة للامتصاص ومن اهم هذه المواد :

- ١) محلول كلوريد الكالسيوم
- ٢) محلول كلوريد الزنك
- ٣) الكلسرين
- ٤) ثنائي اثيلين كلايكل
- ٥) ثلاثي اثيلين كلايكل

حيث تخلط المادة المستخدمة مع الماء بنسب معينة اي انها تستخدم على هيئة محلول ومن مميزات هذه المواد :

- ✓ انها لا تتأثر بالشوائب المودة في الغاز المعالج.
- ✓ انها لا تسبب تلف في الاجهزة المستعملة.
- ✓ يمكن استرجاع المحلول بعد تشبعه بالبخر بالتسخين الى $100 - 160^{\circ}\text{C}$

ومن اهم مساوى هذه الطريقة :

- ☒ تكوين ابخرة من سائل الامتصاص عند وجود مركبات هيدروكاربونية ثقيلة.
- ☒ حصول انخفاض في نسبة تركيز المحلول.

3- طريقة التكتيف (بالضغط والتبريد) :

يتم ازالة بخار الماء بالضغط والتبريد باستعمال الامونيا او البروبان فيحصل تكتيف للبخار الى الماء الذي يتم عزله من الغاز.

الفصل 4

صناعة السيراميك



محمد علي كاظم محصر
قسم / الصناعات الكيماوية

المنتجات السيراميكية: وهي منتجات مصنوعة بالمعالجة الحرارية لمادة او خليط من المواد الاعضوية.

تصنيف المنتجات السيراميكية:

اولاً: منتجات حرارية: تتحمل درجات حرارة عالية :

- 1- منتجات مسامية: مثل الحراريات العالية ومنتجات الطين الحراري.
- 2- منتجات غير مسامية: الحراريات المصنوعة من الألومينا النقي

ثانياً: منتجات لا حرارية: تتحمل درجات حرارة اعتيادية:

- 1- منتجات مسامية: المنتجات الطينية الثقيلة كالطابوق.
- 2- منتجات غير مسامية: المنتجات الطينية الدقيقة كالخزف الصيني.

المواد الاولية المستخدمة في صناعة السيراميك :

اولاً: الطين (الصلصال) Glay :

وهو عبارة عن الترسبات الناتجة من تحلل الصخور النارية مثل الجرافيت بفعل العوامل الجوية وتتكون بشكل اساسي من سليكات الألمنيوم المائية.

اصناف الطين

(1) الطين الصيني (2) طين المايكا (3) معادن الكلوريت (4) طين المونتمور يلونيت

ثانياً: الفلدسبار (سليكات الألمنيوم): وهو سهل الانصهار وهو من الخامات المستخدمة في انتاج انواع معينة من المنتجات السيراميكية. ومن انواعه ما يلي:

- 1- الفلدسبار البوتاسيومي (الارثوكليس) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
- 2- الفلدسبار الصوديومي (الالبات) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
- 3- الفلدسبار الكالسيومي (انوروثايت) $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
- 4- الفلدسبار الباريومي (سيلسيان) $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

اي اذا كان :

$K = M$ ← يسمى الفلدسبار البوتاسيومي

$Na = M$ ← يسمى الفلدسبار الصوديومي

لا يوجد الفلدسبار في الطبيعة بشكل نقي بل محتوى على بعض الاكاسيد مثل اوكسي الحديد والتيتانيوم. يجب ان يكون محتوى الحديد واطى في الفلدسبار المست في صناعة المواد الخزفية البيضاء. ويستعمل الفلدسبار كمادة مساعدة على الصهر وليس فقط كمادة اولية في صناعة المنتج السيراميكي كالحزف الصيني الملون.

ثالثاً: الرمل:

- ◆ يعتبر الرمل من اكثر المواد المستخدمة في صناعة السيراميك (الزجاج).
- ◆ يحتوي الرمل على حبيبات سوداء فاذا كانت :
 - مواد عضوية فانها لا تشكل خطورة على نوع المنتج السيراميكي.
 - حديد او اي معدن آخر فيجب ازالتها من الرمل (بالغربلة والعسل او بالعزل المغناطيسي) لانها تؤثر على الصفات الميكانيكية للمنتج السيراميكي.
- ◆ ان الرمل المستخدم في تصنيع المنتجات البيضاء (الحزف الصيني) والمنتجات الحرارية يجب ان يكون خالياً من اكاسيد الحديد / لانها تسبب احمراراً.
- ◆ يحتوي الرمل على مواد صاهرة مثل البوراكس (ثالث بورات الصوديوم) $(Na_2 B_4 O_7 \cdot 10H_2O)$ الذي يزيد من المقاومة الكيميائية والحرارية للسيراميك حيث يعطي هذا المركب عند تحلله اوكسيد اليوريك B_2O_3 الذي له القابلية على امتصاص الرطوبة مما يزيد من بريق ومعامل انكسار المنتج السيراميكي.

رابعاً: مواد اخرى اضافية:

- تضاف بنسب قليلة ولاغراض متنوعة في عملية التصنيع ومنها :
- 1- سليكات الصوديوم وكاربونات الباريوم التي تساعد على سيولة المادة في عملية التصنيع.
 - 2- املاح ومركبات معدنية صاهرة تزيد من قابلية الانصهار.
 - 3- مواد تزيد المقاومة الحرارية للسيراميك مثل الكرومايت $FeO Cr_2O_3$.
- هناك بعض الصفات الخاصة التي يجب اخذها بنظر الاعتبار في صناعة السيراميك والتي يتوقف عليها نوعية المنتج السيراميكي وجودته، اهمها :

1- صفات اللدائن (ماء اللدونة):

يعرف ماء اللدونة بـ: انه نسبة الماء الى الطين المجفف عند درجة (105 °C) الضروري للحصول على اللدونة الملائمة.

علل/ يفضل في صناعة السيراميك استخدام الطين ذي القيمة الواطئة لماء اللدونة ؟؟

ج/ للحصول على شكل جيد غير قابل للتصدع عند التجفيف.

2- صفات التجفيف:

عند التجفيف بدرجة (105 °C) للتخلص من الماء يحصل تقلص في حجم وطول المواد، وان احسن الاطيان هي التي تكون فيها كمية التقلص قليلة عند التجفيف.

3- فترة التزجج: وهي الفترة الحرارية التي تبدأ عندها ظهور أواصر التزجج وتنتهي عند الانصهار.

ويفضل ان تكون هذه الفترة طويلة / لانه لا يمكن التحكم والسيطرة في عملية الحرق. وعلى اساس هذه الصفات يعتبر طين الكاولينيت (الطين الصيني) هو المفضل على بقية انواع الاطيان/ بسبب:

- * احتوائه على نسبة قليلة من ماء اللدونة.
- * كمية التقلص قليلة عند التجفيف.
- * له فترة تزجج طويلة تتراوح بين (1650 الى 1775 ° م).

العمليات الصناعية للسيراميك:

تتضمن عملية السيراميك عدة مراحل هي:

1- مرحلة الاعداد: يتم في هذه المرحلة اعداد المواد الخام لغرض تشكيلها على صور مختلفة تبعاً لنوع المنتج حيث تسخن الخامات وتمزج بنسب معينة تحدد حسب النوع ثم تضخ الى اوعية تعمل على تجانس المحلول وذلك باستخدام غرابيل مهتزة حيث تفصل الحجوم التي تتعدى الدقة المطلوبة ويحرك المحلول باستمرار لمنع ترسبه ويصبح جاهزاً للتشكيل.

2- مرحلة التشكيل: يتم في هذه المرحلة تشكيل المنتجات السيراميكية بوسائل مختلفة لتكوين الهيكل الخارجي للمادة السيراميكية الخام المعدة للحرق، ومن اهم هذه الوسائل المستخدمة في التشكيل هي:

(١) التشكيل في مكابس هيدروليكية.

(٢) التشكيل في قوالب من الجبس.

(٣) التشكيل في قوالب دوارة تدور بسرعة مناسبة فيها ذراع ميكانيكي لازالة المواد الزائدة.

3- مرحلة الصقل: يتم في هذه المرحلة صقل المنتج السيراميكي بصقال وهو طلاء رقيق من الزجاج يصهر فوق سطح الجسم السيراميكي. يتكون الصقال من مواد صاهرة مثل فلوريد الكالسيوم CaF_2 والبوراكس ومن مواد مقاومة للحرارة كالفلدسبار والسيلكا. ان تغيير نسب هذه المواد وتغيير درجة حرارة الحرق تعطي صفات مختلفة للصقال.

فوائد هذه العملية هي:

- ◆ لاعطاء سطح غير مسامي سهل التنظيف.
- ◆ لتحسين الخواص الميكانيكية الكيميائية والكهربائية.

تتم عملية الصقل للمنتج السيراميكي بعدة طرق هي :

- غطس الجسم السيراميكي في الصقال.
- رش الصقال على الجسم السيراميكي.
- طلاء بفرشاة.

4- مرحلة الحرق: وتحدث في هذه المرحلة تحولات كيميائية وفيزيائية متعددة منها :

(١) ازالة الماء الممتص عند درجات الحرارة 100 – 150 °م.

(٢) ازالة ماء التبلور والمواد المتحدة عند درجات الحرارة 600 – 650 °م



(٣) تحلل كربونات الكالسيوم عند درجات الحرارة 600 – 900 °م الى CaO و CO2



(٤) تاكسد اوكسيد الحديدوز وحرق المواد العضوية عند درجات الحرارة 350 – 900 °م.

(٥) تكوين مركبات السليكات عند درجة 900 °م فما فوق ومنها: المولايت (Mulite) و

الكريستوبالات (Cristobalite).

صناعة الطابوق:

يصنع الطابوق من الطين الذي يجب ان يكون خالياً من الاملاح الذائبة حيث يخلط الطين مع الماء بحيث تكون نسبة الماء (12- 15 %) ثم يشكل الطابوق بالكبس والبتنق من خلال فتحة في اسطوانة المكبس. ان الطين المشكل يحتوي على كمية من الهواء الذي يجب ان يطرد وذلك بعملية الكبس بضغط اكبر ليخرج الهواء من فتحة المكبس وبذلك نحصل على طابوق ذي مسامية قليلة وقابلية تحمل عالية. ثم يجفف الطابوق بوضعه في جو مشمس ويتم حرقه بعد ذلك في افران خاصة (انفاق) بدرجة حرارة (875 – 1000 °م).

صناعة الحراريات (المواد المقاومة للحرارة) :

الحراريات:

- هي مواد صلبة تصنع على هيئة طابوق بأشكال واحجام مختلف (الطابوق الحراري) تتحمل
- ظروف قاسية كالحرارة العالية والتآكل الكيميائي والفيزيائي.
- تستعمل لعمل الجدران الداخلية (تبطين) الافران المستخدمة في صناعة الزجاج والحديد والصلب والاسمنت وغيرها.

اما المواد الخام الاولية التي تدخل في صناعة الحرارية فهي:
الطين والرمل واليوكسيت والمنجنيت والكروميت، التي يجب ان تكون خالية من المواد الصاهرة والاملاح
الذائبة واكاسيد الحديد.

وتتم عملية انتاج الحرارية بعدة مراحل هي:

- 1- الطحن: وهي عملية مهمة تجري على المواد الخام للحصول على نسبة المواد الخشنة الى المواد الناعمة 55 الى 45 لكي يكون الناتج ثقيلًا قليل المسامية.
- 2- الخلط: يتم فيها خلط المواد سهلة التشكيل مثل الطين مع المواد صعبة التشكيل مثل الرمل.
- 3- التشكيل: يتم التشكيل بالكبس والبتق للسماح بالهواء بالتسرب لمنع حدوث التشققات.
- 4- التجفيف والحرق: يتم ذلك في افران نفقية تتدرج بها درجة الحرارة.

انواع الحرارية :

- 1- طابوق الطين الناري (السليكا 50 – 80 % ، الألومينا 15 – 45 %):
يستخدم في تبطين افران صناعة الحديد والصلب والزجاج والاسمنت.
- 2- طابوق السليكا (95 – 96 % السليكا، 2 % اوكسيد الكالسيوم):
- يتميز هذا النوع بمعامل توصيل حراري عالي وقوة تحمل عالية.
- يقتصر استعماله في سقوف الافران المفتوحة في معامل الصلب والزجاج / لأنه يتشقق بالتسخين مما يجعل استخدامه محدوداً.
- 3- الطابوق العازل:
- هو طابوق مسامي ذو مقاومة قليلة للصهر.
- يضاف اليه عند صناعته عوامل إرغاء (مواد حاوية على كربون) التي تحدث فراغات في الطابوق عند حرقه مما يؤدي الى تكوين طابوق ذي المسامية المطلوبة (تصل نسبتها 50 – 60 %).
- 4- طابوق الألومينا:
- تكون نسبة الألومينا فيه 45 % واكثر.
- يمتاز بخواص حرارية جيدة ويتحمل حرارة عالية جداً وثبات كيميائي عالي.
- يستخدم بكثرة في صناعة الزجاج وافران الحديد والصلب.

اهم خواص الحرارية:

1- الخواص الكيميائية:

يجب عدم استخدام الطابوق القاعدي في جو حامضي او العكس / **علل** / حتى لا يحدث تفاعل بسبب تآكل الطابوق.

2- المسامية: يجب ان تتراوح المسامية للطابوق الحراري بين 15 – 25 % / **علل** /

- كلما زادت المسامية قل معامل التوصيل الحراري وقلت قوة تماسك الطابوق وصلابته
- للحصول على طابوق قوي مقاوم للمواد الضارة.

3- درجة التميع (الليونة):

لا تنصهر المواد الحرارية بدرجة حرارة ثابتة ولكنها تنصهر على مدى واسع من درجات الحرارة حيث تبدأ المادة بالتميع وتستمر حتى تنصهر كل المادة. ولكي تستخدم المواد الحرارية بأمان يجب ان تكون درجة التميع لها عالية جداً ولا تنصهر بشكل فجائي.

4- الاجهادات الحرارية:

تتكون اجهادات في الطابوق الحراري / نتيجة تسخينه وهو في وضع لا يسمح له بالتمدد..

لذا فمن الضروري إختيار خامات ذات معامل تمدد حراري منخفض / لتلافي الاجهادات الحرارية.

الفصل 5

صناعة الاسمنت



محمد علي كاظم محصر
قسم / الصناعات الكيماوية

صناعة الاسمنت:

الاسمنت (cement): هو مزيج من عدة مواد لاصقة لها القدرة على ارتباط وتآصر مكوناته الصلبة عند اضافة كمية معينة من الماء اليها مكونة كتلة محكمة التصلب.

صناعة الاسمنت:

- ✚ تعتبر من الصناعات المهمة من الناحية الاقتصادية (لدعم الاقتصاد) لأي دولة مصنعة له.
- ✚ وهي صناعة قديمة بدأت قبل اكثر من ثمان قرون.
- ✚ تتم بحرق حجر الكلس مع كمية معينة من الاطيان.
- ✚ تطورت كثيراً هذه الصناعة خاصة في الوقت الحاضر وتعددت انواع الاسمنت والنوع الاكثر انتشاراً هو المسمى بـ **الاسمنت البورتلاندي الاعتيادي**.
- ✚ هذه الصناعة منتشرة في العراق بسبب توفر المواد الاولية المستخدمة في تصنيعه.

