جمهورية العراق

وزارة التربية

المديرية العامة للتعليم المهني

العلوم الصناعية

الصناعات البتروكيمياوية

الثالث



جمهورية العراق
وزارة التربية
المديرية العامة للتعليم المهني

العلوم الصناعية
الصناعات البتروكيمياوية
الثالث

المؤلفون

الدكتور المهندس كاظم نوري عبد
الدكتور عماد طه بكر
الدكتورة نيران خليل ابراهيم
الدكتورة نجاة جمعة صالح

الطبعة الثالثة
2019 م – 1440 هـ

المقدمة

تمثل صناعة البتروكيمياويات أهمية كبيرة للدول المنتجة للنفط والغاز الطبيعي كهدف استراتيجي مهم لتنويع مصادر دخلها القومي ، وتقليل اعتمادها شبه الكلي على صادرات النفط الخام .

بدا الاستغلال الواسع الانتشار للنفط والغاز الطبيعي في صناعة المواد البتروكيمياوية خلال العشرينات من القرن الماضي وقد شرعت الشركات البتروكيمياوية في استخدام النفط والغاز الطبيعي لإنتاج مواد بتروكيمياوية متنوعة رخيصة الثمن مقارنة بالفحم الحجري، ومكنت المواد البتروكيمياوية المنتجين من إنتاج مواد مثل البلاستك والمنسوجات الاصطناعية والمطاط وغيرها.

تعددت منتجات الصناعات البتروكيمياوية ودخلت مختلف مجالات الاستخدام، فالكيمياويات العضوية المنتجة من البترول حلت محل مثيلاتها المنتجة من الفحم وغيره من المواد التي تستخدم في مجالات صناعية عديدة، واستخدمت المواد البلاستيكية بدلا من الورق والصفيح والجلود الطبيعية بل والمعادن أيضا في مجالات التعبئة وإنتاج المصنوعات الجلدية والأجهزة الكهربائية وفي صناعة السيارات وإنشاء المباني. وتكمل الألياف الصناعية الاحتياجات العالمية من القطن والصوف والحرير وأصبح الإنتاج الصناعي منها يزيد على الإنتاج الطبيعي. أما المطاط الصناعي فقد فاق إنتاج المطاط الطبيعي ويستخدم أساسا في إنتاج إطارات السيارات.

تمثل الصناعات البتروكيمياوية في العصر الحاضر والمستقبل اهم القطاعات الصناعية تأثيرا على تطور التنمية الاقتصادية حيث إنها تمثل القاعدة الأساسية لتنمية الدول صاحبة الإنتاج النفطي والغاز لذلك يجب ان يتم التركيز والاهتمام بهذه الصناعة، وهذا يتطلب إعداد وتطوير كوادر فنية متخصصة في هذا المجال. وتعبيرا عن اهتمام المديرية العامة للتعليم المهني بهذا الاختصاص فقد تم تاليف الكتب المنهجية له ومنها كتاب العلوم الصناعية للمرحلة الثالثة / ليكون متمما لمناهج المرحلة الثانية.

يحتوي الكتاب على ستة فصول تتضمن الأسس العلمية لعمليات إنتاج المركبات البتروكيمياوية الوسطية والنهائية وأنوعها وخواصها واستخداماتها بالإضافة إلى موضوع التفاعلات الكيمياوية وأنواع المفاعلات كونها تمثل الوحدات الأساسية في المصانع البتروكيمياوية، وقد تم عرض بعض التطبيقات الرياضية لتعزيز المفاهيم العلمية لدى الطالب. تضمن الكتاب فصلا عن التآكل باعتباره مشكلة رئيسية تتعرض لها خطوط الإنتاج والأجهزة والخزانات والأبنية في المصانع البتروكيمياوية.

نأمل ان يحقق هذا الكتاب الأهداف المعرفية ويوسع مدارك الطالب في تخصص الصناعات البتروكيمياوية، كما نرجو من إخواننا المدرسين الذين يقومون بتدريس الكتاب يوافونا بملاحظاتهم ومقترحا تهم من اجل تطوير مضامينه. ومن الله التوفيق.

المحتويات

الفصل الاول	27- 5
الفصل الثاني	44-27
الفصل الثالث	78-44
الفصل الرابع	114-78
الفصل الخامس	160-114
الفصل السادس	190-160
المصادر	190

الفصل الأول

الأوليفينات

أهداف الفصل

بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على ان:

1 – يتعرف على أنواع الأوليفينات وخواصها وطرق إنتاجها.

2 – يفهم طرق إنتاج الأثيلين واساليب تنقيته وفصل النواتج.

3 – يفهم طريقة إنتاج البروبلين من الميثانول.

4 – يتعرف على البيوتيلينات وطرق تصنيعها وأهميتها في الصناعات البتروكيمياوية وإنتاج الوقود.

5 – يتعرف على طرق إنتاج البيوتادائين والايزوبرين وخواصهما.

6 – يتعرف على طرائق فصل المركبات الاروماتية (BTX).

1-1 تمهيد

ألاوليفينات أو الالكينات عبارة عن هيدروكاربونات غير مشبعة تحتوي في تركيبها على آصرة كاربون-كاربون المزدوجة (C=C) التي تعتبر المجموعة الفعالة للالكينات وعلى أساسها تعاني الاوليفينات مختلف التفاعلات العضوية، وتوجد الاوليفينات على نوعين:

- ألاوليفينات المستقيمة وصيغتها التركيبية العامة C_nH_{2n}.

- ألاوليفينات الحلقية وصيغتها التركيبية العامة CnH_{2n-2}.

أن ابسط ألاوليفينات المحتوية على آصرة مزدوجة هو الأثيلين $CH_2=CH_2$.

والاوليفينات مواد أساسية ذات أهمية بالغة في الصناعة يمكن تقسيمها إلى ثلاثة مجاميع:

1- الاوليفينات الواطئة ويمثل العدد الكاربوني فيها (2-4) ذرة كاربون.
2- الاوليفينات المتوسطة ذات العدد الكاربوني (5-8) ذرة كابرون.

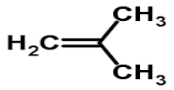
3- الاوليفينات الثقيلة يكون فيها العدد الكاربوني (9-18) ذرة كاربون.

تعتبر الاوليفينات الواطئة والمتوسطة مواد أولية أساسية للصناعات البتروكيميائية، حيث تستخدم في إنتاج الكحولات وصناعة الملدنات وإنتاج المطاط الصناعي polyisoprene وفي صناعة بعض أنواع الراتنجات (risnes) كما يستخدم الهكسين ذو العدد الكاربوني (6) في البلمرة ألمشتركة copolymerization مع الأثيلين لإنتاج البولي أثيلين polyethylene واطئ الكثافة الخطي.

أما الاوليفينات العالية أو الثقيلة فتتمتع بأهمية خاصة حيث تستخدم كمواد أولية أساسية في أنتاج الالكيل بنزين المستخدم في صناعة المنظفات كما تستخدم في إنتاج زيوت التزييت التخليقية synthetic lubricating oilsوفي الصناعة النسيجية ومواد التجميل.

ولكل من الأوليفينات المذكورة طريقة ومسلك للإنتاج مصدره الرئيسي الهيدروكاربونات والمشتقات النفطية التي سيتم التطرق لها ضمن الفصل.

2-1 الاوليفينات الواطئة

تمثل الاولفينات الواطئة المركبات الهيدروكاربونية ذات العدد الكاربوني (2-4) وتشمل الأثيلين والبروبلين والبيوتيلينات (الأيزوبيوتلين  ، 1- بيوتلين، 2- بيوتلين) بالإضافة إلى البيوتادائين، وهي مواد ذات طبيعة غازية استخداماتها الصناعية واسعه جداً.

تنتج الاولفينات الواطئة، بصورة عامة، من المشتقات ألنفطية الخفيفة أو الغاز الطبيعي بعمليات تدعى الانحلال الحراري أو التكسير الحراري pyrolysis، ويمكن إنتاجها بالتكسير الحراري المحفز أيضا (أي بوجود عامل مساعد) catalytic cracking في مجمعات إنتاجية تتكون من ثلاث وحدات رئيسية وهي:

اولا - الانحلال الحراري الذي ينتج عنه غازات الانحلال الحراري.

ثانيا - تبريد عالي وضغط (كبس) غازات الانحلال الحراري.

ثالثا - فصل مكونات النواتج بضمنها الأثيلين.

تجري عملية الانحلال ال حراري pyrolysis في أفران أنبوبية تسخن تسخين عالي بمشاعل أرضية عمودية أو جانبية حيث تبدء عملية التكسير الحراري.

ولأهميتها الاقتصادية الكبيرة في الصناعات البتروكيميائية، سنتناول بعض طرائق إنتاجها على المستوى الصناعي.

1-2-1 إنتاج الأثيلين Ethylene Production

يدخل غاز الأثيلين في ألعديد من ألصناعات البتروكيميائية مثل صناعة البولي أثيلين عالي الكثافة (HDPE)وواطئ الكثافة (LDPE) المستخدم في الزراعة المحمية، وصناعة كلوريد الفنيل الذي يصنع منه ال (PVC) والأثيلين كلايكول والبولي ستايرين. ويبلغ مجمل ما ينتج حاليا من غاز الأثلين في العالم 156 مليون طن سنويا.

وينتج الأثيلين من عمليات الانحلال الحراري pyrolysis أو تسمى أيضا التكسير البخاري steam crackingأو بطريقة التكسير الحراري العامل ال مساعد Catalytic Cracking، للغاز الطبيعي وبالتحديد من غازي الايثان أو البروبان. وكذلك من النفثا الخفيفة الناتجة من عمليات تصفية النفط الخام والمشتقات النفطية (الهيدروكاربونية) الأخرى وفي كل الأحوال يعتمد الإنتاج على توفر تلك المواد وأسعارها.

وسنتناول في أدناه طرائق الإنتاج من ألايثان والنفثا الخفيفة:

1-1-2-1 إنتاج الأثيلين من غاز الايثان

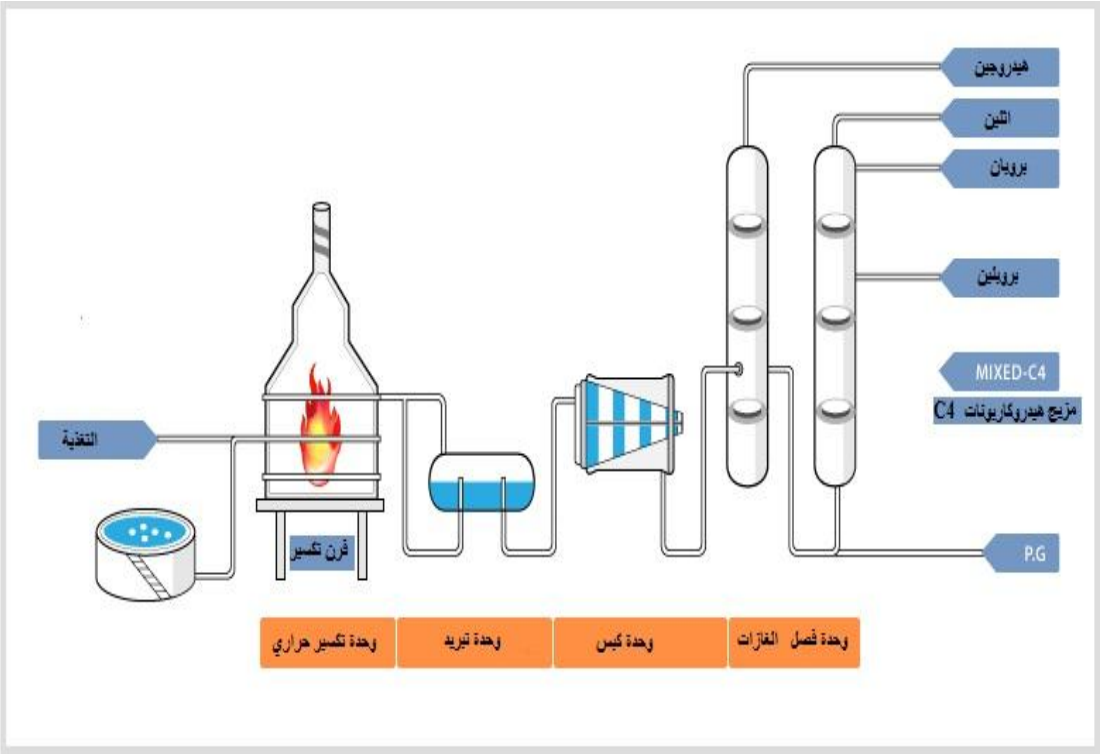
يعد غاز الايثان المادة الأولية المثالية لإنتاج الأثيلين بعملية التكسير الحراري pyrolysis وتتم هذه العملية في أفران أنبوبية ضمن ظروف تشغيلية محددة للوصول إلى أعلى نسبة تحويل لإنتاج الأثيلين وتقليل النواتج العرضية.

كيميائيا تتضمن عملية التكسير الحراري نزع الهيدروجين (dehydrogenation) من الايثان وتحويله إلى أثيلين كما في المعادلة:

$$CH_3CH_3 + \text{حرارة} \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2 \qquad \textbf{(1-1)}$$

تبدأ عملية الإنتاج بتسخين أولي لغاز الايثان بواسطة المبادلات الحرارية، ليتم بعد ذلك أضافة بخار ماء لتخفيف غاز الايثان والسيطرة على الضغط في الأفران الأنبوبية (المفاعلات)، بحيث تكون نسبة الإضافة 0.25 كغم بخار ماء/ 0.40 كغم ايثان. يسخن خليط الغازات بعد ذلك بصورة مباشرة بواسطة المشاعل الأرضية المسخنة للأفران إلى درجات حرارة (800-870 °C) ، وزمن تلامس (0.2-0.3) ثانية (زمن التلامس يعني زمن تعرض الخليط إلى الحرارة أو التسخين).

تصل نسبة التحول خلال هذه العملية إلى 80% أثيلين أي أن أنتاج طن واحد من الأثيلين يحتاج إلى (1.25) طن من الايثان مع ظهور نواتج عرضية ليست بالمهمة عدا غاز الهيدروجين. الشكل (1-1) يمثل مخطط لإنتاج الأثيلين.



شكل 1-1 : مخطط إنتاج الأثيلين من الايثان (للاطلاع)

1-2-1- 2 أنتاج الأثيلين من النفثا الخفيفة

تستخدم النفثا الخفيفة مادة أولية في صناعة الأثيلين في عمليات الانحلال الحراري pyrolysis أو التكسير البخاري steam cracking، حيث تسخن النفثا تسخين أولي من خلال تبريد نواتج التكسير الحراري بواسطة المبادلات الحرارية، ثم تمزج مع بخار ماء وتسخن إلى درجة حرارة (300 °C) في منطقة تيارات الحمل (الهواء الساخن الناتج من عادم تسخين الأفران) وتدفع بضغط 5 bar إلى الأفران الأنبوبية المصنوعة من سبائك خاصه وتوجد على جدران أو وسط هذه الأفران مشاعل حرارية للتسخين لرفع درجة حرارة مزيج النفثا وبخار الماء إلى 800 °C في منطقة الإشعاع داخل الأفران ويتم الحفاظ على هذه الدرجة الحرارية من خلال مسيطرات أوتوماتيكية.

تتضمن ظروف التكسير الحراري للنفثا التسخين 800°C وإضافة بخار الماء، لتخفيف النفثا ومنع تكون الكاربون الذي يمكن ان ينتج من التكسير الحراري، بنسبة (0.6 Kg Steam/Kg Naptha) وزمن تلامس (0.8-1.0 second) .

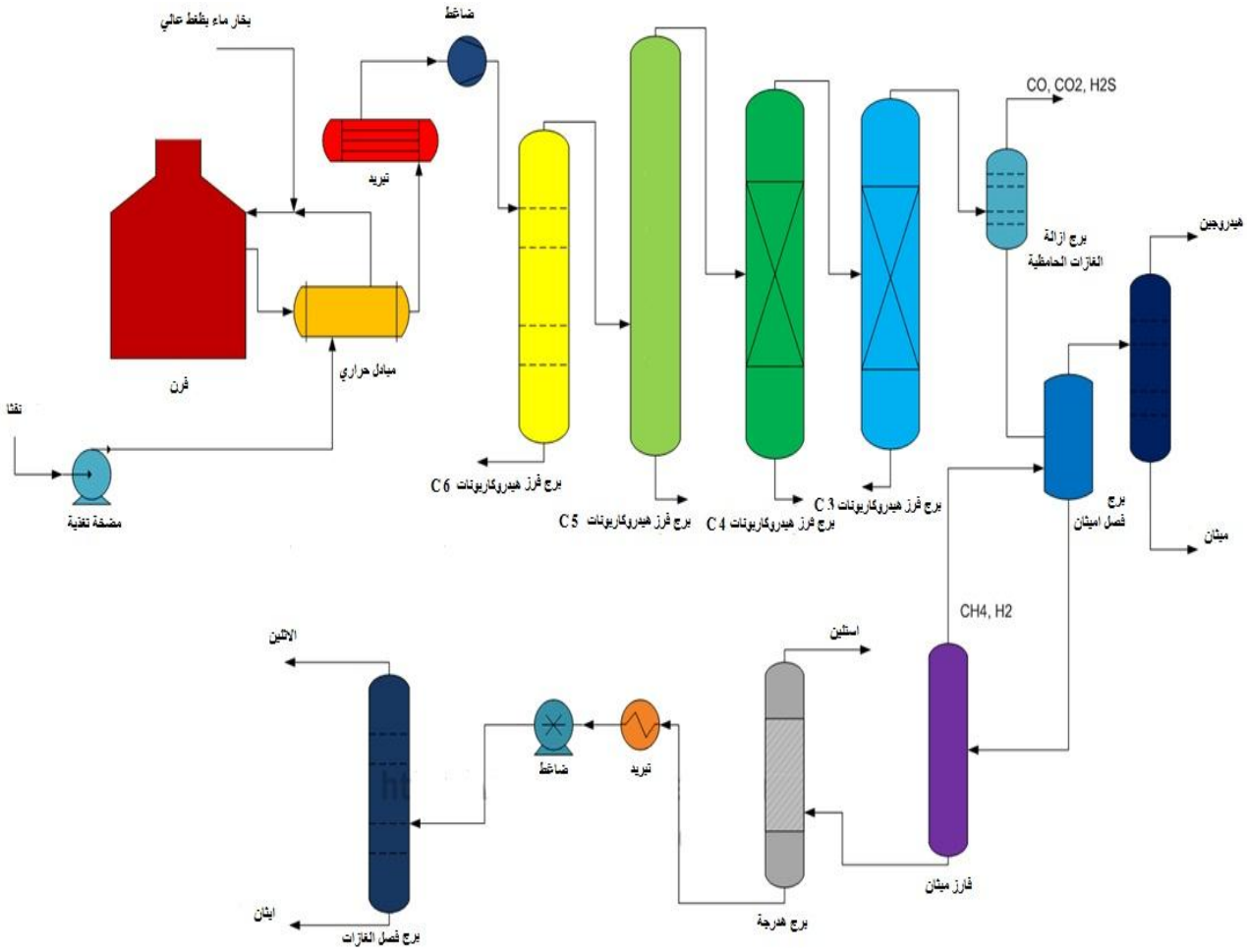
يلي ذلك تبريد نواتج غازات الانحلال الحراري من خلال المبادلات الحرارية لإنتاج بخار ماء والاستفادة منه في العملية الإنتاجية. تكون هذه الغازات حاوية على هيدروكاربونات ذات عدد ذرات كاربون من C_2 إلى C_4، بالإضافة إلى بعض المركبات العضوية الأخرى كنواتج عرضية مثل أثيل البنزين أوزيت الوقود والهيدروجين. وتتأثر نسب وكميات النواتج العرضية بزمن التلامس ودرجةالحرارة والضغط ومعدل جريان الغازات المتفاعلة. ويتطلب إنتاج طن واحد من الأثيلين إلى 3.5 طن من النفثا الخفيفة. الشكل (1-2) يمثل مخطط إنتاج الأثيلين من النفثا.

1-2-1- 3 مرحلة تنقية الأثيلين و فصل النواتج.

تجرى عملية تنقية الأثيلين وفصل النواتج بنفس الأسلوب بغض النظر عن مصدر الإنتاج سواء كان الايثان أو النفثا الخفيفة. يتم في هذه المرحلة تبريد سريع أو ما يسمى oil quenching لمنع أو تقليل تكون النواتج العرضية لنواتج غازات الانحلال الحراري الخارجة من الفرن بواسطة المبادلات الحرارية، وتكوين بخار ماء بضغط واطئ لاستعماله في الوحدات الإنتاجية.

تحول غازات الانحلال الحراري إلى سوائل بعملية الكبس تحت ضغط 30 atmosphere تليها عملية فصل للمكونات الكاربونية C_3, C_4, C_5, C_6 بعملية التقطير التجزيئي في عمود التنقية الأولي، حيث يتم الحصول على سوائل زيت الوقود والكازولين. تفصل بقية المكونات المتطايرة من عمود التنقية الأولي وتبرد مع الضغط إلى Mpsi 5- 6.

