البوليمرات

الانسان منذُ القدم كان يستخدم الكثير من المركبات البوليمرية الطبيعية كالقطن والنشأ والحرير الطبيعي وغيرها من المواد التي تصنعها له وكان يجهل التركيب الحقيق لها. أول مرة استطاع الانسان تخليقها هي الالياف المحضرة من غمس السليلوز في محلول كلوريد الخارصين وأستخدمت هذه الالياف في صناعة الالواح والاحواض. وفي مطلع قرن العشرين شهدت بداية الحركة باتجاهتصنيع او تخليق اللدائن والمركبات البوليمرية من مواد اولية بسيطة مثل الفحم والزيت والغاز الطبيعي والماء والرمل.

تعرف جزيئة البوليمر بانها جزيئة كبيرة متكونة من ارتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة بهيئة وحدات متكررة وهي مرتبطة مع بعضها البعض باواصر تساهمية, وكلمة البوليمر (Polymer) هي كلمة لاتينية الاصل مكونة من مقطعين هما (Poly)اي متعدد و (mer) اي جزء, يعد المونومير (Monomer) أو الوحدة المتكررة (Repeat Unit) بمثابة وحدة بناء جزيئة البوليمر, وهو عبارة عن جزيئة بسيطة لها القابلية على الدخول في التفاعلات مع جزيئات اخرى متشابهة او غير متشابهة لتكوين البوليمرات.

لايمكن اعتبار اي جزيئة بسيطة مونومير هناك شروط معينة يجب ان تتوفر في الجزيئة البسيطة وهي أن تحتوى على موضعين او مجموعتين فعالتين للترابط في الاقل.

فمثلا الجزيئة (HO-RCOOH) تحتوي على موضعين هما (OH)(COOH) اي يمكن للجزيئة ان ترتبط من خلالهما, وفي الجزيئة (RCOOH) تحتوي على موضع واحد للارتباط او (مجموعة فعالة واحدة) وهي (COOH) لذا لايمكن اعتبارها مونومير. وتعد الاصرة المزدوجة من المركبات الاوليفية مكافئا لموضعين للترابط عندما تهاجم بجذر حر, وهذا لايعني ان كل جزيئة تحتوي على اصرة مزدوجة يمكن ان تكون مونومير, اي يجب ان تتوفر امكانية دخول الجزيئة في تفاعلات متسلسلة Chain Reaction (تفاعل

البلمرة) دون وجود عائق. لجزيئة المونومير يمكن ان تحتوي على اكثر من موضعين للاتباط عند ذلك نحصل على بوليمر متفرع Branched Polymer وان عملية الحصول على البوليمر تعرف بالبلمرة Polymerization

تصنيف البوليمرات

تصنف البوليمرات من حيث المصدر الى ثلاث أقسام وهي:-

1- بوليمرات طبيعية (Natural Polymers): - المركبات العضوية التي تحتوي على جزيئات ضخمة هي اساس الطبيعة الحية, والبوليمرات الطبيعية اكثر تعقيدا من البوليمرات الصناعية. ويمكن الحصول عليها من مصدر نباتي (مثل القطن و الزيوت,...) ومصدر حيواني مثل (الصوف و الحريرو....)

2- بوليمرات المصنعة (Synthetic Polymers):- وهي البوليمرات التي تم تحضير ها من جزيئات صغيرة تعرف بالمونوميرات.وتشمل المواد البلاستيكية والمطاط الصناعية و....الخ التي يصنعها الانسان. 3- بوليمرات محورة (Modifying Polymers):- وهي التي يحصل عليها من بوليمرات طبيعية جرت عليها بعض التغيرات في تركيبها الكيميائي نتيجة بعض التفاعلات الكيميائية مثل خلات السليلوز ونترات السليلوز.

وتصنف من حيث تركيب الجزيئة الى قسمين وهي:-

1- بوليمرات متجانسة (Homo Polymers): - نتألف جزيئة البوليمر من وحدات بنائية متكاملة . كما في متعدد الاثلين.

2- بوليمرات متراكبة (Co Polymers): وتسمى ايضا بوليمرات مشتركة,وفي هذه الحالة قد تحتوي الجزئية الواحدة على وحدات بنائية مختلفة مثل المركب (Nylon 6.6) وتمتاز بخواص تطبيقية مهمة,كأن تحسين العديد من خواص البوليمرات وادخال خواص جديد في البوليمر المشترك, وهناك عدة اشكال منه وهي: -

- بوليمر مشترك متناوب ناتج عن تبادل مونومرين مختلفين على طول السلسلة البوليمرية وبالتناوب ABABAB
 - بوليمرمشترك عشوائي ناتج عن توزع مونومرين مختلفين على طول السلسلة البوليمرية
 بصورة عشوائية ABBAB
- بوليمر مشترك قالبي يتكون من ارتباط مجموعة او قالب من احد المونومرين مع مجموعة او قالب من المونومر الاخر AAABBBBAAABBB
 - بوليمر مشترك مطعم ترتبط جزيئات احد المونومرين بالسلسة البوليمرية عندة نقاط مختلفة.

المطاط الطبيعي Natural Rubber

استعمل الانسان المطاط الطبيعي منذ عدة قرون, حيث استخدم في اكساء بعض الملابس واللوازم الاخرى لمنعها من البلل وفي صناعة حاويات لحفظ الماء وفي القرن الحادي عشر بدأاستعماله في صنع الكرات المطاطية.

ان اول من اطلق كلمة مطاط على هذه المادة هو العالم جوزيف بريستيلي عندما وجد انها مادة تستطيع ازالة الكتابة المكتوبة بقلم الرصاص وهناك ما يقارب مائة نوع من الاشجار تستطيع انتاج هذه المادة المطاطية والنوع الاكثر انتشارا هو Hevea Brasi Liensis التي تكثر في البرازيل وماليزيا وحوض الامازون بالدرجة الاولى وتعد ماليزيا اكثر بلدان العالم انتاجا للمطاط الطبيعي حيث تنتج لوحدها ما يقارب مليوني طن سنويا والمادة المطاطية تكون على هيئة مادة حليبية تتصلب عند تخثرها .

اي ان (Latea) المادة الحليبية ليست سائلا يجري في عروق شجرة المطاط وانما هي مادة توجد في انابيب مجهرية تتوزع على جميع اجزاء النبتة بين اللحاء والكامبيوم. ويتم استخراج المطاط من اشجاره بوساطة عمل شق على شكل حرف (V) حول الشجرة. وفي المنطقة ترتفع حوالي ثلاث اقدام عن مستوى سطح الارض حيث تجمع العصارة (Latix) في وعاء يحتوي على مادة مثبتة للمستحلبات منعا من تخثره ويربط الوعاء في نهاية الشق المعمول يتأثر مستحلب المطاط بالاحياء الصغيرة كالبكتيريا لذا تضاف اليه المواد المطهرة والمانعة لنمو هذه الاحياء مثل (محلول الامونيا او محلول مخفف لمادة الفور مايلين (0.15-0.3 %) وعند ذلك يمكن الاحتفاظ به على شكل مستحلب لحين اجراء العمليات التكميلية.

ومن الجدير بالذكر ان المطاط الطبيعي عبارة عن بولي ايزوبرين poly isoprene

المطاط الصناعي Industrial Rubber

لقد تم انتاجه وبكميات تجارية في العشرينات من هذا القرن. يدخل ضمن المواد المرنة التي تمتاز بصفات جعلتها تشكل صنفا خاصا بها. المواد المرنة Elasto mers كثيرة وذات استخدامات متنوعة ويعد البيوتا دايين (مونومير) المادة الرئيسية في انتاج المطاط الصناعي بالاضافة الى المونوميرات الاخرى التي تضاف الى البيوتا دايين لانتاج انواع مختلفة من المطاط الصناعي.

ان المطاط الصناعي اكثر نقاوة واخف واسهل في التصنيع واقل كلفة من المطاط الطبيعي.

انواع المطاط الصناعي

1- مطاط متعدد بيوتا دايين poly butadiene Rubber

بيوتادايين مركب عضوي يحتوي على اصرتين مزدوجتين وذو فعالية عالية ويحصل عليه من مصدرين رئيسيين وهما: المصدر الاول ناتج من عملية ازالة الهيدروجين من البيوتان او البيوتين والمصدر الثاني كناتج ثانوي اثناء عملية تصنيع الاثيلين. وتستخدم هذه الطريقة بكثرة في بلدان العالم التي يتوفر فيها الغاز الطبيعي. اما بالنسبة للبلدان التي لا يتوفر فيها الغاز فيتم الحصول عليه من عملية التحلل الحراري للنفثالين او زيت الغاز ويتم فصل البيوتادايين عن طريق استخلاصه بواسطة مذيبات عضوية مثل الفورفورال. ومن ثم ينقى البيوتادايين ويصبح جتهز للبلمره. وتجري عملية البلمره بوجود عامل مساعد ويجب السيطرة على ظروف هذه العملية للحصول على متعدد البيوتادايين ذو تنظيم حراري محدد. والتنظيم الفراغي يؤثر على خواص البوليمر الناتج بالتالي يؤثر على أستخداماته. لقد امكن أنتاج متعدد بيوتادايين يحتوي على نسبة على خواص سم متعدد بيوتادايين الذي يستخدم مع المطاط الستايرين- بيوتادايين في صناعة الاطارات.

2- مطاط ستایرین- بیوتادایین SBR) styrene-butadiene Rubber -2

وهو من اهم انواع المطاط الصناعي لكثرة أستعمالاته. وهو عبارة عن بوليمر مشترك يحضر من تفاعل ستايرين والبيوتادايين بطريقة المتصلبة وعندما تكون الحرارة المستعملة هي $(50^{\circ} c)$ تسمى طريقة التحضير بالطريقة الساخنة وفي هذه الطريقة تستعملبادئات مثل فوق كبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_8$ أو بيروكسيد البنزويك. أن أستعمال العوامل المؤكسدة-المختزلة (Redox) مكنت تحضير هذا المركب بالطريقة الباردة $(5 ^{\circ} c)$.

3- مطاط بيوتادايين- أكريلونتريل

ويحتوي على نسبة تتراوح بين(18-40%) أكريلونتريل وتجري عملية البلمرة بطريقة متشابهه لعملية بلمرة بيوتادايين- ستايرين ويمتاز هذا البوليمر المشترك الناتج بمقاومته العالية للمذيبات ويستعمل في صناعة الخراطيم المستخدمة في محطات تعبئة الوقود ويسمى بمطاط النتريل.

4- مطاط متعدد ایزوبرینpoly Isoprene Rubber

ويحضر من بلمرة الايز وبرين (2-مثيل -1و3- بيوتادايين)من مصادر عديدة حيث يمكن الحصول عليها من البروبلين.

وكذلك يمكن الحصول عليه من مفاعلة الايزوبيوتلين مع الفور مالديهايد, وكذلك يجب ان يكون الايزوبرين المستخدم في البلمرة على درجة عالية من النقاوة.

5- مطاط كلوروبرين (النيوبرين) chloro prene Rubber.

يحضر من بلمرة 2- كلورو بيوتاداين

هذه المادة قابلة للتبلور وتقاوم الدهون وكثيراً من المذيبات وكذلك تقاوم الاحتراق ويستعمل في صناعة خراطيم محطات البنزين والوصلات المطاطية.