علل/ تسمية الاسمنت البورتلاندي ؟

ج/ بسبب تشابه خواص الاسمنت مع خواص الاحجار الموجودة في جزيرة بورتلاندي القريبة من انكلترا.

الخامات المستخدمة في عملية تصنيع الاسمنت :

- 1- حجر الكلس (كاربونات الكالسيوم)
- 2- حجر الجبس (كبريتات الكالسيوم)
- 3- الطين (التراب) (السليكات والألومينات)
- 4- الوقود السائل
- 5- بعض مصادر الحديد للحصول على اوكسيد الحديد
- 6- بعض مصادر اوكسيد الالمنيوم

خواص الاسمنت:

هناك انواع متعددة من الاسمنت تختلف خواصها تبعاً لتركيبها وعملية تحضيرها، ومن اهم هذه الخواص :

1- سرعة التصلب: حيث يوجد اسمنت سريع التصلب يحتاج تصلبه الى عدة دقائق في حين هناك انواع اخرى يحتاج تصلبها الى ساعات.

2- قوة التماسك: تعتمد قوة تماسك الاسمنت على عملية السحق حيث ان السمنت المسحوق سحقاً جيداً تكون قوة تماسكه عالية في حين السمنت الذي يكون على شكل حبيبات كبيرة (سحق غير جيد) فان قوة تماسكه قليلة.

3- لا يذوب في الماء.

4- لا يحتاج الى غاز CO₂ لتصلبه.

مكونات الاسمنت:

يتكون السمنت من نوعين من المكونات هي:



1- المكونات الاساسية:

وتشكل ما يقارب (٩٠٪) من مكونات السمنت وهي:

- اوكسيد الكالسيوم (CaO)
- السليكا (SiO₂)
- الألومينا (Al₂O₂)
- اوكسيد الحديد (Fe₂O₃).

2- المكونات الثانوية:

وتشكل (١٠٪) من مكونات السمنت وتشمل:

- اوكسيد المغنيسيوم (MgO)
- اكاسيد قاعدية (Na₂O, K₂O)
- اوكسيد التيتانيوم (TiO₂)
- خامس اوكسيد الفسفور (P₂O).

المحتويات الرئيسية للإسمنت:

ان الاكاسيد المختلفة المكونة لتركيب الإسمنت تتواجد بالإسمنت على اربعة هيئات (تركيبات) رئيسية التي تعتبر كمحتويات رئيسية للإسمنت وهي :

ت	المحتويات الرئيسية للإسمنت	الرمز الكيميائي	نسبتها في الاسمنت البورتلاندي
1	سليكات ثلاثي الكالسيوم Tricalcium Silicate	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	52%
2	سليكات ثنائي الكالسيوم Dicalcium silicate	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	21%
3	ألومينات ثلاثي الكالسيوم Tricalcium aluminate	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	10%
4	ألومينات رباعي الكالسيوم الحديدية Tetra Calcium alumine ferrite	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	9%

للسهولة نرمز للأكاسيد المختلفة الموجودة في السمنت على النحو التالي :

الرمز	الاكاسيد
C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃

وعليه يمكن كتابة المحتويات الرئيسية بالرموز التالية:

ت	المحتويات الرئيسية للإسمنت	الرمز الكيميائي
1	سليكات ثلاثي الكالسيوم	C ₃ S
2	سليكات ثنائي الكالسيوم	C ₂ S
3	ألومينات ثلاثي الكالسيوم	C ₃ A
4	ألومينات رباعي الكالسيوم الحديدية	C ₄ AF

تصلب الاسمنت :

- عند مزج السمنت مع الماء نحصل على معجون بلاستيكي يبقى فترة زمنية معينة يمكن العمل به ثم يأخذ بالتصلب بحيث يبقى ليناً ولكنه غير مرن ويمكن التعامل معه وتسمى هذه العملية (التصلب الابتدائي)..
- ثم تستمر عملية التصلب حتى يصبح المعجون مادة صلبة قوية وتسمى هذه العملية (التصلب النهائي) والزمن اللازم للوصول الى هذه الحالة (زمن التصلب النهائي).
- وهاتين العمليتين تعيران عن مرحلتين مختلفتين لتماسك السمنت وان معرفة هذين الزمنين مهماً جداً بالنسبة الى نوعية استعمال السمنت في البناء..
- ان طول مدة خزن السمنت يؤثر على زمن التصلب / لانه يمتص الرطوبة من الجو فيحصل تبلور لقسم من الحبيبات وفقدان فعالية الإسمنت.
- يفضل السمنت ان يكون بطيئاً في التصلب الابتدائي وسريعاً في التصلب النهائي بالنسبة للسمنت البورتلاندي يكون زمن التصلب الابتدائي 45 دقيقة والزمن النهائي 10 ساعات.

عند اضافة الماء للإسمنت تحصل عمليتان هما:

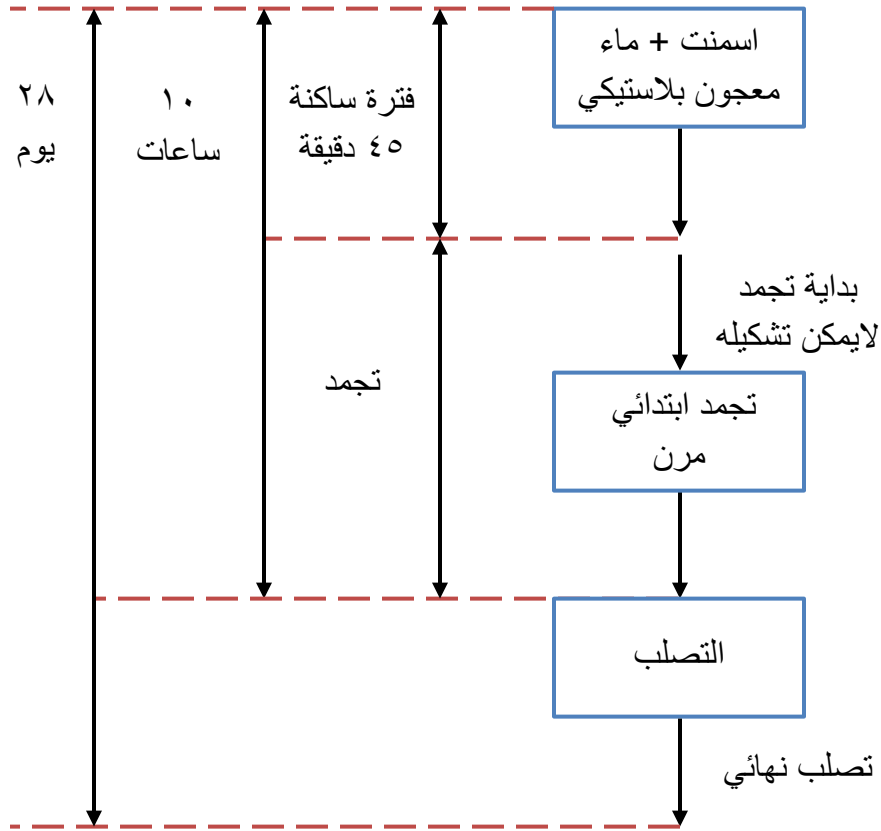
(١) الهدرته (التميو) Hydration

(٢) التحلل المائي Hydrolysis لمحتويات الاسمنت ..

وينتج من هاتين العمليتين طاقة حرارية.. وان حرارة تصلب محتويات السمنت الناتجة من عمليتي الهدرته والتحلل خلال 28 يوم يكون بالتسلسل التالي:



مخطط لمراحل تصلب السمنت:



يقاس زمن التصلب الابتدائي والنهائي بواسطة جهاز فيكات

فحص السمنت ومواصفاته:

تجري فحوصات الاسمنت حسب المواصفات القياسية الصادرة عن هيئة المواصفات والمقاييس العراقية.

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - الدقة - زمن التصلب الابتدائي والنهائي - قوة الكبس - قوة الشد - الثبات | <p>ومن اهم هذه الفحوصات التي يتم اجراءها في دائرة المركز القومي للمختبرات الانشائية على الاسمنت هي:</p> |
|---|---|

انواع السمنت:

1- السمنت البورتلاندي الاعتيادي:

- هو اكثر الأنواع استخداماً وانتشاراً.
- يستخدم في الانشاء بصورة عامة والخرسانات.
- لونه رصاصي مائل للأخضر.
- يحضر بطرق رخيصة من المواد الطبيعية المتوفرة.

2- السمنت البورتلاندي سريع التصلب:

- يحتوي على نسبة عالية من سليكات ثلاثي الكالسيوم (C_3S).
- يمتاز بدرجة نعومة كبيرة.
- تصل قوته بعد يوم واحد الى ما تصل اليه قوة السمنت الاعتيادي بعد ثلاثة ايام.
- يستعمل في المنشآت الخرسانية التي يتطلب انشاؤها الحصول على قوة تحمل مناسبة في وقت قصير وسرعة الانجاز لاعادة استعمال القالب.

3- السمنت البورتلاندي الابيض:

- يصنع من خامات تكون نسبة الحديد منخفضة جداً.
- له جميع خصائص السمنت الاعتيادي.
- يستعمل في صناعة البلاط والرخام وفي بياض واجهات الأبنية.

4- السمنت البورتلاندي الحديدي (السمنت الواطئ الحرارة):

- للحصول على سمنت واطئ الحرارة يضاف خام الحديد (كالخبث) الى خام السمنت لتحويل الالومينا في الطين الى (C_4AF) بدلاً من (C_3A) كما ان خفض حجر الكلس في مزيج الخام يؤدي الى تقليل (C_3S) وبذلك تنخفض حرارة الهدرته وبهذا نحصل على سمنت واطئ الحرارة.
- تصل نسبة اوكسيد الحديد في هذا السمنت الى 30 %.
- يمتاز بمقاومته العالية لمياه البحر/ لذلك يستعمل في المباني القريبة لسطح البحر.

5- السمنت الالوميني:

- يحتوي على نسبة عالية من الالومينا (اوكسيد الالمنيوم).
- تستخدم مادة البوكسايت كمصدر للالومينا.
- تصل فيه نسبة أومينات ثلاثي الكالسيوم (C_3A) الى 35 – 40 %.
- تصل قوته بعد يوم واحد الى قوة السمنت العادي بعد 28 يوم.
- مقاوم للكبريتات والاحماض.
- يستعمل في تبطين افران الصهر وأوعية التفاعلات الكيميائية.

6- السمنت المقاوم للأملاح (مثل املاح الكبريتات المذابة في الماء):

- يصنع من مواد خام (طين) منخفض الالومينا مع اضافة المواد الحديدية / لزيادة محتوى (C_4AF) وتقليل المحتوى (C_3A).
- يستعمل في المنشآت الخرسانية لمياه البحر والارصفة والموانئ.

طرق تصنيع الإسمنت:

يصنع الإسمنت من خلط المواد الخام الأساسية (حجر الكلس، الطين، خام الحديد) بنسب معينة تبعاً لنوع الإسمنت المصنع وتكسر وتطحن جيداً ثم تحرق في كور خاصة تصل حرارتها الى 1450 °م حيث تتكون مادة صلبة بشكل كرات تعرف ب الكلنكر (Clinker) فيضاف له حجر الجبس بنسبة 3 – 5 %.

وتتم صناعة الإسمنت بثلاث طرق هي:

1- الطريقة الجافة:

تخلط المواد الخام وتطحن وهي جافة وتسحق سحقاً جيداً فتتحول الى مسحوق ناعم ثم ينتقل الى خزانات مغلقة لتصبح جاهزة ومهيئة لترسل الى افران الحرق الدوار.

2- الطريقة نصف الجافة:

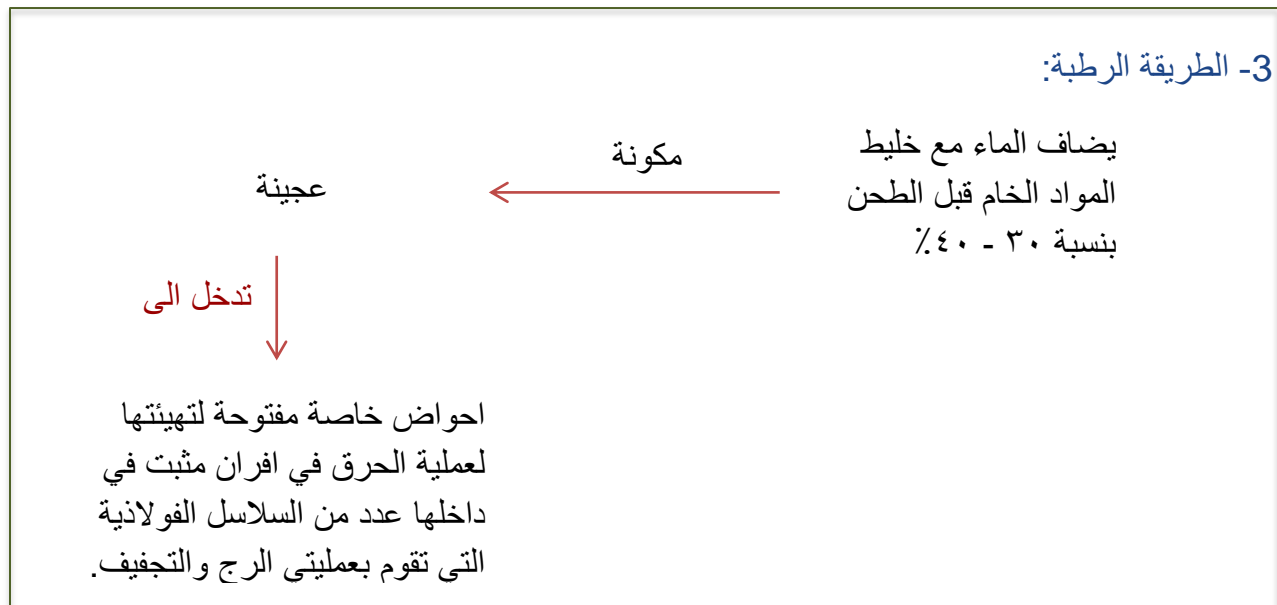
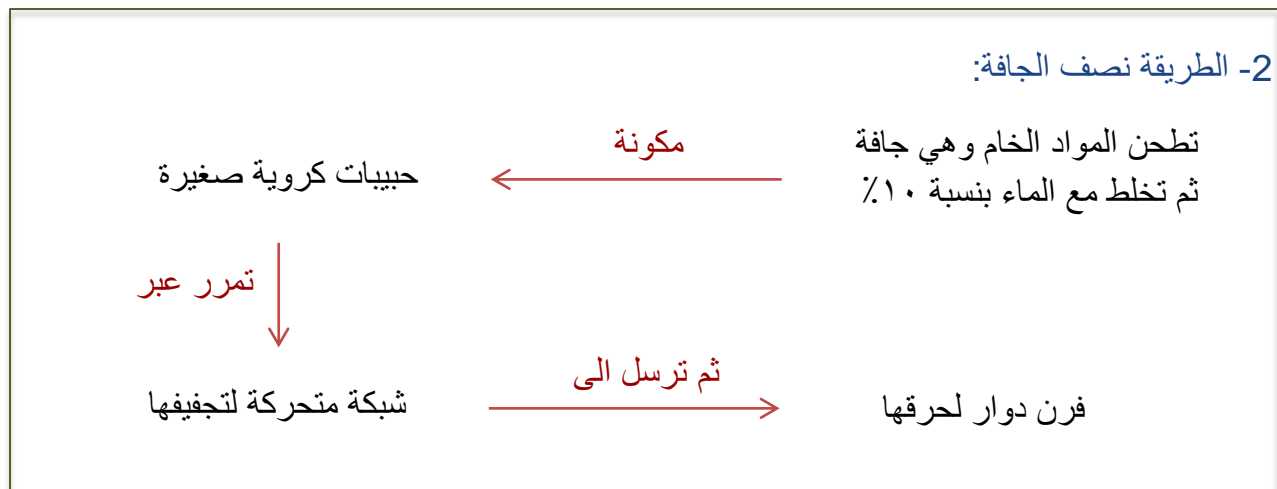
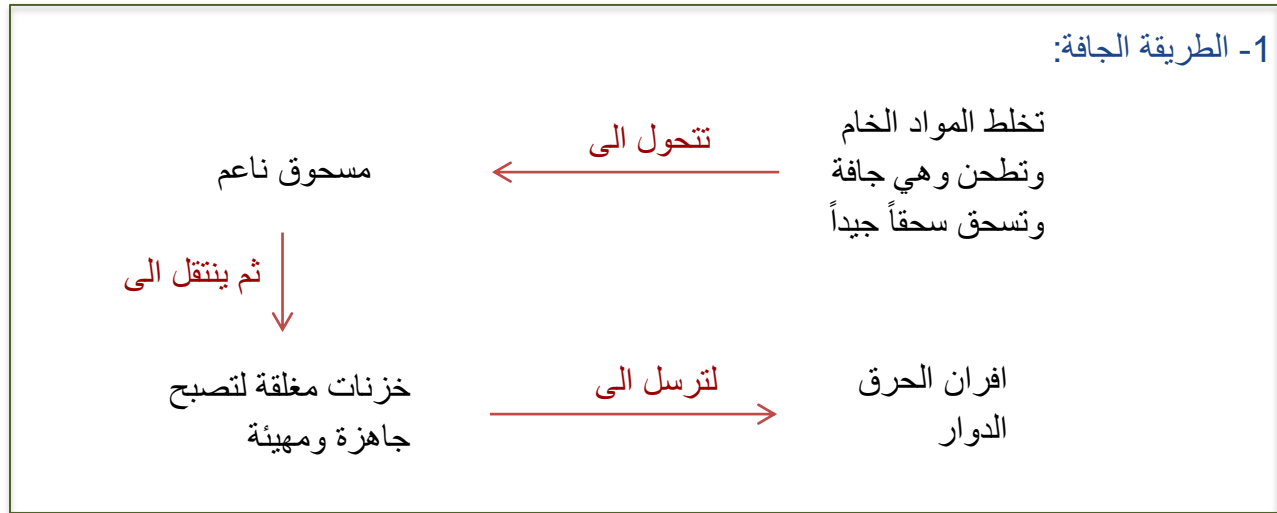
تطحن المواد الخام وهي جافة ثم تخلط مع الماء بنسبة 10 % مكونة حبيبات كروية صغيرة تمرر عبر شبكة متحركة لتجفيفها ثم ترسل الى فرن دوار لحرقها.

3- الطريقة الرطبة:

يضاف الماء مع خليط المواد الخام قبل الطحن بنسبة 30 – 40 % مكوناً عجينة تدخل الى احواض خاصة مفتوحة لتهيئتها لعملية الحرق في افران مثبت في داخلها عدد من السلاسل الفولاذية التي تقوم بعملية الرج والتجفيف.

هذه الطريقة هي المتبعة في العراق/ وذلك لسهولة السيطرة على الانتاج وتوفير مصادر المياه.

تذكر: طرق صناعة السمنت:



مراحل تصنيع الإسمنت البورتلاندي :

1- تهيئة المواد الخام :

- (١) حجر الكلس: يتم تكسيره بواسطة كسارات بحيث يكون حجم الحجر اقل من 25 mm^3 وينقل بواسطة احزمة ناقلة الى مخازن المواد الاولية او مخازن تغذية المطاحن.
- (٢) الطين او التراب : يُفرغ الطين الداخل الى المعمل في غسالة خاصة يتم غسله بالماء ثم يخرج الخليط من شبكة حديدية لمنع مرور المواد الصلبة والشوائب مع الطين وتضخ العجينة الى خزانات حيث يكون مهيناً لإرساله الى المطاحن.

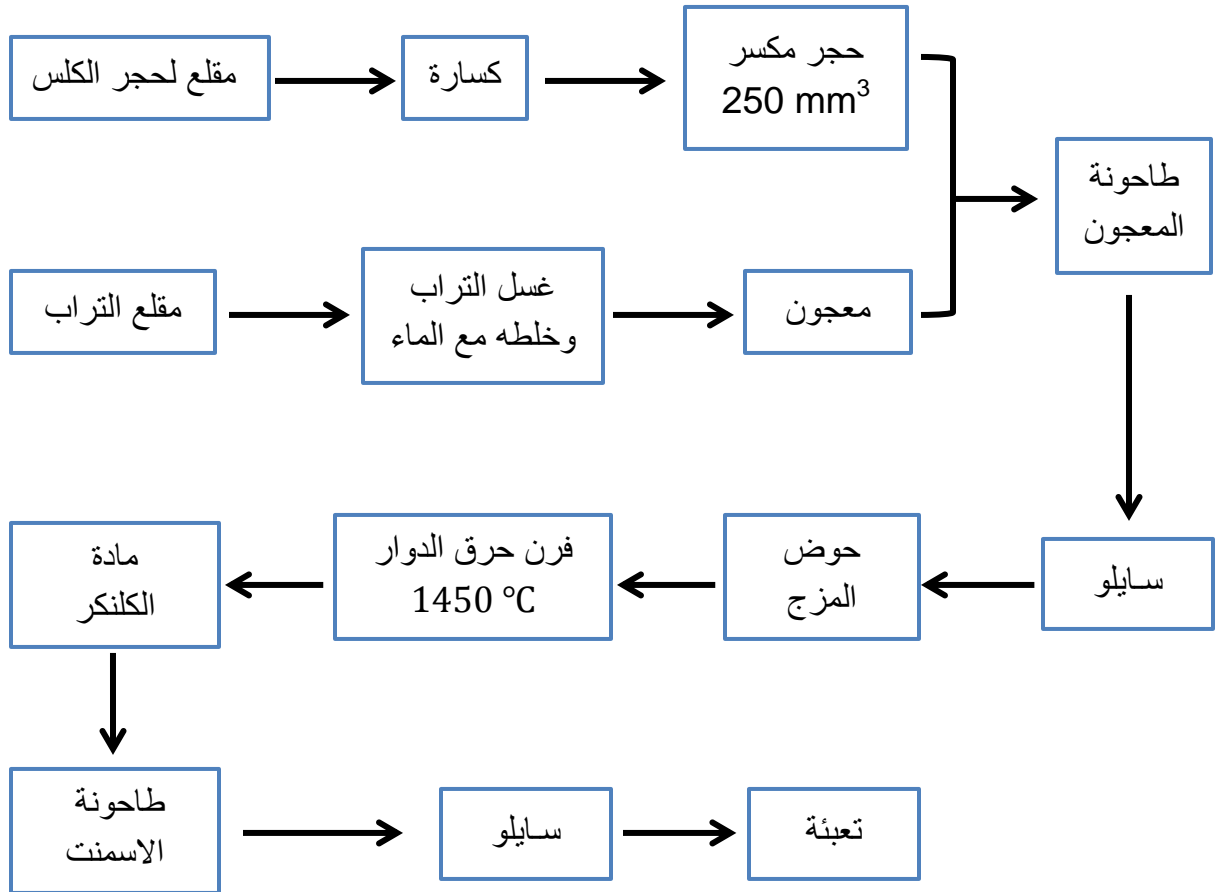
2- طحن المواد الاولية: يتم ادخال حجر الكلس المكسر مع الطين المغسول الى طواحين افقية اسطوانية دوارة فيها كرات فولاذية لطحن المواد فتنتج عجينة تكون نسبة الماء (35 - 40 %) وينتقل المعجون الى خزانات خاصة حيث يتم فحصها مختبرياً للتأكد من تركيبها ومكوناتها وترسل الى خباطات المعجون ليتم تغذيتها الى الافران.

3- حرق المعجون: يتم حرق المعجون في افران افقية اسطوانية دوارة مائلة قليلاً لتسهيل حركة المواد داخل الفرن باتجاه واحد حيث تغذى من الجهة العليا بينما يدخل الوقود من الجهة الثانية. تصل درجة الحرارة الى 1450°C حيث تتفاعل المواد الكلسية والطينية في المعجون فيتكون الكلنكر على شكل حبيبات صغيرة ثم ينقل الى مبردات خاصة لتبريده وينقل الى المخازن.

4- طحن السمنت: يضاف حجر الجبس بنسبة (3.5 %) الى السمنت بواسطة مغربلات خاصة لتأخير زمن التصلب ويتم طحنه داخل طاحونة متشابهة لطاحونة المواد الاولية وينقل السمنت بشكله النهائي بواسطة مضخات هوائية الى مخازن السمنت.

4- تعبئة وتجهيز السمنت: يتم سحب السمنت من المخازن بواسطة تخلخل الهواء الى والنواقل الحلزونية او الهوائية التي تنقله الى جهاز التعبئة الذي يقوم بتعبئة الإسمنت في اكياس او بالسيارات الحوضية بشكل مباشر.

مخطط لمرحل تصنيع السمنت:



ما هي العمليات التي تحدث للاسمنت في فرن الحرق؟؟

تحدث العمليات التالية في فرن الحرق :

(١) تبخر الماء في درجة حرارة 105 °C

(٢) يفقد الصلصال ماء التبلور في درجة 500 °C

(٣) تتحول كربونات الكالسيوم والمغنسيوم (CaCO₃) الى اكسيدها الى (CaO + CO₂)



الفصل 6

صناعة الكلس والزجاج



محمد علي كاظم محصر
قسم / الصناعات الكيماوية

صناعة الكلس (النورة)، (الجير الجبسي)، ((الجير الحي)) CaO

- اهم الاستخدامات: يستخدم الكلس (اوأكسيد الكالسيوم) في العديد من الصناعات اهمها:
- السكر - السمنت - القلويات - الزجاج
 - في السنوات الاخيرة دخل في انتاج الطابوق الجيري والحجر الحراري (الثرمستون).

تصنيع الكلس: تمر عملية تصنيع الكلس بمرحلتين هما:

1- الكلسنة (Calcining):

وهي عملية حرق حجر الكلس (كاربونات الكالسيوم) في درجات حرارية عالية تبدأ بدرجة (900 °C) وتصل الى 1100 – 1200 °C



وعند وصول درجة الحرارة اعلى من 1200 °C يتزجج الكلس بتفاعله مع النسب القليلة التي يحتويها حجر الكلس من السليكا والألومينا، وان عملية التزجج تؤثر في سرعة إطفاء الكلس خلال الاستعمال.

تحدث عملية الكلسنة في نوعين من الافران هي:



(١) الفرن العمودي:

- هو عبارة عن اسطوانات من الفولاذ مبطنه بطابوق ناري .
- يحتوي على مواضع لحرق الوقود .
- يحتوي على ساحبات لتفريغ غاز CO₂ الناتج من الكلسنة.

(٢) الفرن الافقي:

- هو فرن شبيه بفرن السمنت
- يكلسن فيه القطع الصغيرة من حجر الكلس
- تكلسن فيه ايضاً مساحيق الحجر
- تكلسن فيه رواكد (ترسبات) كاربونات الكالسيوم الناتجة في معامل الورق وتصفية السكر ونتاج الصودا الكاوية.

ان الكلس المكلسن في الفرن الافقي يكون نقياً ويطلق عليه (الكلس الكيماوي) .

2- إطفاء الكلس (تميو الكلس) Hydrating:

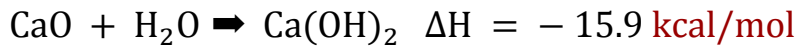
يتم إطفاء الكلس مع الماء بنسبة معينة
(0.31gm من الماء لكل غرام واحد من الكلس)

↓ ينتج عنها

حرارة مقدارها 270 سعرة لكل غرام من الكلس

↓ تؤدي الى

تبخر قسم من الماء
ويتحول الكلس اثناء عملية التطفئة الى
مسحوق دقيق يعبأ في اكياس او براميل.
وهو مادة هيدروكسيد الكالسيوم.



ان الغرض من عملية الإطفاء هو: منع تكون ترسب من الكربونات/ نتيجة بقاء الكلس الحي مدة من الزمن
في الهواء متفاعلاً مع CO₂ في الهواء.

تتم عملية الإطفاء في أواني دوارة يوضع فيها الكلس الحي ثم تضاف الكمية المحدودة من الماء فيمتزج
بالماء متحولاً الى مسحوق منتفخ خفيف.

ان حجر الكلس (كربونات الكالسيوم) متوفر في العراق بكمية جيدة لذا فإن صناعة الكلس تعتبر اقتصادية
اي ان ثمن الكلس يكون زهيداً. وان حجر الكلس يحتوي على بعض الاكاسيد كشوائب بكميات قليلة جداً،
مثل: اوكسيد الحديد والالمنيوم واوكسيد المغنيسيوم.

صناعة الزجاج:

تعتبر صناعة الزجاج من الصناعات القديمة جداً التي مارسها الانسان حيث وجدت آثار هذه الصناعة الى ما قبل 3500 عام في العراق.

للزجاج تعريفات احدهما من الناحية الفيزيائية والآخر من الناحية الكيميائية..

<p>اما التعريف الكيميائي للزجاج : هو مجموعة من اكاسيد :</p> <ul style="list-style-type: none"> - لا عضوية - متحدة مع بعضها - غير متطايرة - ناتجة عن التحلل والانصهار لمركبات العناصر القلوية والرمل بحيث تنتج مادة ذات تركيب ذري غير منتظم (Rondom atomic structure) 	<p>فالتعريف الفيزيائي للزجاج: هو سائل :</p> <ul style="list-style-type: none"> - متصلب (Liquid rigid) - غير ملون - لا يمتلك درجة انصهار محددة - ذو لزوجة عالية.
--	---

ان تركيب الزجاج ليس معروفاً بشكل مضبوط وله حالته الخاصة المسماة الحالة الزجاجية وهي مختلفة عن حالات المادة الثلاث (الغازية، السائلة والصلبة).