يلي ذلك عمليات فصل غاز الهيدروجين والغازات الحامضية التي تكونت خلال عملية التكسير الحراري مثل CO_2, CO, H_2S, SO_2. أما بقية الهيدروكاربونات ذات العدد الكاربوني C_2, C_3 التي تشمل الميثان والايثان والبروبان والأثيلين والبروبلين تحول إلى سوائل بالضغط والتبريد العالي ويفصل كل غاز على حده بواسطة جهاز فصل separator ويكون غاز الأثيلين أكبر نسبة منها، يرسل بعدهـــا إلى الخزن بخزانات كرويـــة. والشكل (1-2) يمثل مخطط التكسير الحراري للنفثا الخفيفة.



شكل 2-1 :مخطط انتاج الأثيلين بعملية التكسير الحراري للنفثا (للاطلاع).

وهناك طريقة حديثة لصناعة الأثيلين في البرازيل تعتمد على الإيثانول الحيوي bioethanol المنتج من عمليات تخمير مخلفات قصب السكر حيث ينتج الأثيلين بعملية سحب الماء dehydrationمن بخار الإيثانول باستعمال عامل مساعد يحتوي على مزيج من أوكسيد المغنيسيوم والالومينا والسليكا في درجة حرارة 330-470 ℃.

$$C_2H_5OH\ (g) \longrightarrow C_2H_4\ (g) + H_2O\ (g) \qquad \textbf{(2-1)}$$

2-2-1 إنتاج البروبلين Propylene Production

تعتبر نواتج وحدات الانحلال الحراري (التكسير البخاري) بصورة عامة مصدر أساسي لإنتاج البروبلين، إلا أن الكميات المنتجة أصبحت غير كافية لتغطية الكميات المطلوبة عالميا (الإنتاج العالمي من البروبلين 108 مليون طن عام 2011) ولذلك اتجهت الأنظار لتطوير طرائق ومصادر أخرى نستعرض في أدناه أهمها:

1- التكسير المحفز (بوجود عامل مساعد):

اهتمت وحدات التكسير المحفز في أنتاج وقود المحركات إلا أن زيادة الطلب على البروبلين عالميا أدى إلى تطوير تلك الوحدات باستخدام عوامل مساعدة أكثر كفاءة وإضافة وحدات لفصل وتنقية البروبلين كمنتج بتروكيميائي.

اعتمدت عملية تطوير التكسير المحفز على تحضير عوامل مساعدة ذات انتقائية عالية مكونة من مادة الزيولايت مضافا اليها مواد أخرى لزيادة كفاءة عملها مع اختيار ظروف تشغيلية مناسبة من حرارة وزمن تلامس ونسبة بخار ماء عالية ومفاعل نوع الطبقة الثابتة (fixed bed) وأصبحت هذه الظروف أفضل مما في الوحدات التقليدية. وقد قامت شركة (UOP) بتطوير طريقة التكسير المحفز المعمق تضمنت إزالة الهيدروجين من البرافينات وبالتحديد من البرافين المقابل للبروبان، مما أدى إلى زيادة كبيرة لإنتاج البروبلين.

تتم عملية إزالة أو نزع الهيدروجين من البروبان مباشرة باستعمال عامل مساعد ذو انتقائية عالية وخفض نسبي لدرجات الحرارة ومن أكثر العوامل المستعملة البلاتين المعزز بالخارصين أو القصدير المحمول على الألومينا أو باستخدام أكاسيد الكروم المحمولة على الألومينا أيضا.

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2=CHCH_3 + H_2 \qquad \textbf{(3-1)}$$

غاز بروبان　　غاز بروبلين

ولكون التفاعل أعلاه يحتاج إلى حرارة، تستخدم طريقة ثانية تدعى نزع الهيدروجين المؤكسد يستهلك فيها جزء من البروبان لغرض التسخين وتزويد التفاعل بالحرارة إلا أن هذه الطريقة تصاحبها مشاكل تؤدي إلى تفاعلات أكسدة جانبية وتكوين مركبات عرضية. وحصيلة هذه الطريقة من البروبلين تصل إلى 25%.

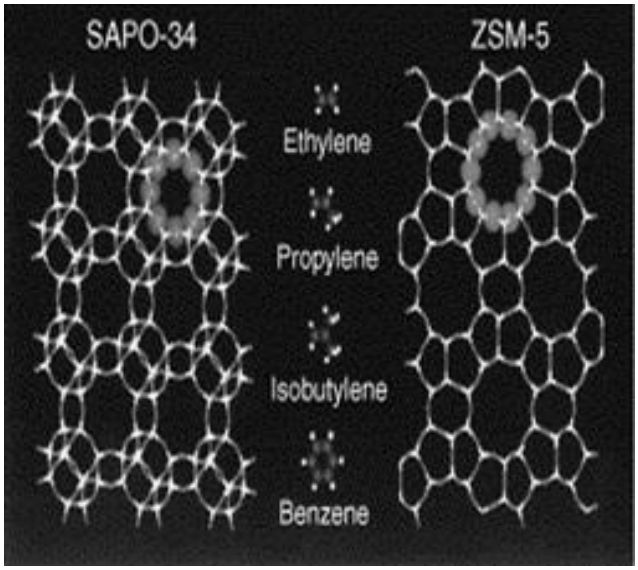
2- أنتاج البروبلين من الميثانول:

تعتبر هذه الطريقة من الطرائق الحديثة لإنتاج البروبلين وتتلخص بتفاعل الميثانول بوجود الزيولايت كعامل مساعد ليتحول أولا إلى ثنائي مثيل ايثر CH_3OCH_3 مع استمرار التفاعل وتكوين الاوليفينات ومنتجات عرضية أخرى.

$$2CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \qquad \textbf{(4-1)}$$

لهذه الطريقة مسلكان يعتمد كل منهما على نوع العامل المساعد المستخدم والشركةالمنتجة.

يستخدم نوعان من الزيولايت، أحدهما ذي أقطار مسامات صغيرة ضمن حدود (3.8 A) يعرف بالاسم التجاري (SAPO-34) والثاني ذي أقطار متوسطة يعرف (ZSM-5) كما في الشكل (1-3).



شكل 1-3 : يمثل التركيب المسامي لنوعين من العامل المساعد الزيولايت(ZSM-5) و(SAPO-34).

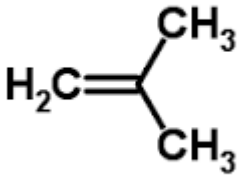
تعتمد شركة لورجي (Lurgi) مسلك استخدام العامل المساعد (ZSM-5) ومفاعل الطبقة الثابتة في وحدات إنتاج مؤلفة من ثلاثة مفاعلات، حيث يضخ الميثانول إلى المفاعل الأولي لإنتاج المثيل ايثر والماء، ثم بعد ذلك ينساب الخليط المتكون من الميثانول والايثر والماء، بعد دفع بخار ماء اليه، إلى المفاعلات الثلاثة على التوالي لضمان نسبة تحول عالية أكثر من 99% ويعد البروبلين الناتج الرئيسي فيها. تبرد النواتج ويعزل الماء ويفصل البروبلين بنقاوة تصل إلى 95%. تعمل هذه الطريقة في ضغط (1.3-1.6) bar وبنسبة (1/0.5) Kg Steam/Kg Methanolودرجة حرارة (400-450 °C). حصيلة هذا المسلك من البروبلين 71%.

3-2-1 إنتاج البيوتيلينات Butylene Production

تتضمن البيوتيلينات الهيدروكاربونات الأولوفينية ذات العدد الكاربوني C_4، البيوتيلينات الخطية (1- بيوتيلين و 2- بيوتيلين) والأيزوبيوتيلين.

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH=CH-CH_3$

1- بيوتلين 2- بيوتلين



أيزوبيوتيلين

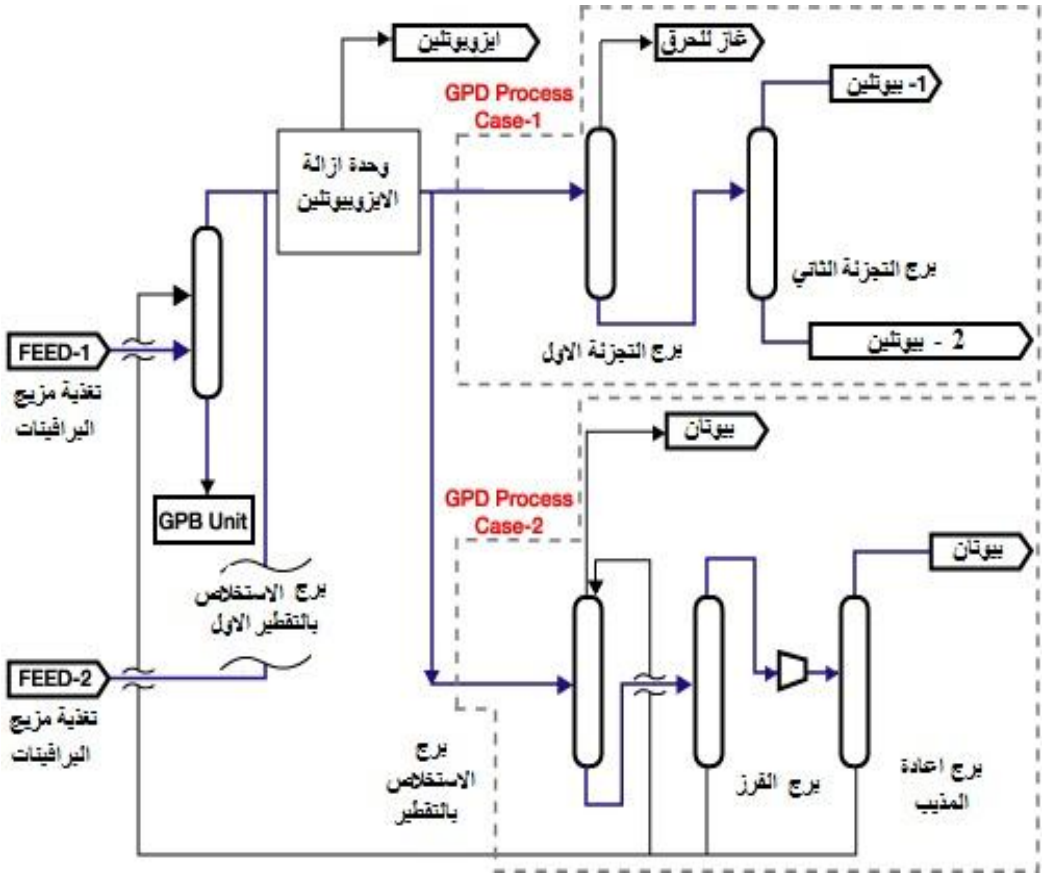
ولهذه المواد أهمية كبيرة كمواد أولية في الصناعات البتروكيميائية وفي قطاع وقود (بنزين) المحركات. ويبلغ الإنتاج العالمي من البيوتيلينات حوالي 58 مليون طن سنويا.

وتشمل المصادر الرئيسية لإنتاج البيوتيلينات ما يأتي:

1- منتجات عرضية في وحدات التكسير البخاري أو الحراري للمشتقات النفطية التي تم التطرق اليها في عمليات التكسير الحراري للايثان والبروبان والنفثا.

كما تنتج البيوتيلينات خلال عمليات التكسير الحراري لغاز البيوتان أو المشتقات النفطية وبكميات تجارية ذات مردود اقتصادي. وتعتبر البيوتيلينات والبيوتادائين نواتج عرضية عند إنتاج الأثيلين من وحدات التكسير.

في كل الأحوال، تعتمد الكميات الناتجة من البيوتيلينات والبيوتادائين على المادة الخام وتركيبها وعلى الظروف التشغيلية (حرارة التكسير، الضغط، زمن التلامس، نوع المادة الخام) وتصميم أفران التكسير الحراري. حيث تعطي الظروف التشغيلية عالية الشدة نسب واطئة من البيوتيلينات مقابل نسبة عالية من البيوتادائيين. فمثلا عند التكسير الحراري في ظروف واطئة الشدة للنفثا تعطي نسب 67% بيوتيلينات و26% بيوتادائيين في حين تعطي الظروف التشغيلية عالية الشدة نسب 25% بيوتيلينات و70% بيوتادائيين. الشكل (1-4) يمثل مخطط لعمليات فصل البيوتيلينات الناتجة من عمليات التكسير الحراري.



شكل 1-4 : مخطط لعمليات فصل البيوتيلينات(للاطلاع).

2- عمليات نزع الهيدروجين من البرافينات

تتضمن هذه العمليات نزع أو إزالة الهيدروجين من المركبات البرافينية الخطية المناظرة للبيوتيلينات (البيوتان، بنتان...) وتتطلب هذه العملية وجود عامل مساعد ذي فعالية وانتقائية عاليتين ودرجات حرارة عالية. ولذلك تحضر وتستخدم أنواع كثيرة من العوامل المساعدة لهذا الغرض، وحسب طريقة كل شركة في الإنتاج. وتتكون العوامل المساعدة من أكاسيد العناصر مثل أوكسيد الكروم Cr_2O_3 وأوكسيد الألمنيوم وكذلك أوكسيد المغنيسيوم مع أكاسيد الحديد والنحاس. كما أن تفاعلات إزالة الهيدروجين ماصة للحرارة وتتطلب التسخين المباشر أو من خلال بخار الماء الساخن. وفي بعض الأحيان تتطلب عملية إزالة الهيدروجين وجود الأوكسجين خصوصا طريقة نزع الهيدروجين المؤكسدة (oxidative dehydrogenation).

ومن الطرق المستخدمة طريقة أوليفكس (Olefex Process) التي تستخدم غاز البيوتان الخطي لإنتاج البيوتيلينات وعاملا مساعدا من نوع أكاسيد الكروم مع ظروف شديدة والتي بدورها تسبب فقدان العامل المساعد لفعاليته مما يستوجب إعادة تنشيطه بصورة مستمرة. تستخدم في هذه الطريقة ثلاثة مفاعلات حيث يمزج الخام أو البرافين مع غاز الهيدروجين ويدفع عبر مبادلات حرارية إلى أفران التسخين ومن ثم إلى المفاعلات. تبرد النواتج وتضغط وتدفع إلى منظومة الفصل لغرض فصل غاز الهيدروجين تحت درجة حرارة واطئة ثم تدفع بقية النواتج إلى برج العزل لعزل المكونات الخفيفة ثم إلى وحدة فصل البيوتيلينات. أما العوامل المساعدة فتسحب ضمن فترات زمنية محددة ومستمرة وترسل إلى وحدة التنشيط وتبلغ الحصيلة للإنتاج حوالي 84% بيوتيلينات.

أما شركة هودراي (Houdry) فتنتج الأيزوبيوتيلين من الأيزوبيوتان بطريقة مشابهة باستخدام عوامل مساعدة هي الألومينـــا المشبعة بأوكسيـــد الكروم وظـــروف تشغيلية 450°C -760°C وضغط (0.7-1.4) atm وتتراوح حصيلة الإنتاج (75-90 %).

4-2-1 إنتاج البيوتادائين والأيزوبرين

1-4-2-1 إنتاج البيويتادائين

ينتج البيويتادائين كناتج عرضي من وحدات التكسير الحراري لبعض المشتقات النفطية، إلا أن طريقة إزالة الهيدروجين من البيوتان الخطي أو البيوتيلينات أهم مصدر لإنتاج البيويتادائين في الوقت الحاضر.

$CH_2=CH-CH=CH_2$

البيوتادائين

تتم عملية إنتاج البيويتادائين من قبل شركة ستاندرد أويل (Standard Oil) باستخدام خليط البيوتيلينات الخطية (1-بيوتيلين و 2-بيوتيلين) بوجود بخار الماء وعامل مساعد لا يتأثر بالماء. يسخن بخار الماء إلى درجة حرارة 700°Cأما خليط البيوتيلينات فيسخن إلى درجة حرارة 530 °C وتمزج بنسب وزنية (8:1) إلى (20:1) (بيوتيلينات: بخار ماء) ويدفع المزيج إلى المفاعل فوق طبقات العامل المساعد عند زمن احتجاز (0.2) second ثم يجري تبريد للغازات الناتجة بسرعة بطريقة (oil quenching) إلى 500°C من خلال

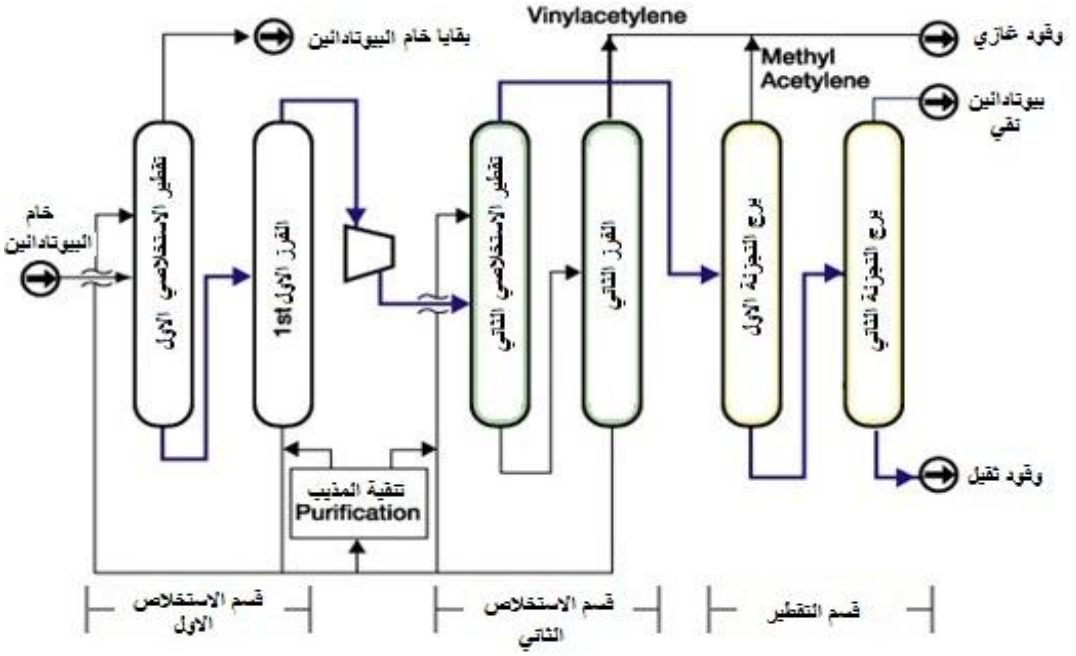
المبادلات الحرارية لغرض إنتاج بخار ماء، ويستمر التبريد في المبادلات الحرارية إلى درجات حرارة واطئة وبعد ذلك تجرى عمليات التنقية والفصل وتبلغ حصيلة الإنتاج 75-70% من البيويتادائين.

أما شركة فليبس للبترول (Phillips Petroleum Co.) فتستخدم العامل المساعد (أوكسيد الكروم -الألومينا) في درجة حرارة 670-680 °C في مفاعل أنبوبي يسخن بصورة مباشرة.

كما تنتج نفس الشركة (فليبس للبترول) البيويتادائين بأسلوب عملية نزع أو إزالة الهيدروجين المؤكسدة (Oxidative Dehydrogenation) باستخدام الهواء وبخار الماء عند درجات حرارة 590-640 °C . نسبة حصيلة هذه الطريقة 70-85% بويتادائين. وتنتج شركات أخرى البيويتادائين بأساليب مختلفة ويبلغ حجم الإنتاج العالمي من البيويتادائين حوالي 10 مليون طن سنويا.

1-2-4-2 فصل البيويتادائين

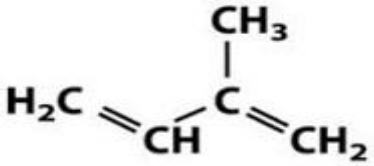
يفصل البيويتادائين بعملية الامتصاص بمحلول خلات النحاس الأمونياكي للقابلية العالية للأخير على إذابة البيوتادائين مقارنة مع البيوتيلينات. وتتم هذه العملية بأسلوب التيار المعاكس وتتم إزالة البيوتادائين من المحلول بالتسخين والضغط المخلخل، يلي ذلك التنقية بالتقطير. كما يستخدم التقطير الاستخلاصي بوجود مذيب مثل الفورفورال الحاوي على نسبة من الماء أو مذيب المثيل بايريليدون. الشكل (1-5) يمثل مخطط عملية استخلاص البيوتادائين.



شكل 1-5 : مخطط فصل البيوتادائيين (للاطلاع).

3-4-2-1 إنتاج الأيزوبرين

الأيزوبرين من الاولفينات الثنائية المهمة في الصناعة حيث يستخدم في صناعة مطاط إطارات السيارات وبقية أنواع المطاط الصناعي.



أيزوبرين

ينتج الأيزوبرين بعدة طرائق منها، الناتج العرضي لعمليات التكسير الحراري للنفثا الخفيفة، حيث تقدر نسبة الكميات المنتجة منها بحدود 10-20% وحسب الظروف التشغيلية.

كما تستخدم طريقة إزالة الهيدروجين من الأيزوبنتان أو الأيزوبنتين أو خليطهما من قبل عدة شركات بمرحلتين إنتاجيتين.

تستخدم شركة هودراي (Houdry) طريقة إزالة الهيدروجين من الأيزوبنتان بوجود عامل مساعد من أوكسيد الألمنيوم وأوكسيد الكروم عند درجة حرارة 540-620 °C وضغط

مخلخل وسرعة حيزية (Space Velocity) بحدود (1.5-3.5) .Kg/hr. ويتم العمل بثلاثة مفاعلات، ويتم التبريد بسرعة عالية بطريقة (oil quenching) بواسطة البخ بزيت مناسب، ثم تفصل المكونات ويدور الأيزوبنتان أو الأيزوبنتين غير المتفاعلين مرة ثانية إلى المفاعلات وتبلغ حصيلة الأيزوبرين الناتجة نحو 50%.