6- مطاط الاثلين بروبلين Ethylene – propylene Rubber

تستعمل طريقة زكار - ناتا في تحضير المطاط من الاثلين والبروبلين وبنسب مولارية متساوية

n
$$CH_2=CH_2$$
 + n $CH_3CH=CH_2$ $-H_2C$ $-CH_2$ $-CH_$

وهذا النوع من المطاط رخيص الثمن وهو مقاومته للحرارة والاوزنة وصعوبة تأكسدة بفعل الاوكسجين الجوي لذا يستعمل مادة عازلة للاسلال الكهربائية

فلكنه المطاط

لضعف الترابط بين سلاسل المطاط نجده ليناً ورقيقاً ولزجاً عند رفع درجة الحرارته وعند تبريده الى درجات حرارية واطئة يصبح صلبا وهشأ سهل الانكسار وهذا يجعله غير نافع في كثير من الصناعات التي تتطلب اضافة الى المطاطية متانة

تقاوم الاحتكاك والضغط والسحب ولاسيما في صناعة الاطارات. ولتقليل عيوب المطاط وجب أضافة تفاعلات التشابك العرض وان درجة التشابك تكسب المطاط متانة ومقاومة كثير من المؤثرات الفيزيائية والميكانيكية وكذلك مقاومة المذيبات.

وصفات نوعين من الفكنه وهي

أولأ:الفلكنه الكبريتية

واكتشفت من قبل العالم الامريكي كودير عام 1839. وتجري عليه الفكنه عن طريق تسخين مزيج المطاط وبعض المعجلات التي تزيد من سرعة عملية الفكنه. والمعجلات نوعين

المعجلات اللاعضوية مثل اكاسيد الرصاص والخارصين وغيرها اما المعجلات العضوية مثل داي ثايوكابامات والبنزوثابازول .

ان كيمياء الفلكنه الكبريتية معقدة فهي تتضمن تفاعلات كثيرة يكون الكبريت ارتباطات تشابكة احادي ومتعدد الكبريت بين سلاسل اليوبمرية

ويتكون جذر حر نتيجة التجزئة أو اكسدة عامل الفلكنة ويحدث التشابك من نوع (C-C)

ويتكون كبريتدالهيدروجين الذي يتفاعل مع الأصرة المزدوجة فيكون حلقة كبريتية

$${\sim} \begin{array}{c} \mathrm{CH_3} & \mathrm{CH_3} \\ {\sim} \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{C-CH_2} \\ \mathrm{CH_2} \\$$

الفلكنة غير الكبريتية

تتضمن هذه الفلكنة تكوين جذور حرة نتيجة لاكسدة عامل الفلكنة أوالتحال التاكسدي للمطاط. ويقتض الجذر الحر ذرة الهيدروجين من احد مجاميع المثلين في الموضع الفا, ويلي ذلك حدوث تفاعل بين

الاصرة المزدوجة الموجودة في السلسلة البوليمرية المتجاورة مع الجذر الحر المطاطي المتكون. كما موضح في المعادلات الاتية:

ROOR
$$\longrightarrow$$
 2RO $\stackrel{\cdot}{\longrightarrow}$ CH₃ $\stackrel{\cdot}{\longrightarrow}$ CHC=CHCH₂ $\stackrel{\cdot}{\longrightarrow}$ CH3

تعد طريقة الفلكنة غير الكبريتية أكثر كلفة وأقل استخداما من الفلكنة الكبريتية.

المصنادن

- 1- الكيمياء الصناعية تأليف د. جواد كاظم , د. سلوى عبد القادر , د. محي رسول حمود , د. عمار هاني , د. محمد صادق
 - الكيمياء الصناعية ثاليف دعلى فليح عجام , د. نبيل محمد على العبيدي
 - 3- الانترنبت

الكيمياء الصناعية

المياه والصناعة

1

اعداد

د. بشری ترکي مهدي

المياه والصناعة

تحتاج الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية الى كميات هائلة من المياه في مراحل التصنيع المختلفة ، يوضح الجدول أدناه كميات المياه المستخدمة في بعض الصناعات، ويعد البعد والقرب من مصادر المياه من العوامل التي تحدد قيام الصناعات والسبب هو الكميات الهائلة التي تستهلك في العمليات الصناعية والفيزيائية والكيميائية .

خواص الماء

إن أهم الصفات التي يمتلكها الماء وتعتبر من الخواص المهمة صناعيا"هي:

- 1. يمتاز الماء بكبر حرارته الكامنة للانصهار والتبخر لذلك يساعد الماء في تنظيم درجة الحرارة.
 - 2. الماء النقي موصل ردئ للكهربائية ولكن تزداد قابلية الماء على التوصيل الكهربائي بوجود الاملاح المذابة فيه.
 - جزیئة الماء توجد بثلاث حالات صلبه وسائلة و غازیة و لکل من هذه الحالات استخدامات صناعیه مختلفة.
- 4. للماء خاصية الثبات الحراري ، ولكن بخار الماء يتفكك الى هيدروجين واوكسجين عند درجات الحرارة العالية جدا (اكثر من $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$).
 - 5. يتآين الماء وفق المعادلة الاتية:

وفي الماء النقي يكون تركيز آيون الهيدروجين مساوي الى تركيز آيون تركيز الهيدروكسيل ويساوي (7). له

6. يبلغ ثابت التآين للماء 78.5 عند درجة حرارية $^{\circ}$ 25 وهو عالي جدا لذلك يعتبر الماء مذيب جيد لكثير من المواد العضوية واللاعضوية.

مصادر المياه:

للأنتاج الصناعي هناك نوعين من المصادر التي يمكن الحصول منها على المياه:

أ. المياه السطحية: _

تشمل مياه المحيطات والبحار والبحيرات والانهار وتختلف فيما بينها في النوعية وكميات الاملاح المذابة فيها، وتعتمد نوعية الاملاح المذابة وكمياتها على طبيعة التربه وموقعه، وتعتبر مياه الامطار والثلوج هما المصدر الاساسي للمياه السطحية. المياه السطحية المصدر الرئيسي والاساس للصناعات البتروكيميائية والصناعية، لذلك أقيمت أغلب المصانع قرب الانهار أو البحار لتقليل التكلفة الصناعية.

ب. المياه الجوفية: _

تشمل المياه التي تتجمع في باطن الأرض ، تتخلص المياه الجوفية من المواد العالقة فيها نتيجة لمرورها خلال طبقات الارض في حين تحتوي المياه السطحية على كميات متفاوتة من المواد العالقة، وتتوقف نوعية وتراكيز الاملاح المذابة على طبيعة الطبقات الارضية التي تمر بها المياه الجوفية.

أهم المواد الموجوده في الماء:

1. المواد العالقة في الماء: -

قد تكون المواد العالقة في المياه عضوية أو لاعضوية ، أهم المواد العالقة العضوية هي أنواع من الطحالب والفطريات وبعض الحيوانات المائية ، أما أهم المواد العالقة اللاعضوية هي كالرمل والسيليكا (مثل ثاني اوكسيد السيليكون) والالومينا (أوكسيد الالمنيوم).

2. الأملاح الذائبة في الماء: ـ

يذيب الماء كميات متفاوته من الاملاح مثل كاربونات ، كبريتات ، بيكاربونات ، نترات وغيرها لعناصر الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم وغيرها . تزداد قابلية ذوبان بعض نهذه الاملاح بأرتفاع درجات الحراره ، تحتوي المياه الجوفية على نسبة عالية من الاملاح الذائبة اذا ماقورنت بالمياه السطحية . والسبب هو تسرب مياه الامطار خلال الطبقات الارضية التي تحتوي على كاربونات الكالسيوم والحديد وغيرها والتي تذوب في الماء لتكون مايسمى بيكاربونات وكمايلى:

$$MCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow M(HCO_3)_2$$

 $M = Ca, Mg, Fe,$

3. الغازات الذائبة في الماء: -

تذيب مياه الامطار كميات متفاوته من الغازات أثناء مرورها خلال الغلاف الجوي مثل ثاني أوكسيد الكاربون الذي يساعد على إذابة بعض الاملاح في الماء ،وغاز الاوكسجين الذي يساعد على أذابة الملاح الحديد وغيرها من الغازات كـ(النتروجين واكاسيده ، كبريتيد الهيدروجين على أذابة الملاح الحديد وغيرها من الغازات كـ(النتروجين واكاسيده ، كبريتيد الهيدروجين

وثاني اوكسيد الكبريت) حيث أن وجود غاز الاوكسجين في مياه الامطار يساعد على اذابة بعض الاملاح عن طريق اكسدتها وتحويلها الى املاح قابلة للذوبان في الماء وكمايلي:

$$3FeS_2 + 3H_2O + 10O_2 \longrightarrow 3FeSO_4 + 2H_2SO_4 + H_2SO_3$$

العسره في الماء:

أن سبب ارتفاع نسبة الاملاح في المياه الطبيعية هو وجود نسبة من كلوريد الصوديوم وكبريتات الكالسيوم، وتعد مالحه اذا احتوى الليتر الواحد منها على اكثر من غرام من هذه الاملاح.

يقصد بعسرة الماء هو احتواء الماء على كميات من الاملاح الذائبة مثل املاح الكالسيوم والمغنيسيوم، ويعبر عن درجة العسره في الماء بعدد الاجزاء المكافئة لكاربونات الكالسيوم في المليون جزء من الماء، ويمكن حساب درجة العسره في الماء بطرق التحليل الوصفي والحجمي. ولايصلح الماء العسر في الاستخدامات الصناعية.

أنواع عسرة الماء

يمكن تقسيم عسرة الماء الى ثلاثة أنواع:

أ. العسرة المؤقتة:

هي تلك العسرة الناتجة عن وجود املاح الكالسيوم والمغنيسيوم مذابة في الماء على هيئة بيكاربونات ، ويتم التخلص منها عن طريق التسخين ، حيث تتحول البيكاربونات الى كاربونات تترسب وتفصل بالترشيح:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

العسرة الدائمية:

هي تلك العسرة الناتجة عن وجود املاح الكالسيوم والمغنيسيوم على هيئة (كبريتات، نترات ،كلوريدات) ولايمكن التخلص منها بالتسخين ، لذلك يكون التخلص من العسرة الدائمية اصعب واكثر كلفة من التخلص من العسرة المؤقتة وذلك لانه تزداد قابلية ذوبان كبريتات المغنيسيوم بأرتفاع درجة الحرارة في حين تقلل قابلية ذوبان كبريتات الكالسيوم وتصبح عديمة الذوبان عند درجة حراره $^{\circ}$ 125 ، كما أن وجود كلوريدات الكالسيوم مذابا بالماء يؤدي الى حدوث التآكل الكيميائي .

ب. العسرة الشاملة (العامة)

هي العسرة الناتجة عن وجود املاح العسرة المؤقتة والدائمية معا في الماء بالاضافة الى املاح أخرى غير املاح الكالسيوم والمغنيسيوم مثل املاح البوتاسيوم والصوديوم والحديد وغيرها.

المصنادر

- الكيمياء الصداعية تأليف د. جواد كاظم , د. سلوى عبد القادر , د. محى رسول حمود , د. عمار هائي , د. محمد صادق
 - الكيمياء الصناعية تأليف دعلى فايح عجام د. نبيل محمد على العبيدى
 - 3- الانترنيت

الكيمياء الصناعية

المياه والصناعة

2

اعداد

د. بشری ترکي مهدي

تأثير الاملاح الموجودة في الماء على العمليات الصناعية:

وجود الاملاح المذابة في الماء يسبب مشاكل صناعيه كبيره ، حيث تعد نسبة 1000 جزء من الاملاح في المليون نسبة غير مقبولة في الماء ولذلك يجب لاتتجاوز كمية الاملاح المذابة في الماء الحد المسموح به حيث أنها تسبب تأثيرات كبيره أهمها:

1. التآكل الكيميائي:

حيث يحدث التآكل الكيميائي للمعدات والإجهزة بسبب وجود الاملاح في المياه الصناعية مما يسبب خسائر مادية كبيره، بالاضافة الى الخطر على سلامة العاملين في المصنع. فمثلا يتكون حامض الهيدروكلوريك من تفاعل كلوريد الكالسيوم مع الماء ، حامض الهيدروكلوريك المتكون يهاجم الحديد ليعطي كلوريد الحديدوز الذي يذوب في الماء ، ثم يتفاعل كلوريد الحديدوز مع هيدروكسيد الكالسيوم ليعطي كلوريد الكالسيوم من جديد ، وبذلك تكون العملية مستمرة على شكل دائرة مغلقة وتكون حصيلتها ان يستهلك الحديد كمايلي:

$$CaCl2 + 2H2O \longrightarrow Ca(OH)2 + 2HCl$$

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl2 + H2$$

$$FeCl2 + Ca(OH)2 \longrightarrow Fe(OH)2 + CaCl2$$

وكذلك يتكون حامض الكاربونيك نتيجة تفاعل غاز ثاني أوكسيد الكاربون مع الماء ، وكذلك يسبب وجود نترات وكلور لايد المغنيسيوم التأكل الكيميائي.