اهم خواص الزجاج:

1- الخواص الفيزيائية:

- لزوجته تصل الى 100 poise عند درجة حرارة 1400 °C.
- كثافته 2.5 gm/cm^3 وتتغير بتغير تركيبه.

2- الخواص الكيميائية:

- مادة غير متبلورة.
- له مقاومة عالية نسبياً للتآكل.
- لا يذوب في الحوامض ما عدا حامض الهيدروفلوريك (HF).
- تتأثر بعض انواع الزجاج بالمحاليل القلوية مما يقلل من قابلية تحمله.

3- الخواص الكهربائية:

- غير موصل للتيار الكهربائي عند درجة حرارة الغرفة اما في درجات الحرارة العالية فهو موصل جيد.
- للزجاج ثابت عزل كهربائي مقداره (6 - 7) في درجة حرارة 20 °C.
- له قوة عزل في الهواء تتراوح بين (300 - 800) كيلوفولت/سم في درجة حرارة 20 °C.
- يبلغ معامل القدرة الحثية له 0.005

المواد الأولية المستخدمة في صناعة الزجاج:

يتغير نوع الزجاج وخواصه تبعاً لتغير التركيب الكيميائي له لذلك من الضروري الحفاظ على نسبة ثابتة للمواد الأولية في كل نوع من انواع الزجاج.

يجب ان تكون المواد الأولية قريبة من المصنع وذات ثمن زهيد ودرجة عالية من النقاوة..

ومن اهم الشوائب الموجودة في خامات الزجاج هي اوكسيد الحديد حيث ان وجوده يسبب لوناً أخضراً في الزجاج..

واما اهم المواد الاولية فهي:

1- الرمل:

(١) يعتبر الرمل هو اكثر المواد الاولية استخداماً في صناعة الزجاج/ لان نسبة السليكا (SiO_2) تكون هي الأعلى في جميع انواع الزجاج.

(٢) يجب ان:

- يكون الرمل المستخدم نقياً.
- تكون نسبة الحديد فيه اقل ما يمكن (لا تتعدى اكثر من 0.015 % بالنسبة لزجاج البصريات)
- تكون حبيبات الرمل بحجم مناسب، حيث ان الحبيبات الكبيرة يصعب صهرها اما الصغيرة جداً فإنها تسبب تكوين فقاعات هوائية في الزجاج المصنع منها لذلك يكون افضل حجم لحبيبات الرمل يتراوح بين (0.1 – 0.5) مايكرون.

ت/ يعتبر الرمل هو اكثر المواد الاولية استخداماً في صناعة الزجاج؟؟

ج/ لان نسبة السليكا (SiO_2) تكون هي الأعلى في جميع انواع الزجاج.

ت/ افضل حجم لحبيبات الرمل المستخدم في صناعة الزجاج يتراوح بين (0.1 – 0.5) مايكرون؟؟
ج/ لأن الحبيبات الكبيرة يصعب صهرها اما الصغيرة جداً فإنها تسبب تكوين فقاعات هوائية في الزجاج المصنع منها.

2- كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 :

- هو احد املاح الصوديوم الذي يتم تصنيعه من ملح الطعام.
- يجب ان تحتوي كاربونات الصوديوم المستخدمة في صناعة الزجاج على نسبة قليلة من كلوريد الصوديوم (لا تزيد عن 0.5 %) وكبريتات الصوديوم (لا تزيد عن 0.1 %).
- تستخدم على شكل حبيبات ولا يفضل استخدامها على شكل مسحوق خفيف لتطايره.

3- الفلدسبار ($M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$):

- حيث ان: M_2O هو: Na_2O او K_2O او مزيج منها.
- يستعمل الفلدسبار بسبب وفرته وقلة ثمنه ونقاوته ولتوفير الاكاسيد الاربعة في الزجاج..
- وان وجود الالومينا (Al_2O_3) له عدة فوائد في الزجاج حيث يحتوي الزجاج العادي على 2 % من الالومينا التي تزيد من المقاومة الميكانيكية والكيميائية ويقلل من قابلية التبلور.

4- البوراكس $Na_2B_4O_7$ sodium tetra borate:

- يضاف البوراكس بكمية قليلة لتوفير اوكسيد الصوديوم (Na_2O) واوكسيد البوريك (B_2O_3).
- يفيد في زيادة المقاومة الكيميائية والحرارية للزجاج.
- يحتوي زجاج البايركس (الزجاج المقاوم للحرارة) على 12 % من اوكسيد البوريك ويمكن استخدام حامض البوريك كمصدر لتوفير اوكسيد البوريك في الزجاج.

5- املاح مضافة واهمها:

- أملاح الكبريتات (كبريتات الامونيوم والباريوم): تضاف لكي تخلص الزجاج من بعض المشاكل الصناعية التي قد تحدث في افران الصهر.
- أملاح النترات (نترات الصوديوم او البوتاسيوم): تضاف للأكسدة الحديد وتقليله في الزجاج الناتج.
- ثالث اوكسيد الزرنيخ او الكبريت: يضاف لإزالة الفقاعات الهوائية التي تتكون في الزجاج اثناء عملية الصهر.

انواع الزجاج:

1- الزجاج العادي (زجاج الجير- الصودا) :

(١) يتكون من:

- السليكا (70 – 74 %).
- اوكسيد الصوديوم (13 – 16 %) الذي يقلل من درجة انصهار الزجاج.
- اوكسيد الكالسيوم (الجير) (10 – 13 %) الذي يكسب الزجاج مقاومة عالية ويجعله غير قابل للذوبان في الماء.

(٢) هو الاكثر شيوعاً واستخداماً حيث يستخدم في النوافذ والاعوية والخزانات وغيرها.

2- زجاج الكوارتز:

(١) يصنع هذا النوع من الزجاج من عملية التحلل الحراري لرابع كلوريد السليكون $SiCl_4$ في درجات الحرارة العالية

(٢) اهم مميزاته :

- ✓ مقاومته الحرارية والكيميائية العالية.
- ✓ شفافيته العالية.
- ✓ معامل تمدده الحراري المنخفض.

(٣) يستخدم في صناعة المصابيح الضوئية العادية ومصابيح النيون.

3- زجاج البوروسليكات:

(١) يتكون من السليكا (80 – 87 %) واوكسيد البورون (13 – 18 %).

(٢) اهم مميزاته:

- ✓ مقاومة عالية ضد الحرارة.
- ✓ مقاومة عالية للصدمات.
- ✓ معامل انكسار عالي.
- ✓ معامل تمدد حراري منخفض.
- ✓ عازل للكهرباء.

(٣) يستخدم في صناعة الاجهزة الضوئية كالعصيات والنشرات.

4- الزجاج الليفي:

(١) يعتبر تطوراً جديداً في حقل الصناعات الزجاجية.

(٢) يتكون من :

- اوكسيد الصوديوم (نسبة قليلة)

- اوكسيد البورون (نسبة كبيرة)

(٣) اهم مميزاته: قابليته العالية لتحمل الميكانيكي والكيميائي.

(٤) ينتج منه نوعان :

- الليف المشبك.

- الليف المستمر.

(٥) يستخدم في مجال العزل الحراري والصوتي وتقوية البلاستيك والمطاط.

5- زجاج الماء:

(١) يصنع من الرمل والصودا ويكون ذائباً في الماء ويسمى محلوله المائي (ماء الزجاج).

(٢) يستخدم كمادة:

- مألثة (في حالته الصلبة) في صناعة الصابون والمنظفات.

- لأصقة (في حالته السائلة) في صناعة الأنسجة المقاومة للاحتراق.

6- انواع اخرى من الزجاج: كالزجاج الملون، زجاج الرصاص البلوري، زجاج الرصاص البايركس.

عملية إنتاج الزجاج:

تمر عملية إنتاج الزجاج بعدة مراحل هي:

1- الصهر:

يتم خلط المواد الأولية وسحقها سحقاً جيداً إلى الحجم المطلوب من الدقائق حيث يتم الطحن في مطاحن ذات كرات فولاذية..

يرسل المسحوق إلى فرن الصهر:

- يكون جسمه الخارجي من ألواح من الصلب
- مبطن من الداخل بالطابوق الحراري
- تصل درجة الحرارة إلى 1550°C
- يزود الفرن بمشعلين يعملان بالتبادل ويستخدم الغاز الطبيعي كوقود.

تتساعد الغازات الناتجة (العدم) من عملية الصهر التي يستفاد من حرارتها في تسخين الطابوق الحراري لتقليل استهلاك الوقود.

وتقسم عملية الصهر إلى ثلاث مراحل هي:

- ١) صهر وإذابة مواد المسحوق الزجاجي.
- ٢) تنعيم الزجاج وتخليصه من الفقاعات الهوائية والحببيات.
- ٣) جعل الزجاج متجانساً وجاهزاً لعملية التشكيل.

حيث يتخلص الزجاج من جميع الرطوبة في درجة حرارة $1000 - 1250^{\circ}\text{C}$..

وتنصهر وتتحلل معظم المواد الأولية عند درجة حرارة $1400 - 1550^{\circ}\text{C}$ ما عدا الألومينا والرمل والفلسبار فتتحول إلى سوائل..

كما يتم التخلص من الفقاعات الحبيبات ويجب المحافظة على تجانس الزجاج من النواحي الحرارية والكيميائية والفيزيائية.

2- التشكيل:

تتم عملية تشكيل الزجاج اما يدوياً او آلياً (استخدام الماكنة) ويجب ان تصمم هذه الماكنة، بحيث تؤدي عملية التشكيل خلال ثواني قبل تصلب الزجاج، ويختلف تشكيل الزجاج حسب النوعية والغرض المستخدم فيه الزجاج، حيث يشكل الزجاج على هياكل متعددة هي :

(١) تشكيل الزجاج الخشن (المشجر):

يمرر منصهر الزجاج خلال اسطوانات معدنية سطحها محفور عليه الاشكال المراد اظهارها على سطح الزجاج وتبرد الاسطوانات بالماء ويكون الزجاج نصف شفاف.

(٢) تشكيل ألواح الزجاج:

يدخل منصهر الزجاج الى قارب مصنوع من مادة حرارية يحتوي على فتحة يمر خلالها الزجاج، ويوجد لوح سحب معدني ينزل في القارب حيث يعلق فيه الزجاج، ويتم سحب هذا اللوح المعدني بواسطة اسطوانات معدنية ويبرد الزجاج المسحوب بالماء الذي يمر داخل أنابيب. حيث تكون درجة الحرارة بين 500 - 600 °C ثم يترك الزجاج ليبرد ويسحب بواسطة اسطوانات مغلقة حتى لا ينكسر الزجاج ثم يقطع الى الواح.

(٣) تشكيل القناني (القوارير):

يدخل منصهر الزجاج من الفرن الى حوض يحتوي على ثقب يمر من خلاله الزجاج الذي يقطع بواسطة مقصات ميكانيكية ويمر الزجاج الى القالب الموضوع في موضع مقلوب من خلال قمع ثم ينفخ القالب بالهواء من الاعلى ليستقر الزجاج في القالب ويملاه تماماً ثم ينفخ القالب بالهواء ليعمل التجويف الأولي للقارورة ثم يسخن القالب وينفخ للمرة الأخيرة ثم يزال القالب وتذهب القوارير (القناني) الى فرن التلدين لإزالة الإجهادات الداخلية.

(٤) تشكيل الأنابيب الزجاجية:

يمر منصهر الزجاج الى حوض فيه ثقب من الاسفل حيث يتم تشكيل الأنبوب بواسطة ماسورة تدور بسرعة ويمر بداخلها الهواء.

(٥) تشكيل الاوعية الزجاجية الرقيقة:

يمر منصهر الزجاج بين اسطوانات التشكيل التي تبرد داخلياً بالماء وتحتوي احدى الاسطوانات على تجويف دائري لتشكيل الزجاج. يمر من أسفل جسر معدني ناقل فيه فتحات دائرية يمر من خلالها الزجاج الذي ينفخ بالهواء ثم يزال القالب وبضربة خفيفة ينفصل الزجاج عن الجسر المعدني.

(٦) تشكيل الألياف الزجاجية:

يمر الزجاج المنصهر خلال فتحات دقيقة في مغازل ويلف على ابرار ثم ينتج على شكل ألياف.

3- الصقل :

تستخدم أقراص من الحديد قطرها (2.5 m) لصقل الزجاج حيث تدور بسرعة كبيرة ويكون الصقل من الجهتين (الاسفل والاعلى) باستعمال عجينة من السيليكا والماء.

4- التلدين (الترويح):

عند تبريد الزجاج بسرعة خلال عملية التشكيل تحصل إجهادات داخلية التي يتم إزالتها بعملية التلدين حيث يدخل الزجاج الى فرن على شكل نفق فيسخن الزجاج ثم يترك ليبرد ببطئ فتزول الاجهادات الداخلية، ويكون الفرن معزولاً جيداً بطبقة من الرمل وفي داخل الفرن حزام ناقل مصنوع من اسلاك حديدية يسير بإستمرار على طول الفرن.

5- العمليات النهائية :

تجري هذه العمليات على اغلب انواع الزجاج بعد عملية التلدين وهي عمليات بسيطة لكنها مهمة منها التنظيف، التلميع، التقطيع، التهذيب (السن) والتجميع.

السيطرة على نوعية الزجاج:

من الضروري عند صناعة الزجاج المحافظة على الظروف ثابتة قدر المستطاع وتبدأ بالمواد الأولية الى تركيب العجينة والسيطرة النوعية، أهم ما في الوحدات الصناعية وهي كما يلي:

1- المواد الأولية: تجري فحوصات دقيقة على تركيب وحجم الحبيبات المواد الأولية ونسبة الرطوبة فيها.

2- طبقة العجينة الزجاجية: من الضروري تجانس العجينة وبنسبة ثابتة قدر الإمكان.

3- ظروف الصهر: تتم السيطرة على درجة الحرارة في أماكن مختلفة من الفرن بواسطة اجهزة ومعدات.

4- مكائن التشغيل: يتم عمل صيانة دورية ووقائية لها.

5- تركيب الزجاج: من الضروري المحافظة على تركيب الزجاج من ناحية خواصه الكيميائية باستخدام جهاز قياس الأشعة السينية (x-ray) او بالتحلل الكيميائي له وخواصه الفيزيائية كقياس اللزوجة والكثافة.

تلوين الزجاج:

في هذه العملية يتم إنتاج نوع من الزجاج الملون والذي يستخدم في الوقت الحاضر بشكل رئيسي لأغراض الديكور ولكثير من القضايا العلمية والتكنولوجية وينتج الزجاج اليوم بمئات الألوان، والزجاج الملون على ثلاث أنواع هي:

1- زجاج ملون **ناتج لونه من** ← امتصاص أطوال موجية معينة **بواسطة** ← محلول الزجاج الذي يحتوي على أكاسيد فلزات العناصر الانتقالية وخاصةً المجموعة الأولى

(Ti, V, Cr, Mn, Fe, CO, Ni, Cu)

2- زجاج ملون **بسبب** ← وجود جسيمات عالقة **تترسب** ← في الزجاج غير الملون بالتعامل الحراري، كترسيب بعض المعادن في الزجاج.