كما تعتمد شركة شل (Shell) على استخدام عامل مساعد من أكاسيد الحديد والكروم مع كاربونات البوتاسيوم عند درجة حرارة °C 580-620 للحصول على 29% أيزوبرين.

وقامت شركات يابانية باستخدام الأيزوبيوتيلين لإنتاج الأيزوبرين بمرحلة واحدة.

وتتم عملية فصل الأيزوبرين بطرائق الاستخلاص أو التقطير الاستخلاصي باستخدام دامثيل فورمامايد(dimethylformamide) أو مثيل بايريليدون كمذيبات انتقائية.

3-1 الاوليفينات العالية

تشكل الاوليفينات العالية أهمية خاصة من خلال اعتبارها مواد أساسية في العديد من الصناعات البتروكيميائية حيث تستخدم بصورة واسعة في صناعة المنظفات. فالاوليفينات الخطية ذات العدد الكاربوني (11-14) تستخدم في أنتاج ألكيل البنزين المادة الفعالة لصناعة المنظفات التركيبية (مساحيق ألمنظفات) القابلة للتفسخ البايولوجي. أما الاوليفينات الخطية ذات العدد الكاربوني (12-18) تستخدم في أنتاج أنواع أخرى من المنظفات (ألمنظفات السائلة) مثل ألكيل سلفات (Alkyl sulfate) والأكيل سلفونات (Alkyl sulfonate)والمنظفات اللاأيونية. كما تستخدم في إنتاج زيوت التزييت وفي صناعة الأنسجة ومواد التجميل.

وتنتج الاوليفينات العالية من مصادرها البترولية بعدة طرائق وسنركز على طريقتين أساسيتين في عملية التصنيع وكما يأتي:

1- نزع الهيدروجين (Dehydrogenation)للبرافينات الخطية المناظرة.

يمكن أنتاج الاوليفينات العالية من البرافينات الخطية المناظرة والتي لها نفس عدد ذرات الكاربون مما يعطي الفرصة للحصول على مواد أولية ملائم لصناعة المادة الفعالة للمنظفات أو للصناعات الأخرى. وعملية نزع الهيدروجين هذه يمكن أجراؤها من خلال مسلكين:

أ- كلورة البرافين (Chlorination of Paraffin)وإنتاج كلوريد البرافين ومن ثم سحب جزيئة كلوريد الهيدروجين وتكوين الأوليفين. وتتم عملية الكلورة في درجات حرارة واطئة نسبيا لمنع ارتباط أكثر من جزيئة كلور مع المركب البرافيني، تلي هذه العملية سحب جزيئة كلوريد الهيدروجين باستخدام عامل مساعد مناسب مثل الحديد حيث يتكون مزيج من البرافينات والاوليفينات. يفصل كلوريد البرافين من الخليط وتجري عملية نزع الهيدروجين منه وانتاج الأولفين.

$$RCH_2\text{-}CH_2R + Cl_2 \longrightarrow RCH_2\text{-}CHClR + HCl \qquad \textbf{(5-1)}$$

$$RCH_2\text{-}CHClR + \text{عامل مساعد} \longrightarrow RCH{=}CHR + HCl \qquad \textbf{(6-1)}$$

وتتم عملية نزع كلوريد للهيدروجين من كلوريد البرافين في مفاعل على شكل برج تقطير يحتوي على عامل مساعد على شكل أقراص من الحديد. يضخ كلوريد البرافين أو خليطه مع البرافينات من أسفل البرج، ويحدث التفاعل عند 250 °C في حين تسحب الأوليفينات أو خليطها من أعلى البرج عند 220 °C. تتميز هذه الطريقة بسحب الأوليفينات باستمرار وتجنب حدوث التفاعلات الجانبية مثل البلمرة مع بقاء كلوريد البرافينات داخل البرج لكون درجات غليانها أعلى من درجات غليان الأوليفينات. أما النواتج العرضية فتشمل هيدروكاربونات برافينية ذات محتوى عالي من الكلور ومواد ثقيلة أخرى.

من مساوئ هذه المسلك التآكل الذي يسببه استخدام الكلور ووجود كلوريد الهيدروجين.

ب- بعملية نزع مباشرة للهيدروجين بوجود عامل مساعد. تعتبر هذه الطريق ذات أهمية صناعية كبيرة كونها تنتج الأوليفينات الخطية من البرافينات المناظرة بصورة مباشرة بعمليات تكسير حرارية. وتحدث العملية بوجود عامل مساعد ملائم مثل أكاسيد المولبيديوم، أو النحاس، أو البلاتين المحملة على أوكسيد الألمنيوم في درجات الحرارة 420-520 °C ، حيث تتكون الأوليفينات الخطية وبعض الأوليفينات الخطية ألثنائية وبعض المركبات الأروماتية والكوك كنواتج عرضية.

ولغرض زيادة حصيلة الأوليفينات الخطية وتقليل التفاعلات الجانبية تجرى عملية التكسير الحراري ونزع الهيدروجين تحت الضغوط المنخفضة أو باستخدام غاز مناسب مثل الهيدروجين أو النيتروجين أو بخار الماء، كما أن عملية التسخين وتزويد الحرارة لسير التفاعل يجب أن تكون منتظمة ودقيقة في السيطرة، وبذلك يمكن تجنب تكون النواتج العرضية مثل الأوليفينات الخطية الثنائية وبعض المركبات الأروماتية والكوك.

تتم هذه العملية في مفاعل يسمى مفاعل (الطبقة الثابتة بالطور الغازي) تحت ضغط واطئ وبوجود غاز الهيدروجين ودرجة حرارة ليست عالية حيث يتم تحويل 90% من البرافينات إلى الأوليفينات العالية المناظرة ومنتجات جانبية مثل اوليفينات ثنائية، مركبات عضوية وهيدروكاربونات خفيفة، يلي ذلك عملية فصل للهيدروجين في صهريج فصل و برج تقطير لفصل الهيدروكاربونات الخفيفة ومن ثم استخلاص الأوليفينات الخطية العالية في منظومة امتزاز خاصة حيث تستخلص 94 % منها لترسل بعد ذلك إلى وحدة الألكلة لإنتاج الأكيل بنزين الخطي (LAB).

2- التكسير البخاري للشمع البترولي

في هذه الطريقة يستخدم الشمع البرافيني كمادة أولية في عملية التكسير الحراري أو البخاري تحت ظروف واطئة الشدة من درجة حرارة بحدود 555-655 ℃ ووقت تلامس (10)Second.

والخطوات التشغيلية لهذه العملية مشابه لعمليات التكسير الحراري التقليدية للهيدروكاربونات الخفيفة حيث يتم أدخال المواد ألأولية التي تمثل خليط من ألبرافينات الخطية ذات العدد الكاربوني (C_{21}-C_{32})وبخار الماء إلى الأفران الأنبوبية المسخنة إلى درجات الحرارة المناسبة، ليتم بعد ذلك تبريد نواتج التكسير الحراري باستخدام مبادلات حرارية لإنتاج بخار ماء أو تسخين المواد الأولية قبل دخولها أفران التكسير. بعد ذلك تخضع النواتج إلى عمليات تقطير وفصل الشمع غير المتحول. أما قطفة المنتوج السائل تعرض إلى عملية تقطير إضافية لفصل المنتجات وحسب الطلب. وتختلف نسب الأوليفينات الناتجة حسب العدد الكاربوني وكما يأتي:

C_1-C_4 + غاز الهيدروجين	%40
C_5-C_9	%15
C_{10}-C_{13}	%15
C_{14}-C_{20}	%30

4-1 طرائق فصل المواد ألعطرية ((الأروماتية (Aromatics))

المواد العطرية أو الأروماتية التي تحمل عدد ذرات كاربون 6-8 تمثل كل من البنزين Benzene، التلوين Toluene، والزايلينات Xylene وتسمى اختصارا (BTX). تعتبر

هذه المواد مواد أولية أساسية لكثير من الصناعات البتروكيميائية حيث تدخل في إنتاج المطاط والبلاستيكات والراتنجات ومواد الطلاء والأصماغ والمنظفات، وقد تزايد الطلب على هذه المواد في العقود الأخيرة ووصل مجمل الإنتاج العالمي في عام 2014 إلى حوالي 92 مليون طن سنويا.

وكانت المواد العطرية (BTX) تنتج في السابق من الزيت الناتج من تكويك (كربنة carbonization) الفحم الحجري. أما في الوقت الحاضر فهذه المواد تنتج من العمليات النفطية الآتية:

- عمليات التهذيب المحفز (catalytic reforming) للنفثا .
- كازولين الانحلال الحراري ((pyro gasoline الناتج من عمليات التكسير لإنتاج الأوليفينات.

وتنتج على شكل مزيج يحتوي على مركبات هيدروكاربونية أخرى لا اروماتية (تعتبر شوائب) ناتجة من العمليات أعلاه. تفصل المواد العطرية (BTX) عن الشوائب أو ألمركبات الهيدروكاربونية اللاأروماتية بعمليات فصل فيزيائية أو كيميائية بالطرائق الآتية:

1- الاستخلاص بالمذيب (Solvent Extraction).

تعتمد هذه الطريقة على استخدام سائل (مذيب) يقوم بإذابة المركبات العطرية وفصلها عن بقية المواد في وحدات صناعية على شكل أبراج. يدفع المذيب من أعلى البرج في حين يدفع الخام من وسط البرج بأسلوب التيار المعاكس. تذوب المركبات العطرية وتتجه كطور ثقيل إلى أسفل البرج بينما تنفصل الهيدروكاربونات اللاأروماتية كناتج نقي من أعلى البرج.

تمتاز هذه العملية بحصيلة عالية من الأروماتيات وبفصل جميع أنواع (BTX) المطلوبة. وتستخدم لعمليات الفصل مذيبات بمواصفات معينة أهمها:

- درجة غليان أعلى من المركبات الأروماتية.
- قابلية ذوبان عالية للمركبات الأروماتية.
- كثافة أعلى من المادة الخام وغير مسببة للتآكل وغير مكلفة.

2- التقطير الاستخلاصي (Extractive Distillation) .

تتضمن هذه ألعملية استخلاص وتقطير باستخدام مذيب مناسب له درجة غليان عالية وانتقائية للمركبات الأروماتية حيث يعمل المذيب على خفض درجة غليان الأروماتيات أكثر من اللأروماتيات مما يسهل عملية الفصل التي تجري في أبراج التقطير.

يضخ المذيب من أعلى البرج وتضخ الخامات من وسطه حيث تسحب أبخرة اللأروماتيات من ألأعلى مع نسبة قليلة من المذيب وينساب مستخلص الأروماتيات في المذيب من أسفل برج ويدفع ألى برج تقطير أخر لفصل الأروماتيات عن المذيب.

وتتميز طريقة التقطير الاستخلاصي ببساطة معداتها وملائمتها للفصل المشترك للبنزين والتلوين إلا أنها لا تصلح لفصل مجمل الأروماتيات (BTX) من خلال عملية فصل واحدة.

3- التقطير الأيزوتروبي (Isotropic Distillation).

تستخدم طريقة التقطير الأيزوتروبي على نطاق صناعي محدود (بسبب كلفتها الاقتصادية)، ويتضمن أضافة مذيب أو مركب يكون مع المركبات اللاأروماتية نظام أيزوتروبي (نظام تتكون خلاله ارتباطات قوى فاندر فالز وأواصر هيدروجينية بين المذيب والمركب اللاأروماتي) تتقطر بدرجات غليان أوطئ من درجة غليان المركب الأروماتي في الخام. والفرق بين التقطير الاستخلاصي والأيزوتروبي هو أن في الأول ينساب فيه المذيب مع المركب الأروماتي كناتج من أسفل البرج أما في الأخير فيذهب المذيب مع المركب أللاأروماتي من أعلى البرج.

والتقطير الأيزوتروبي ملائم لفصل الخامات ذات المحتوى العالي من الأروماتيات (أكثر من 40%). ومن الملاحظ أن لكل مركب أروماتي مذيب ملائم فمثلا لفصل البنزين يستخدم مزيج الأسيتون والماء، أما التولوين فهناك الميثانول والماء أو مثيل أثيل كيتون والماء، كما يتم فصل الزايلينات بوجود الإيثانول أمين أو الدايوكسان (dioxan).

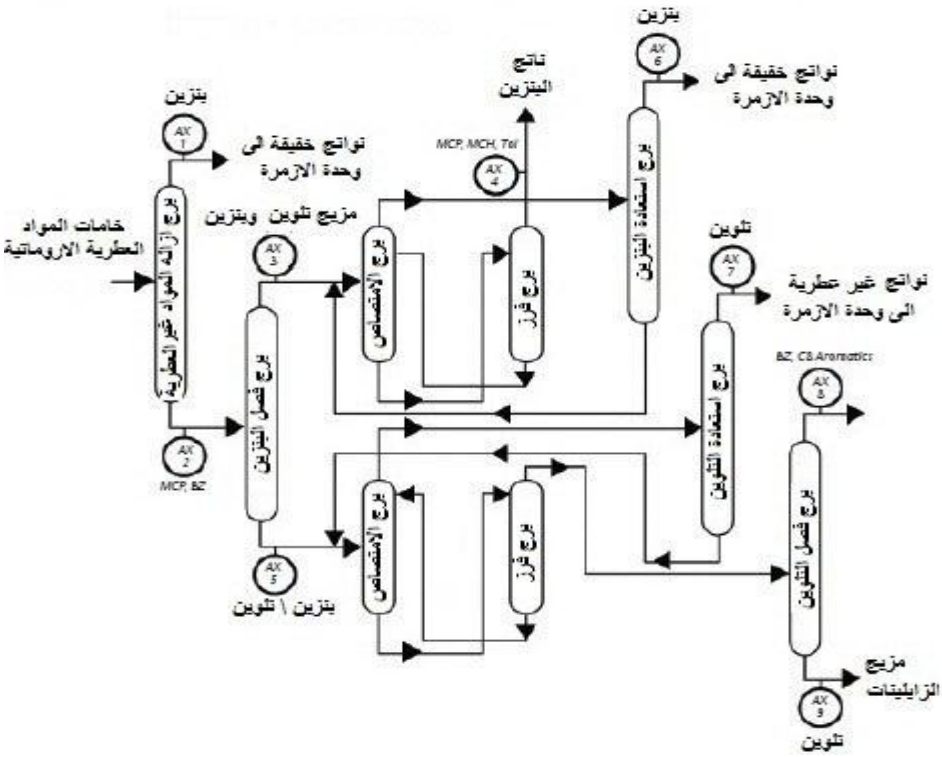
4- الامتزاز (Adsorption).

تتم هذه العملية بأمرار خليط الأروماتيات أو جزء منها في عمود يحتوي على حبيبات أو دقائق سليكا جل أو هلام السليكا حيث تمتز المركبات الأروماتية وتتشبع بها السليكا لتتم بعدها عملية إزاحة المركبات الأروماتية بسوائل أروماتية أخرى ذات وزن جزيئي أعلى. يجري فصل المركبات ألأروماتية من سوائل الإزاحة بعملية التقطير وتستخدم هذه الطريقة على المستوى الصناعي في فصل البارازيلينات.

1- 4 -1 فصل مكونات خليط الأروماتيات (Sepration Aromatic Comp.).

عند فصل الأروماتيات بالطرق المذكورة أعلاه نحصل على خليط من المركبات الأروماتية (Benzene , Toluene , Xylene BTX) أو جزء من ذلك الخليط. ولغرض الحصول على كل مركب أروماتي بصورته النقية لاستخدامه لاحقا في الصناعات، تتم عمليات الفصل بمستوى عالي من النقاوة وحسب درجات غليان كل مركب، فمثلا درجة غليان البنزين 80 °C في حين للتلوين 110 °C أما درجات غليان الزايلينات (البارا-زايلين، الميتا-زايلين، الأورثو- زايلين) والأثيل بنزين تتراوح 136-144 °C. لذا تتم عملية فصل البنزين والتلوين عن مجموعة الأثيل بنزين والزايلينات التي تتقارب فيها درجات الغليان بالتقطير التجزيئي عادة.وتستخدم منظومة تقطير مكونة من ثلاثة أبراج الأول لفصل البنزين والأخر لتقطير التولوين والثالث لفصل مجموعة الأثيل بنزين والزايلينات والأروماتيات الثقيلة.

ويعامل خليط الأروماتيات في بعض الحالات بالحامض أو الأطيان لإزالة الشوائب والهيدروكاربونات غير المشبعة. الشكل (1-6) يمثل مخطط عملية فصل المركبات الأروماتية



شكل 1-6 : مخطط فصل المركبات الأروماتية (للاطلاع).

أما عملية فصل الزايلينات عن بعضها وعن الأثيل بنزين فتتم عن طريق التقطير التجزيئي الدقيق واستخدام أبراج تقطير يصل طولها إلى (180) متر تحتوي على صواني يصل عددها إلى (120) صينية وحسب طبيعة المادة الأروماتية. ولصعوبة فصل البارازيلينات بالطريقة انفا بسبب تقارب درجات غليانها يجري الفصل لهذه المركبات بطريقة التبلور بدرجات حرارة منخفضة.

الخلاصة

الاوليفينات عبارة عن هيدروكاربونات غير مشبعة تحتوي في تركيبها على آصرة مزدوجة (C=C) وعلى أساسها تعاني الاوليفينات التفاعلات العضوية المختلفة، وتوجد على نوعين الاوليفينات المستقيمة والاوليفينات الحلقية.

أن ابسط مركبات الاوليفينات هو غاز الأثيلين $CH_2=CH_2$. تعتبر الاولفينات مواد أولية أساسية ذات أهمية بالغة في الصناعات البتروكيميائية المختلفة، فتستخدم في صناعة وإنتاج الملدنات والمطاط الصناعي وبعض أنواع الراتنجات والكحولات وإنتاج البولي أثيلين واطئ وعالي الكثافة وفي إنتاج الالكيل بنزين المستخدم في صناعة المنظفات كما تستخدم في إنتاج زيوت التزييت للمكائن وفي الصناعة النسيجية ومواد التجميل.

وتقسم الأوليفينات إلى ثلاثة مجاميع:

- الاوليفينات الواطئة ذات العدد الكاربوني (2-4).
- الاوليفينات المتوسطة ذات العدد الكاربوني (5-8).
- الاوليفينات الثقيلة يكون فيها العدد الكاربوني (9-18).

ولكل من الأولفينات المذكورة طريقة ومسلك للإنتاج مصدره الرئيسي الهيدروكاربونات والعمليات النفطية.

تمثل الاولفينات الواطئة المركبات الهيدروكاربونية ذات الطبيعة الغازية وتشمل الأثيلين والبروبلين والبيوتيلينات (الأيزوبيوتلين، 1- بيوتلين، 2- بيوتلين) ولها استخدامات صناعية واسعه جدا.

تنتج الاولفينات الواطئة، بصورة عامة، من المشتقات النفطية الخفيفة أو الغاز الطبيعي بعمليات تدعى الانحلال الحراري أو التكسير الحراري، ويمكن إنتاجها بالتكسير الحراري

المحفز أيضا (أي بوجود عامل مساعد) في مجمعات إنتاجية تتكون من ثلاث وحدات رئيسية.

أما الاوليفينات ألثقيلة أو العالية فلها أهمية خاصة من خلال اعتبارها مواد أساسية في العديد من الصناعات البتروكيميائية حيث تستخدم بصورة واسعة في صناعة المنظفات. فالاوليفينات ذات العدد الكاربوني (11-14) تستخدم في إنتاج ألكيل البنزين المادة الفعالة لصناعة مساحيق المنظفات القابلة للتفسخ البايولوجي. أما الاوليفينات ذات العدد الكاربوني (12-18) تستخدم في أنتاج أنواع أخرى من المنظفات (المنظفات السائلة) مثل ألكيل سلفات الصوديوم (sodium alkyl sulfate) والألكيل سلفونات الصوديوم (sodium alkyl sulfonate)والمنظفات اللاأيونية. كما تستخدم في إنتاج زيوت التزييت وفي صناعة الأنسجة ومواد التجميل.

وتنتج الاوليفينات العالية من مصادرها البترولية بطريقتين أساسيتين الأولى نزع الهيدروجين للبرافينات الخطية المناظرة والثانية التكسير البخاري للشمع البترولي.

أما المواد ألعطرية أو الأروماتية التي تحمل عدد ذرات كاربون 6-8 التي تمثل كل من البنزين Benzene، التلوين Toluene، والزايلينات Xylene وتسمى اختصارا (BTX) فتعتبر مواد أولية أساسية لكثير من الصناعات البتروكيمائية.وتنتج المواد العطرية(BTX) من:

- عمليات التهذيب المحفز للنفثا.
- كازولين الانحلال ألحراري الناتج من عمليات التكسير لإنتاج الأوليفينات.

وتنتج على شكل مزيج يحتوي على مركبات هيدروكاربونية أخرى لاأروماتية (تعتبر شوائب). تفصل المواد العطرية (BTX) عن الشوائب أو ألمركبات الهيدروكاربونية اللاأروماتية بعمليات فصل فيزيائية أو كيميائية تتضمن:

- الاستخلاص بالمذيب.
- التقطير الاستخلاصي.
- الامتزاز.
- التقطير الأيزوتروبي.