2. الترسبات القشرية:

حيث أن وجود كبريتات الكالسيوم والسيليكا في المياه المستخدمة لتغذية المراجل أو المبادلات الحرارية يسبب حدوث الترسبات القشرية ، حيث أن تكونها يؤدي الى فقدان في الحراره المستخدمة في التسخين ، يقدر مقدار الخساره في الحراره نتيجة وجود قشرة قدرها 0.3 cm بحوالي (% 12-10) من الحراره المستخدمة ، وقد يحدث أحيانا تشقق في القشرات فيتولد بخار في تلك الاماكن ونتيجة للتفاوت في درجات الحراره يحدث انفجار لتلك المراجل.

3. في صناعة الورق:

عملية التثبيت للصفيحه الورقية تتم عن طريق استخدام الصابون الرزيني والشب حيث يكونان الراسب وهو رزينات الالمنيوم وهي المادة المستخدمة في تثبيت الصفيحة. وعند وجود المركبات الكلسيه في الماء المستخدم تتفاعل مع الصابون الرزيني فينتج عن ذلك تكون رزينات الكالسيوم وبيكاربونات الصوديوم ورزينات الكالسيوم لا تثبت على الالياف الورقية كما تفعل رزينات الالمنيوم.

4. في صناعة الرايون:

ايضا يسبب وجود املاح الكالسيوم والمغنيسيوم في الماء الى صلابة الناتج الريوني، وفي صناعة الورق تفشل عملية التثبيت بسبب تفاعل الاملاح المذابه في الماء مع المواد المثبتة.

5. في صناعة السكر:

ايضا يتأثر الناتج بالعسرة القلوية في المياه المستخدمة ، حيث تؤثر الكبريتات والكاربونات في البلوره والتجفيف والخزن.

6. في عملية الصباغة:

يجب استخدام مياه منخفضة العسره وذلك لان املاح الكالسيوم والمغنيسيوم ومركبات الحديد عطي رواسب تؤثر في اللون وتترك بقعا ملونة على القماش والريون. كما تترسب املاح الكالسيوم والمغنيسيوم مع بعض الاصباغ على شكل مواد لاصقة تبقى على الالياف فلا يتجانس الصبغ.

طرق أزالة العسره والاملاح:

هناك ثلاث طرق لازالة العسره والاملاح من الماء ليصبح صالحا للاستخدامات الصناعية:

أ. الطرق الفيزيائية:

يمكن التخلص من العسره والاملاح بصوره جزئيه عن طريق التقطير ولكن من الطرق الحديثة هي طريقة الاغشية التنافذية حيث تستخدم أغشية لها القابلية على السماح للماء الحاوي على تراكيز واطئه من الاملاح بالمرور من خلالها ، وبذلك يمكن التخلص من جزء كبير من الاهلاح الذائبة في الماء.

ب. الطرق الكيميائية:

تعتمد هذه الطريقة على استخدام مواد كيميائية تتفاعل مع الاملاح المذابة في الماء وتحولها الى املاح عديمة الذوبان يسهل فصلها ، ومن الامثلة على هذه المواد الكيميائية فوسفات الصوديوم ، ماء الجير ، صودا الغسيل وغيرها:

(1) طريقة استخدام فوسفات الصوديوم:

تضاف مادة فوسفات الصوديوم الى الماء الحاوي على املاح فتتفاعل معها مكونه فوسفات تلك الاملاح التي تترسب وتفصل بسهولة ، وبسبب كلفة فوسفات الصوديوم قل أستخدام هذه الطريقة :

$$3CaCl2 + 2Na3PO4 \longrightarrow Ca3(PO4)2 + 6NaCl$$

$$3Ca(HCO3)2 + 2Na3PO4 \longrightarrow Ca3(PO4)2 + 6NaHCO3$$

$$3MgCl2 + 2Na3PO4 \longrightarrow Mg3(PO4)2 + 6NaCl$$

(2) طريقة الجير المطفأ وصودا الغسيل:

تتم على مرحلتين،

المرحلة الأولسى:-

يتم إضافة هيدروكسيد الكالسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد الامونيوم، حيث تتفاعل مع كبريتات أو بيكاربونات المغنيسيوم ويحولها الى هيدروكسيدات المغنيسيوم التى تترسب وتفصل بسهولة:

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2$$

كذلك يتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد الامونيوم مع بيكاربونات الكالسيوم ويحولها الى كاربونات الكالسيوم المترسبة والتي تفصل بالترشيح ايضا":

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

المرحطة الثانية:-

يتم ايضا" ترسيب جميع املاح الكالسيوم والمغنيسيوم على هيئة كاربونات بواسطة صودا الغسيل كما يلى:

$$CaCl2 + Na2CO3 \longrightarrow 2NaCl + CaCO3$$

$$CaSO4 + Na2CO3 \longrightarrow CaCO3 + Na2SO4$$

$$MgSO4 + Na2CO3 \longrightarrow MgCO3 + Na2SO4$$

يجدب أن تكون الحسابات دقيقه لهيدروكسيد الكالسيوم وصودا الغسيل المضاف وذلك لأن أي زيادة سوف تسبب عسرة الماء من جديد.

ج. طريقة التبادل الايونى:

يقصد بالتبادل الايوني هو خاصية لبعض المواد التي يمكنها أن تتبادل ايوناتها مع ايونات المحلول الذي يمر خلالها ويتم بعد ذلك اعادة تنشيط مادة التبادل الايوني التي شبعت بالايونات الى حالتها الطبيعية عن طريق امرار محاليل قواعد او حوامض خلالها، وتستخدم هذه الطريقة لازالة عسرة الماء والاملاح من الماء بصورة كلية. ومن أهم المبادلات الايونية المستخدمة لهذا الغرض هي:

(1) طريقة التبادل الايوني بأستخدام الزيولايت:

هي عباره عن مركبات رمليه توجد بالطبيعة وهي عباره عن مزيج من اكاسيد السيليكون والالمنيوم والصوديوم ، والصوديوم هو الكاتيون الموجب والرمز الكيميائي لها هــــي: Na2O.Al2O3.XSiO2.nH2O ويرمز لها (Na2Zeo) عند امرار الماء خلال مرشحات تحتوي على طبقة الزيولايت فأن ايونات الكالسيوم

والمغنيسيوم في الماء تحل محل ايونات الصوديوم الموجبة في الزيولايت وتزول مركبات العسرة كما يلى:

$$\begin{array}{c}
\text{Ca} \\
\text{Or} \\
\text{Mg}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{Ca} \\
\text{SO}_4 \\
\text{Cl}_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{Ca} \\
\text{Or} \\
\text{Mg}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{Ca} \\
\text{Or} \\
\text{Mg}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{Ca} \\
\text{Or} \\
\text{Mg}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{Ca} \\
\text{SO}_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{Cl}_2
\end{array}$$

لتنشيط الزيولايت يتم أمرار محلول من كلوريد الصوديوم 10% ، فتحل ايونات الصوديوم مرة أخرى محل ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم كما يلي:

يبقى الماء الناتج من هذه الطريقة يحتوي على املاح الصوديوم التي تسبب التأكل الكيميائي.

(2) طريقة التبادل الايوني بأستخدام الراتنجات التركيبية:

الراتنجات التركيبية هي بوليمرات لها القابلية على تبادل ايوناتها مع ايونات المحلول وهي نوعان:

(أ) راتنجات التبادل الايونى الموجب:

وهي الراتنجات التركيبية التي تكون المجاميع فيها هي مجاميع حامضية مثل السلفونيك أو الكاربوكسيل ويرمز لها (RNa) ، حيث من خلالها يحصل تبادل الايونات الموجبة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم وغيرها والتي تكون ذائبة في الماء بآيون الصوديوم الموجود في مادة التبادل الايوني:

$$(R)M + HCl \longrightarrow (R)H + MCl$$

(ب) راتنجات التبادل الايونى السالب:

وهي الراتنجات التركيبية التي تكون المجاميع فيها هي مجاميع قاعدية مثل الامين ويرمز لها (ROH) ، حيث يتم من خلالها تبادل الايونات السالبه مثل الكلوريدات والكبريتات وغيرها والتي تكون ذائبة في الماء بأيون الهيدروكسيل الموجود في مادة التبادل الايوني:

(R)OH + HCl
$$\longrightarrow$$
 (R)Cl + H2O وتنشط عن طریق امرار محلول حامض هیدروکسید الصودیوم (2-1) عیاریة وکمایلی:

(R)2SO4 + 2NaOH → (R)OH + Na2SO4

ويمكن بهذه الطريقة أزالة العسره والاملاح بصوره كليه من خلال آمرار الماء خلال
مرشحات موجبه وسالبة بصوره متواليه ، وتمتاز هذه الطريقة بأنها:

- 1. يمكن الحصول بواسطتها على ماء عالي النقاوه.
- 2. بساطة الاجهزخ المستخدمة في عملية التبادل الايوني.
 - 3. عدم وجود حاجة لاستخدام الحراره.
 - 4. السرعه في أنجاز العملية وسهولة التحكم بها.
 - 5. قلة التكلفه الاقتصادية.

المياه والصناعة

3

اعداد د.بشری ترکي مهدي

طرق أزالة الغازات الذائبة في الماء

هناك عدة طرق لإزالة الغازات الذائبة في الماء ومن هذه الغازات هي غاز الاوكسجين و غاز النتروجين و غاز النتروجين و غاز ثاني أوكسيد الكاربون الذائب في الماء تؤدي الى مشاكل كبيره كالتأكل وهناك طرق لأزالتها كلياً عن طريق أستخدام بعض المواد الكيميائية مثل الهيدرازين أو كبريتات الصوديوم التي تتفاعل مع الاوكسجين وكما يلي:

$$Na_2SO_3 + 1/2O_2 \longrightarrow Na_2SO_4$$

 $N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

أستخدامات الماء في الصناعة:

1. الماء كمادة أوليه في الصناعة:

يستخدم الماء كمادة أوليه في العديد من الصناعات ، حيث يشترك الماء في التفاعلات الصناعية كمركب كيميائي على هيئة مادة رئيسية أو ثانوية ، فمثلا يدخل الماء في أنتاج الاستيلين بطريقة الكاربيد كمادة رئيسيه مهمه (شرحت سابقا"). كذلك يستخدم في صناعة حامض الكبريتيك ، حيث يتفاعل ثالث اوكسيد الكبريت مع الماء لانتاج حامض الكبريتيك:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

وغيرها من الصناعات كصناعة الاحماض والقواعد والصودا الكاوية وتحضير المحاليل السكريه والملحيه التي تضاف الى الأغذية أثناء عمليات التصنيع.

2. توليد الطاقة الكهربائية:

ويتم ذلك عن طريق توليد بخار الماء من الماء المعالج ومن ثم الأستفاده من بخار الماء في تحريك مولدات الطاقة الكهربائية ويمكن الاستفادة من البخار الناتج في وحدة انتاج الطاقة الكهربائية في عمليات التسخين والتدفئة. عموما" يجب أن يكون الماء المعالج على درجة عاليه من النقاوه وذلك لان وجود تراكيز من الاملاح في الماء واثناء عمليات توليد البخار سوف يؤدي الى ارتفاع نسبة الاملاح ومن ثم تكون ترسبات على قاع وجدران المرجل. والمرجل هو عباره عن وعاء ضغط مصمم لتوليد البخار من الماء بأستخدام الحراره والضغط.