3- زجاج ملون **بسبب** ← وجود جسيمات مجهرية او ذات حجم اكبر **اما ان** ← تلون نفسها مثل اوكسيد السيلينيوم الاحمر (SeO₃) الذي يستخدم في الاشارات المرورية (Traffic light) **او** ← تكون جسيمات غير ملونة ولكنها تنتج أحجار ملونة.

الفصل 7

أملاح ومركبات الصوديوم المختلفة



محمد علي كاظم محصر
قسم / الصناعات الكيماوية

يتم تحضير أملاح الصوديوم بطرق رخيصة وبنقاوة كافية / لكي تلبي الاحتياجات الصناعية. وتعتبر صناعة ملح الطعام من أهم الصناعات القديمة التي عرفها الإنسان منذ القدم كمادة غذائية له.

أولاً: كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) NaCl :

تعتبر هذه المادة من المواد المهمة / لكثرة استعمالاته وأهمها:

- 1- كمادة أساسية في غذاء الإنسان.
- 2- في صناعة الألبان.
- 3- كمادة أولية في كثير من المركبات، مثل :
 - هيدروكسيد الصوديوم
 - كبريتات الصوديوم
 - فوسفات الصوديوم
 - كلوريدات الصوديوم
 - حامض الهيدروكلوريك وغيرها..
- 4- في إنتاج الكلور بعملية التحلل الكهربائي لملح الطعام.
- 5- في ترسيب الاصباغ
- 6- في إعادة تنشيط الزيولايت المستخدم في معالجة المياه.
- 7- في حفظ اللحوم والأسماك والجلود.
- 8- في السيطرة على الثلوج في الطرق العامة والشوارع.

صناعة ملح الطعام :

يكثر ملح الطعام في الأرض يمكن استخراجه منها أو من ماء البحر بعد تصفيته. وهناك ثلاث طرق للحصول على ملح الطعام وهي:

- 1- التبخير الشمسي لماء البحر.
 - 2- تعدين الصخور الملحية في المناجم.
 - 3- استخراجها من الآبار المالحة.
- ان الملح الناتج بهذه الطرق يحتوي على بعض المواد الغريبة والشوائب وأهمها كلوريدات الكالسيوم والمغنسيوم التي يجب إزالتها وتنقية الملح منها في بعض الأغراض الصناعية في مملحة الفاو يتم إنتاج الملح بالطريقة الأولى (تبخر ماء البحر تبخراً شمسياً) وذلك في أحواض طينية يجري فيها ماء البحر عند المد.

ويمكن تلخيص هذه الطريقة بالنقاط التالية:

في المرحلة الأولى تتبلور كبريتات الكالسيوم المائية (الجبس)

1- يحول المحلول الى احواض اخرى يجري فيها التبخر حتى الاشباع، حيث تنفصل بلورات الملح وتتجمع في قعر الحوض.

2- يعاد المحلول المتبقي إلى البحر وهو يحتوي بروميدات ويوديدات وأملاح المغنيسيوم.

3- تجري عملية زيادة تركيز الملح بامراره في اجهزة تبخير.

4- يضخ المحلول الى احواض البلورة حيث يتبلور الملح ويرسل الملح المتبقي (المر) إلى البحر.

5- تغسل بلورات الملح بمحلول مشبع من ملح نقي في وحدات غسل لتقليل نسبة الشوائب.

6- يفصل محلول الغسل باستخدام اجهزة لفصل وينقل الملح المغسول ويجفف بمعدات ميكانيكية وتصل تقاوة الملح الى % 99.5

ثانياً: ملح كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 (ملح كلوبرت):

ومن أهم استخداماته هي :

1- في صناعة عجينة الورق (يمثل 12 % منها).

2- في صناعة المنظفات.

3- في صناعة الاسفنج والاصباغ والاقمشة.

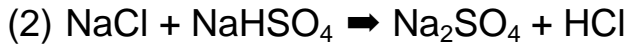
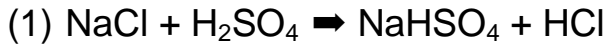
4- كمادة اولية لتوفير اوكسيد الصوديوم في صناعتي السيراميك والزجاج.

صناعة ملح كلوبرت:

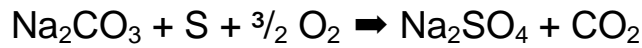
يتم تصنيع ملح كبريتات الصوديوم بعدة طرق أهمها :

1- من تفاعل ملح الطعام مع حامض الكبريتيك:

وتحصل هذه الطريقة على مرحلتين ممثلتين بالمعادلتين التالية:



2- من مزج كاربونات الصوديوم (رماد الصودا) مع الكبريت بنسبة (10:3) وحرق المزيج بالاكسجين كما في المعادلة التالية :



ثالثاً: كاربونات الصوديوم (رماد الصودا) Na_2CO_3 :

أهم استعمالات كاربونات الصوديوم:

- 1- في صناعة الصابون والادوية والورق والسيراميك.
- 2- في صناعة السكر والاصباغ والجلود.
- 3- في الصناعات النفطية وفي تصفية المياه.
- 4- في المجال الزراعي وكثير من الاغذية.

التصنيع :

يتم تصنيع كاربونات الصوديوم بطريقتين تستعملان ملح الطعام كمادة أولية في التصنيع وهما: _

1- طريقة لايلان: وتتخلص بمعادلة ملح الطعام مع حامض الكبريتيك اولاً كما في المعادلة التالية:



ثم يضاف الفحم ليحول كبريتات الصوديوم الى كبريتيد الصوديوم ثانياً كما في المعادلة :



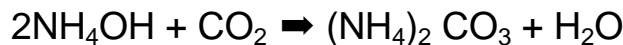
وفي المرحلة الثالثة يضاف حجر الكلس (كاربونات الكالسيوم) لتحويل كبريتيد الصوديوم الى كاربونات الصوديوم كما في المعادلة :



حيث يتم استخلاص كاربونات الصوديوم الناتجة بالماء ويبخر الماء بعد ذلك:

2- طريقة صولفي: تتلخص هذه الطريقة بثلاث مراحل هي:

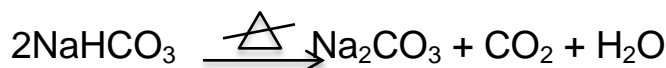
الاولى: وفيها يتم اذابة غاز الامونيا في الماء ثم تحويلها الى كاربونات الامونيوم وثم الى بيكاربونات الامونيوم باستعمال غاز CO_2 كما في المعادلات التالية :



الثانية: وفيها يتم تفاعل البيكاربونات الناتجة مع كلوريد الصوديوم لتكوين بيكاربونات الصوديوم كما في المعادلة :



الثالثة: يتم فيها كلسنة بيكاربونات الصوديوم بفعل الحرارة متحولاً الى كاربونات الصوديوم مع تحرير غاز CO_2 وبخار الماء:

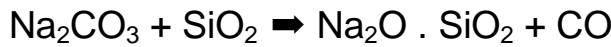


رابعاً: سليكات الصوديوم $[X Na_2O . Y SiO_2]$:

ان سليكات الصوديوم هي مزيج من اوكسيد الصوديوم واوكسيد السليكون بنسب متفاوتة جداً حيث يوجد اكثر من (40) نوع من املاح سليكات الصوديوم التجارية. ولكل نوع استخدام معين.
ان سليكات الصوديوم التي يتراوح تركيبها الكيميائي بين $Na_2O.1.6SiO_2$ الى $Na_2O.4SiO_2$ تسمى السليكات الغروية التي تستخدم كمادة لاصقة للاخشاب وكمنظفات للمعادن وكمضادات للحرائق كما تستعمل في انتاج المنظفات والصابون والاصباغ ومعالجة المياه.

عملية التصنيع:

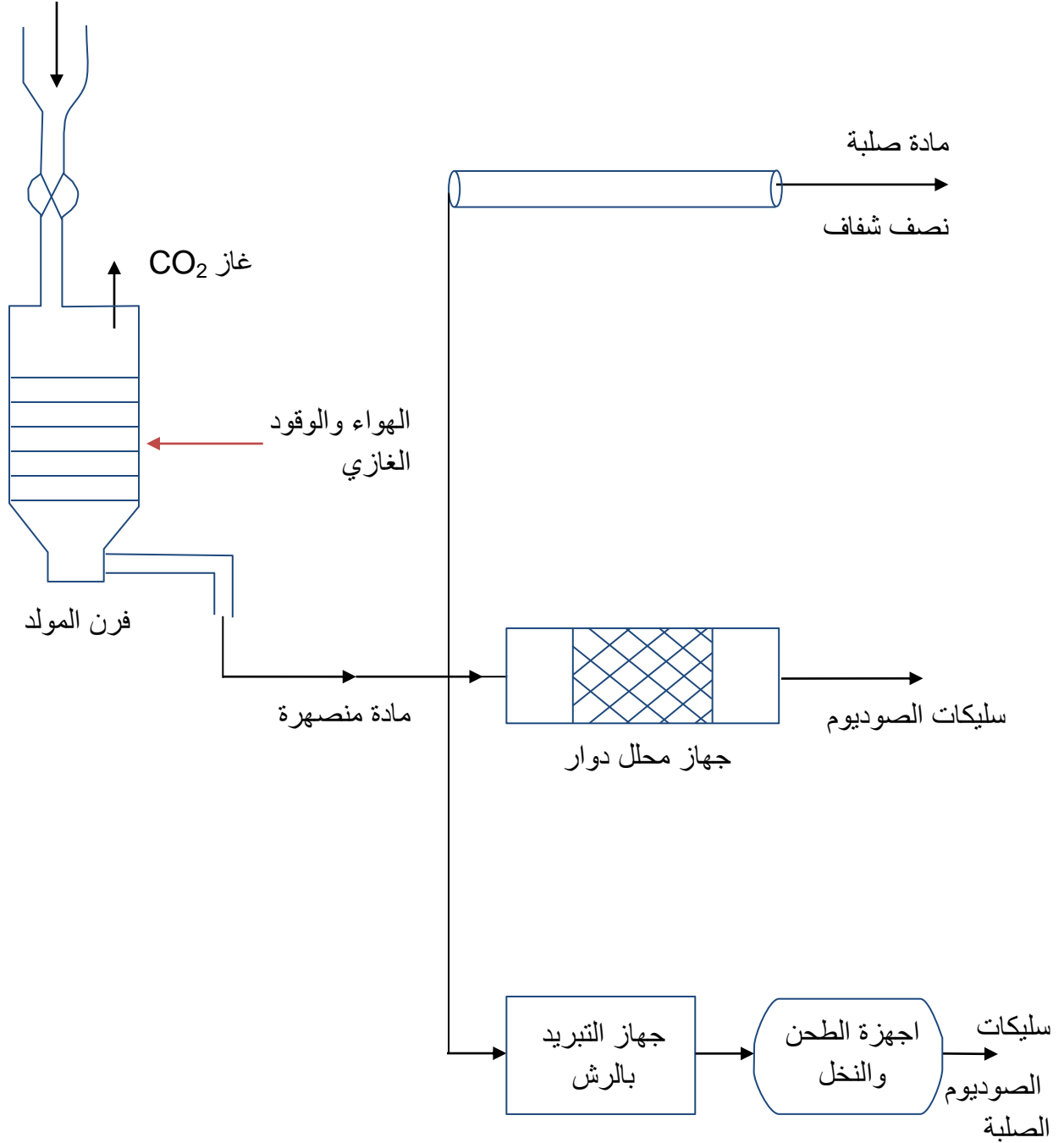
يتم تصنيع سليكات الصوديوم بواسطة انصهار السليكا (الرمل) مع كربونات الصوديوم (رماد الصودا) كما في المعادلة التالية :



ويمكن تلخيص عملية التصنيع بالنقاط التالية :

- 1- يتم ادخال المواد الاولية الى الفرن المولد حيث يخلط الوقود الغازي مع الهواء لتوليد الحرارة المطلوبة (1300 - 1450 °C).
- 2- انبعاث غاز CO_2 وأكاسيد قاعدية نتيجة التفاعل فيحصل نقصان في الوزن (10 %).
- 3- انسياب المواد المنصهرة بشكل مستمر من الفرن على هيئة تيار تتصلب عند مرورها بناقل مبرد من الفولاذ متحولة الى مادة صلبة نصف شفافة.
- 4- اما اذا تمت عملية تبريد المنصهر بالرش فسوف تتفتت الى قطع تدخل الى أجهزة الطحن والنخل لإنتاج سليكات الصوديوم الصلبة.

المواد الأولية



"مخطط لعملية تصنيع سليكات الصوديوم"

خامساً: هيدروكسيد الصوديوم (الصودا الكاوية) NaOH :

تستخدم الصودا الكاوية في عدة من الصناعات مثل صناعة الصابون والحريير والورق وفي تصفية الزيوت وفي إزالة الشوائب الكبريتية.

التصنيع: يتم تصنيع الصودا الكاوية بطريقتين هما :

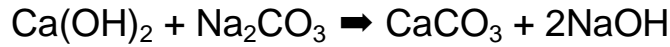
1- تكوية رماد الصودا: وهي الطريقة القديمة التي قل استعمالها في الوقت الحاضر وتتضمن هذه الطريقة الخطوات التالية:

(١) يحرق حجر الكلس (CaCO₃) في أفران الاحتراق فتحصل عملية الكلسنة (تحول حجر الكلس الى اوكسيد الكالسيوم (النورة) وتحرر CO₂):



(٢) يحضر محلول من رماد الصودا (Na₂CO₃) ويسخن الى درجة 90 °C.

(٣) يخلط محلول رماد الصودا الساخن مع النورة في درجة (95- 100 °C) فتحدث التفاعلات التالية:



(٤) يرسل المحلول الى مرشحات تقوم بفصل الصودا الكاوية عن كاربونات الكالسيوم وتغسل المرشحات بالماء الساخن للتخلص من القلوية الباقية مع الكاربونات.

2- التحلل الكهربائي لمخ الطعام:

إن عملية التحلل الكهربائي لمخ الطعام لإنتاج الصودا الكاوية تتكون من ست وحدات هي :-

(١) وحدة تنقية المحلول الملحي: يجب تنقية المخ من الشوائب التي قد تتسرب في حواجز الخلية الكهروكيميائية مما يؤدي إلى سد مساماتها بمرور الزمن، والشوائب على نوعين :



ب- شوائب غير ذائبة: وتمثل الاتربة والاطيان ويتم التخلص منها بطرق فيزيائية حيث يمرر المحلول الملحي الى مرشحات رملية تعمل على فصل المواد الصلبة والعالقة.

أ- شوائب ذائبة: وهي مركبات الكالسيوم والمغنسيوم ويتم ترسيبها بطريقة كيميائية بمعاملتها مع هيدروكسيد الكالسيوم فتتحول الى شوائب ثقيلة مترسبة في خزان التركيز.

(٢) وحدة خلايا التحليل الكهربائي:

تحتوي هذه الوحدة على عدد من الخلايا الزئبقية تصل الى 16 خلية يكون السطح العلوي من كل خلية مزدوجاً بقطع من الكرافيت كقطب موجب وتكون مثقبة لمرور غاز الكلور المتحرر، اما السطح السفلي فيكون مصنوع من الحديد الذي لا يصدأ او مغطى بطبقة من المطاط وطبقة لأخرى من الزئبق الذي يمثل القطب السالب للخلية.