تفصل الأروماتيات بالطرق المذكورة أعلاه للحصول على خليط من المركبات الأروماتية (BTX) أو جزء من ذلك الخليط. ولغرض الحصول على كل مركب أروماتي بصورته

النقية، تتم عمليات الفصل بمستوى عالي من النقاوة وحسب درجات غليان كل مركب في الخليط.

5-1 أسئلة الفصل

س1: ما أهمية الأوليفينات في الصناعة؟

س2: عرف ما يأتي: الانحلال الحراري، الأفران الأنبوبية، النظام الأيزوتروبي.

س3: ماهي مجاميع الأوليفينات؟ وضحها؟

س4: كيف تؤثر ظروف التكسير الحراري على نوعية ونسب الغازات الناتجة؟

س5: علل ما ياتي:

أ- تبرد نواتج التكسير الحراري بسرعة؟

ب- يضاف بخار الماء في عملية التكسير الحراري؟

س6: ما فائدة المبادلات الحرارية في إنتاج الأوليفينات؟

س7: ما هي طرق فصل المواد العطرية (الأروماتية)؟

س8: ما هي طرائق إنتاج الأوليفينات العالية أو الثقيلة؟

س9: أذكر بإيجاز طرائق إنتاج البروبلين؟

س10: وضح كيف يتم فصل غاز الأثيلين عن غازات الانحلال الحراري؟

الفصل الثاني

المواد البتروكيمياوية الوسطية

أهداف الفصل

بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على ان:

1- يفهم طرق إنتاج المواد البتروكيمياوية الوسطية وأهميتها كونها المواد الأولية للصناعات آو المنتجات النهائية.

2 - يتعرف على المواد الأولية الداخلة في صناعة الكحول المثيلي أو الاثيلي.

3 - يفهم طريقة صناعة أوكسيد الأثيلين الذي يعتبر المادة الأساسية للعديد من الصناعات وخاصية صناعة كلايكول الأثيلين.

4 - يتعرف على المواد الأولية لصناعة الفينول والأسيتون.

5 - يدرك أهمية إنتاج كل من الستارين وكلوريد الفنيل.

1-2 تمهيد

تعرف الصناعات البتروكيماوية في الوقت الحاضر بأنها العمليات التي يستخدم فيها النفط أو الغاز الطبيعي أو مشتقاتهما (كمواد خام) لإنتاج مواد كيميائية وتعرف المواد الكيميائية هذه بالمنتجات البتروكيماوية أو البتروكيماويات. يمر تصنيع البتروكيماويات بعدة مراحل وهي مرحلة إنتاج البتروكيماويات الأساسية ومرحلة إنتاج البتروكيماويات الوسطية ومرحلة إنتاج البتروكيماويات النهائية.

في المرحلة الأولى يتم تحويل المواد الخام (كالميثان والإيثان والبروبان والبيوتان والنفثا) إلى بتروكيماويات أساسية كالميثانول، الأمونيا، الأثيلين، البروبلين، البوتاداايين، البنزين والزايليين بأنواعه الثلاث، ويمكن تشبيه هذه البتروكيماويات بأحجار البناء البسيطة المستخدمة في بناء أنواع أخرى مختلفة من البتروكيماويات أو الكيماويات. هذا وإن عدد البتروكيماويات الأساسية محدودجداولكن يمكن الحصول منها على آلاف المنتجات الأخرى بحيث يتم تحويلها إلى بتروكيماويات وسطية مثل أوكسيد الأثيلين وكلوريد الفنيل (وهذه تمثل حلقة الوصل بين البتروكيماويات الأساسية ومعظم المنتجات البتروكيماوية النهائية) أو

تحويلها مباشرة إلى بتروكيماويات نهائية مثل متعدد الأثيلين أو البولي أثيلين(polyethylene)، متعدد البروبلين (Polypropylene) أوالبولي بروبلين. وتعتبر البتروكيماويات الوسطية والنهائية هي المواد الخام الأساسية في إنتاج المواد الاستهلاكية (التحويلية) المختلفة. ولقد أصبحت الحاجة ماسة إلى المنتجات البتروكيماوية نتيجة لازدياد عدد السكان الذي واكبه ازدياد في شدة الطلب على المواد الكيميائية نتيجة لدخول تلك المواد في مختلف المجالات التطبيقية كالصناعة والطب والزراعة ولقد حلت بنسبة كبيرة جدا محل مثيلاتها المنتجة من مصادر طبيعية (نباتية أو حيوانية أو معدنية) فحلت اللدائن محل الجلود والجوت والخشب والورق والمعادن.

2-2 إنتاج الكحولات Production of Alcohol

1-2-2 إنتاج الميثانول Production of Methanol

الكحول المثيلي (الميثانول CH_3OH) مركب هيدروكاربوني يتألف من الكربون والهيدروجين والأوكسجين الذي ينتمي إلى صنف الكحولات ، صيغته العامة (CH_3OH) ويدعى أيضا كحول الخشب(لإمكانية تحضيره من التقطير الإتلافي للخشب) أو (حرق الخشب وتقطيره بمعزل عن الهواء). يعتبر الميثانول أحد العناصر المكونة للكثير من المركبات الكيميائية والمنتجات ذات الاستعمال اليومي مثل اسخدامه كما انه يستعمل كوقود في المنزل، ويمكن استخدامه لأغراض كثيرة بما في ذلك الصناعة فمثلاّ يستخدم كمادة اولية في صناعة الفورمالدهايد وحامض الخليك ويستخدم كذلك في رش الأسطح الخارجية للطائرات لازالة الجليد عنها وفي صناعة اللدائن.

طريقة انتاج الميثانول:

يمكن تصنيع الميثانول من الغاز المخلق أو المصنع (Synthetic gas) الذي هوعبارة عن خليط من غازي أول أوكسيد الكربون والهيدروجين.وقد تم تصنيعه عام (1923)و مازال الميثانول ينتج بالطريقة نفسها حتى اليوم وتتم عملية تصنيعه وفق الخطوات التالية:

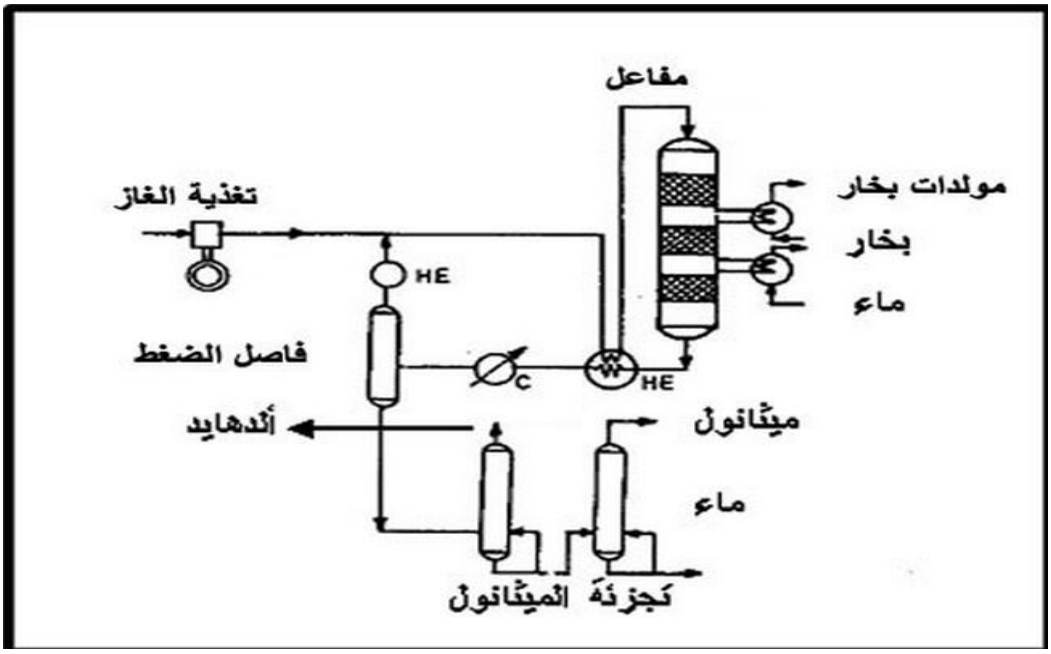
1- إنتاج الميثانول الخام.

وينتج بواسطة تفاعل أول أوكسيد الكاربون مع الهيدروجين في مفاعل إنتاج الميثانولالمحتوي على العامل المساعد المكون من أوكسيد النحاس أو الزنك وتحت ضغط (500-1500) باسكال لينتج الميثانول الخام ويتم التفاعل حسب المعادلة الآتية:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \qquad \textbf{(1-2)}$$

2- التقطير وتنقية الميثانول الخام.

حيث بتم الحصول على المنتج النهائي والذي يطابق المواصفات العالمية. يحتوي ناتج التفاعل على (5-20%) ميثانول فقط، إذ أن عملية التحويل تتم في اتجاه واحد ببطء، وتساعد عملية التبريد وخفض الضغط على زيادة الحصيلة. وتجرى عملية تنقية الميثانول السائل بالتقطير، إما باقي الغاز المصنع غير المتفاعل فيتم تدويره إلى المفاعل مرة أخرى، كما هو موضح في الشكل (2-1) الذي يمثل المخطط الانسيابي لإنتاجه.



شكل 2-1: مخطط إنتاج الميثانول

2-2-2 انتاج الايثانول (Production of Ethanol) .

الإيثانول .ويعرف أيضا بالكحول الاثيلي. وهو الكحول الموجود في المشروبات الكحولية ، وصيغته الكيميائية (C_2H_6O)أو يكتب بالشكل التالي (CH_3CH_2OH) حيث يحتوي على

مجموعة هيدروكسيل واحدة، ويستخدم عادة في أغراض مختلفة؛ حيث يستخدم مذيبا في تفاعلات كيميائية مختلفة وكذلك في الطلاءات والأصباغ.كماويعد عنصرا مهما في تحضير المواد الكيميائية المستخدمة كالمطهرات والمنكهات والمعطرات. وهنالك استخدام مهم للإيثانول وهو البترول الكحولي حيث تودي إضافة الإيثانول للنفط إلى تحسين العدد الأوكتاني له.ويضاف عادة بنسبة (10%)من الإيثانول إلى (90%)من النفط في إنتاج وقود المحركات المعروف بالبترول الكحولي.

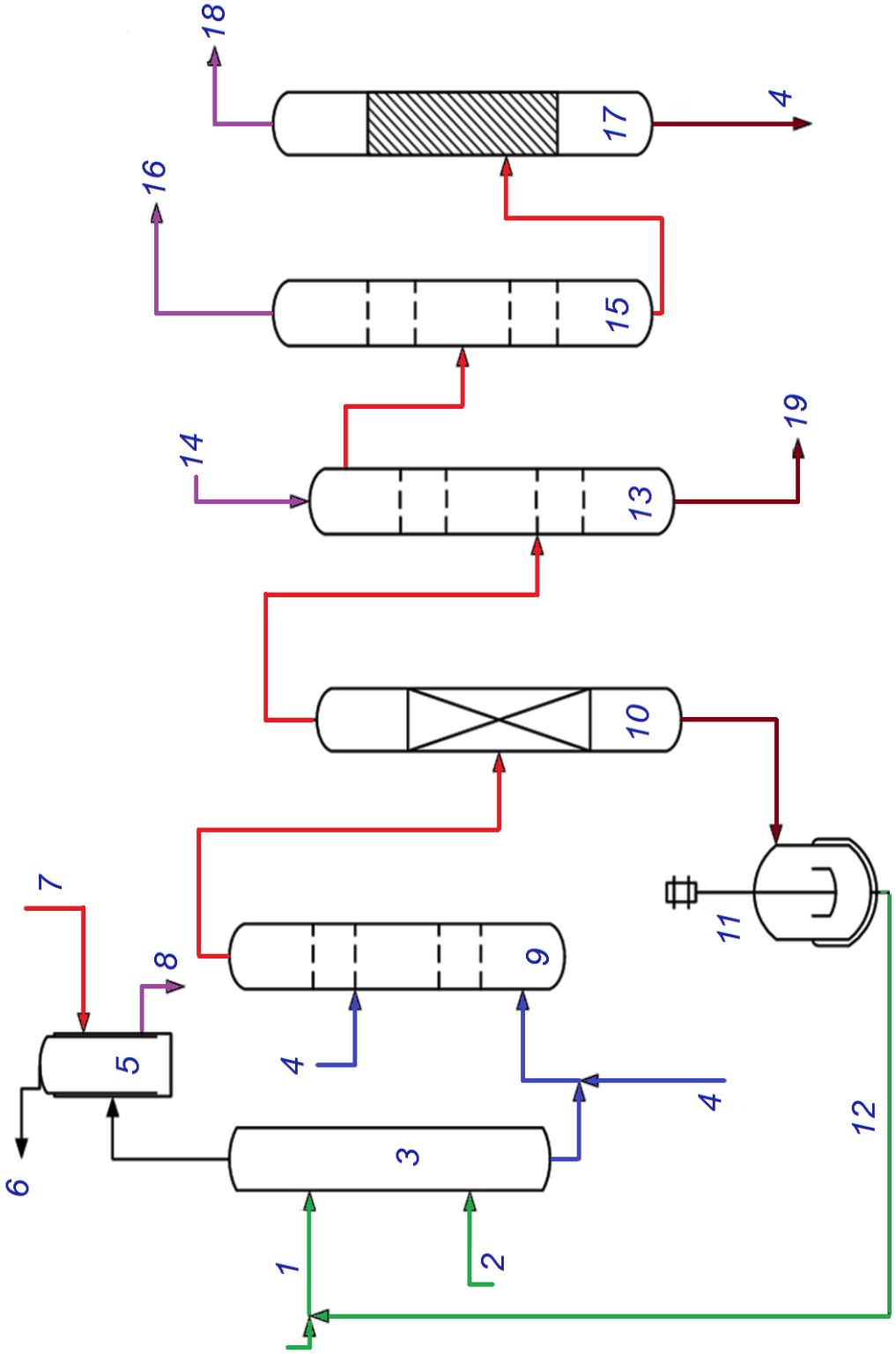
يتم إنتاج الإيثانول بطرق مختلفة، فالإيثانول المستخدم في المشروبات مثلاً ينتج بتخمير الفواكه والحبوب أو الخضراوات. كما ينتج الإيثانول المستخدم للأغراض التجارية بتسخين الأثيلين (الذي هو أحد مكونات النفط الخام) مع الماء، تحت الضغط وفي وجود حامض الفسفوريك كعامل مساعد.

يخلط الإيثانول مع الكحول المثيلي أو مواد كيميائية سامّة أخرى لغرض جعله غير صالح للشرب (أي إفساده). ويغلي الإيثانول عند 78 °C ويتجمد عند 114- °C.

وينتج الإيثانول المستخدم لأغراض تجارية بتسخين الأثيلين الذي يعتبر أحد مكونات النفط الخام مع الماء تحت ضغط، وفي وجود حامض الفسفوريك كعامل مساعـــــد بتركيز (85-90%)، وبدرجة حرارة 300 °C.حيث يتم التفاعل التالي بين الأثيلين والماء في داخل المفاعل شكل رقم (2-2)

$$H_2O + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3CH_2OH \qquad \textbf{(2-2)}$$

يمر الناتج بعدها إلى فاصل ثم يغسل بالماء ثم ينقى الإيثانول الناتج بعملية التقطير حيث يكون تركيز الإيثانول في هذه المرحلة مساويا ل(95%) وحيث تكون هنالك حاجة للحصول على كحول خالي تماما من الماء فيمر الكحول بعملية تنقية أخرى بغية الحصول على ما يسمى بالكحول المُطلق.



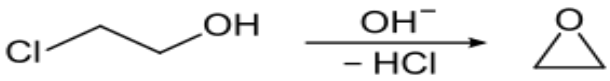
شكل 2-2: مخطط انتاج الايثانول (للاطلاع).

1	H_2SO_4	حامض الكبريتيك	2	Ethylene	أثيلين
3	Absorption tower	برج امتصاص	4	Water	ماء
5	Vent scrubber	غاسل الغازات الخارجة	6	Purified Gas	الغاز المنقى
7	Purified Gas	محلول الصودا الكاوية	8	Spent West	فضلات خارجية
9	Hydrolyzer	عمود تميؤ	10	Stripping Column	عمود تعرية
11	Concentrator	وعاء تركيز	12	Recycle H_2SO_4	حامض الكبريتيك مدور
13	Scrubber	عمود غسل	14	Sodium hydroxide Solution	محلول هيدروكسيد الصوديوم
15	Ether Column	عمود الايثر	16	Ethyl ether	ايثر اثيلي
17	Fractionating Column	عمود تقطير	18	Ethyl Alcohol 95%	كحول اثيلي
19	Spent Caustic	طرح صودا الكاوية			

3-2 إنتاج أوكسيد الأثيلين (Production of ethylene oxide)

أوكسيد الأثيلين مركب عضوي له أهمية بالغة في الصناعة كمنتج وسطي أثناء إنتاج كلايكول الأثيلين ومواد كيميائية أخرى. وهو أبسط مثال للايبوكسيد.

اكتشف أوكسيد الأثيلين من قبل العالم الفرنسي تشارلز أدولف فورتز عام (1859) والذي حضره من تفاعل 2- كلوريد الإيثانول مع قاعدة حسب المعادلة:

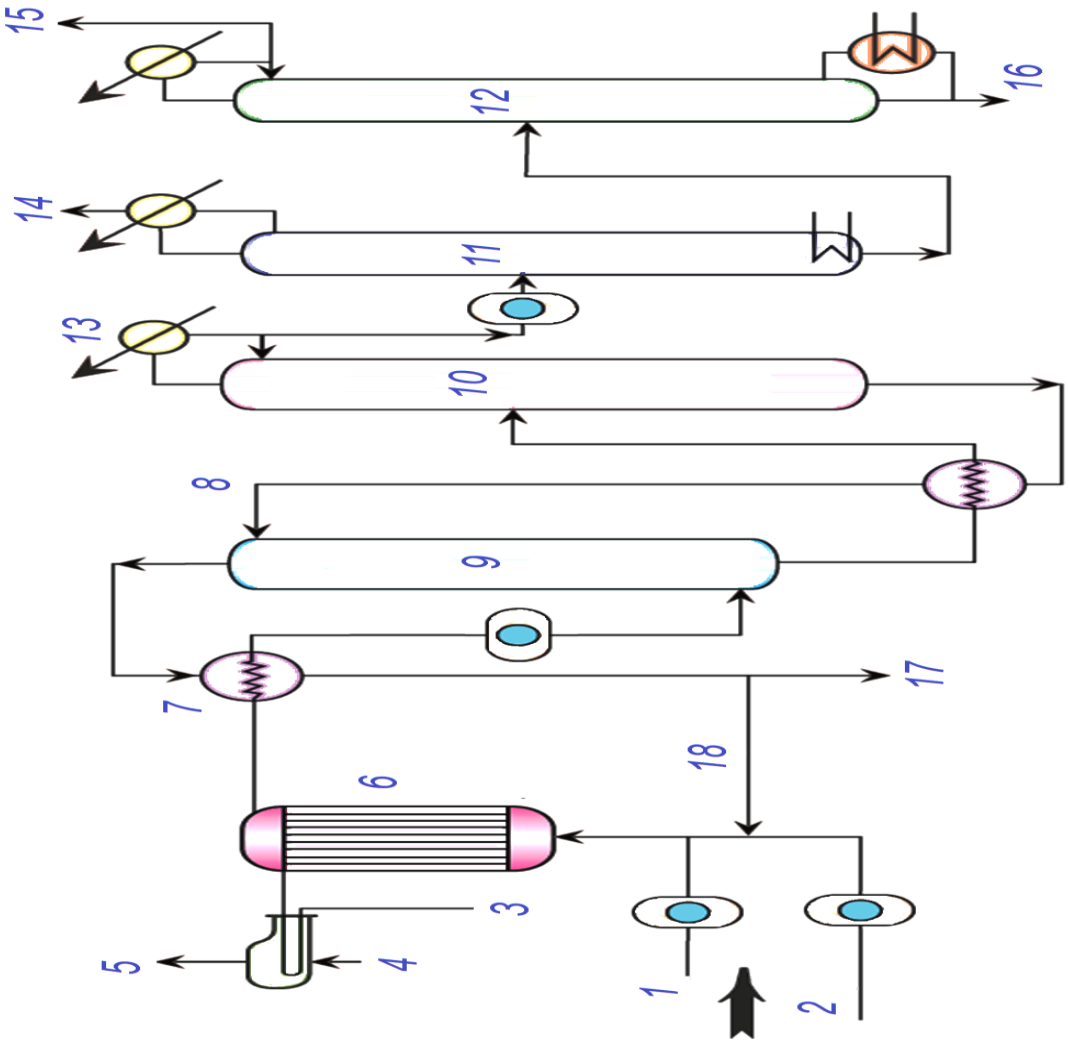


(3-2)

في عام (1931) تمكن عالم فرنسي آخر وهو ثيودور ليفورت من اكتشاف طريقة أخرى لتحضير أوكسيد الإثيلين وذلك بأكسدة الإثيلين بالأوكسجين باستخدام عامل مساعد من الفضة. وتعتمد طريقة الأكسدة لتحضير أوكسيد الإثيلين صناعياً.

$$CH_2=CH_2 + 0.5\ O_2 \longrightarrow C_2H_4O \qquad \textbf{(4-2)}$$

الاثيلين قابل للانفجار لذلك تتم اكسدته خارج حدود الانفجار.