3. الاذابــة:

الماء مذيب جيد لكثير من المركبات الكيميائية العضوية واللاعضوية ، بسبب كبر ثابت تآينك ، وكونه مركبا مستقطبا ، ورخيص الثمن ، ومتوفر يسهل الحصول عليه .

4. التبادل الحرارى:

يعد الماء وسطا جيدا في عمليات التبادل الحراري لغرض التسخين أوالتبريد ، ويجب أن يكون الماء خالى من الاملاح في المبادلات الحراريه من أجل تجنب تكون القشرات.

أختبارات الماء:

تجرى أختبارات على الماء المعالج بأستخدام أجهزه حديثة وبطرق خاصة في الكيمياء الكميه والحجمية وأهم هذه الاختبارات هي:

(1) قياس التوصيلية:

تم بأستخدام جهاز مقياس التوصيلية ، ويستفاد منها في معرفة مدى نقاوة الماء وخلوه من الاملاح الذائبة وكميتها آن وجدت، وتزداد قابلية توصيل الماء بوجود الاملاح.

(2) قياس الاس الهيدروجيني:

الغرض من قياس الاس الهيدروجيني هو لتقدير القاعدية والحامضية والتعادل للماء المعالج ، ويتم ذلك بطريقتين . الطريقة اللونيه الغير دقيقة وتتم بأستخدام كواشف معينة . والطريقة الكهربائية الاكثر دقه وتتم بأستخدام اقطاب كهربائية لقياس الرقم الهيدروجيني.

(3) حساب القاعدية:

تحسب القاعدية للماء والتي تتمثل بـ (كاربونات ، بيكاربونات وهيدر وكسيدات) بالدرجة الاولى بطريقة التسحيح ، بأستخدام دليل النفتالين أو المثيل البرتقالي.

(4) حساب العسره الكلية:

تحسب العسره الكلية في الماء والمتمثله ب(املاح الكالسيوم والمغنيسيوم) بالدرجة الاساس بطريقة التسحيح ، حيث يؤخذ حجم معين من الماء ويسحح مقابل الاثيلين داي امين رباعي حامض الخليك وبوجود دليل معين.

(5) تعيين الكلوريدات:

يتم تعيين نسبة الكلوريدات في الماء والتي تتمثل ب(كلوريدات الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم وغيرها) عن طريق تسحيح الماء مقابل محلول نترات الفضة بوجود كرومات البوتاسيوم ككاشف حيث يتفاعل كلوريد الفضة مع كرومات البوتاسيوم ليعطي راسبا" بنيا.

$$2AgNO_3 + MgCl_2 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2AgCl$$

(6) تعيين نسبة الكبريتات:

يتم تعيين نسبة الكبريتات في الماء والتي تتمثل بـ (كبريتات الكالسيوم والمغنيسيوم والمعنيسيوم والصوديوم وغيرها) عن طريق ترسبها بأستخدام كلوريد الباريوم ، بسبب ترسب كبريتات الباريوم يتعكر المحلول وتقاس التعكيرية ويمكن منها تحديد نسبة الكبريتات الذائبة في الماء .

$$BaCl_2 + CaSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + CaCl_2$$

كيمياء الصناعية مرحلة الرابعة الزجاج

أعداد د بشرى تركي مهدي

صناعه الزجاج

عرف منذو القدم من (5000-6000) سنة قبل الميلاد ووجودوا اثار زجاجية في مدينة اور وكذالك في تل اسمر شمال بغداد وفي مصر والشام حيث استعمل المصريون الزجاج الحلى والمجوهرات.

يعرف الزجاج فيزيائياً: مادة شفافة صلبة تمتاز بالمتانة وبمقاومة العوامل الكميائية وقوتي الشد و الكبس وكذالك الخدش وهو مادة رديئة التوصيل الكهربائي.

اما تعريفها كيميائياً: هي عبارة عن صهير لأكسدة الاملاح اللاعضوية غير المتطايرة منها اوكسيد الصوديوم وثنائي اوكسيد السليكون واوكسيد الكالسيوم وينتج عنها مادة صلبة شفافة تقاوم قوتي الشد و الانضغاط والتأكل الكيمياوي.

المواد الأولية

يعرف الزجاج المكون من المكونات ادناة بأسم زجاج الصودا الكلس السليكا. و مكوناته هي -

1- ثنائى اوكسيد السليكون 71%

2- اوكسيد الكالسيوم 13%

3- اوكسيد الصوديوم 16%

1-الرمل (ثنائى اوكسيد السليكون Sio2)

مصدرها الكوارتز ويحتوي على نسبة عالية من (Sio2) ويحصل علية معمل الزجاج الرمادي – رطبة نسبة السليكونية فيه (99.5 – 99.5 %) ويفضل استخدام الرمل الابيض في الزجاج لأنة شفاف 98.5 %) ويفضل استخدام الرمل الابيض في الزجاج لأنة شفاف

2- حجر الكلس

وهو المسؤول عن تزويد الفرن بأوكسيد الكالسيوم ويحصل عليه من مناطق مختلفة من العراق والكلس العراقي يحتوي على (55%) اوكسيد كالسيوم .

3- رماد الصودا

ان كاربونات الصوديوم هي المسؤولة عن تجهيز الفرن بمادة اوكسيد الصوديوم .

هناك عدة طرق لأنتاج كاربونات الصوديوم

1- طریقة لابلان Leblan Process

وهي طريقة يتفاعل ملح الطعام مع حامض الكبريتيك ثم يضاف اليه الفحم الحجري ثم حجر الكلس (كاربونات الكالسيوم) الى ناتج ثم يحرق المزيج فتتحول من كبريتات الصوديوم الى كاربونات الصوديوم.

$$2NaOl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

 $Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_2S + 2CO_2$

$$Na_2S + CaCO_3 - - - \rightarrow Na_2CO_3 + CaS$$

*الفرن مبطن بالطابوق لمنع التأكل ولمنع تسرب درجات الحرارة.

2- طريقة سولفاي Solvay proceses

يتفاعل هيدروكسيد الامونيوم مع ثنائي اوكسيد الكاربون لتكوين كاربونات الامونيوم التي يتم تحويلها الى بيكاربونات الأمونيوم ثم تتفاعل البيكاربونات مع ملح الطعام لتكوين بيكاربونات الصوديوم وذلك في جهاز خاص يدعى جهاز (الكلسنة).

$$(NH_4)_2 CO_3 + CO_2 + H_2O - \rightarrow 2NH_4 HCO_3$$

مراحل صناعة الزجاج

1. تحضير الخام الزجاجي

تتضمن سحق الخامات (الرمل ، حجر الكلس) الى دقات معينه تساعد على الأنصهار وتتفاوت الدقات حسب اختلاف المادة ومن توازن الخامات وتمزج وترسل الى فرن الصهر.

2. مرحلة صهر الزجاج

يتم تعيين النسب الوزنية للخلطات حسب المواصفات المطلوبة ثم توضع في حوض الصهر داخل افران مبطنه بالطابوق الناري لأنه مقاوم للتأكل ويسخن الفرن بغازات احتراق حتى تصل الى درجة حرارة 160 فيتصاعد غاز (Co₂) (So₂) وتسترجع حرارة الغازات بواسطة غرف تمتص الحرارة من الغازات.

التفاعل في صهر الزجاج

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + Co_2$$

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

$$Na_2CO_3 + (x)SiO_2 \longrightarrow Na_2O . (x)SiO_2 + CO_2$$

$$CaCO_3 + (x)SiO_2 \longrightarrow CaO . (x)SiO_2 + CO_2$$

وفي حالة استخدام كبريتات الصوديوم كمصدر لأوكسيد الصوديوم نحصل على:

أوكسيد النحاس
أوكسيد الكروم
أوكسيد الكروم
أوكسيد الكوبالت
أوكسيد النحاسوز
أوكسيد الكادميوم
أوكسيد الكادميوم
أوكسيد اليورانيوم
أوكسيد الذهب
أوكسيد القصدير
أوكسيد المغنيسيوم
إليض
إليس
إليض
إل

كيمياء صناعية / د.بشرى تركي

3. مرحلة التشكيل

أما بطريقة يدوية بواسطة النفخ. أو بطريقة ميكانيكة بأستخدام قوالب مصنوعه من الحديد (الأسيل) على شكل النموذج المراد أنتاجه فيتشكل الزجاج المنصهر حسب القوالب المصنوعه لها.

أنواع الزجاج

1. زجاج الرصاص

ينتج من استخدام أوكسيد الرصاص وأوكسيد الصوديوم وثاني أوكسيد السليكون بنسب متفاوته لتعطي نوعية تمتاز بالمتانه وأرتفاع معامل الأنكسار والمقاومة الكهربائية العالية ومقاومة جيدة لدرجات الحرارة العالية. منها يستخدم في صناعة العدسات والبصريات ومنها يستخدم في زجاج الزينه وزجاج مصابيح الاضاءة واجودها هو زجاج الكريستال الذي يحوي على نسبة عالية من أوكسيد الرصاص. يتكون الكريستال الجيد من أوكسيد البوتاسيوم بدلاً عن اوكسيد الصوديوم مع نسبة عالية من أوكسيد الرصاص والسيليكا. يزيل اوكسيد البوتاسيوم الشوائب اللونية ويعطى الكريستال اللون الابيض الناصع شديد اللمعان.

2. زجاج البايركس

يمتاز بمقازمته الكيمياوية العالية وكذلك المقاومة الكهربائية العاليه واستجابته لدرجات الحرارة وذو متانه عالية ومقاومة للصدمات. يتكون هذا النوع من الزجاج بوجه عام من السيلكا و اوكسيد البورون الذي نحصل عليه من البوراكس مع نسبة صغيرة من اوكسيد الصوديوم. لذالك فأنه يتكون بألاساس من سليكات البورون ويستخدم الأجهزة المختبرية وصناعة أواني الطبخ.

3. الزجاج الأبيض (الحليبي)

يصنع من سليكات ألأوبال الغير شفاف ويضاف للخامات ايضاً الفلورسبار الذي يحتوي على فلوريد الكالسيوم وتضاف ايضاً نسبة من الكريولايت الذي يتكون من فلوريد الالمنيوم والصوديوم. يستخدم هذا النوع في صناعه المصابيح الحليبية غير الشفافه.

4. الزجاج الليفي أو الفايبركلاس

يتكون من خيوط زجاجية ويحصل عليه عليها بمعاملة صهرة الزجاج الخاص بطرق ميكانيكية حيث تضغط الصهيرة خلال فتحات دقيقة تخرج منها على شكل خيوط أو شعيرات تغرض الى تيارات من البخار ذي الضغط العالي والتي تعمل على تهذيب الخيوط وصقلها. وبعد ذلك يضاف اليها مواد مثبته لتحويلها الى خيوط يسهل نسجها او غزلها ويستخدم هذا النسيج الزجاجي للعزل الحراري لانها غير قابلة للاحتراق وتستخدم ايضاً للعزل الكهربائي.

5. الزجاج الملون

يحضر من اذابة عدد من اكاسيد المعادن الانتقالية في الزجاج مثل اكاسيد Ti ,V,Cr,Mn,Co,Cu ,Fe حيث يظهر الالوان نتيجة تأثير هذه المركبات بالضوء المرئي بسبب ظاهرة الانتقالات d-d في ذرة المعدن الانتقالي. ويساتخدم هذا النوع في الديكورات والمصابيح الملونه وكذلك النظارات الملونة.

6. زجاج السليكا النقية (الكوارتز)

اذ يتكون من السليكات فقط ويساعمل للاغراض العلمية نظراً لصفاته المميزة وهي تمدده قليل جداً بالحرارة، يقاوم درجات الحرارة العالية نسبيا نظرا لارتفاع درجة لينوته، مقاوم كيماوي عالي جداً (و يتأثر بحامض الهيدروفلوريك) وأخيراً يسمح للاشعاع في المجال UV بأختراقه مما يكسبة صفة علمية وصناعية.