عند دخول المحلول الملحي بتركيز 25 - 30 % الى الخلايا وبمرور التيار الكهربائي المستمر يتأين كلوريد الصوديوم و تتجه أيونات الصوديوم الموجبة نحو القطب السالب وتتعادل وتصبح ذرات حيث تتجمع وتذوب في الزئبق وتكون ملغم الصوديوم، وتجهز الخلية بتيار من الماء الخالي من المعادن فيتفاعل مع ملغم الصوديوم مكوناً هيدروكسيد الصوديوم والهيدروجين والزئبق الذي يعاد مرة أخرى بعد تخليصه من الصوديوم لاستعماله كقطب سالب.

أما أيونات الكلور السالبة فتتجه نحو القطب الموجب (قضبان الكرافيت) وتتعادل وتصبح ذرات فنتجمع مكونةً جزيئات غاز الكلور، **فالمعادلات التالية تلخص ما يحدث في الخلية الكهروكيميائية:**



يحصل ارتفاع في درجة حرارة المحلول في أثناء عملية التحليل الكهربائي في الخلية مما يؤثر على أداء الخلية، ولتلافي ارتفاع درجة الحرارة توجد معادلات حرارية تقوم بتبريد الزئبق الداخل والخارج من الخلية.

(٣) وحدة التبخير وفصل الملح:

إن تركيز الصودا الكاوية الناتجة يصل إلى 12-15 % فقط/ اي انها تحتوي على كمية من الملح غير المتحلل ولذلك تجري عملية فصل الملح و تبخير المحلول مرتين او ثلاث مرات/ لكي نحصل على صودا كاوية بتركيز 50 % والملح الناتج من الفصل يعاد شحنه مرةً اخرى لإعادة تحليله.

وتجري مرحلة اخرى من التبخير تسمى التبخير النهائي بحيث يتم تبخير المحلول ليصبح تركيز الصودا الكاوية الى 70 - 75 % وذلك باستخدام بخار مضغوط.

(٤) وحدة التنقية الخاصة بالصودا الكاوية:

أن الصودا الكاوية الناتجة تحتوي على بعض الشوائب المؤثرة وأهم هذه الشوائب هي جسيمات الحديد العالقة وكلوريد الصوديوم حيث يزال الحديد بمعاملة الناتج مع محلول (1%) من كربونات الكالسيوم ويرشح المزيج الناتج، اما الكلوريد فيمكن إزالته بتركب محلول الصودا الكاوية بالمرور خلال برج فيه محلول مائي للامونيا تركيزه 50%.

(٥) وحدة تبريد وترشيح وتجفيف الكلور:

ان الكلور الناتج من الخلايا يكون بدرجة حرارة تصل الى 80 °C ويحتوي كل كيلو غرام واحد منه على 300 gm من الماء، ويتم التخلص من الماء بعملية التبريد بمبادل حراري ذي مرحلتين:

المرحلة الأولى: يبرد الكلور بالماء العادي بحيث تنخفض درجة الحرارة الى 35 °C.

المرحلة الثانية: يستخدم الماء البارد لتصل درجة الحرارة الى 15 - 20 °C وخلال عملية التبريد تتكون بلورات التي يمكن فصلها بامرار بمرشح حاوي على زجاج صوفي وبذلك يفقد الكلور ما يحتويه من بلورات ومواد صلبة.

أما عملية تجفيف الكلور فتتم بواسطة حامض الكبريتيك.

(٦) وحدة ضغط وتسييل الكلور:

يرسل الكلور الجاف لضغوطات تعمل بضغط 2.5 kg/cm^2 حيث يسيل الكلور بالضغط والتبريد باستخدام غاز الفريون لغرض التبريد فيتحول غاز الكلور الى سائل ويخزن في اسطوانات كبيرة. اما غاز الهيدروجين المتحرر عند الكاثود فأما يضغط في اسطوانات لبيعه او يحول الى مركبات اخرى مثل الامونيا او حامض الهيدروكلوريك او يستعمل في هدرجة المركبات العضوية.

الفصل 8

الكبريت وحامض الكبريتيك



محمد علي كاظم محصر
قسم / الصناعات الكيماوية

الكبريت:

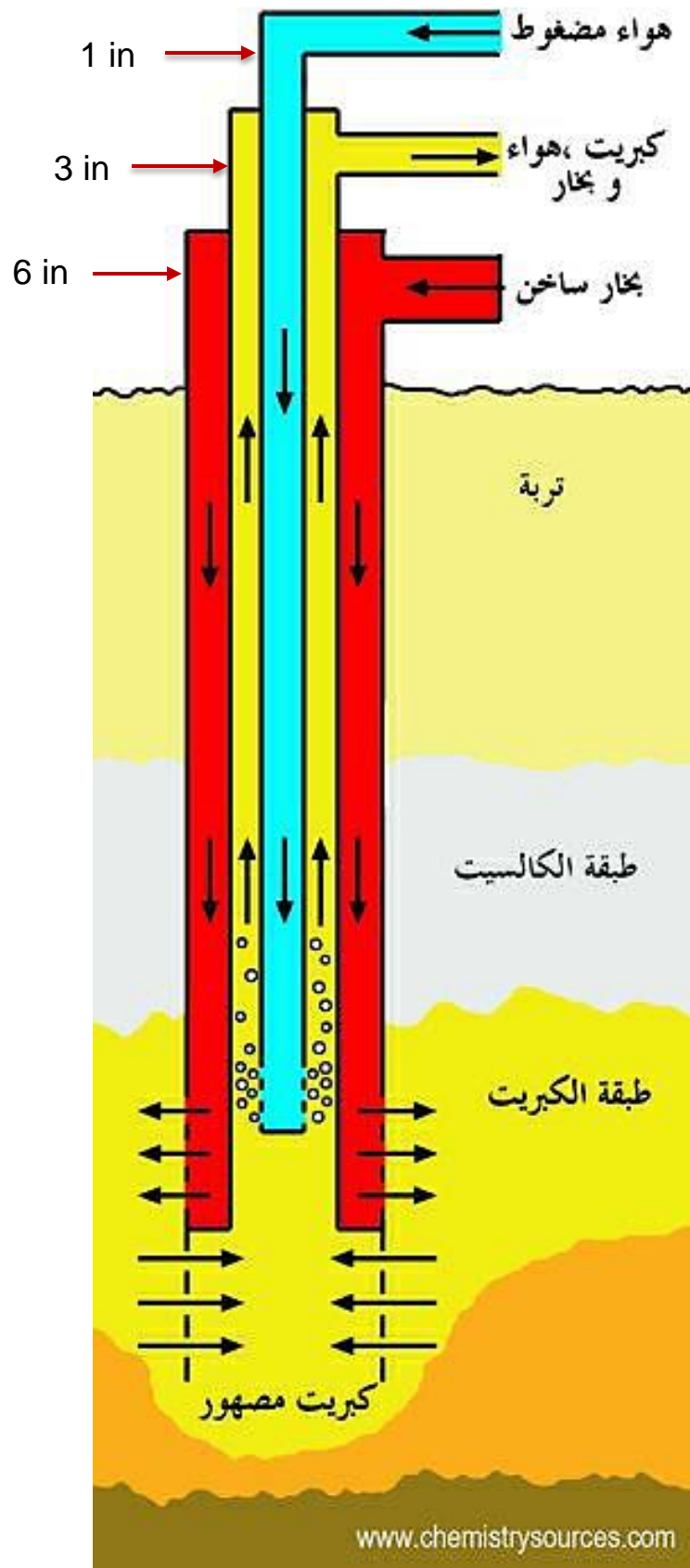
- هو أحد المواد الأولية ذات الأهمية الاقتصادية الكبيرة في الصناعات الكيميائية.
- يوجد في الطبيعة إما حراً (S) او متحداً مع العناصر الأخرى مثل الفلزات مكوناً الكبريتيدات مثل كبريتيد الحديد (FeS_2) والذي يسمى خام (البيرايت).
- يكثر في شمال العراق وخاصةً في منطقة المشراق وترسبات الانهيدرايت (Anhydrite) وهي كبريتات الكالسيوم اللامائية $CaSO_4$.

أهم استعمالات الكبريت هي:

- ✚ صناعة حامض الكبريتيك.
- ✚ صناعة كبريتيد الكربون (CS_2).
- ✚ صناعة المطاط.
- ✚ الأسمدة
- ✚ مبيدات الحشرات
- ✚ الاسفنج
- ✚ الأصباغ الكبريتية

استخلاص الكبريت:

- أولاً: استخلاص الكبريت من باطن الأرض بطريقة فراش (Frasch): تتلخص هذه الطريقة :
- صهر الكبريت في باطن الأرض باستخدام بخار الماء الساخن وتيار من الهواء الساخن المضغوط عبر جهاز فراش.
 - يتألف جهاز فراش من ثلاث أنابيب مختلفة الأقطار (1 ، 3 ، 6 in) يدخل الواحد بالآخر.
 - يحفر البئر على عمق مئات من الأقدام من سطح الأرض حتى الوصول الى قعر حوض الكبريت .
 - تنزل في هذا البئر بطانة فولاذية واسعة القطر لمنع انهيار الرمل داخل البئر
 - يوضع داخل هذه البطانة جهاز فراش الذي تمتد انابيبه الثلاثة إلى قعر الحوض:
 - يمرر في الأنبوب الخارجي تيار من بخار الماء الساخن تبلغ درجة حرارته (325 F) وهي اعلى من درجة انصهار الكبريت.
 - يمرر في الأنبوب الداخلي تيار من الهواء الساخن المضغوط الذي يمتزج مع منصهر الكبريت والماء مكوناً رغوة خفيفة يسهل تدفقها عبر الأنبوب الوسطى إلى السطح.
 - يتجمع منصهر الكبريت الى السطح عبر انابيب معدنية معزولة في احواض خشبية ليترك يتصلب فيها مكوناً كتل الكبريت..
 - وإذا أريد تصفيته ينقل من أحواض التجميع الى مصفى خاص لإزالة الشوائب بطرق مختلفة.



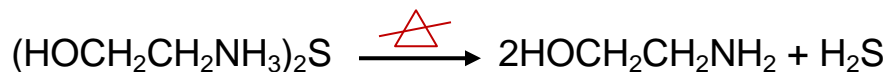
ثانياً: استخلاص الكبريت من الغاز الطبيعي:

يوجد الكبريت في الغاز الطبيعي على هيئة كبريتيد الهيدروجين (H_2S) حيث يتم تنقية الغاز الطبيعي من H_2S باستخدام امين الإيثانول الذي مر علينا في تنقية الغازات الصناعية.

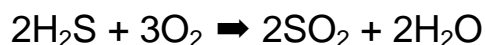
حيث يتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع أحادي أمين الإيثانول لتكوين كبريتيد الامين



ويتم فصل H_2S عن الامين بالتسخين الى درجة $120^\circ C$:



وينتج الكبريت من (H_2S) بطريقة كلاوس وذلك بحرق H_2S الناتج في افران ليكون ثاني اوكسيد الكبريت حسب المعادلة التالية:



وتم يمرر غاز SO_2 المتكون على كبريتيد الهيدروجين المتبقي في فرن الاحتراق واستعمال بعض العوامل المساعدة مثل اوكسيد الحديدك:



حامض الكبريتيك H_2SO_4 :

- هو احد الحوامض اللاعضوية القوية
- يعتبر عامل مؤكسد قوي ومادة مذيبة للماء (Dehydration) لبعض المركبات العضوية .. حيث تفيد هذه الظاهرة في عمليات السلفنة والاسطرة والنترنة.

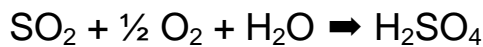
ومن أهم استعمالاته هي:

- ✚ صناعة الأسمدة الفوسفاتية وكبريتات الامونيوم.
- ✚ في مصافي النفط.
- ✚ في صناعة الحديد والأصباغ والمفرقات (TNT).
- ✚ الحرير الصناعي.
- ✚ تحضير الحوامض الأخرى.
- ✚ في صناعة الورق.
- ✚ صناعة بطاريات السيارات.

صناعة حامض الكبريتيك: توجد طريقتان لصناعة حامض الكبريتيك هما:

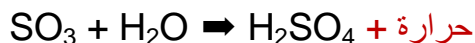
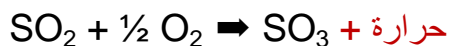
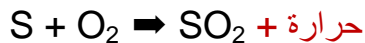
الطريقة الاولى: طريقة الغرق الرصاصية (الخرانات المبطنة بالرصاص):

تبدأ العملية بحرق الكبريت مكوناً SO_2 الذي يتفاعل مع الاوكسجين وبخار الماء بوجود اوكسيد النتروجين كعامل مساعد حيث تتكون سلسلة من المركبات الوسطية التي تتحلل لتعطي حامض الكبريتيك. تتضمن عملية تحويل SO_2 الى حامض الكبريتيك عدة تفاعلات معقدة وأن التفاعل العام هو:



ثانياً: طريقة التلامس:

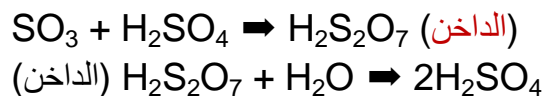
وهي الطريقة المفضلة عالمياً والمتبعة في معمل الاسمدة وتعتمد هذه الطريقة على ثلاث تفاعلات رئيسية وهي باعثة للحرارة وهي:

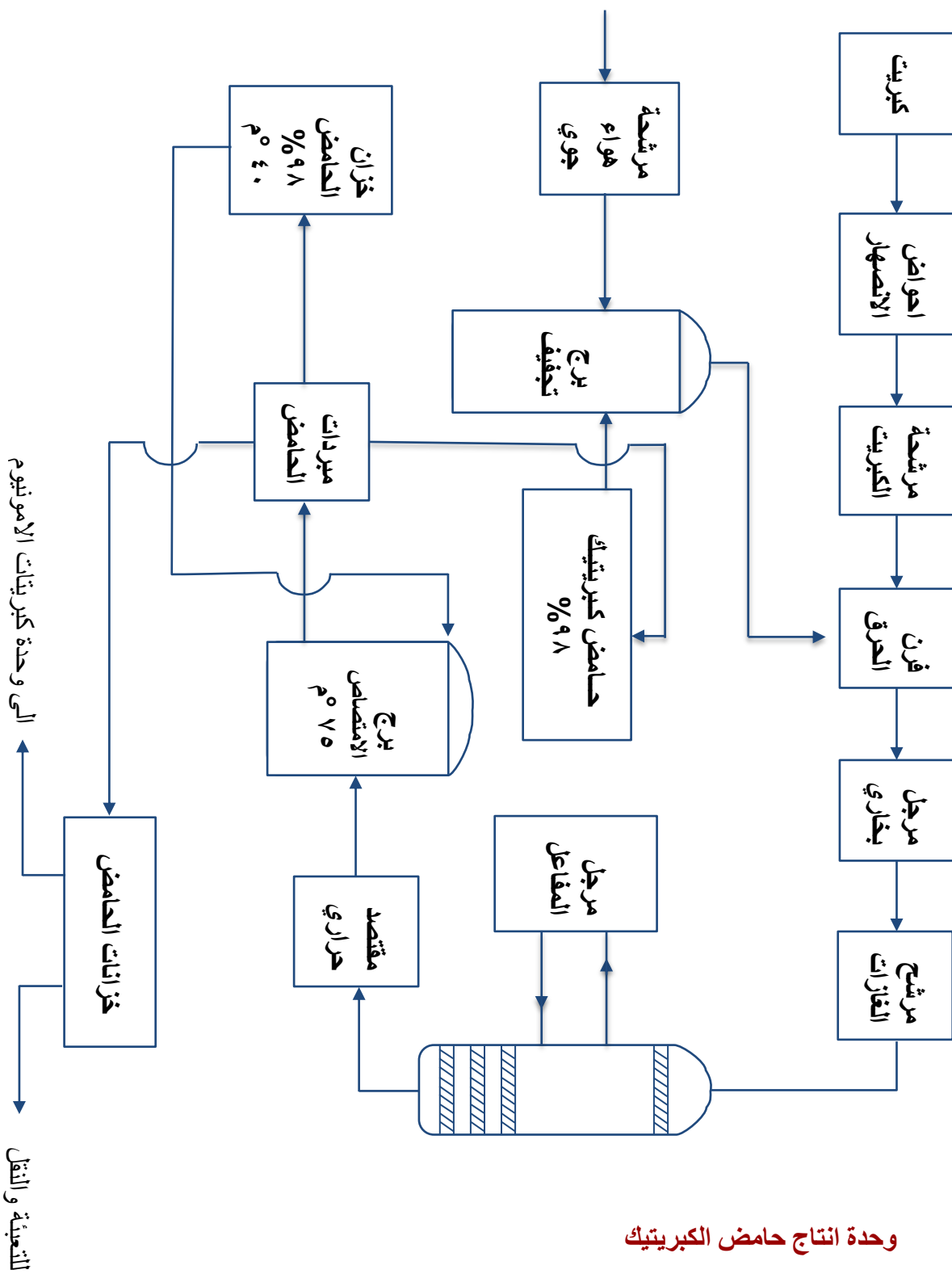


ولزيادة سرعة التفاعلات تستعمل عوامل مساعدة أفضلها خامس اوكسيد الفناديوم (V_2O_5).

ويمكن تلخيص هذه الطريقة بالنقاط التالية:

- 1- إدخال خام الكبريت الى احواض الانصهار الحاوية على ملفات وأنابيب يمر بها البخار الحار وتصل درجة حرارة الأحواض بين 150 °C – 160°C وهي اعلى من درجة انصهار الكبريت (145 °C) مع وجود قلابة لتحريك الكبريت وجعله متجانساً.
- 2- نقل منصهر الكبريت الى فرن الحرق عن طريق مرشحة الكبريت التي فيها يتم تنقية منصهر الكبريت من الشوائب العالقة به بواسطة ألياف خاصة لها القابلية على تحمل درجة الحرارة والوسط الكيميائي ويجري لها تنظيف وصيانة دورية.
- 3- حرق الكبريت المسال بواسطة الهواء لتكوين غاز SO₂ حيث تصل درجة الحرارة داخل الفرن الى 1100 °م ويتم تجفيف الهواء المستعمل في عملية الحرق وامتصاص الرطوبة منه بامراره في برج التجفيف باستخدام H₂SO₄ (98 %).
- 4- توجيه الغازات الناتجة من الفرن الى المرجل لتبريد غازات الاحتراق الحاوية على SO₂ بواسطة الماء المتداول داخل أنابيب المرجل لتصل درجة الحرارة إلى 540°C.
- 5- امرار غاز SO₂ الى مرشحة الغازات لإزالة المواد الصلبة العالقة بالغاز.
- 6- إدخال الغازات الى المفاعل (برج التلامس) الحاوي على اربع طبقات من العامل المحفز (V₂O₅) حيث يتحول جزء كبير من SO₂ الى SO₃ عند الطبقة الاولى مما يؤدي الى ارتفاع درجة الحرارة نتيجة التفاعل.
- 7- يتم تبريد الغازات الى 440 °C في مرجل المفاعل وتعد مرة اخرى الى البرج ليتم امرارها على الطبقات الثلاثة الأخرى من المادة المحفزة. وتوجد مبردات هواء على شكل أنابيب ملتوية موجودة بين الطبقات تعمل على حفظ درجة حرارة الغازات.
- 8- تمرر الغازات الخارجة من المفاعل الحاوية على SO₃ ونسبة قليلة من SO₂ على مبردات لخفض درجة الحرارة الى 230 °C بواسطة ماء تغذية المراجل.
- 9- إدخال الغازات الى برج الامتصاص حيث تتم عملية امتصاص غاز SO₃ بواسطة حامض الكبريتيك المركز (98 %) مكوناً حامض الكبريتيك الداخن اولاً الذي يخفف بالماء ليعطي حامض الكبريتيك الذي يبلغ تركيزه (98 %).





الفصل 9

الاسمدة الكيماوية



محمد علي كاظم محصر
قسم / الصناعات الكيماوية

الأسمدة الكيماوية: هي عبارة عن مواد كيماوية غذائية ضرورية لنمو النبات وتكون على صور (هياآت) بحيث يسهل على النبات الحصول عليها.

علل/ تتوفر في التربة مواد كيماوية مفيدة للنبات تقل باستمرار؟؟
ج/ بسبب استهلاك النباتات المختلفة لها.

أسباب اضافة الاسمدة الكيماوية الى التربة:

- ١- تعويض ما يتم استهلاكه من مواد التربة من قبل النباتات.
- ٢- العمل على زيادة نمو النباتات وسرعتها وتحسين جودتها.
- ٣- العمل على زيادة المحاصيل الزراعية.

□ يجب ان تضاف الاسمدة الى التربة بكميات محدودة ومحسوبة حسب نوعية النبات وان اضافة الاسمدة بكثرة الى التربة يكون له تأثير عكسي.

تصنيف الأسمدة الكيماوية:

1- الأسمدة الفوسفاتية:	2- الأسمدة النيتروجينية :	3- الأسمدة البوتاسية:
١) سوبر فوسفات الكالسيوم الاعتيادية.	١) اليوريا	١) كلوريد البوتاسيوم
٢) سوبر فوسفات الكالسيوم الثلاثية.	٢) كبريتات الامونيوم	٢) كبريتات البوتاسيوم
٣) فوسفات الأمونيوم الاحادية.	٣) نترات الامونيوم	٣) نترات البوتاسيوم
	٤) نترات الكالسيوم	

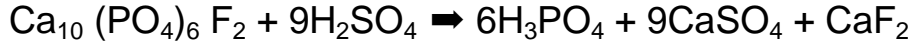
1- الأسمدة الفوسفاتية:

أن خام الفسفور في الطبيعة عبارة عن صخور فوسفاتية متكثلة قليلة الذوبان في الماء لا يستطيع النبات أن يستفيد منها كسماد كيماوي إلا بعد تحويلها إلى مركبات فسفورية ذائبة في الماء. وتسمى الصخور الفوسفاتية الطبيعية ب ((فوسفات الاباتيت)) وتركيبها الكيماوي هو $(Ca_{10}(PO_4)_6 Fe)$ وهو المصدر الطبيعي الرئيسي للأسمدة الفوسفاتية.

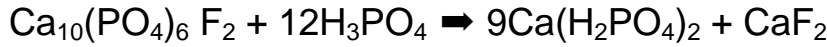
اما اهم انواع الاسمدة الفوسفاتية:

(١) سوبر فوسفات الكالسيوم الاعتيادية (الاحادية):

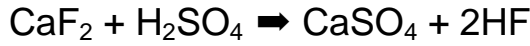
يصنع هذا السماد من معاملة الصخور الفوسفاتية مع حامض الكبريتيك فينتكون حامض الفوسفوريك وكبريتات الكالسيوم وفلوريد الكالسيوم كما في المعادلة :



ثم يتفاعل حامض الفسفوريك مع الصخور الفوسفاتية ليعطي فوسفات الكالسيوم الاحادية وفلوريد الكالسيوم:



كما يتفاعل فلوريد الكالسيوم (المتكون في التفاعلين السابقين) مع حامض الكبريتيك ليكون كبريتات الكالسيوم وحامض الهيدروفلوريك حسب المعادلة:

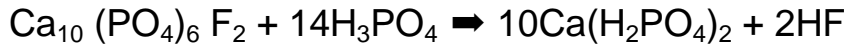


وبهذا يعتبر سماد السوبر فوسفات الناتج هو خليط من فوسفات الكالسيوم الاحادية $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ وكبريتات الكالسيوم التي تزود الأرض بعنصر الكبريت. يمتاز السماد برائحته الخاصة التي سببها هو أكسدة المواد العضوية المتواجدة كشوائب مع الصخور الفوسفاتية بفعل حامض الكبريتيك وتكون نسبة الفسفور في هذا السماد هو 16 – 20 % على هيئة اوكسيد الفسفور (P_2O_5) .

(٢) سوبر فوسفات الكالسيوم الثلاثية:

وهو سماد عالي التركيز يتعدى تركيز السوبر فوسفات الاعتيادية حيث تصل نسبة اوكسيد الفسفور الى 44 – 51 %.

ويصنع هذا السماد من تفاعل حامض الفسفوريك مع الفوسفات الطبيعية كما في المعادلة التالية:



ويمكن تلخيص عملية التصنيع بالنقاط التالية:

- أ- خلط خام الفوسفات المطحون مع حامض الفسفوريك في جهاز تحبيب دوار يحدث فيه التفاعل وتنتكون فيه الحبيبات.
- ب- اضافة ماء وبخار لتوفير درجة الحرارة والرطوبة المطلوبة.
- ت- تبريد الناتج في مبرد دوار يمر فيه تيار هواء معاكس لتجفيف الحبيبات.
- ث- نخل الحبيبات وإعادة الكبيرة منها الى الطحن مرة اخرى لإعادة تفاعلها.
- ج- حفظ السماد الناتج لمدة اسبوعين لاستمرار التفاعل بين الخام والحامض فترتفع فيه نسبة اوكسيد الفسفور القابل للامتصاص.

(٣) فوسفات الأمونيوم الأحادية (MAP) (NH₄ H₂PO₄):

يصنع هذا السماد من تفاعل حامض الفسفوريك مع الأمونيا السائلة (هيدروكسيد الأمونيوم) وذلك بمزجها معاً فيحدث التفاعل التالي:



ترتفع درجة الحرارة فيتبخر الماء من المزيج ويرسل الناتج الى جهاز تحبيب. ثم تجفف الحبيبات الناتجة في مجفف دوار وتبرد بتيار من الهواء المعاكس وثم الى جهاز الفصل. يتحوي السماد الناتج على 16-18 % اوكسيد الفسفور.

□ يمكن تصنيع هذا السماد من معاملة الامونيا السائلة مع سوبر فوسفات الكالسيوم الاحادية بطريقة مماثلة مع مراعاة سحق دقائق السوبر فوسفات سحقاً جيداً في طاحونات خاصة قبل مزجها مع الامونيا السائلة في فرن التفاعل.

2- الاسمدة النيتروجينية:

تعتبر الامونيا هي المادة الاولية الاساسية في صناعة جميع انواع الاسمدة النيتروجينية. وتصنع الامونيا من تفاعل غازي الهيدروجين والنترجين في نفس مصنع الاسمدة، ويتم تحويل قسم من الامونيا الى حامض النتريك بعملية الاكسدة الهوائية ومن هذين المركبين (الامونيا وحامض النتريك)

يمكن تصنيع الاسمدة النيتروجينية المختلفة التالية:

(١) اليوريا: من تفاعل الامونيا مع ثاني اوكسيد الكربون.

(٢) كبريتات الامونيوم: من تفاعل الامونيا مع حامض الكبريتيك.

(٣) نترات الامونيوم: من تفاعل الامونيا مع حامض النتريك.

(٤) نترات الكالسيوم: وتحضر من :

أ- تفاعل الامونيا مع الفوسفات الطبيعية.

ب- تفاعل حامض النتريك مع الفوسفات الطبيعية او كاربونات الكالسيوم.

(١) صناعة اليوريا:

تعتبر اليوريا من الازمدة النيتروجينية الجيدة لاحتواءها على نسبة عالية من النتروجين (46 %).

ومن استخدامات اليوريا الاخرى هي:

- صناعة اللدائن (راتجات اليوريا فورمالديهايد).
- تحضير الأصباغ والأدوية والألياف الصناعية.

تصنع اليوريا بطريقة (باساروف) (Basarov) من تفاعل الأمونيا مع ثاني اوكسيد الكربون ، ويحدث التفاعل على مرحلتين:

المرحلة الأولى: مرحلة تكوين الكربامات:



ونحصل على نسبة تحول جيدة بزيادة كمية الأمونيا والضغط والتخفيف بالماء.

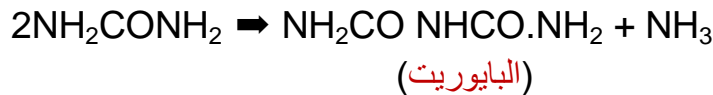
المرحلة الثانية: مرحلة تكوين اليوريا:

يتم الحصول على اليوريا بإزالة الماء من كربامات الأمونيوم :



ومن الجدير بالذكر هو إمكانية حدوث تفاعل ثانوي يؤدي إلى إنتاج مادة غير مرغوب فيها ضارة للنبات عند وجودها مع اليوريا وتسمى هذه المادة (البايوريت) حيث يجب ان لا تزيد نسبتها عن (0.5 %) في البوريا الناتجة.

ويحدث هذا التفاعل الثانوي عند تسخين اليوريا الى درجة حرارة أعلى من درجة انصهارها تحت ضغط واطى كما في المعادلة التالية:



ولاسترجاع البايوريت الى اليوريا بعكس التفاعل وذلك بزيادة الضغط وزيادة كمية الامونيا.

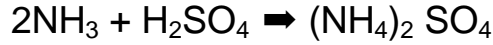
ان نسبة البايوريت تزداد عند زيادة:

- درجة الحرارة
- طول الفترة الزمنية للتسخين
- نسبة الماء.

لذا يجب السيطرة على هذه الظروف بدقة لمنع تكوين البايوريت غير المرغوب فيه.