شكل 2-3 : مخطط إنتاج أوكسيد الأثيلين (للاطلاع).

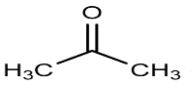
1	Air	هواء	2	Ethylene	اثيلين
3	Dowtherm	وسط تبادل حراري نوع (داوثيرم)	4	H_2O	ماء
5	steam	بخار	6	Fixed bed tubular reactor 250-300 C^o	مفاعل انبوبي ذو وسادة ثابتة
7	Exchanger	مبادل	8	Recycle H_2O	ماء مدور
9	Water Absorber	برج امتصاص الماء	10	Desorber	عمود نزع
11	stripper	عمود تعرية	12	Refining still	وعاء تصفية
13	Condencer	مكثف	14	Light ends+H2O	مواد خفيفة نهائية+ماء
15	Ethylene oxide	اوكسيد الاثيلين	16	Heavy ends	مواد ثقيلة نهائية
17	Purge stream	خط تنفيس	18	Recycle	مدور

يوضح الشكل(2-3)عملية إنتاج أوكسيد الأثيلين صناعيا حيث يؤكسد الأثيلين بواسطة الأوكسجين في المفاعل ثم يحصل امتصاص لأوكسيد الأثيلين الناتج بواسطة عمود امتصاص ومن ثم تتم عملية التنقية والتقطير لينتج أوكسيد الأثيلين النقي. ومن الشائع إضافة وحدة إنتاج كلايكول الأثيلين إلى صناعة أوكسيد الأثيلين.

4-2 انتاج الفينول والاسيتون (Production of Phenol and Acetone)

الفينول :(Phenol)هو مركب صلب بلوري عديم اللون ذو رائحة مقبولة.صيغته الكيميائية هو (C_6H_5OH) وبنيته عبارة عن حلقة بنزين (حلقة فنيل) مرتبطة

بمجموعة الهيدروكسيل  ولذا فهو مركب عطري. من اهم خواص الفينول أنه مادة تسبب التآكل ولذلك لابد من استخدام مستلزمات الوقاية أثناء استخدامه والحرص الشديد لحماية البشرة والملابس، وذلك لخطورته الشديدة على الجلد وفي حالة التعرض لتركيز عالي منه يسبب حروق خطيرة.

الأسيتون: (Acetone) :يعرف أيضاً بالبروبانون أو ثنائي الميثيل كيتون أو 2- بروبانون صيغته الكيميائية هي (CH_3COCH_3) وصيغته التركيبية  وهو مركب كيميائي عضوي يتبع لعائلة الكيتونات ويعتبر أبسط مكونات هذه العائلة. الأسيتون سائل عديم اللون قابل للاشتعال ودرجة انصهاره (-95.4°C) ودرجة غليانه(56.53°C) . يستخدم الأسيتون في صناعة اللدائن، الألياف، الأدوية وكيماويات أخرى. يذوب الأسيتون في الماء والكحول والإيثر .ويعتبر الأسيتون مذيباً عضوياً هاماً، حيث انه يُعتبر المذيب المفضل لأغراض التنظيف في المختبر. وأُنتج نحو (5.1) مليون طن في جميع أنحاء العالم في عام (2009) للاستخدام بشكل رئيس كمذيب وفي إنتاج ميثيل ميثا أكريليت وثنائي الفينول وتتمثل الاستخدامات المنزلية المعروفة للأسيتون في قيامه بدور العنصر النشط في إزالة طلاء الأظافر وكمخفف للطلاء، كما يعتبر وحدة بناء معتادة في الكيمياء العضوية.

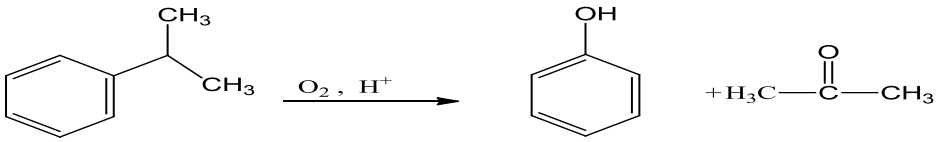
تعتبر عمليات الأكسدة في الصناعات الكيمياوية من العمليات المهمة جداً وخاصة إنها تعتمد على مواد أولية متوفرة ورخيصة نسبياً مثل الأوكسجين والهواء الجوي وتعتبر عمليات الأكسدة المتضمنة على الجذور الحرة بالغة الأهمية لسببين: -

1- أهميتها في إنتاج مواد بتروكيمياوية مثل الفينول والأسيتون (من الكيومين).

2- لكونها مسؤولة عن تفاعلات الأكسدة والتفكك التأكسدي مثل تكسير البوليمرات والمطاط.

من المركبات المنتجة بالأكسدة: -

أكسدة الكيومين (Cumene) لإنتاج الفينول والأسيتون



(5-2)

في عملية إنتاج الكيومين:

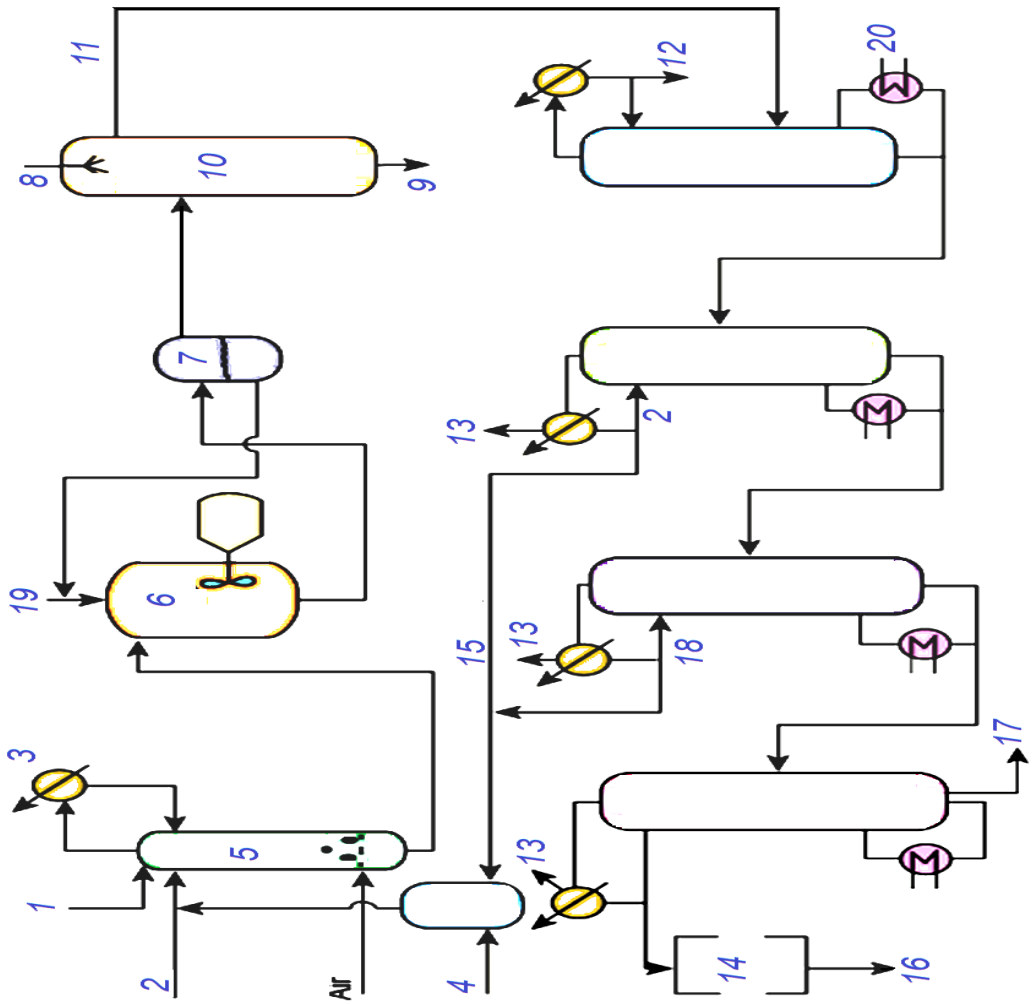
1- حيث يتمّ الكلة البنزين باستخدام البروبين وينتج الكيومين (ايزوبروبيل بنزين).

2- وبعد ذلك يتم أكسدة الكيومين، حيث يتكون مركب وسطي يدعى هيدروبيروكسيد كيومين $C_6H_5C\ (OOH)\ (CH_3)_2$ الذي يتفكك لإعطاء الفينول والأسيتون كما في المعادلة الآتية:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow C_6H_5OH + (CH_3)_2CO \qquad \textbf{(6-2)}$$

الكيومين　　الفينول　　الاسيتون

والشكل (2-4) يوضح مخطط إنتاج الفينول والأسيتون

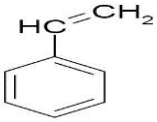


شكل 2-4 : انتاج الفينول والاسيتون (للاطلاع).

1	Alkali	مادة قاعدية	2	Cumene	كيومين
3	Condenser	مكثف	4	H_2	هيدروجين
5	Oxidizer	مفاعل الاكسدة	6	Cleavage	مفاعل الانفلاق (وحدة الانقسام)
7	Separator	جهاز فصل	8	H_2O	ماء
9	Acidified Wash Water	محمض	10	Wash Tower	برج غسل
11	Crude phenol	فينول خام	12	Acetone	أسيتون
13	Vacuum	تخلخل ضغط	14	Crystallizer	جهاز بلورة
15	Methyl Styrene +Cumene Recycle	الراجع	16	Phenol	فينول (منتج علوي)
17	Acetophenone	الأسيتوفينون (ناتج جانبي)	18	Methyl Styrene	ألفا ميثيل الستايرين
19	H_2SO_4	حامض الكبريتيك	20	Alternative	مبادل

حيث يتم أولا اكسده الكيومين باستخدام الهواء وتتم معه عملية التركيز فيتكون ما يسمى بمادة الهيدروبيروكسيد والتي تتحلل لاحقا لإعطاء مادتي الفينول والأسيتون وتتم معه عملية التعادل وتتم في المرحلة الأخيرة عملية تنقية الأسيتون والفينول لينتج الأسيتون والفينول بنقاوة عالية.

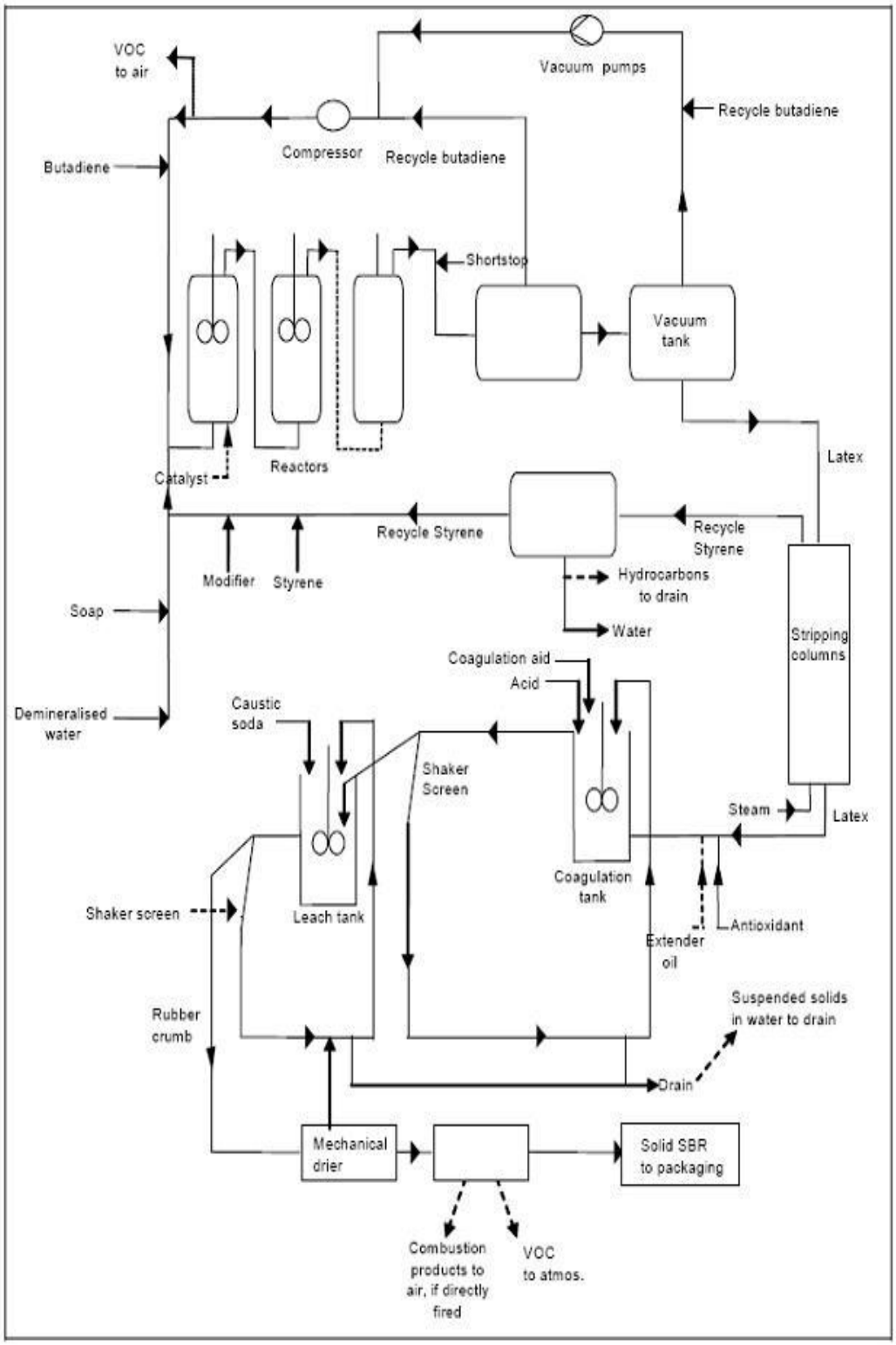
5-2 إنتاج الستايرين (Production of Styrene)

الستايرين :مركب كيميائي عضوي معين لديه الصيغة الكيميائية (C_8H_8)وتتكون بنيته الكيميائية من مجموعة الفنيل المرتبطة كيميائياً مع حلقة البنزين  والستايرين سائل عديم اللون في درجة حرارة الغرفة وضغطها. وتوجد أسماء أخرى للستايرين مثل، ستابرول، فينيل إيثين، فينيل إيثلين.

يستخدم الستايرين في الصناعات الكيميائية. كذلك يمكن أن يتحد عدد كبير من جزيئات الستايرين ليشكل متعدد الستايرين (أي تحصل له عملية البلمرة) والذي يستخدم في صناعة البلاستيك.

يستخدم في إنتاج الستارين مادة الأثيل بنزين كمادة وسطية حيث يتم عملية إزالة الهيدروجين من الأثيل بنزين باستخدام عوامل مساعدة مكونة من أكاسيد الزنك او الحديد او المغنسيوم المحمول فوق الفحم المنشط أو الالومنيا.

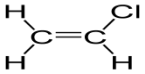
يتم تسخين الأثيل بنزين إلى درجة حرارة(520^0C) ويخلط في مفاعل مع البخار شديد التسخين(710^0C) ثم يمرر الخليط في مفاعل يحوي على العامل المساعد. يتم المحافظة على درجة حرارة (630^0C) ويتكون الستارين بنسبة (35-45%). الشكل (5-2) يوضح عملية الإنتاج. هذا ومن الجدير بالذكر ان هنالك متبقي من الاثيل بنزين والبنزين والتلوين اللذان يعتبران كنواتج ثانوية. يعاد الأثيل بنزين لإعادة استخدامه ويقطر كل من البنزين والتولوين.



شكل 2-5: مخطط انتاج مطاط الستارين – بيوتاداين (للاطلاع).

VOC to air	مواد كاربونية خفيفة الى الهواء	Combustion of products to air	حرق المواد الى الجو
Butadiene	بيوتاديين	Hydrocarbons to drain	هيدروكاربونيات الى التصريف
Catalyst	حفاز (عامل مساعد)	Demineralized water	ماء خالي من المعادن
Reactors	مفاعلات	Steam	بخار ماء
Recycle butadiene	بيوتاديين مدور	Rubber crumb	قطع المطاط
soap	صابون	Mechanical dryer	مجفف ميكانيكي
shortstops	مواد توقيف (انهاء)	Antioxidant	مانع اكسدة
modifier	محسن	Extender oil	
styrene	ستايريين	VOC to atmos.	مواد عضوية خفيفة الى الجو
Recycle styrene	ستاريين مدور	Solid SBR to packaging	مطاط الستايرين بيوتاديين الصلب الى التعبئة
Caustic soda	صودا كاوية	Acid	حامض
Vacuum tank	خزان مخلخل الضغط	Water	ماء
Vacuum pump	مضخة خلخلة ضغط	Leach tank	خزان تنقية
latex	عصارة	Coagulation tank	خزان ترويب
Stripping column	عمود نزع	Demineralized water	ماء خالي من المعادن
Shaker screen	منخل هزاز	Steam	بخار

6-2 انتاج كلوريد الفنيل (Production of Vinylchloride).

كلوريد الفنيل أو فنيل كلورايد هو مركب عضوي له الصيغة ($H_2C=CHCl$)، وهو عبارة عن غاز عديم اللون سريع الاشتعال ،يعد كمونومير لإنتاج بوليمر بولي فنيل كلورايد المعروف ب(PVC) وصيغته التركيبية  .

نظراً لأهمية هذا المونومير فقد تم إتباع كل الطرق في سبيل تصنيع هذا المركب وحالياً فإن المواد الأساسية الضرورية هي الكلور والأستيلين أو الأثيلين، ويمكن استخدام الكلور على شكل عنصري فهو يحضر لذلك من التحليل الكهربائي لكلوريدات المعادن القلوية أو على شكل حامض كلوريد الماء.

هناك أربع طرائق صناعية لإنتاجه وهي:

أ- نزع كلوريد الهيدروجين من 1،2– ثنائي كلوريد الايثان تحت تأثير القلويات أو بالتحلل الحراري ويتم بدرجات حرارة عالية ($450\text{-}500^0C$) وبوجود وسيط من الحديد.

ب- بدءاً من الأستيلين :يتم بتفاعل HCl مع الأسيتيلين في درجة ($150\text{-}200^0C$) في الحالة الغازية وبوجود عامل مساعد من كلوريد الزئبق أو في وسط مائي في الدرجة ($20\text{-}25^0C$) وهذه الطريقة لا تعطي نواتج ثانوية.

ج- بدءاً من الأثيلين :وذلك بكلورة الأثيلين حيث يتم الحصول على 2,1– ثنائي كلوريد الايثان وذلك في الدرجة ($40\text{-}60^0C$) الحديد كعامل مساعد. وعند درجات حرارة عالية تتراوح بين ($400\text{-}500^0C$)، وبوجود أوكسيد الألمنيوم والكاربون المنشط كعامل مساعد، يتم نزع HClمن ثنائي كلوريد الايثان ليعطي جزيء كلوريد الفنيل.

ويمكن كلورة الأثيلين مباشرة وذلك عند درجات حرارة عالية ($500\text{-}600^0C$)

$$\mathbf{C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2CH_2Cl} \text{ catalyst } FeCl_3 \text{and } C_2H_5Br \qquad \mathbf{(7\text{-}2)}$$

د-طريقة الأكسدة الكلورية: ويتم هذا التفاعل عند درجة حرارة عالية بحدود(500 °C–470°C)حيث يتم التفاعل الاتي بوجود Cu_2Cl_2 كعامل مساعد :

$$\mathbf{C_2H_4 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ClCH_2 - CH_2Cl + H_2O} \qquad \mathbf{(8\text{-}2)}$$

ملخص الفصل

يمر تصنيع المواد البتروكيمياوية بثلاث مراحل هي مرحلة انتاج البتروكيمياويات الاساسية مثل الميثانول والامونيا والاثيلين والبروبلين ، ومرحلة انتاج البتروكيمياويات الوسطية مثل اوكسيد الاثيلين وكلوريد الفنيل ، ومرحلة انتاج البتروكيمياويات النهائية مثل البولي اثيلين والبولي بروبلين .

يحضر الميثانول من تفاعل اول اوكسيد الكاربون مع الهيدروجين بوجود اوكسيد الزنك كعامل مساعد ، اما الايثانول فيحضر من صناعيا بتسخين الاثيلين مع الماء تحت الضغط وبوجود حامض الفوسفوريك كعامل مساعد .

يعتبر اوكسيد الاثيلين من البتروكيمياويات الوسطية المهمة، ويحضر باكسدة الاثيلين بالاوكسجين بجود الفضة كعامل مساعد.

ينتج كل من الفينول والاسيتون وهما من المركبات البتروكيمياوية واسعة الاستخدام باكسدة الكيومين حيث يتكون مركب وسطي هو الهيدروبيروكسيد الكيومين الذي يتحلل الى الاسيتون والفينول. اما الستايرين فينتج بازالة الهيدروجين من الاثيل بنزين، ويستخدم بانتاج بلاستيك البولي ستايرين.

يعتبر كلوريد الفنيل المركب الاساسي لانتاج بولي كلوريد الفنيل واسع الاستخدام، ويحضر كلوريد الفنيل بانتزاع كلوريد الهيدروجين من ثنائي كلوريد الاثيلين.