7. زجاج السلامة

ويتم استخدام P2O₅ للتعويض جزئياً او كلياً عن السليكا في خلط المواد الاولية ويتم الحصول على زجاج ذات مواصفات مهمة في الاستعمالات التالية:-

- 1- زجاج يقاوم حامض الهيدروفلوريك اي لا يتأثر به عكس بقية انواع الزجاج.
- 2- لايسمح هذا النوع من الزجاج باختراق الاسعافات الضارة لذلك فهو يستخدم في الاقنعة الواقية الخاصة بالعاملين في مجالات المشعةواعداد خامات اليورانيوم في المنشئآت النووية.

8. زجاج الالوميني

يستخدم في الدرجات الحراريه العالية

9. زجاج الباريوم

يحتوي على نسبة كبيرة من اوكسيد الباريوم ويستخدم في صناعة العدسات البصرية.

10. الزجاج المائي

يذوب هذا الزجاج في الماء لاحتوائهِ على سليكات الصوديوم ويستخدم في صناعة المنظفات والورق حفظ البيض ومادة مانعة للتآكل. كيمياء الصناعية المرحلة الرابعة

الأسمنت

أعداد د. بشرى تركي مهدي

الأسمنت

الاسمنت و هو عبارة عن مادة اصطناعية تتكون من مواد أولية ، تتحول تلك المواد تحت تأثير الحرارة إلى مادة جديدة اصطناعية.

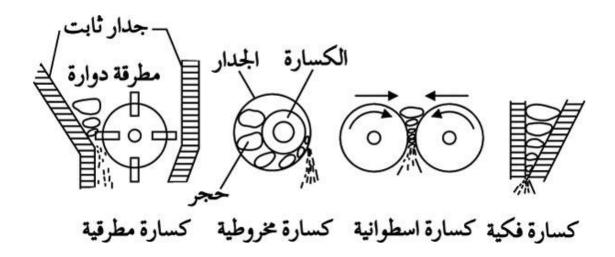
والأسمنت هو تلك المادة الناعمة التي تملك خواص تماسكية وتلاصقية بوجود الماء مما يجعله قادرا على ربط مكونات الخرسانة بعضها ببعض.

المواد الأولية لصناعة الأسمنت

يحتوي الاسمنت على مادتين أساسيتين هما حجر الكلس والطين. وكذلك المواد المعدنية التي تحويها هاتان المادتان، وهذه هي المواد الأساسية اللازمة لأنجاز هذه عملية تصنيع السمنت:

| المكونات | الكتلة % |
|--|----------|
| Calcium oxide, CaO | 61-67% |
| Silicon oxide, SiO ₂ | 19-23% |
| Aluminum oxide, Al ₂ O ₃ | 2.5-6% |
| Ferric oxide, Fe ₂ O ₃ | 0-6% |
| Sulfate | 1.5-4.5% |

يتم أختيار خليط ذي مكون عال من المحتوى الكلسي (حجر الكلس) مع مكون أخر منخفض المكون الكلسي (الطين) ، الا أنه يحتوي على نسبة أعلى من السيلكا والالومينا وأوكسيد الحديد يك ونسب هذه المكونات تختلف بنسب مختلفة أعتمادا" على المنشأ . حجر الكلس Limestone بعد أستخراجة ونقله الى كسارات مختلفة بالحجم و الشكل ويحول الى أجزاء صغيرة بوساطة الكسارات المطرقية .



الطين Clay ويتكون من 50% من SiO_2 ومن 16-14 % والباقي عبارة SiO_2 من SiO_2 ومن 16-14 % والباقي عبارة عن Oids عن Oids و Oids

بعض الاحيان تضاف المواد المضافة والتي تتضمن الحديد والرمل والتي تسمى مواد التصحيح للنسب المراد الوصول بها corrective materials .

لذا كان من الضروري أختيار خليط ذي مكون عال من المحتوى الكلسي مع مكون أخر منخفض المكون الكلسي (الطين) الا أنه يحتوي على نسبة عالية من السيلكا والالومينا واوكسيد الحديديك . ويمكن أعتبار الحجر الكلسي والاكاسيد الفلزية المكونان الاساسيان لهذه الصناعة

1 المكونات الاضافية المكون الطيني المكون الكلسى (أ) الرمل (المكون الغضاري) حجر الكلس (ب) الغضار ذي السيليكا التربة الناعمه أو الصخور الرسوبية CaCO₃ وجسيماتها غروية كبيرة ومتبعثرة وتشكل (ت) أوكسيد المغنيسيوم سليكات الالمنيوم المائية المركب الرئيس (ث) القلويات للغضاريات وتقسم الى :-(ج) الكلوريد الكاؤولينKaolinite (ح) الفلوريد Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O (خ) الفوسفور والمونتوريلونيت Si₈.AI₄.O₂₀(OH)₄.n H₂O

مادتي الكلس والطين تسحقان في آلات السحق وتمزجان مع بعضهما البعض بنسب يحددها المختبر ويطحنان في آلات الطحن ثم نمررهما عبر الفرن الذي تبلغ درجة حرارته حوالي 1450°م. فنحصل حينئذ على مادة الكلنكر .نضيف لهذه المادة مواد أخرى. وندخلها في آلة الطحن من بعدها نحصل على مادة الاسمنت التي توضع باكياس ثم تعبأ.

مراحل أنتاج الأسمنت

| 1. تكسير وخلط المواد الخام | | |
|--|----------------|--|
| تطحن المواد الاولية مع أضافة الماء قبل عملية الطحن وفي أثنائها بحيث ينتج خليط | الطريقة الرطبة | |
| (معجون) نسبة الماء فيه تتراوح بين 30-40 % ثم يضخ هذا المعجون الـي خزانــات | | |
| خاصة مفتوحة لتهيئته للحرق . | | |
| The place to the same to be setting to the terms of the same to th | *** 1 *** 1 11 | |
| تطحن المواد الاولية مع تسخينها لتتحول الى مسحوق ناعم ثم تنقل الى خزانات مغلقة | الطريقة الجافة | |
| وتهيأ وترسل للفرن عن طريق جهاز يتم فيه التبادل الحراري أما بأستعمال الماء أو | | |
| الهواء البارد وبعد ذلك تدفع الى الفرن الدوار . | | |
| | | |
| المواد الأولية تطحن جافة وتنقل الى خزانات مغلقه ثم تهيأ وترسل الى جهاز يقوم | الطريقة نصف | |
| بخلطها بنسبة 10% مع الماء وجعلها على شكل حبيبات كروية صغيرة، يتم تغذيتها | الجافة | |
| للفرن عن طريق شبكة متحركة لتجفيفها ثم تدفع الى الفرن الدوار لحرقها. | | |
| | | |

| 2. الطحـــن | |
|---|--------------------|
| | |
| تنقل المواد الأولية بنسبة 70% من حجر الكلس و 30% من الطين الى الطاحونة ، | الطريقة الرطبة |
| وعملية الطحن والمزج هي عملية فيزيائية (الاتحدث اية تفاعلات كيميائية) وتخلط بالمياه | |
| ، وأن المادة الحاصلة هي المعجون الذي يحتوي CaCO ₃ ونسبة قليلة من MgCO ₃ | |
| ومواد اخرى مثل الكبريتات والحديد وضمن مواصفات خاصة مثل قوة الشد والصلابة، | |
| ويتم سحب عينات بشكل دوري لضمان مطابقة تركيبة للمواصفات ،بعدها يتم دفع | |
| الخليط الى طواحين أخرى لتنعيمه وتحويله الى خليط متجانس. | |
| | |
| كما معمول في الطريقة الرطبة فيما عدا أمرار هواء حار أثناء الطحن لتخليص | الطريقة الجافة |
| الخليط من الرطوبة الموجودة فيه ، بعد اكمال الطحن يدفع مسحوق المواد | |
| المتجانس الى الافران . | |
| | |
| الطحن في الطريقة نصف الجافة هي حالة خاصة من العمليات الجافة ، حيث اثناء | الطريقة نصف الجافة |
| الطحن يتم تخليص الخليط من الرطوبة العالية جراء وجود نسبة من الماء فيه. | |
| | |

| 3. عملية الحرق | |
|--|--------------------|
| | |
| يتم في أفران دواره مقسمة الى مناطق ، حيث يغذى الخليط المتجانس الى هذه | الطريقة الرطبة |
| الافران ويبدأ في منطقة الدخول لسحب الغازات وزيادة التجفيف بعدها منطقة | |
| التجفيف لطرد الماء ، ويخرج على هيئة مسحوق . ويعاني تفاعلات بدرجات | |
| حراریة تبدأ من 0 500 وتنتهي بدرجة 0 1450 جميع معادلات التفاعل | |
| في الكتاب المقرر صفحة 320). بعد هذه التفاعلات يتم الحرق النهائي قرب | |
| نهاية الفرن الدوار وتتحول المادة الخام في هذه المنطقة الى مادة الكلينكر | |
| Clinker | |
| | |
| الافران تتكون من عدة أقسام ثابته ومنها دواره وبينها حواجز لتحقيق التبادل | الطريقة الجافة |
| الحراري ويبدأ الحرق بدرجة 0 800 وينتهي بدرجة 0 1500 فيخرج | |
| الكلينكر Clinker ويسقط على مبردات اوتوماتيكية . | |
| | |
| أيضا" كما معمول في الطريقة الجافة . | الطريقة نصف الجافة |
| | |

| ملية الطحن النهائي وأضافة الجبس والتعبئة | 3. ء |
|---|--------------------|
| ينقل الكلنكر إلى طواحين ،حيث يضاف إليه الجبس والبازولان | الطريقة الرطبة |
| ويطحن ،ثم يعبأ في أكياس. | الطريقة الجافة |
| | الطريقة نصف الجافة |

تصلب الأسمنت

يعزى تجمد وتصلب الاسمنت بعد خلطه بالماء الى عمليات التميؤ Hydration التي تحصل لمكوناتة المختلفة التي تتفاعل مع الماء مكونه المركبات المائية الصلبة جدا" والمتماسكة . تتصلب مكونات الأسمنت الأربعة بفترات زمنية متفاوتة . ففي المرحلة الاولى تنشأ القوة من تميؤ الومينات ثلاثى الكالسيوم وكمايلى :-

$$3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \longrightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$$

$$3CaO.SiO_2 + nH_2O \longrightarrow 3CaO.SiO_2.nH_2O$$

$$2CaO.SiO_2 + nH_2O \longrightarrow 2CaO.SiO_2.nH_2O$$

بالاضافة الى ذلك فأن جزءا" من سيليكات ثلاثي الكالسيوم يتحلل بالماء مولدا" هيدروكسيد الكالسيوم الذي يتفاعل بدوره مع ثاني اوكسيد الكاربون الموجود في الجو مكونا" كاربونات الكالسيوم الصلبة وكمايلى:

$$3CaO.SiO2 + nH2O \longrightarrow Ca(OH)2 + 2CaO + SiO2.nH2O$$

$$Ca(OH)2 + CO2 \longrightarrow CaCO3 + H2O$$

وجود الجبس مع السمنت يعمل على التفاعل مع الالومينات بامتصاصه كمية عالية من الماء . والمركب الناتج يخفف من سرعة تصلب الأسمنت .

$$3CaO.Al_2O_3 + 25H_2O+3CaSO_4.2H_2O$$
 \longrightarrow $(3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O)$

والتصلب مرحلتان ، تصلب بدائي وتصلب نهائي . ويتم فحص التصلب بوساطة جهاز فايكات Vicat .