(٢) كبريتات الامونيوم $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$:

تصنع كبريتات الامونيوم من تفاعل حامض الكبريتيك المركز (98 %) والامونيا حسب المعادلات التالية:



إن الشكل في الصفحة التالية يوضح وحدة كبريتات الامونيوم التي تتكون من مفاعل ومبلورين يتصل كل مبلور بمركز البلورات وفاصل البلورات ثم مجفف واجهزة ناقلة. يغذى المفاعل بحامض الكبريتيك والامونيا ويتم التفاعل بدرجة (93 %) وضغط (1 atm) فيتكون محلول كبريتات الامونيوم الذي ينقل من المفاعل الى المبلورات بواسطة مضخة ويسيطر على الكميات بواسطة صمام السيطرة على مستوى المحلول في المبلورات التي تتم فيها عملية التبلور باستخدام ضغط مخلخل (0.3 atm) ودرجة حرارة 66°C فتننتج البلورات من كبريتات الامونيوم التي تستمر بالنمو تحت هذه الظروف وتكون نسبة البلورات (35 %) وتنقل الى المركزين حيث تتم زيادة نسبة البلورات من المحلول الذي يعاد إلى المفاعل في حين تنقل البلورات الرطبة بواسطة ناقل مطاطي الى المجفف الذي يتم فيه عملية تجفيف البلورات بواسطة تيار من الهواء الساخن درجة حرارته (85°C) ثم تنقل البلورات الجافة الى المخازن فتتم تعبئتها.

(٣) نترات الامونيوم (NH₄NO₃):

وهي عبارة عن بلورات بيضاء اللون ذائبة بالماء تستخدم كسماد للنباتات/ وذلك لاحتوائها على نسبة 35 % نتروجين.

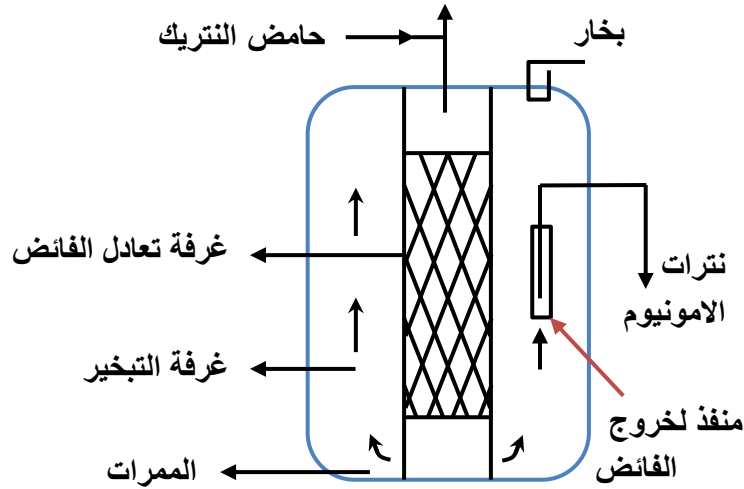
يصنع سماد نترات الامونيوم من تفاعل حامض النتريك والامونيا، وتتضمن عملية التصنيع أربع وحدات رئيسية هي:

أ- وحدة التعادل:

تتعادل الامونيا مع حامض النتريك حسب المعادلة التالية:



يستفاد من الحرارة المنبعثة من التفاعل في زيادة تركيز المحلول بشكل جيد. يحدث التفاعل بدرجة 155 °C وهي أقل من درجة غليان محلول نترات الامونيوم الناتج وبضغط 2.5 atm في وسط حامضي ضعيف.

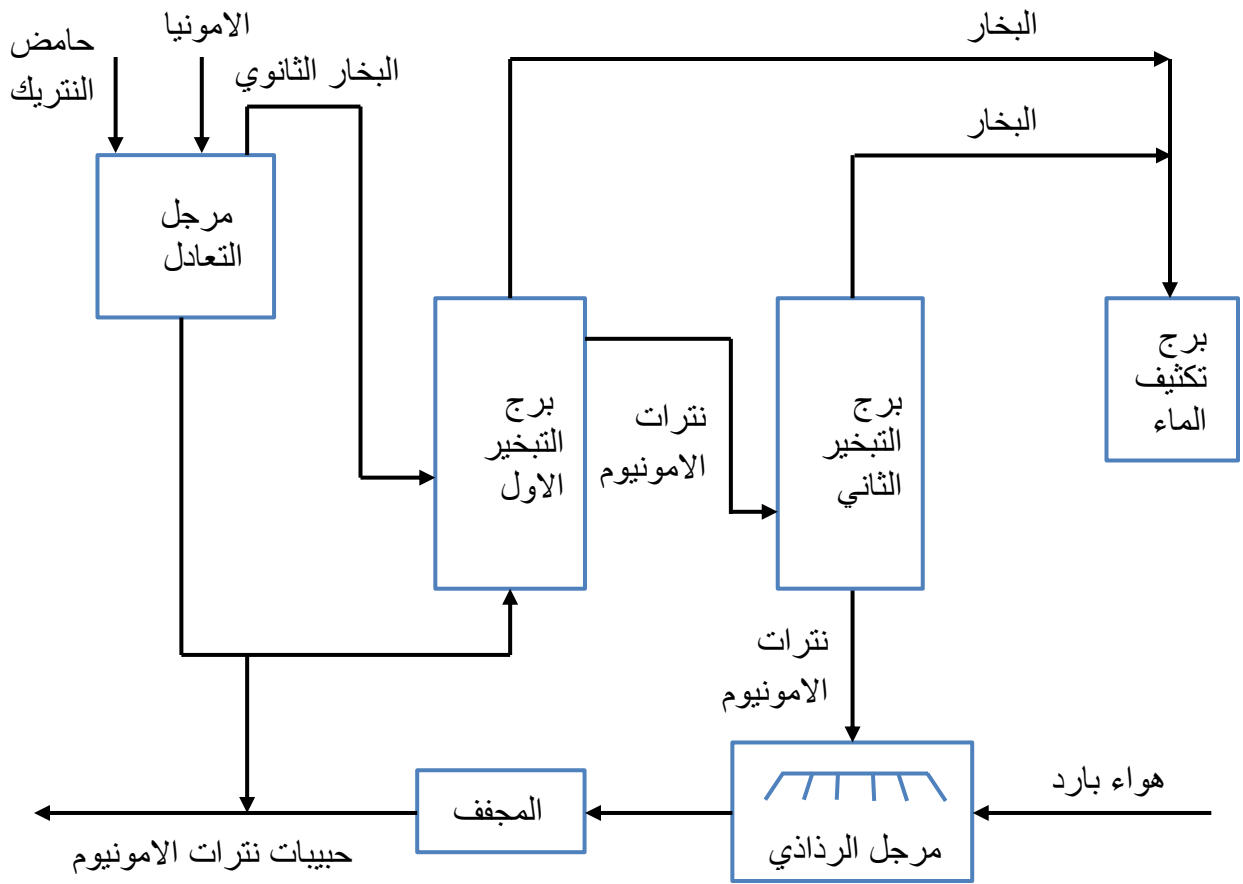


تتكون وحدة التعادل من اسطوانتين متعادلتين تدعى الاسطوانة الداخلية بغرفة التعادل ويدعى الفراغ بين الاسطوانتين بغرفة التبخير. تدخل الامونيا والحامض من الاعلى لغرفة التعادل التي تحتوي على حلقات تساعد على مزج مكونات التفاعل ويدخل محلول نترات الامونيوم الناتج إلى غرفة التبخير من المنافذ الموجودة في اسفل الجهاز.

وحدة تعادل نترات الامونيوم

ب- وحدة تركيز نترات الامونيوم :

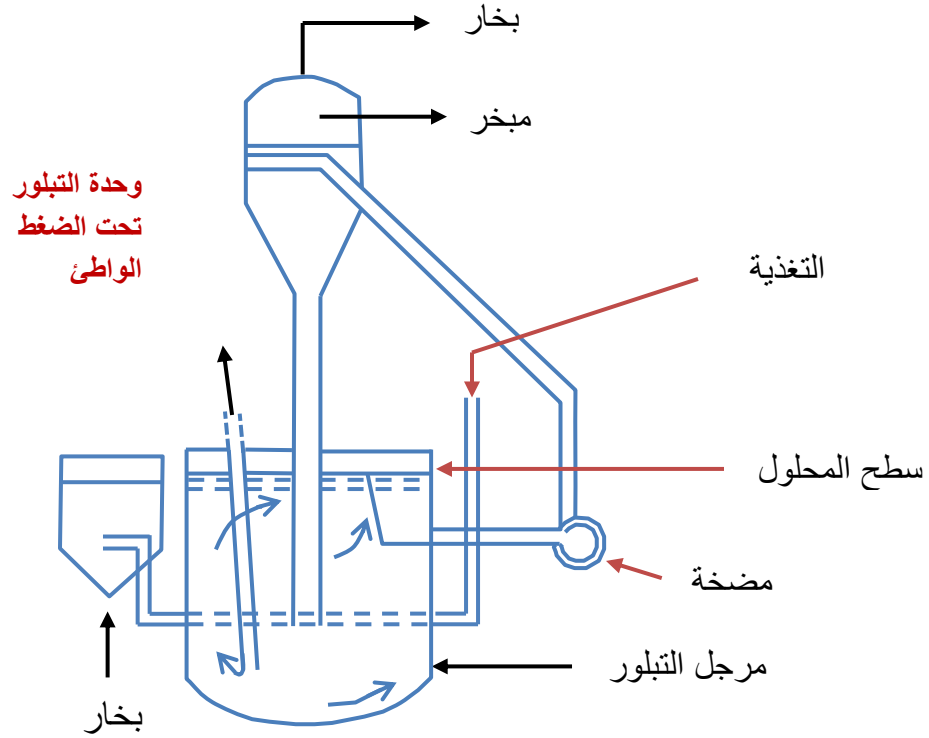
تتم عملية تركيز محلول نترات الامونيوم بالتبخير تحت ضغط مخلخل في مبخرات مختلفة للحصول على محلول مركز من نترات الأمونيوم، والطريقة المتبعة على نطاق واسع في الصناعة. إجراء عملية التبخير بمرحلتين أي باستخدام برجين للتبخير حيث يضخ محلول النترات في وحدة التعادل بتركيز (66 %) الى برج التبخير الأول وبشكل مستمر بضغط (0.8 atm) ويمر المحلول بعدها الى التبخير الثاني ليصبح تركيز المحلول (79 %).



مخطط لتبخير نترات الامونيوم

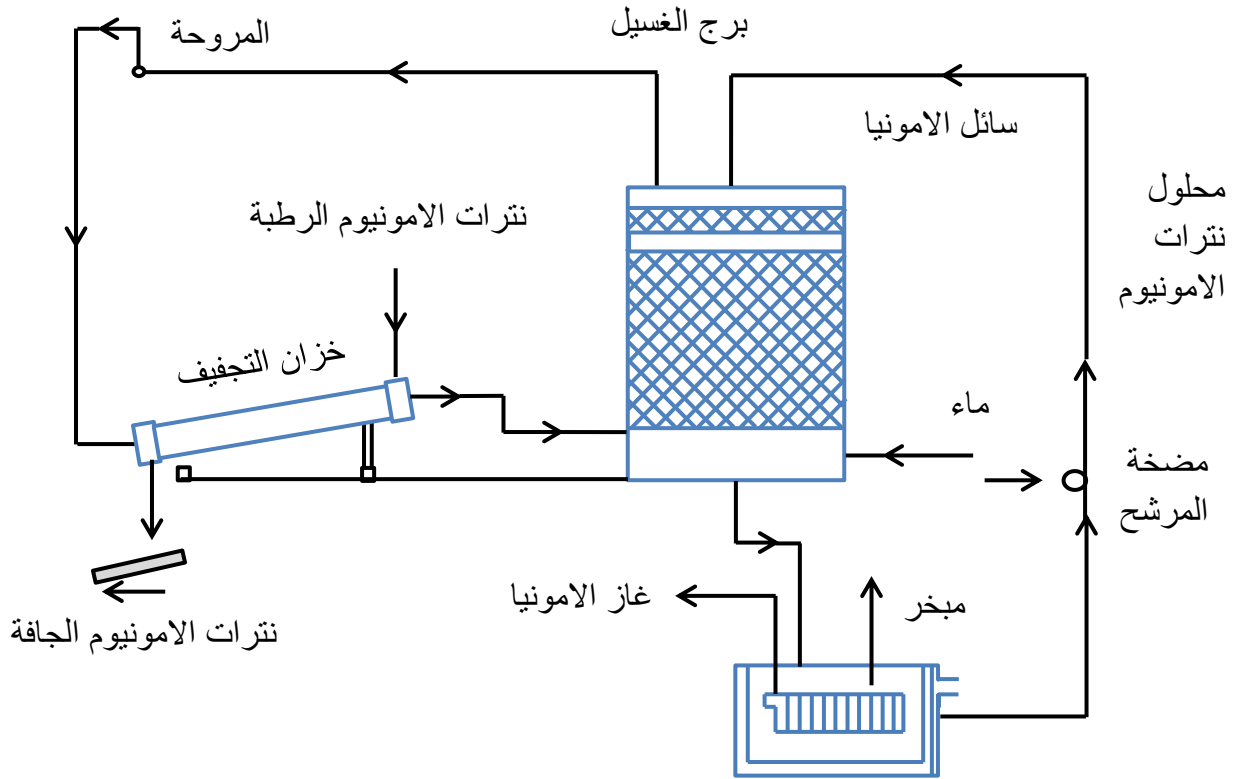
ج- وحدة التبلمر:

تجري عملية التبلمر عند ضغط (1 atm) أو تحت ضغط أوطأ حيث يدخل محلول النترات الى مرمل التبلمر من فتحة التغذية بتركيز (79 %) عند درجة حرارة (60 °C) ويرسل بعد ذلك الى المبخر الذي فوقه لفصل البخار. عنه ويعاد مرة اخرى الى المرمل التبلمر لاكمال عملية التبلمر.



د- وحدة التجفيف:

تجفيف بلورات نترات الامونيوم بواسطة الهواء البارد حيث تدخل البلورات الى فرن التجفيف الدوار في النهاية العليا ويدخل تيار بارد من الهواء بدرجة حرارة (8 °C) من النهاية السفلى، فيخرج الهواء الرطب ومعه جزء من غبار نترات الامونيوم، تخرج نترات الامونيوم وترسل الى قسم الخزن والتعبئة. والشكل التالي يوضح وحدة التجفيف.



مخطط لتجفيف نترات الامونيوم بالهواء البارد

3- الاسمدة البوتاسية : ومن اهم هذه الاسمدة هي :

أ- كلوريد البوتاسيوم (KCl):

- يحتوي على (50 – 52 %) بوتاسيوم
- يحضر من الطين بتنقيته وفصل كلوريد الصوديوم وبلورة كلوريد البوتاسيوم .

ب- كبريتات البوتاسيوم (K₂SO₄):

- وتكون نسبة البوتاسيوم فيه (42 – 44 %)
- يحضر بعدة طرق منها :
 - معاملة كلوريد البوتاسيوم مع حامض الكبريتيك.
 - امرار غاز ثاني اوكسيد الكبريت SO₂ بعد خلطه ببخار الماء والهواء على كلوريد البوتاسيوم الساخن .

ج- نترات البوتاسيوم (KNO₃):

- يحتوي هذا السماد على 13 % نتروجين و 37 % بوتاسيوم
- يحضر من :
 - تفاعل خامس كلوريد النتروجين السائل مع كلوريد البوتاسيوم .
 - تفاعل نترات الصوديوم مع كلوريد البوتاسيوم.