7-2 اسئلة الفصل

س1 - عرف المواد البتروكيمياوية الوسطية واذكراستعمالاتها واهميتها في الصناعة ؟

س 2 - اذكر المواد الاولية المستخدمة في انتاج كل من الكحول المثيلي والكحول الاثيلي ؟

س 3 - ارسم المخطط الانسيابي لانتاج كل من الكحول المثيلي والكحول الاثيلي ؟

س 4 - اذكر المواد الاولية المستعملة في صناعة الفينول والاسيتون؟

س 5 - ارسم المخطط الانسيابي لتصنيع الفينول والاسيتون؟

س 6 - اذكر المواد الاولية المستعملة في تصنيع الستارين؟ ثم ارسم المخطط الانسيابي لانتاجه ؟

س7 - مونيمير كلوريد الفنيل من المونيمرات المهمة ماهي الطرق المستخدمة في تصنيعه؟عددها واشرحها؟

س 8 - اكتب التفاعلات الكيمياوية الخاصة بطريقة الأكسدة الكلورية؟

الفصل الثالث

المنتجات البتروكيمياوية النهائية

أهداف الفصل

بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على ان:

1- يتعرف على المنتجات النهائية وأهميتها كونها المواد النهائية التي تباع للمستهلك.

2- يتعرف على المواد الأولية الداخلة في صناعات المنتجات النهائية مثل البولي أثيلين بنوعيه عالي ومنخفض الكثافة.

3- يفهم طريقة صناعة البولي بروبلين.

4- يفهم طرق إنتاج البولي فنيل كلوريد والبولي ستايرين.

5- يتعرف على المواد الأولية وطرق تصنيع كل من الفينول فورمالديهايد بالوسط الحامضي والقاعدي وتطبيقاته المتنوعة.

6- يتعرف على المواد الأولية وطرائق تصنيع الألياف المختلفة من البولي اميدات (النايلون 66 والنايلون6)، الياف الاكريلك والبولي استر.

7- يفهم طرق تصنيع كل من المطاط وأصباغ الالكيد وتطبيقاتها.

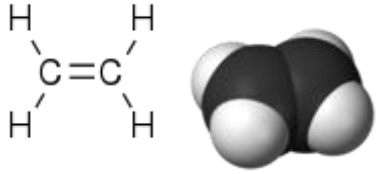
3 – 1 تمهيد

تنتج البتروكيمياويات النهائية باستخدام واحد او أكثر من البتروكيمياويات الأساسية أو الوسطية، ومن أمثلتها في مجال صناعة البلاستك(الثرموبلاستك)، البولي أثيلين والبولي بروبلين والبولي فنيل كلوريد والبولي ستايرين.

3 - 2 إنتاج البولي أثيلين (Production of Polyethylene) .

البولي أثيلين هو منتج استهلاكي يصنف تحت المنتجات البلاستيكية المطاوعة حراريا . ينتج منه سنوياً أكثر من (60) مليون طن في جميع أنحاء العالم، وهو بوليمر يتألف من سلاسل طويلةمن مونومير (الأثيلين) ويسمى حسب نظام التسمية العالمية IUPAC (بولي

أثيلين) ويرمز له في الصناعة برمز(PE) بنفس النمط الذي ترمز به بوليمرات أخرى مثل البولي بروبيلين (PP) والبولي ستايرين (PS). جزيء الأثيلين (C_{24}) أو ($CH_2=CH_2$) هوعبارة عن مجموعتي مثيلين مرتبطتين بآصرة ثنائية.



يستهلك (50%) من إنتاج الأثيلين في العالم بإنتاج البولي أثيلين الذي يحضر من بلمرة الأثيلين ، والتي يمكن أن تتم من خلال البلمرة الجذرية، بلمرة الإضافة الأيونية، أو البلمرة التناسقية.

تصنيف البولي اثيلين 3 – 2 – 1

يصنف البولي إيثلين إلى عدة أصناف اعتماداً على الكثافة وتفرع السلسلة البوليميرية. تعتمد الخواص الميكانيكية لهذا البوليمر على متغيرات مختلفة: مثل نوع التفرع، البنية البلورية، والوزن الجزيئي.

- البولي أثيلين عالي الكثافة (HDPE) High density polyethylene
- البولي أثيلين منخفض الكثافة (LDPE) Low density polyethylene
- البولي أثيلين الخطي منخفض الكثافة (LLDPE) Linear low density polyethylene

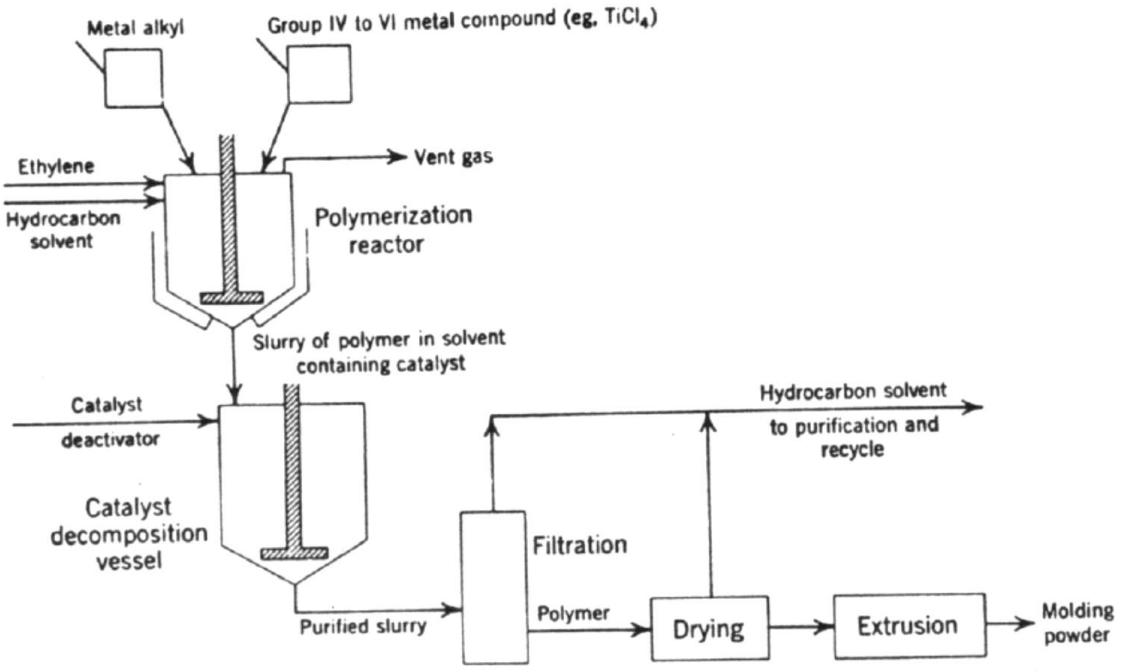
2-2-3 البولي أثيلين منخفض الكثافة (LDPE)

كثافته تتراوح بين (0.940.91-) gm/cm^3 يمتاز بانه يمتلك درجة كبيرة من التفرع وبالتالي فإن السلاسل تكون غير متراصة في البنية البلورية، مما يؤدي إلى إضعاف القوى البينية بين الجزيئات (intermolecular forces) ، هذا بدوره يؤدي إلى قوة شد أضعف وقابلية سحب كبيرة. يصنع البولي أثيلين عن طريق البلمرة الجذرية ويستخدم في صناعة الأكياس البلاستيكية وفي التغليف.

1-2-2-3 انتاج البولي أثيلين منخفض الكثافة أو عالي الضغط(LDPE) .

اكتشف هذا البوليمر سنة (1932) ويسمى بعالي الضغط لأنه يحضر عند ضغوط (2000) atm. ودرجة حرارة (100^0C).وتجري البلمرة بميكانيكية الجذور الحرة وتضاف مركبات قادرة على تكوين الجذورمثل البيرو كسيدات أو الأوكسجين.يتكون هذا البوليمر من سلاسل مستقيمة متوازية وفيها تشابكات عرضية لذا يسمى منخفض الكثافة ،حيث تقوم هذه التشابكات العرضية بإبعاد السلاسل عن بعضها البعض، إما نسبة التبلور فهي قليلة.

في عملية إنتاج البولي أثيلين منخفض الكثافة ، يضغط الأثيلين إلى إن يصل إلى ضغط التفاعل باستخدام ضاغطات تتخللها عمليات تبريد ،ثم يتم إدخال الأثيلين المضغوط والعامل المساعد إلى المفاعل (الذي يكون من النوع الوعائي (Autoclave).ترفع درجة الحرارة إلى حوالي(200^0C). ويسحب البولي أثيلين المتكون بانتظام ويبرد ويحول إلى حبيبات. إما الأثيلين غير المتبلمر فيعاد حسب ضغطه إلى الضاغطات. شكل (1-3)



الشكل 1-3 : مخطط انتاج الاثيلين منخفض الكثافة (للاطلاع).

مفتاح الشكل (3-1)			
الكيل معدني	Metal Alkyl	مستحلب البولمر مع المذيب والعامل المساعد	Slurry of polymer and solvent with catalyst
مذيب هيدروكاربوني	Hydrocarbon solvent	ترشيح	Filtration
مفاعل البلمرة	Polymerization Reactor	بوليمر منقى	Purified slurry
غاز عادم	Vent gas	تجفيف	Drying
مثبط العامل المساعد	Catalyst deactivator	بثق	Extrusion
خزان تفكك العامل المساعد	Catalyst Decomposition Vessel	مسحوق قولبة	Molding powder

3-2-3 البولي أثيلين عالي الكثافة (HDPE) يعرّف بكونه ذو كثافة أكبر حيث تبلغ (0.941) gm/cm^3 . يمتاز بأن له درجة تفرع أقل. وينتج باستخدام عوامل مساعدة مثل كروم/سيليكا، عوامل ناتا، يتم تأمين حدوث عدم التفرع من خلال الاختيار المناسب للعامل المساعد والتحكم بشروط التفاعل. يستخدم هذا البوليمر في التغليف وصناعة المنتجات مثل أواني الحليب، علب المنظفات، علب المنتجات الغذائية، حاويات القمامة، وصناعة خراطيم المياه.

1-3-2-3 إنتاج البولي أثيلين عالي الكثافة أو منخفض (HDPE).

اكتشف هذا البوليمر سنة (1945) ويمتاز بخلوه من التشابكات العرضية وبنسبة عالية من التبلور. يتم تحضيره عند ضغط في حدود (2) .atm مما يجعل العملية اقتصادية للغاية. تبلغ درجة الحرارة المستخدمة (70^0C) أي اقل من درجة انصهار البوليمر نفسه، وبزمن تلامس(1-4) ساعات هذا ويمكن التحكم بالوزن الجزيئي للبوليمر.

تسمى عملية إنتاج متعدد الأثيلين عالي الكثافة أو البولي أثيلين عالي الكثافة بعملية زيكلر اذ يستعمل عامل مساعد زيكلرالذي يتكون من مركبات فلز انتقالي مثل ($TiCl_4$) مع مركب عضوي فلزي مثل (C_2H_5AlCl). أو بصورة أعم (RAlCl).

اثناء عملية الإنتاج، يتم تحضير العامل المساعد في غرفة مستقلة ثم تضخ إلى المفاعل كميات صغيرة من العامل المساعد المذاب في الهكسان الحلقي ويغذى المفاعل بالأثيلين عالي النقاوة ليعطي ضغطا مقداره (1-6) amt. ودرجة حرارة ($50\text{-}70^0C$) حيث يتكون البولي أثيلين عالي الكثافة.ويذهب بعدها إلى مبخر لإزالة المذيب ويترسب البوليمر الصلب.

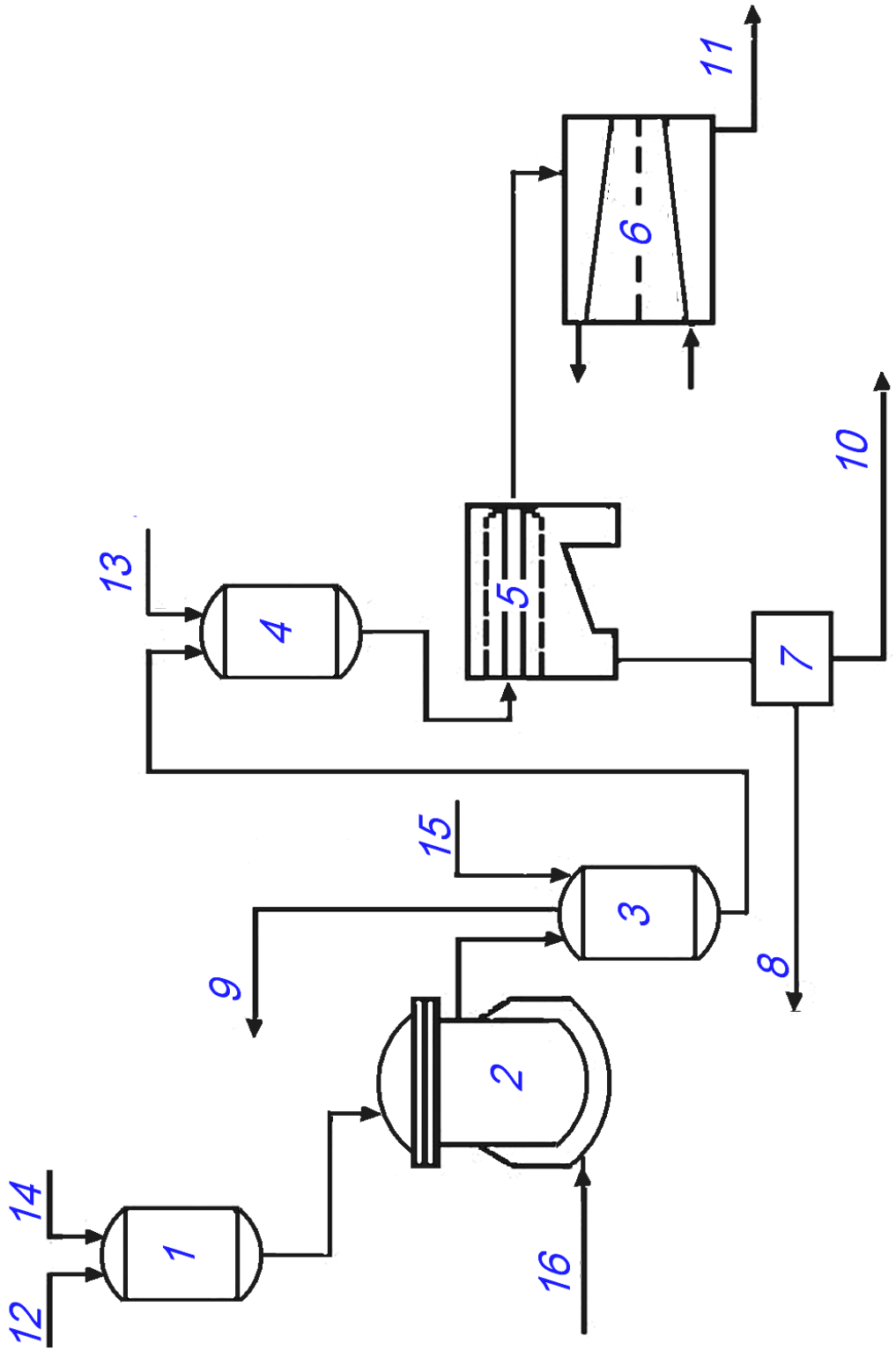
3-3 إنتاج البولي بروبيلين(Polypropylene-PP)

يعتبر البروبلين من أهم المواد الأولية في الصناعات البتروكيماويات وينتج عنه منتجات وسيطة متعددة ومنتجات نهائية عديدة مثل: متعدد البروبلين (Poly Propylene) الذي له أهمية صناعية كبيرة، ويحضر البولي بروبيلين من مونومير البروبلين الذي يتم الحصول عليه من عمليات إنتاج البتروكيمياويات في عملية تكسير النفثا كمنتج ثانوي أثناء إنتاج الأثيلين .

كانت هنالك محاولات مبكرة لبلمرة غاز البروبيلين باستخدام طرق الضغط العالي وكانت نتيجتها إنتاج سوائل زيتية أو مواد صلبة مطاطية ليس لها قيمة تجارية. تم بعد ذلك تحوير عامل مساعد زيكلر بواسطة العالم الإيطالي " ناتا Natta " والذي اتجه لاستخدامه في تحضير البولي بروبيلين، وقد عرف هذا العامل المساعد بعامل" زيكلر-ناتا " وهو عامل فراغي Stereospecific وينتج عنه بوليمرات متبلورة ذات وزن جزيئي عالي من البولي بروبيلين.ويتحكم العامل المساعدالفراغي في وضع وحدة المونومير التي تضاف إلى سلسلة البوليمر، لذلك فهو يسمح بتشكيل البوليمر ببناء متناسق من وحدة المونومير مثل مونومير البروبيلين. ويعتبر هذا العمل من الأعمال الرائدة في تكنولوجيا البوليمرات، حيث كانت هذه أول مرة يتم فيها إنتاج البوليمرات ذات التركيب الفراغي المُنسق صناعياً بالطرق الكيميائية الصناعية. عندما نضجت تكنولوجيا البولي بروبلين في أواخر (1950) أسرعت الصناعات البتروكيمياوية بحصاد التطبيقات العديدة لهذا المنتج الثرموبلاستيكي (Thermoplastic) نظرا لسهولة تشكيله وقدرته على تقبل الأصباغ.

تشبه مصانع إنتاج البولي بروبلين إلى حد كبير مصانع إنتاج البولي أثيلين عالي الكثافة ،بل يمكن استخدام المصانع نفسها في الإنتاج . تتم التغذية هنا باستخدام بروبلين عالي النقاوة. وتكون مصانع إنتاج البولي بروبلين مزودة بوحدات إضافية لإزالة البولي بروبلين منخفض الوزن الجزيئي والعشوائي(atactic) من البولي بروبلين مرتفع الوزن الجزيئي والمنتظم فراغيا (Isotactic) وذلك بوضع خليط البوليمرات في مذيب الهبتان الطبيعي الساخن الذي يقوم بإذابة البوليمرات العشوائية ولا يذيب البوليمر المنتظم فراغيا وبالتالي يمكن فصل البوليمرالأخير بواسطة الطرد المركزي. شكل (3-2) يوضح مخطط انتاج البولي بروبلين.

مازالت هنالك بحوث لتطوير صناعة البولي بروبلين وخاصة في مجال العوامل المساعدة للوصول إلى بوليمر منتظم فراغيا 100% نظرا لان العوامل المساعدة المستخدمة حاليا لا تنتج سوى 60-70% من هذا النوع المطلوب.



شكل 2-3 : إنتاج البولي بروبلين (للاطلاع).

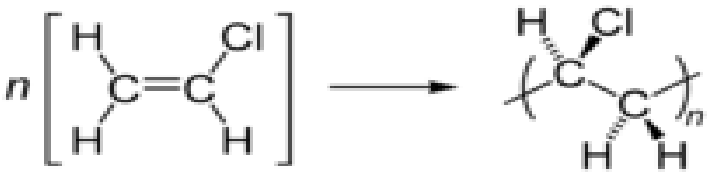
1	Vessel for complexing (Catalyst + Solvent)	خزان خلط الحفاز مع المذيب	2	polymerization Reactor	مفاعل البلمرة
3	Degasifier	خزان إزالة الأبخرة والغازات	4	Scrubber	خزان الغسل
5	Centrifuge	جهاز طرد مركزي	6	Fluid Dryer	مجفف الموائع
7	Evaporator	مبخر	8	Return Heptane	ارجاع الهبتان(مذيب)
9	Return Propylene	ارجاع البروبلين	10	Atactic Polypropylene	بولي بروبلين غير منتظم التركيب الجزيئي
11	Polypropylene Granulation	تحويل البروبيلين إلى حبيبات	12	$(TiCl_3.3AlCl_3)$	حفاز زيكلر-ناتا
13	Water	ماء	14	$Al(C_2H_5)_2Cl$ in Heptane	مذيب الهبتان
15	Butanol	بيوتانول	16	Propylene	بروبلين

4-3 إنتاج البولي كلوريد الفنيل (Production of PVC) .

متعدد كلوريد الفنيل او (البولي كلوريد فنيل) اختصاراً (PVC) مادة بلاستيكية كثيرة الاستعمال وهو من أكثر المنتجات الثمينة للصناعة الكيميائية والبولي كلوريد فنيل من البوليمرات التي تصنع منها كميات كبيرة جداً عبر آلية الجذور الحرة. يستخدم أكثر من (50%) من البولي كلوريد فنيل المصنع في البناء كمادة إنشائية عالمياً لأنه رخيص وسهل التركيب. تم في السنوات الأخيرة استبدال البولي كلوريد فنيل مكان مواد إنشائية كثيرة في العديد من المناطق على الرغم من وجود مخاوف حول تأثيره على البيئة والصحة البشرية. حيث أن هذا البوليمر غير مستقر اتجاه الضوء والحرارة وهذا يؤدي إلى تغيرات واسعة في البنية وذلك بسبب إزالة HCl وهذا يؤثر أيضاً على خواصه الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية. يحضر البولي كلوريد فنيل من مونومير كلوريد الفنيل وهو مركب هام جداً في الصناعة.