أنواع الأسمنت ومواصفاتة

أدى التنوع الكبير في أستخدامات الاسمنت ، الى تطوير انواع متعددة من الاسمنت التي تتميز عن السمنت العادي بمواصفات أضافية أستدعت ظروف العمل الى تطورها وفي الوقثت الحاضر هناك 27 نوع للاسمنت

- 1. إسمنت المداخن العالية
- 2. اسمنت حليبي (رماد) أو اسمنت مركب
- 3. الاسمنت الأبيض (يختلف في تركيبه)
 - 4. الاسمنت البورتلاندي العادي.
 - 5. الاسمنت البورتلاندي المركب
- 6. الاسمنت البورتلاندي المتصلب في درجة الحرارة العالية و مقاوم للكبريتات
 - 7. الاسمنت سريع التصلب
 - 8. الاسمنت البورتلاندي منخفض الحرارة
 - 9. الاسمنت البوزولاني

الا أن أهم هذه الانواع هي :-

1. الاسمنت منخفض الحرارة

يستخدم في اعمال الصب التي لاتتسرب منها الحرارة بسرعة مما يؤدي الى تشقق الاجسام الكونكريتية ، فيستخدم في هذه الحالات السمنت منخفض الحرارة ، يتميز هذا النوع من الاسمنت بأن حرارة التميؤ التي تتحرر نتيجة خلطه مع الماء منخفضة ، لذلك يعمد الى رفع نسبة سيليكات ثنائي الكالسيوم والومينو حديدت رباعي الكالسيوم وجعلها اعلى من الومينات ثلاثي الكالسيوم وسيليكات ثلاثي الكالسيوم ، وذلك بزيادة نسبة أوكسيد الحديديك الى خلطة المواد ألأولية . كما أن تقليل نسبة حجر الكلس في الخلطة وزيادة نسبة السيليكا تؤدي الى تقليل نسبة سيليكات ثلاثي الكالسيوم .

2. الأسمنت المقاوم للأملاح

تتآثر الومينات ثلاثي الكالسيوم بالاملاح الذائبة بالتربة الى درجة كبيرة وبشكل خاص الكبريتات ، لذلك يعمد الى خفض نسبة هذا المكون في صناعة الاسمنت المقاوم للاملاح . ويجري ذلك بزيادة نسبة اوكسيد الحديديك في خلطة الخامات واستخدام طين ذي نسبة واطئة من الالومينا ، وتخفض أيضا نسبة الجبس المضاف الى الكلنكر .

وبهذه الخلطة تكون قد رفعت نسبة الومينو حديديت رباعي الكالسيوم وخفض نسبة الومينات ثلاثي الكالسيوم ، وبذلك قد رفعنا مقاومة السمنت للاملاح بنسبة عالية مقارنة بالسمنت العادي .

3. الأسمنت سريع التصلب

يمتاز هذا النوع بسرعة تصلبة ومتانته العالية . وهذا يعود الى سرعة تصلب سيليكات الكالسيوم في السمنت ، كذلك نعومته ودقة طحنة ، وهذا يرفع من صلادته . لذلك يعمد الى رفع نسبة الكالسيوم في الخام المعد لانتاج هذا النوع من الاسمنت ، الجدول أدناه يوضح مقارنة بسيطة بين نسب الاكاسيد في أنواع الاسمنت .





يعرف النفط بالبترول الخام (Crude petroleum)، أو الزيت الخام (Crude Oil) هو سائل داكن اللون يميل إلى السواد، يتميز بلزوجة ملحوظة، ورائحة مقبولة إذا كان يحتوي على نسبة ضئيلة من مركبات الكبريت والنيتروجين، ورائحة غير مقبولة إذا إحتوى على نسب عالية من مركبات هذين العنصرين، أو أحدهما. سائل البترول أخف من الماء، وتختلف كثافته باختلاف أنواعه. وهو سائل قابل للإحتراق.

ويطلق على البترول الخام تسميات مثل

الزيت المر (Sour Oil) إشارة إلى وجود نسبة عالية من مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين

(Hydrogen sulfide) والمركبتانات (Mercaptanes)

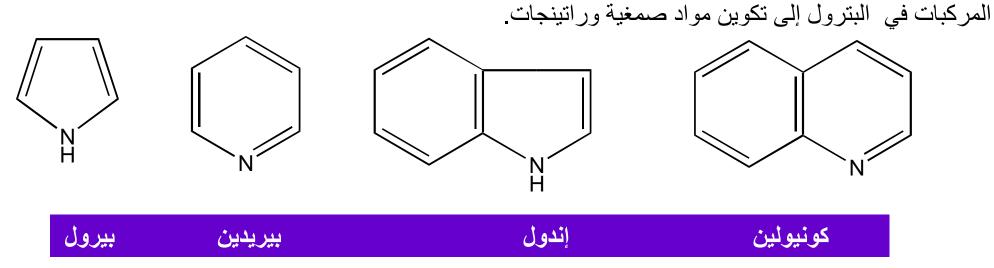
وبالزيت الحلو (Sweet Oil)، إذا كانت نسبة هذه المركبات ضئيلة.

وأهم المركبات الكبريتية التي يعم وجودها في البترول، هي مركبات المركبتان والثيوفين، بالإضافة إلى غاز كبريتيد الهيدروجين (H2S)، وبعض الكبريت.



المركبتان الثيوفين

غالباً ما تخلو بعض أنواع البترول الخام من مركبات النيتروجين، نظراً لتحللها في درجات الحرارة العالية. وإن وجدت مثل هذه المركبات، فإنها توجد على هيئة مشتقات البيريدين، والكونيولين، والبيرول، والإندول. يؤدي وجود هذه



يحتوي البترول الخام أيضاً، على كميات قليلة من الشوائب، وقد توجد بعض العناصر معدنية كـ ذرات النيكل و غير ها من العناصر المعدنية في جزيئاتها. من أهم المركبات الأوكسجينية التي توجد في خام البترول هي بعض الفينو لات، وبعض الأحماض النافتينية.



نظريات البترول

النظرية اللاعضوية (غير الحيوي)

النظرية العضوية (الحيوية)



يفترض العالم هوفر Hover ان النفط تكون من اصل نباتي وحيواني, إستناداً لما أثبتته التحاليل الكيميائية بأن سائل البترول (النفط) يتألف من مزيج من المواد العضوية، فقد سادت النظرية العضوية التي توضح أصله وكيفية تكوينه.

فالمرحلة الأولى

في تكوين النفط تتضمن تجمع بقايا الحيوانات، والنباتات، والطحالب، والأحياء الدقيقة (المكوّنة أصلاً من بروتينات، كربوهيدريدات، دهون) في قاع البحار والمستنقعات وطمرت هذه البقايا بأثقال من الأتربة والرمال وتعرضت عبر ملايين السنين إلى ضغط هائل تحولت الأتربة والرمال إلى صخور رملية, بعد انحسار وتبخر مياه البحار والمستنقعات شكل المزيد من الضغط على تلك المواد الحيوية

المرحلة الثانية

نشطت عمليات التفكك الحيوي لهذه المواد العضوية المتجمعة بفعل البكتريا، والأحياء الدقيقة الأخرى. فتفككت البروتينات إلى أحماض أمينية، والكربوهيدريدات إلى سكريات أحادية، والدهون إلى أحماض دهنية. وتبع ذلك تكسر هذه النواتج إلى جزيئات هيدروكربونية—أوكسجينه، ثم إلى هيدروكربونات مثل غاز الميثان، وثاني اكسيد الكربون، وتصاعد بخار الماء. ونتيجة للضغط الهائل والحرارة الشديدة، نشطت التفاعلات الكيميائية بين هذه النواتج، فتحولت الى مادة كثيفة تعرف بالكيروجين (Kerogene). وبمرور السنين، وبتزايد الضغط والحرارة، تحولت مادة الكيروجين تدريجيا، خلال سلسة من التفاعلات الكيميائية، إلى نفظ أو بترول.

ملاحظة

ان وجود بعض الهياكل العظمية والمخلفات الحيوانية المعدنية و وجود البترول بالقرب من شواطئ البحار أو تحتها أو في المناطق التي كانت مغمورة بالمياه يدل على صحة هذه النظرية و يجعلها أكثر شمولاً

النظرية اللاعضوية

ان كميات ضخمة من الكربون الموجود طبيعياً على الأرض, بعضه في شكل هيدروكربونات. ونظرا لأن الهيدروكربونات أقل كثافة من الموائع المسامية, فإنه يتجه للأعلى.

تشير فرضية مندليف (1876 م) ان الخليط النفطي يتكون من المركبات الهيدروكاربونية, التي تتكون في باطن الارض بفعل الضغط وبخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن

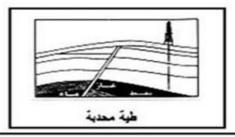
$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$
 $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$

وأثبتت حسابات الديناميكة الحرارية والدراسات العملية أن الألكانات لا تنتج تلقائياً من الميثان في الضغوط الموجودة في الأحواض الرسوبية.

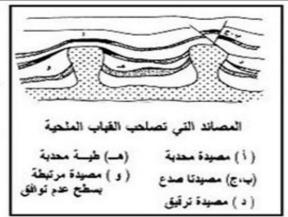
وعلى هذا فإن نظرية المنشأ الغير حيوي للهيدروكربونات تفترض التكون العميق.



محاجر البترول



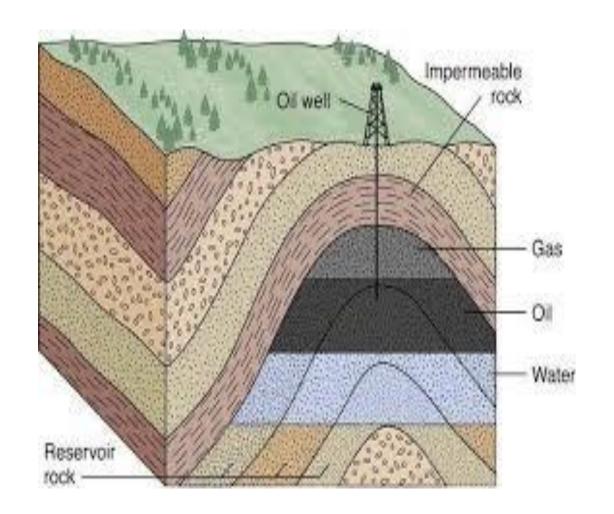




توجد حقول البترول في المناطق التي كانت تغطيها البحار والمناطق التي عانت تغيرات جيولوجية عبر العصور, ان حوض البترول عباره عن منطقة تتراوح مساحتها بين 20-10000 كيلومتر مربع ويوجد النفط في داخل الارض بين طبقات مستوية او بين طبقات حجرية حيث تعرف هذه المخابئ بأسم (المناطق الاولية)

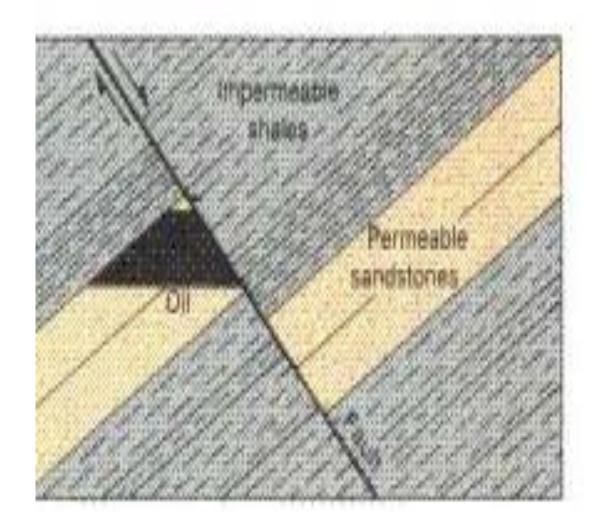
قد يتسرب خلال تجاويف الطبقات المسامية والشقوق الارضية ليستقر في مخابئ اخرى تدعى المناطق الثانوية وقد تسمى ب المصائد او المحاجر.