بلغ الإنتاج العالمي لكلوريد الفنيل أكثر من (26) مليون طن في عام (1995) حيث أن أكثرمن % 64 منه ينتج في أوروبا والولايات المتحدة الأميركية .يستخدم حوالي 95% من إنتاج العالم من كلوريد الفنيل لإنتاج البولي كلوريد الفنيل.وقد اكتشف البولي كلوريد الفنيل عرضياً في القرن التاسع عشر، حيث ظهر البوليمر كمادة بيضاء صلبة داخل وعاء كلوريد الفنيل التي تركت معرضة لضوء الشمس.

وفي مطلع القرن العشرين كانت هنالك محاولات لاستعمال البولي كلوريدالفنيل في المنتجات التجارية ولكن الصعوبات التي واجهت معالجته كانت كبيرة وأحياناً كان يحصل على بوليمر هش. تم لاحقا تطوير طريقة لمعالجة البولي كلوريد الفنيل تتضمن مزجه ببعض المضافات وبعد الإضافة تم الحصول على مادة أكثر مرونة وكذلك أسهل في التصنيع وهذه الطريقة جعلت منه مادة ذات استعمال واسع في كل جوانب الحياة.



(1-3)

البولي كلوريد الفنيل (PVC)　　مونومير كلوريد الفنيل(VCM)

يعتبر ال (PVC) أحد البوليمرات القليلة ذات التطبيقات الواسعة تجاريا والتي لها حجم مبيعات يقع بين البولي أثيلين والبولي ستايرين. ان التوسع في إنتاج البوليمر المذكور ناجم من المقاومة الكيمياوية العالية، والقدرة الفريدة لهذا النوع من البوليمرات الذي يمكن خلطه مع مضافات أخرى ليعطي أنواعا كثيرة من البوليمرات ذات خصائص طبيعية وكيمياوية وبايولوجية متعددة أكثر من أي بوليمرات أخرى.

يتم إنتاج ال(PVC)بواسطة البلمرة بالجذورالحرة لكلوريد الفنيل. تتراوح درجة البلمرة(n) بين (300) إلى (1500) جزىء. تتشكل بوليمرات ال(PVC) حراريا في الحرارة العالية وعند تبريدها تحتفظ بخواصها الأصلية. بتطبيق الحرارة والضغط يمكن تشكيل ال(PVC) ليأخذ أي شكل مطلوب، ويصل ذلك في درجة حرارة تتراوح بين($150\text{-}200^0C$) حسب الوزن الجزيئي والتركيب.

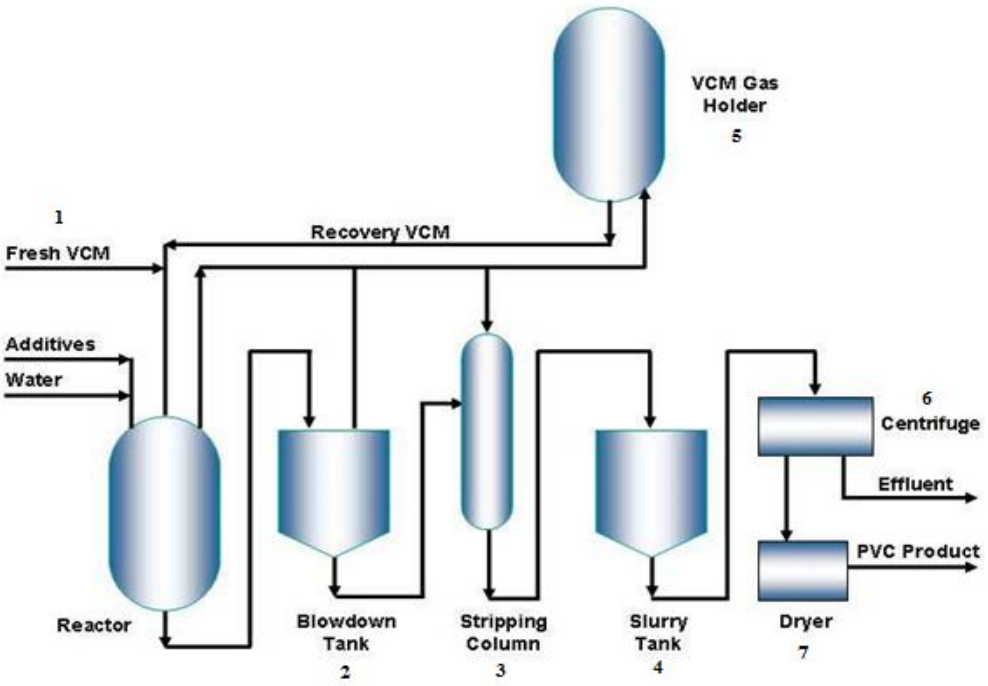
استخدم ال(PVC)خلال الحرب العالمية الثانية ونتيجة النقص الحاصل في المطاط كعازل للأسلاك والكيبلات وقد تفوق في خاصية العزل على المطاط ومازال يستخدم حتى ألان.

يتم بلمرة مونومير إل(VCM) بأربعة طرق هي عوالق،مستحلب، محلول وكتلة، ان اغلب ال(PVC) ينتج ببلمرة العوالق حيث يسهل تشكيله وتحويله إلى رقائق.

في عملية إنتاجه ببلمرة العوالق يملا المفاعل ويكون من النوع الوعائي(Autoclave) بالماء، ويستخدم البولي كحول البولي فنيل(PVA) كمادة مثبتة للعوالق، وتضاف مادة بادئة للتفاعل مثل بيروكسيدات اللوريل، يستمر التفاعل وعملية الإنتاج (10-12) ساعة للدفعة الواحد، شكل رقم (3-3)

تبلغ سعة المفاعل gallon (5000-6000)، والمفاعل مبطن بالزجاج، بعد ان يتم شحن المفاعل بجميع المكونات يتم ضخ بخار الماء في الغلاف الخارجي للمفاعل لغرض التسخين، وعند بداية التفاعل يستبدل البخار بالماء البارد، ثم تخلط المكونات بقوة لإبقاء الدقائق معلقة ويتم متابعة تكوين جزيئات البوليمر والحفاظ على نموها.

يصنع ال PVC بطريقة المعلق Suspension.أن نوعية المنتج تكون جيدة اذ يسهل تشكيله وتحويله الى رقائق إلى جانب سهولة التحكم بعملية البلمرة. في هذه العملية تنجز عملية الفصل في الوسط المائي والذي به ينتشر كلوريد الفنيل السائل وبوجود منظم للعوالق. ويوضح الشكل (3-3) مصنع إنتاج PVC بطريقة العالق.



شكل 3-3 : مخطط انتاج البولي كلوريد الفنيل بطريقة العالق (للاطلاع).

1	Fresh VCM	مونمر فنيل الجديد
2	Blowdown tank	خزان التجميع والتفريغ
3	Sripping column	عمود النزع
4	Slurry tank	خزان العالق
5	VCM gas holder	خزان ابخرة المونمر
6	Centrifuge	طارد مركزي
7	Dryer	مجفف

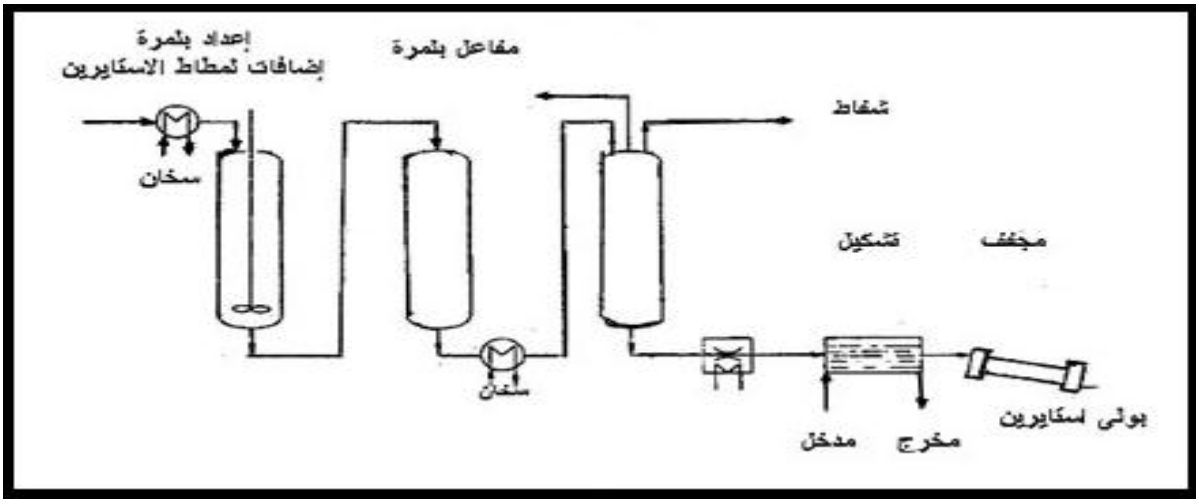
5-3 إنتاج البولي ستارين Production of Polystyrene

البولي ستايرين هو البوليمر الناتج من بلمرة الستايرين.وهو بوليمر مطاوع بالحرارة، حيث يلين بالتسخين ويتصلب بالتبريد. البوليمر عند درجة حرارة الغرفة هو بلاستيكي صلب شفاف وفي درجة حرارة أكثر من (70 °C) يصبح أكثر ليونة، ويبدأ بالتحلل عند درجة حرارة (270°C). البولي ستايرين يكون ذو لون أبيض يصنع في كثير من الأحيان على شكل كرات أو رقائق. ويُستخدم في التعبئة والتغليف والعزل ،من الناحية الكيمياوية هو غير فعال لمعظم المذيبات، ولكنه يذوب في المذيبات المكلورة (مثل ثنائي كلوروالميثان- الكلوروفورم (وثلاثي كلورو الأثيلين) يذوب في بعض المذيبات العطرية مثل البنزين، التولوين ،ويذوب في الأسيتون.

بدا الإنتاج التجاري للبولي ستايرين(PS) سنة (1930) بطاقة إنتاجية متزادية وبسرعة خلال الحرب العالمية الثانية لتغطية المصانع المنتجة للمطاط الصناعي. بالرغم من ان الستايرين يتبلمر ذاتيا في جو خال من الأوكسجين إلا إن العوامل المساعدة تضاف إليه للبلمرة الكاملة في درجات حرارية منخفضة. هذه العوامل المساعدة قد تكون مركبات كاتيونية، انيونية، مركبات زيكلر أو جذور حرة مثل البيروكسيدات أو مركبات الازو. وتعد الجذور الحرة من اهم تلك العوامل المساعدة ذات الاهمية التجارية.

يستخدم في بلمرة (PS) عمليات بلمرة المستحلب، المعلق المائي، الكتلة وبلمرة المحلول وكل عملية تنتج أنواعا مختلفة من البوليمرات. عملية بلمرة الكتلة تتميز بالنقاوة والألوان المتميزة للبوليمر بالمقارنة بعملية البلمرة بالعوالق التي تنتج بسهولة بوليمرات ذات أوزان جزيئية مختلفة، ولكنها تفقد النقاوة.

تعد عمليات بلمرة العوالق أكثر العمليات شيوعا في إنتاج البولي ستايرين. حيث ينتج البولي ستارين المتمدد أو الرغوي. شكل (3-4).



شكل 3-4 : مخطط إنتاج البولي الستايرين بطريقة العوالق

حيث يتم في الجزء الأول إعداد المضافات لمطاط الستايرين وهذه المضافات عبارة عن عامل يساعد على التمدد مثل البنتان الطبيعي أو الايزوبنتان حيث تدفع هذه المضافات إلى مفاعل البلمرة ويتم إضافة مثبتات إلى خليط التفاعل لإنتاج حبيبات ذات أحجام كبيرة.

6-3 إنتاج راتنجات الفينول فورمالدهايد Phenol- Formaldehyde Resins

تعتبر هذه البوليمرات من أقدم أنواع البوليمرات الصناعية المصنعة، وتعرف تجاريا تحت أسم "فينوبلاست"(Phenolplast). تتكون بوليمرات الراتنجات الفينولية من تفاعل التكثيف بين الفينول والفورمالدهايد بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي.

أولا: البلمرة بوجود عامل مساعد حامضي:

يتكون في الوسط الحامضي بوليمر ذو وزن جزيئي واطئ يدعى (نوفلاك Novlacs) ذا تركيب جزيئي خطي مرتبطة فيه وحدات الفينول عبر مجاميع المثيلين (Methylene). يتشابك البوليمر بوجود وسط قاعدي مثل الأمونيا ليعطي راتنجا متصلبا حراريا. تجري بلمرة الوسط الحامضي عمليا على مرحلتين.تتضمن المرحلة الأولى بلمرة الفينول مع كمية محدودة من الفورمالدهايد (فورمالدهيد: فينول بنسبة 0.8 إلى 1) بوجود عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك المركز عند نحو 100°C. يضاف الفورمالدهايد عادة على شكل محلول بتركيز 37% (فورمالين) تدريجيا للسيطرة على حرارة التفاعل.

في حالة استخدامه للتشكيل بالقولبة (Molding) يفصل البوليمر ويجفف ويطحن على هيئة مسحوق ناعم. وللحصول على بوليمر النوفلاك المتصلب حراريا، تجري عندئذ المرحلة الثانية بوجود وسط قاعدي، عادة الهكسامثيلين تترامين، بنسبة نحو 10%. يتحلل الهكسامثيلين تترامين بتأثير الحرارة والرطوبة إلى الفورمالدهايد والأمونيا، والأخير يعمل بدوره كعامل مساعد قاعدي.

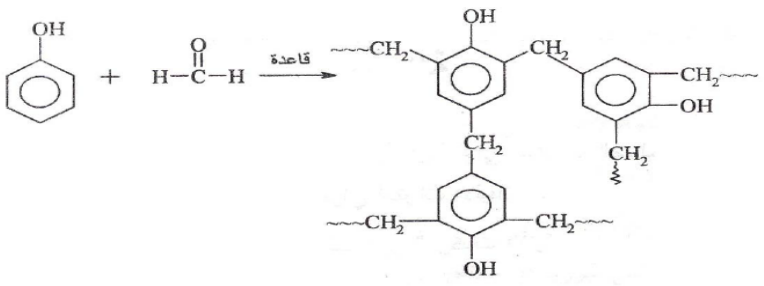
$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \longrightarrow 6CH_2{=}O + 4NH_3 \qquad \textbf{(2-3)}$$

هكسامثيلين تترامين فورمالديهايد امونيا

الفورمالدهيد المتحرر يعمل على تفاعلات التشابك ويعجل من عمليات التقسية (Curing) يضاف إلى مزيج التفاعل مواد مالئة مثل مسحوق الخشب، ومواد ملدنة وأخرى معجنة للتقسية مثل أوكسيد المغنيسيوم أو أوكسيد الكالسيوم. يصهر الناتج على عجلات ساخنة ثم يبرد ويطحن إلى مسحوق للقولبة.

ثانيا: البلمرة بوجود عامل مساعد قاعدي:

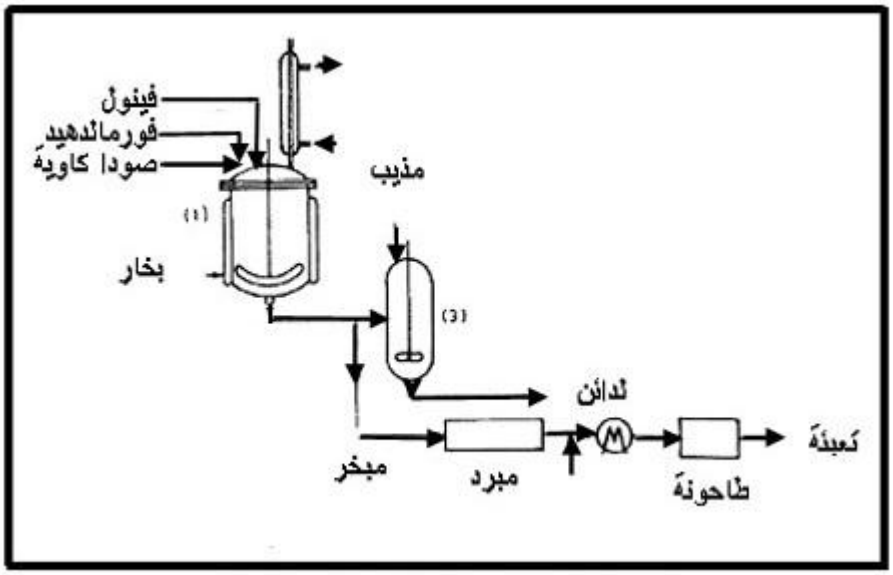
عملية البلمرة بوجود عامل مساعد قاعدي، تعطي أولا بوليمرا خطيا، يلي ذلك تشابك بثلاث أبعاد، لتكوين راتنج يعرف ب (ريزولس *Resols*). تتم العملية بمرحلة واحدة يزود فيها المونيمرات إلى المفاعل بنسبة مولية 1.25 إلى 1 لكل من الفورمالدهايد والفينول على التوالي، بوجود عامل مساعد قاعدي مثل هيدروكسيد الكالسيوم. وتستخدم بعض الطرق البارافورمالدهايد الصلب بدلا من محلول الفورمالين في الماء. يستمر التفاعل عند نحو، ثم يمزج مع الأضافات المطلوبة، كالمواد المالئة، والملدنة والمزلقات.



(3-3)

الخطوات التصنيعية لكلا الطريقتين متشابهة، كما ان التفاعل باعث قليل للحرارة، ويتطلب تبريد باستخدام مكثف. يستخدم مفاعل مصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ مزود بخلاط

(Stirrer) .الشكل (3-5) مخطط يمثل المراحل الرئيسية لإنتاج راتنجات الفينول-فورمالدهايد.

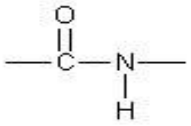


شكل 3-5 : مخطط المراحل الرئيسية لإنتاج راتنجات الفينول- فورمالديهايد

الراتنجات الفينولية بعد مزجها مع مواد مالئة وإضافات مناسبة، تتمتع بالصلابة وخصائص عزل عالية للحرارة والكهربائية. تمتاز منتجات الراتنجات الفينولية بثبوتية الأبعاد ومقاومة الزحف (Creep) ولها قابلية واطئة لامتصاص الرطوبة ولانتشار اللهب. تستخدم هذه الراتنجات لأغراض الربط واللصق المتصلب حراريا للخشب الرقائقي (Plywood) ولأغراض العزل وفي صناعة الخشب الحبيبي والألواح الخشبية كما تستخدم في القولبة بالحقن، التي تستخدم بدورها في الصناعة الكهربائية والإلكترونية. كما تستخدم في صناعة الصوف الصخري والصوف الزجاجي ورمال السباكة.

3-7 انتاج النايلون (بولي اميدات) (Production of Nylon).

ينتمي بلاستيك النايلون (Nylon) إلى عائلة البولي اميدات (Polyamides) التي تحوي مجاميع الاميد.



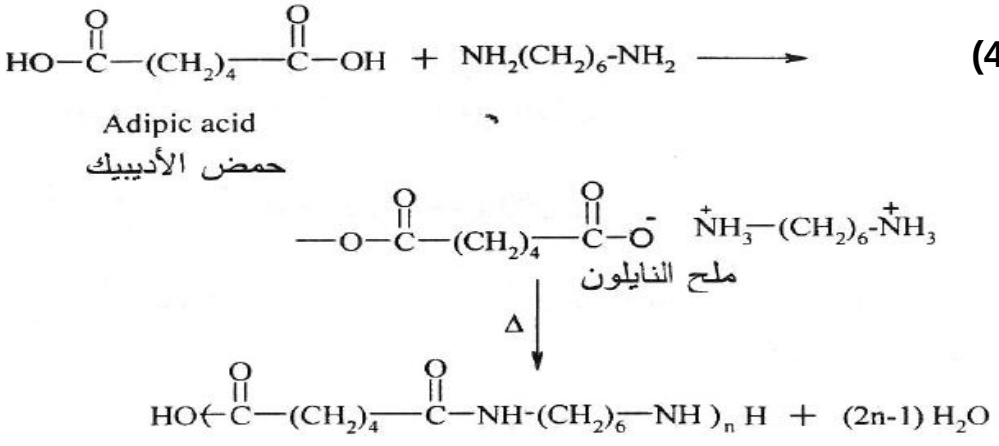
مجموعة الاميد

ويعدّ النايلون من أهم الألياف الصناعية،ويرجح ظهوره الى عام (1899). كان أول تطبيق عملي للنايلون كمنتج للاستهلاك في عام (1938) عندما تم استخدامه في صناعة شعيرات فرشاة الأسنان. إلا أنه وجد تطبيقاً كبيراً له في عام (1939) عندما استخدم في صناعة الجوارب النسائية وذلك بسبب مشابهته لملمس الحرير ولرخص ثمنه.

شاع استخدام النايلون في صناعة الألياف التركيبية، ويستخدم على شكل بلاستيكات هندسية مطاوعة للحرارة، خاصة أنواع النايلون (6,6) والنايلون (6). يتميز بلاستيك النايلون عن الألياف بوزنه الجزيئي العالي، وتمتعه بالخصائص التي تجعله ملائما كبلاستك هندسي، مثل تمتعه بقوة عالية للصدمة (Impact) وللشد (Tensile)كما ويتمتع بمقاومة جيدة للحك والقشط (Abrasion) والبلي (Wear) وللمواد الكيمياوية.