العوامل الجيولوجية تساعد على تكون مجاحر البترول والتي تكون باشكال مختلفة ومن اهمها:-



1- القباب :-

يستند تكون هذا النوع من المحاجر الى نظرية الالتواء والمرتفعات, حيث يتسرب النفط من المناطق الاولية الى مكان آخر ذو جوانب صلبة ثم بفعل التغيير الجيولوجي يحدث تحدب وهذا يؤدي الى تكون القبة الارضية, نتيجة تصاعد الغازات لتملأ فضاء القبة وتليها البترول والمياه الجوفية



2- الشقوق والفوالق:-

التغير الجيولوجي المفاجئ لمناطق البترول الاولية يؤدي الى شق الطبقات الارضية الى شقين احدهما يعلو الاخر, وهذا الانشقاق يسبب تغيير ترتيب الطبقات المسامية وتجاويف الارضية

3- البحيرات :-

تتجمع الرواسب النفطية في مناطق مستوية مسببة تكون بحيرات نفطية يزداد كلما اقتربنا من مركزها ويتلاشى عند اطرافها الراواسب النفطية يزداد عمقها في وسط البحيرة, وان تكلس اطراف البحيرة النفطية يساعد على عدم تسرب البترول منها لذا نشاهد احيانا عدة بحيرات نفطية تفصلها حواجز كلسية



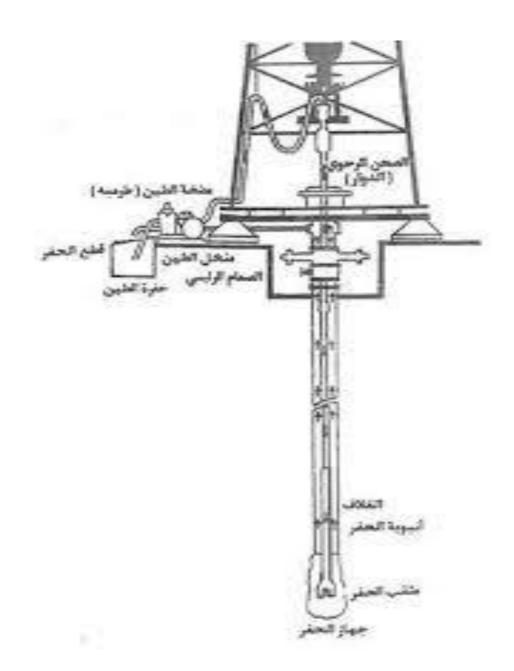
أستخراج البترول

هناك عدة طرق لاستخراج البترول وهي

أ- الحفر بالدق Cable Tool

يتكون جهاز الحفر من المطرقة Bit او الدقاق الذي يتصل بعمود ذي الوزن الثقيل المعلق بسلك حديدي متين, وتعتمد هذه الطريقة على اسقاط عمود الحفر والدقاق في الحفره, ويسبب ذلك الى تفتت الصخور والتي تزال بين الحين والاخر.

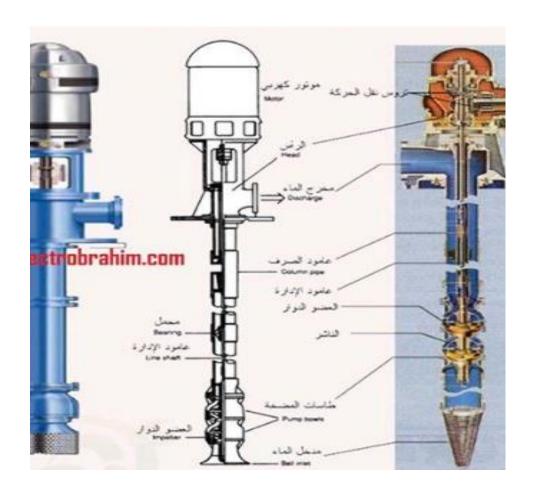
تعد هذه الطريقة خطرة بسبب التدفق المفاجئ للغاز والبترول مما قد يسبب أحداث حرائق هائلة



ب- الحفر بالدوران

يتكون الجهاز من عمود الحفر الذي يتكون من مجموعة انابيب مترابطة مع بعضها البعض, حيث يدلى العمود من برج الحفر ويتم تدويره بواسطة قاعده دائرية تتحرك بواساطة محرك ميكانيكي وفي نهاية العمود يثبت الدقاق الذي يستطيع تكسير الصخور واختراقها.

يدفع السائل داخل المضخات الى داخل الانابيب حيث يمتزج مع التراب ثم يخرج المحلول عن طريق الفراغ المتكون بين عمود الحفر وجدار البئر بصورة مستمرة.



3- الحفر التوربيني

هناك تشابه كبير بين هذه الطريقة و سابقتها الا ان العمود لا يدور بكامله في داخل البئر وانما يدور منه فقط الطرف الاسفل الذي يحتوي على التوربين الذي يعمل على ضغ السائل في داخل الانابيب وهذا يسهل حفر الصخور ذات الصلابة العالية.



تصنيف النفط الخام

يصعب تحديد التركيب الدقيق لمزيج النفط بسبب العدد الكبير من المركبات التي يحتويها. فقد اتضح أن هذا المزيج يحتوي على ثلاث اقسام وهي:-

1. النفط الخام البرافيني: يحتوي على نسبة كبيرة من المركبات

الهيدروكاربونية البرافينية المشبعة ذات الاستقرار العالي (CnH2n+2)

2- لنفط الخام النفتيني: يحتوي هذا النفط على نسبة كبيرة من الهيدروكاربونات النفتينية التي تكون حلقية مشبعة (CnH2n)

3- النفط الخام الاسفاتي: يحتوي على نسبة كبيرة من الهيدروكاربونات الاورماتية (CnH2n-6)

وهي المركبات الحلقية غير المشبعة وابسط مثال هو البنزين.

ومن المفيد ان نذكر هنا ان النفط الخام يحتوي على نسب متفاوته من المركبات هيدروكاربونية

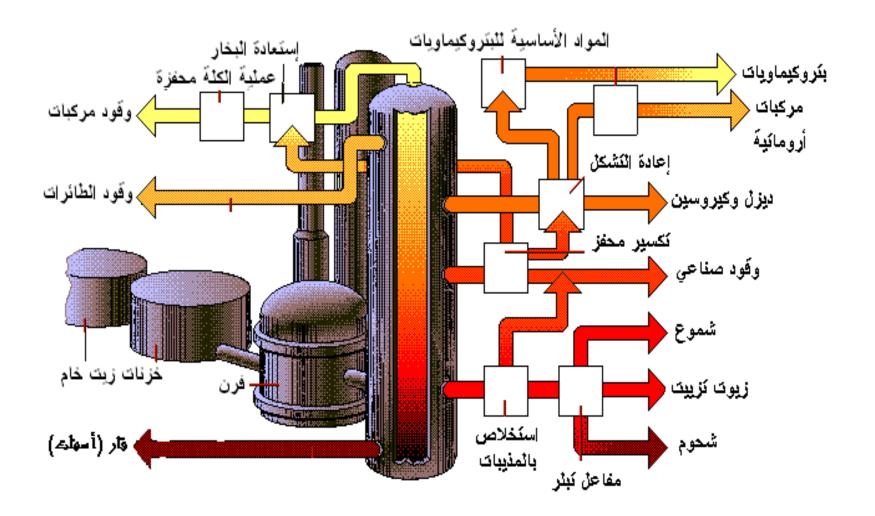
أخرى مثل السلاسل الاولفينات وسلاسل الحلقية ذات الدرجات الغليان العالية (CnH2n-4)

تكرير البترول

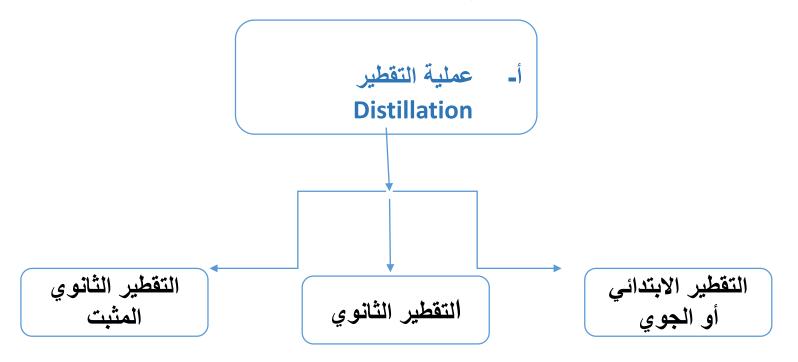
أول العمليات التي تجري في تكرير البترول الخام، هي تجزئته إلى مقطرات تجمع في مجال واسع من درجة الغليان، وذلك من خلال عملية تعرف بالتقطير التجزيئي (Fractional Distillation).

بما أن كل جزء مقطر يفصل في مدى واسع من درجة الغليان.

فإن كل مقطر يحتوي على العديد من المركبات الهيدروكربونية. تختلف من مكوّنات مقطر آخر، تم فصله في مجال درجة غليان مختلف.



ويمكن تلخيص تكرير البترول بثلاث عمليات هي :-



المصنادر

1- الكيمياء الصناعية

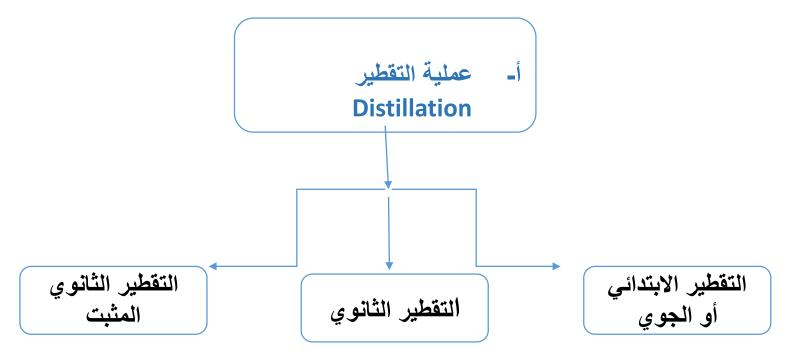
2- الكيمياء الصناعية

3- الانترىيت

تألیف د. جواد کاظم , د. سلوی عبد القادر , د. محی رسول حمود, د. عمار هانی , د. محمد صادق تأليف دعلى فليح عجام , د. نبيل محمد على العبيدي



ويمكن تلخيص تكرير البترول بثلاث عمليات هي :-



نقصد بالتقطير الثانوي المثبت هو عملية تثبيت البنزين الخام تحت ضغط مرتفع, اي تخليص البنزين من الغازات الذائبة والغازات الكبريتية

عمليات تكرير البترول

تتلخص عملية تكرير البترول بثلاث عمليات رئيسية وهي

أ- عملية التقطير

قي هذه العملية يتم فصل المكونات المتطايرة من المنتجات النفطية الثقيلة للبترول بأستخدام خاصية التطاير و اختلاف درجات الغليان للمركبات

1- التقطير الابتدائي أو الجوي

تتم هذه العملية على ثلاث مراحل أولها مرحلة التبخير وذلك بأستخدام المبادلات الحرارية والافران, ويتم تسخين البترول الى درجة حرارة التحويل, والمرحلة الثانية هي الفصل حيث ترسل الابخرة والسوائل الناتجة الى برج مصمم بشكل خاص فيتجزأ الخليط الساخن الى ابخره غازية تخرج من الأعلى والسوائل المتوسطة و الثقيلة تسحب من الجوانب وما يتبقى من مواد تسحب من اسفل البرج

2- التقطير الثانوي

تتم هذه العملية تقطير تحت ضغط مخلخل حيث تقطر المواد غير المتطايرة المسحوبة من اسفل البرج تحت ضغط 14-30 ملم ز وبدرجة حرارية تزيد عن 500م.

ويمكن الحصول بهذه على زيت الديزل من اعلى البرج ومواد شمعية وبرافينية من الجوانب اما الخام الزيت الثقيل فأنه يسحب من الأسفل

3- التقطير الثانوي المثبت

وهي عملية تثبيت البنزين الخام تحت ضغط مرتفع, أي تخليص البنزين من الغازات الذائبة والغازات الكبريتية, وان الضغط المستخدم في هذه العملية يتراوح بين 10-15 ضغط جوي

عمليات تكرير البترول

تتلخص عملية تكرير البترول بثلاث عمليات رئيسية وهي

ب- عملية المعالجة

يمكن تلخيص المعالجة الى عمليتين أساسيتين هما:

1. المعالجة الطبيعية

يمكن في هذه العملية التخلص من الماء الموجود مع الغاز بواسطة غرابيل خاصه تسمى الغرابيل الجزيئية وكذلك لفصل البرافينات الاعتيادية من النفط (الكيروسين) وقد تستعمل المذيبات العضوية لاستخلاص بعض المركبات مثل استعمال الفورمالدهايد.

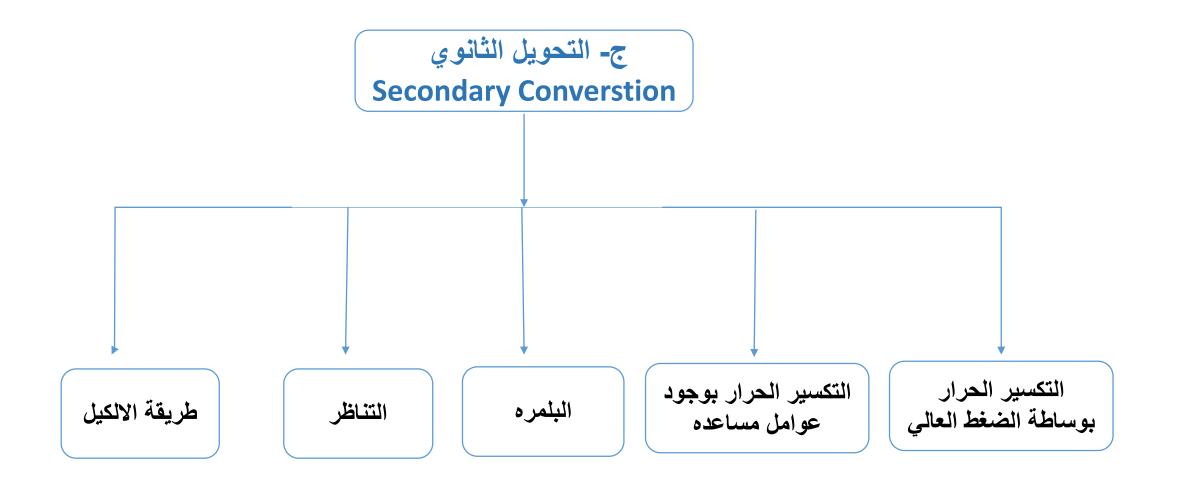
عمليات تكرير البترول

2. المعالجة الكيمياوية

في هذه الحالة يتفاعل احد المركبات الكيماوية مه احد المركبات العضوية او الشوائب الموجوده في المنتوج الخام ثم يفصل المركب الجديد بأحدى علميات الفصل الجديده.

❖ تعد الهدرجه من اهم عمليات المعالجة الكيماوية, حيث يستخدم الهدروجين عند درجة 400 م وضغط
 (25-45) جوي الذي يستطيع ان يتفاعل تحت هذه الظروف مع المركبات الكبريتيه والنتروجينيه بوجود بعض العوامل المساعده مكوناً غازات كبريتيد الهدروجين والامونيا التي يتم فصلها بعد تخفيض النفط.





• في هذه العملية يتم تحويل المنتجات البترولية الثقيلة الى أخرى خفيفة او إعادة تشكيل جزيئات الغازات والمواد الطياره الى مركبات ذات درجة او كثافة عالية تصلح في انتاج بنزين السيارات.

ان من اهم عمليات التحويل الثانوي هي:

1. التكسير الحراري بوساطة الضغط العالي: وجد ان معاملة الزيوت الثقيلة ذات درجات الغليان العالية بضغط وحرارة عاليين (500 م, 85 جو) يسبب في تحطيم جزيئاتها فتتكون مركبات ذات اوزان جزيئية واطئة إضافة الى تكون فحم الكوك النفطي. وبذلك يتم الحصول على نسب مرتفعة من البنزين والكيروسين.

2. التكسير الحراري بوجود عوامل مساعده: في هذه الطريقه تمرر الزيوت الثقيلة على عوامل مساعده مثل أوكسيد المنيوم / اوكسيدالسيليكون (AL_2O_2 SiO₂) عند درجة حرارة 500 م وتحت ضغط 2 جوي فتتحطم الجزيئات الثقيلة وينتج الخليط الخفيف. يعاد العامل المساعد وذلك بأكسدة الكاربون المتراكم حوله بواسطة تيار من الاوكسجين أو الهواء الحار.

3. البلمرة: ان هذه العملية هي عكس عملية التكسير الحراري, حيث يتم بها ربط الجزيئات الصغيرة مع بعضها البعض لتعطي مركباً ذا وزن جزيئي عال يصلح استعماله وقوداً للسيارات أو غيرها.

4- التناظر: ان هذه الطريقة يتم تحويل الهيدروكاربونات البرافينية غير المتفرعه الى هيدروكاربونات برافينية متفرعه ذات عدد اوكتان عال , حيث تحرر ابخره الهيدروكاربونات على عامل مساعد مثل كلوريد الالمنيوم وبدرجة 120 م وتحت ضغط 9 جوي.

5- طريقة الالكيل: ان هذه الطريقة يتم تكاثف البرافينات المتفرعة مثل ايزوبيوتان مع بعض الاوليفينات بوجود بعض العوامل المساعده تنتج مركبات مشبعة متفرعه. وعلى نطاق تجاري يمكن مفاعلة الاوليفينات التي هي اكبر من الاثلين بوجود حامض الكبريتيك وبدرجة (-5 الى 25 م) مع مركب ايسوبيوتان فنحصل على ثلاث مركبات رئيسية.



الصناعات البتروكيمياوية

• تعرف الصناعات البتروكيمياوية بأنها تلك الصناعات التي تعتمد على مشتقات البترول الخام والغاز الطبيعي كمادة أولية لأنتاج عدد لايحصى من المركبات الصناعية التي تلعب دور كبير وبارز في حياتنا اليومية. ولولا المنتجات البلاستيكية والالياف والمطاط الصناعي لأصبحت الحياة صعبة وغير مريحة.

خصائص الصناعات البتروكيمياوية

تمتاز الصناعات البتروكيمياوية بمزايا عديده منها:

1- استخدام احدث الأجهزة واحدث الطرق للإنتاج, والسبب في ذلك هو البحوث والدراسات العلمية المكثفة التي صبت في سبيل ذلك.

2- انتاج مصنوعات جديده تتصف بمزايا تفوق المصنوعات المماثلة سابقة فالمواد البلاستيكية التي كانت في السوق بالأمس ليست كما هي حاليا في الأسواق لاتضاهيها.

3- تلوث البيئة ويعود السبب في ذلك الى الكميات الهائلة من الابخرة الغازات والفضلات التي تطرحها الصناعات البتروكيمياوية.

خصائص الصناعات البتروكيمياوية

- 4- ارتفاع كلفة انشاء مصانع الصناعات البتروكيمياوية. ان الصناعات البتروكيمياوية من الصناعات المعقدة التي يحتاج انشاؤها الى مبالغ هائلة بسبب ارتفاع كلفة انشاء المصانع.
- 5- تمتاز كميات الإنتاج في الصناعات البتروكيمياوية بانها تكون كبيرة ومتنوعة لذلك يجب توفير أسواق محلية وعالمية قبل التفكير في قيام صناعات بتروكيمياوية
- 6- ارتفاع كلفة الصيانه في الصناعات البتروكيمياوية ولذك لان الأجهزة المستخدمة والمكائن تكون معقده

المواد الأولية للصناعات البتروكيمياوية

البترول الخام هو المادة الأولية والأساسية في الصناعات البتروكيمياوية. ويمكن الحصول من عملية التقطير التجزيئي للبترول الخام على العديد من المشتقات البترولية ومنها:

أولا: غازات التصفية التي يمكن الاستفادة منها في بعض الصناعات البتروكيمياوية.

ثانيا: سوائل هيدروكاربونية التي يمكن الاستفادة منها كوقود

ثالثاً تعد النفثا المادة الأولية الرئيسة لعدد من المركبات الصناعية

الصناعات البتروكيمياوية

ان عملية التكسير في الصناعات النفطية تهدف الى الزيادة في انتاج المشتقات النفطية الخفيفة الى حساب المشتقات الأخرى. وتكوين مزيج من المركبات السائلة المتدرجة في أوزانها, بينما في مجال الصناعات البتروكيمياوية فانها تهدف الى الحصول على مركبات كيمياوية محدد وذا نقاوة عالية تجعلها صالحة للاستخدام كمواد أولية لصناعات كيمياوية أخرى.ومن الامثله عليها هو الاثلين

الاثلين

يعد الاثلين اول المركبات الهيدروكاربونية غير المشبعة من اهم وافضل النواتج الأولية لانه يستخدم كمادة أساسية لعديد من الصناعات ,كما يستهلك العالم كميات هائلة من الاثلين سنويا . ونحصل على الاثلين صناعياً من الطرق التالية

1- الحل الحراري للايثان

يمكن الاستفادة من الايثان كمادة أولية لإنتاج الاثلين حيث تستخدم هذه الطريقة في البلدان الصناعية التي يتوفر الغاز الطبيعي فيها تجري عملية الحل الحراري عن طريق امرار الايثان مع بخار الماء في انابيب تصل درجة حرارتها الى 830م

• يسمح للمزيج البقاء لفترة زمنية قصيرة بحدود الثانية و تتكون الجذور الحره نتيجة الحرارة العالية , وبعد ذلك تحدث تفاعلات بين الجذور الحرة وبالتالي نحصل على الاثلين كما مبين بالمعادلات التالية

$$CH_3$$
 — CH_3 — CH_3 — $CH_4 + CH_2CH_3$
 CH_3 + $H:CH_2CH_3$ — $CH_4 + CH_2CH_3$
 $H:CH_2-CH_2$ — CH_2 — CH_2 — CH_2 + H
 $H:CH_2-CH_2$ + H — CH_2 — CH_2 — CH_2 + H_2

2- الحل الحراري للنفثا

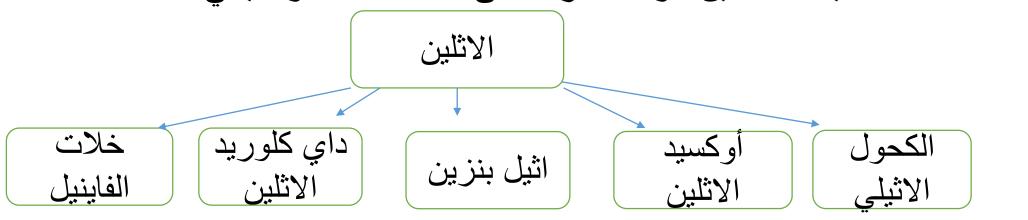
تستخدم هذه الطريقة للإنتاج الاثلين في البلدان التي لايتوفر الغاز الطبيعي ويمكن الحصول على نسبة 55%من الاثلين. تجري عملية الحل الحراري للنفثا عن طريق امرار بخار الماء والنفثا داخل انابيب مسخنة الى درجة حرارة تتراوح بين750-830 م, نتيجة الحراة العالية تتكون جذور حره وتحدث عدّة تفاعلات ونحصل على الاثلين كما مبين بالمعادلة التالية:

3- مصادر أخرى

يمكن الحصول على الاثلين ولكن بنسب ضئيلة من العمليات التصنيعية للبنزين.

مشتقات الاثلين

هناك مشتقات عديدة لـ الاثلين سوف نذكر ها على شكل مخطط توضيحي



وهذه المركبات تعتبر أيضا مواد اولية لتحضير مركبات عضوية اخرى