اولا – نايلون 6،6 (Nylon 6,6)

ينتج هذا النوع من النايلون بطريقة بلمرة التكثيف. ان بلمرة مزيج من حامض الأديبيك و1،6-ثنائي أمينوالهكسان ينتج مادة بوليمرية يمكن سحبها إلى خيوط حريرية قوية. وتم إطلاق اسم بولي أميد 6,6على هذا الناتج البوليمري قبل أن يتم إيجاد اسم النايلون 6,6. المعادلة الكيمياوية الآتية توضح ذلك.



Adipic acid
حمض الأديبيك

ملح النايلون

نايلون 66

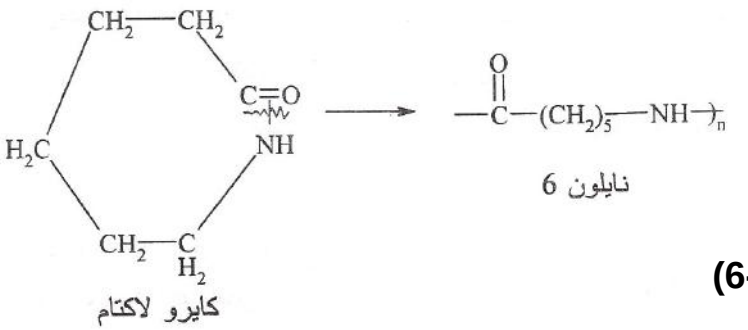
(4-3)

(5-3)

يعد النايلون 6،6 من أجود أنواع البولي أميدات لإنتاج الألياف الصناعية.

ثانيا – نايلون 6 (Nylon 6)

نايلون 6 أو بوليكابرولاكتام (polycaprolactam) ليس بوليمر تكثيف، بل أنه بدلاً من ذلك يتشكل من بلمرة فتح الحلقة.مما يجعله حالة خاصة في المقارنة بين التكثيف و بوليمرات الإضافة. ومنافسته مع نايلون 6,6 وقد أخذت العلامة التجارية پرلون Perlon في (1952). وهو بولي أميد شبه متبلور. ويحضر النايلون 6 على النطاق التجاري من الكابرولاكتام الذي يمكن بلمرته أيونيا (أنيونيا أو كاتونيا) كما ياتي:



(6-3)

تتضمن المراحل الإنتاجية لصناعة النايلون 6 من الكابرولاكتام ثلاثة مراحل رئيسية:

المرحلة الأولى: أضافة كمية قليلة من الماء إلى الكابرولاكتام مكونة حامض الأمينوكابرويك (Aminocaproic acid).

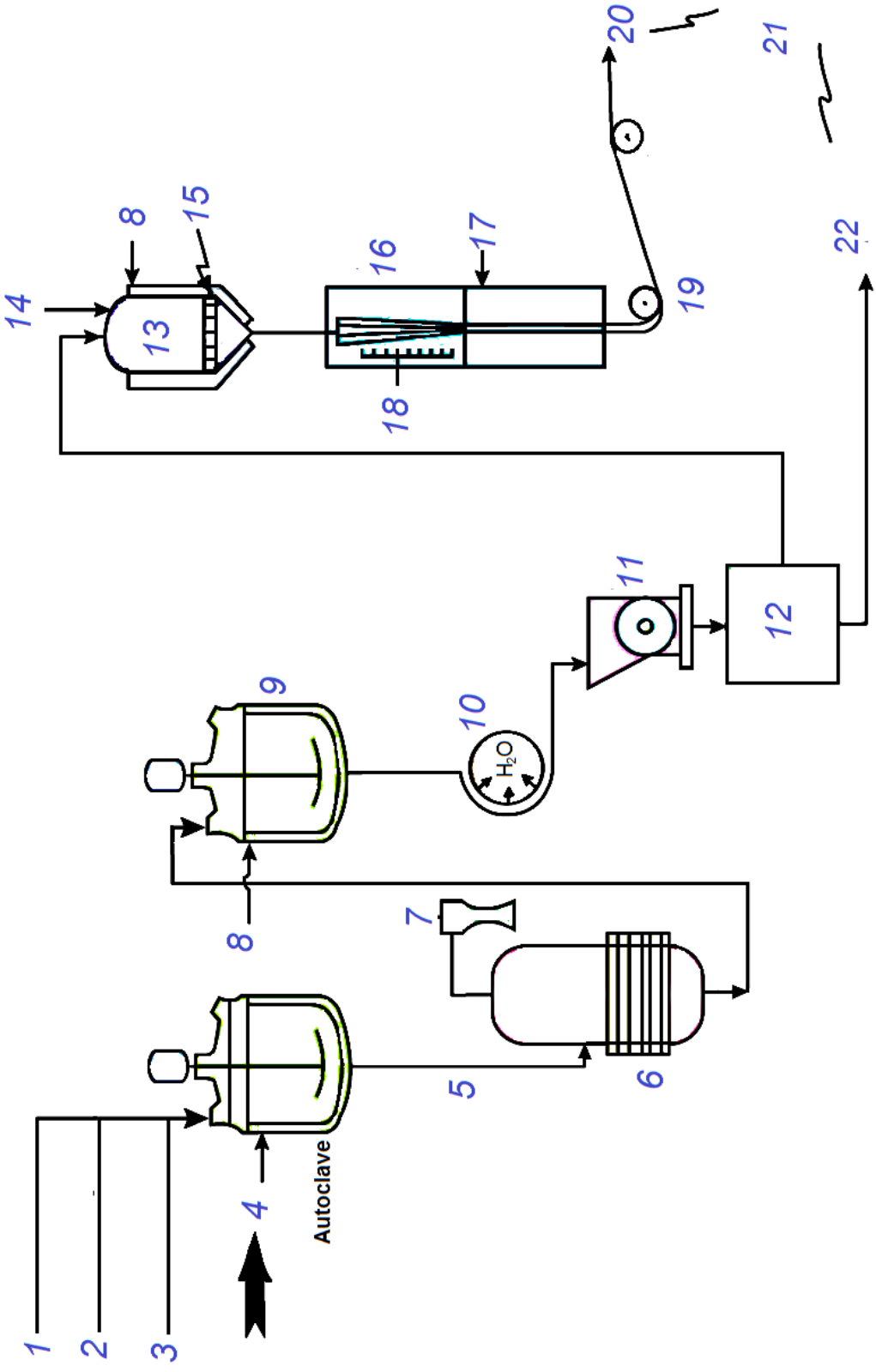
المرحلة الثانية: تفاعل الكميات القليلة من حامض الأمينوكابرويك مع الكابرولاكتام.

المرحلة النهائية: مرحلة إنهاء البلمرة باستعمال كميات قليلة من مواد موقفة للبلمرة بنسب محددة مسبقا حسب الوزن الجزيئي المراد إنتاجه.

يعتمد الوزن الجزيئي للنايلون الناتج على الضغط الجزئي لبخار الماء ودرجة الحرارة وتركيز العوامل الموقفة للبلمرة وزمن البلمرة. ويتراوح الوزن الجزيئي للنيلون الناتج الناتج بين($20 - 36 \times 10^3$).عند اكتمال البلمرة يجب ان يفصل الكابرولاكتام والبولمرات الواطئة الوزن الجزيئي عن طريق استخلاصها بالماء الساخن من حبيبات البولمر. بعد ذلك يتم تجفيف الحبيبات وإما ان تخزن أو تصهر وتدخل وحدة الغزل لتحويلها إلى الياف.

يستخدم النايلون كذلك على شكل راتنجات مسلحة مع الألياف الزجاجية والمعادن للحصول على مواصفات ميكانيكية جيدة ومقاومة التشوه وثبوتية الأبعاد. 70% من منتجات النايلون تصنع بواسطة القولبة بالحقن (Injection molding) والمتبقي بطريقة البثق (Extrusion) والنفخ (Blow molding).تعد صناعة السيارات أكبر مستهلك لبلاستيكات النايلون نظرا لخصائصه الميكانيكية الجيدة ومقاومته العالية نسبيا تجاه درجات الحرارة لذا يستخدم في صناعة الأجزاء الخارجية لأبدان السيارات وأغطية العجلات وفي الأجزاء الكهربائية والإلكترونية والأسلاك والموصلات ومواد استهلاكية أخرى.

يمثل الشكل (3-6) مخططا للمراحل الأنتاجية الرئيسية لأنتاج الياف النايلون .



شكل 3-6 : مخطط إنتاج الياف النايلون (للاطلاع)..

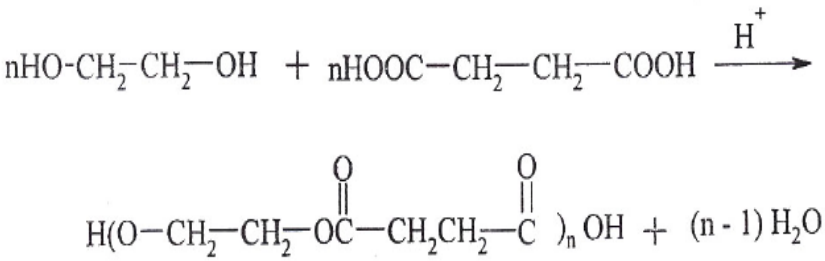
1	Adipic acid	حامض الاديبك	2	Hexamethylene diamine	سداسي المثيلين ثنائي الأمين
3	Acetic acid	حامض الخليك	4	Steam	بخار
5	Nylon salt	ملح النايلون	6	Salt concentration	تركيز الملح
7	Vacuum Device	جهاز تفريغ	8	Dowtherm	سائل لتحسين انتقال الحرارة
9	Nylon polymerizer	مبلور النايلون	10	Casting roll	اسطوانة صب
11	Ribbon chopper	مفرمة شريطية	12	Nylon resin	راتنج النايلون
13	Melt tank	خزان صهر	14	N_2 pressure	غاز نيتروجين مضغوط
15	Filter	مرشح	16	Melt spinning machine	ماكنة غزل منصهر النايلون
17	Steam conditioner	منظم بخار	18	Air	هواء
19	Cold drawing	سحب خيوط النايلون بدون تسخين	20	Filament – tread to textile	شعيرات وخيوط لغرض انتاج النسيج
21	6 – 6 Nylon	النايلون 6 – 6 المنتج	22	Resins	راتنجات

1-7-3 ألياف البولي استر (Polyester Fibers)

البولي إستر (Polyester) هو أحد أنواع البوليمرات وقد أُعلن اكتشافه بعد نجاح البولي أميد بثلاث سنوات أي عام 1941 وذلك في بريطانيا، وقد أخذ الاسم التجاري تيرلين (Terrylene)، وبعدها اشترت شركة (du-point) الأمريكية حق الإنتاج ليظهر البولي استر باسم تجاري جديد عام 1950 هو الداكرون (Dacron) . ونتيجةً لخصائصه المميزة فقد انتشر إنتاج البولي استر ليحتل مركز الصدارة في إنتاج الألياف عالمياً.

أولا: البولي استرات الخيطية الأليفاتية (Linear Aliphatic Polyester)

تحضر البولي استرات الخيطية عادة من مونيمرين أو أكثر يحتوي كل مونيمر على مجموعتين دالتين (Functional group) مثل بولي (سكسينات الأثيلين) الذي يحضر من تفاعل الأثيلين كلايكول وحامض السكسينك اللذان لكل منهما دالتين:



(7-3)

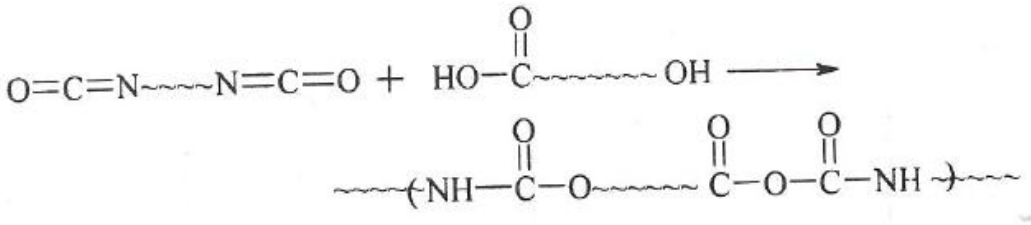
وإذا كانت السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الأروماتية فيسمى بولي استر أليفاتي. وتمتاز البولي استرات الأليفاتية بمرونتها وليونتها أي ان لها خصائص مطاطية لذلك فهي غير صالحة لصناعة خيوط النسيج ولا تصلح أيضا للاستخدامات البلاستيكية لليونتها. ولكن لهذه البولي استرات استعمالات صناعية متعددة اهمها:

1. ملدنات (Plasticizers)

الملدن عبارة عن مادة تضاف إلى العجينة أوالخلطة البلاستيكية لتزيد من مرونتها وليونتها أي لرفع قابلية مطاوعتها للضغط، وكذلك تنخفض درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية (Glass Transition Temperature) (الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من صلد الى مرن)، وتعد البولي استرات الأليفاتية مادة ملدنة بفضل درجة غليانها العالية وعدم تطايرها ولما تضيف للبوليمر من مرونة ومتانة وسهولة التصنيع.

2. مواد لاصقة (Adhesives) وطلاءات (Coating) واقية للجدران والمعدات المختلفة.
3. مواد أولية تحضر منها بوليمرات أخرى.

لأن السلاسل البوليمرية تنتهي بمجاميع هيدروكسيلية وكربوكسيلية (HO/COOH) قابلة للتفاعل لذلك فأن هذه الجزيئات تكون قادرة على البلمرة مع جزيئات ذات مجاميع فعالة أخرى وتكوين بوليمرات جديدة ذات خصائص مفيدة مثل البولي يورثان (poly urethane) الذي يمكن تحضيره من تفاعل البولي استرات الاليفاتية ذات الوزن الجزيئي البسيط مع ثنائي ايزوسيانات (di-isocyanates) او مع ثلاثي ايزوسيانات (tri-isocyanates) كما يلي:



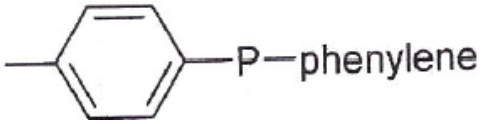
(8-3)

4. يمكن تحويلها إلى بوليمرات لها صفات مطاطية

هذه المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبيا يمكن تحويلها إلى مركبات تمتاز بمتانتها وقوتها وذلك بمفاعلتها مع بعض المواد الأخرى القادرة على تكوين ارتباطات تشابكية (Crosslinks) بين السلاسل البوليمرية كبعض الحوامض اللامائية (Maleic anhydride) أو حامض الفيوماريك (Fumaric acid) مثل انتاج مطاط بارابلكس (Paraplex rubber)من تفاعل حامض السباسيك (Sebacic acid) وكلايكول الأثيلين أو جلايكول البروبلين مع المواد السابقة.

ثانيا: البولي استرات الخيطية الأروماتية (Aromatic Linear Polyesters)

تمتاز البولي استرات الأروماتية باحتوائها على تراكيب أروماتية مثا البارافينيلين:



على سبيل المثال في السلاسل البوليمرية. ومن مزايا هذه البوليمرات ارتفاع درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية، كما انها تستطيع تكوين الألياف الصناعية خاصة إذا كانت قادرة على التبلور (Crystallization)، أما اذا لم تتبلور فلا تصلح لصناعة الألياف الصناعية،بل يمكن استخدامها في الصناعات البلاستيكية. تحضر البولي استرات الأروماتية إما من حامض أروماتي أو من دايول (diol) أروماتي.

- **عملية التشكيل الانصهاري للبولي استر:**

بعد إجراء عملية البلمرة يتم ضخ السائل البوليميري المصهور إلى خزانات خاصة لتخليصه من فقاعات الهواء ومن ثم إلى أجهزة البثق التي تنتهي بفونيات مؤلفة من ثقوب دقيقة تحدد أقطارها نمرة الشعيرات الناتجة،والتي تخرج على شكل حزمة من الشعيرات المستمرة حيث تتجمد تحت تأثير تيار من الهواء البارد يدفع عليها بعد خروجها من الفونية مباشرة وبعدها

تجري عمليات المعالجة المتضمنة السحب على عدة مراحل والتجعيد لتعطي الشعيرات المستمرة والتي يمكن إجراء عملية تقطيع لها بحسب طول التيلة المطلوب .

3 – 7 – 1 – 1 خصائص ألياف البولي استر:

أولا - الخواص الفيزيائية:

تعتبر ألياف البوليستر من الألياف ضعيفة الألفة للماء وذلك بسبب بنيتها الداخلية المنتظمة وعدم احتوائها على مجموعات هيدروفيلية ، وهذا يعني محتواها من الرطوبة أقل وبالتالي قدرة على التجفيف بشكل أسرع وعزل أكبر وصعوبة الصباغة وظهور الكهربائية الساكنة وإضافة إلى ما ذكر فإن البوليستر يتمتع بمقاومة ممتازة للتعفن والهجوم البكتيري.

تمتاز ألياف البولي إستر بمتانتها ومرونتها وتختلف هذه المتانة والمرونة باختلاف مقدار الشد الواقع عقب الغزل وتمتص ألياف البولي إستر الرطوبة في الظروف العادية بمقدار 0.5 % رطوبة ممتصة في درجات الحرارة العادية.تتحمل ألياف البولي إستر التسخين فترة طويلة.

لا يمكن صباغة ألياف البولي إستر بسهولة بسبب عدم إنتفاخهاو تفتحهاو تحتاج عملية صباغتها إلى بعض المواد المساعدة على الإنتفاخ وأحيانا الصباغة في درجات الحرارة المرتفعة للمساعدة على تحلل المادة الصابغة داخل مسام الألياف.

- **الخصائص الكيميائية:**

1.تأثير الأحماض:

تبدي ألياف البولي استر مقاومة جيدة للأحماض المعدنية الضعيفة حتى في درجة حرارة الغليان ولمعظم الأحماض القوية في درجة الحرارة العادية، ولكنها تنحل بشكل جزئي في حامض الكبريتيك المركز في الحرارة العادية وتذوب بشكل تام في الحرارة العالية.

2.تأثير القلويات:

أما مقاومته للقلويات الضعيفة فهي جيدة ولكنه حساس للقلويات القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم.

3.تأثير المواد المؤكسدة:

يبدي البولي استر مقاومة جيدة للعوامل المؤكسدة.

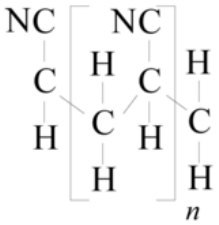
3 – 7 – 1 – 2 استعمالاته:

تعتبر ألياف البولي استر من الألياف الصناعية الأكثر شيوعا، حيث تستخدم الأقمشة المصنوعة من هذه الألياف في تصنيع الثياب والمفروشات مثل أغطية الأسرة، والملاءة، والستائر والأغطية. ويستخدم في التطبيقات الصناعية كما في إطارات السيارات وأحزمة الأمان في جميع السيارات. وتستخدم ألياف البولي استر أيضا كمواد مالئة كما في الوسائد والحشوات واللحف.

بالرغم من ان أقمشة البولي استرأقل راحة من مثيلاتها المصنوعة من الألياف الطبيعية مثل القطن إلا انها تتميز عنها بمقاومة الاهتراء، ومقاومة التجعيد. وللاستفادة من خصائص كلا النوعين من الألياف، فقد تم إنتاج غزول تحتوي على كلا النوعين وبنسب مختلفة طبقا للمواصفات والتطبيقات المختلفة.

ويستخدم البولي استر في صناعة القوارير، والأغشية الرقيقة، والقماش المشمع، والمصافي والمرشحات، والأغشية العازلة كهربائيا، وأغلفة الأسلاك الكهربائية، إلخ.

3-7-2 ألياف الأكريليك (Acrylic Fibers)



ينتمي هذا النوع من الألياف إلى الألياف الكيميائية المخلقة التركيبية ويطلق عليه اسم البولي فينيل نتريلأو (البولي أكريلنتريل)، والاسم الأكثر شيوعاً هو ألياف الأكريليك.

ولقد تميز هذا النوع من الألياف عن غيره بخواص طالما بحث عنها العلماء، ألياف تجمع بين الدفء والملمس الناعم إضافة إلى عدم تأثرها بالعناصر الضارة الكيميائية والبيولوجية والجوية. وتأتي هذه الألياف في المرتبة الثالثة من الناحية الإنتاجية بعد ألياف البوليستر والبولي أميد.

- **التركيب الكيميائي لألياف البولي أكريليك:**

تتكون ألياف الأكريليك من لدائن صناعية طويلة السلسلة من وحدات أكريلونيتريل.

- **الخواص الفيزيائية:**

امتصاص الرطوبة: تحتفظ الألياف بمعظم قوتها عن البلل.

المرونة: للألياف مرونة عالية.

8-3 المطاط (Rubber)

المواد المرنة عبارة عن أصناف عديدة من البوليمرات ذات الخصائص الميكانيكية والفيزيائيةالمتميزة للاستخدام في صناعة الإطارات المطاطية لمختلف وسائط النقل، الخفيفة والثقيلة وفي صناعة الأنابيب والخراطيم والأحزمة الناقلة وتغليف الأسلاك الكهربائية وفي صناعة العديد من الأجزاء المكملة في المكائن والعدد، وصناعة الكفوف والعدد الطبية. كما وتستخدم في اللواصق والأصماغ وأغراض خاصة أخرى.

المطاط الطبيعي الذي يستخرج من أشجار خاصة معروفة منذ فترة طويلة. اما المطاط الصناعي والذي ينتج على أساس بتروكيمياوي في الغالب فقد تم إنتاج أصناف معينة منه لأول مرة عام (1918) في المانيا. نما إنتاج المطاط الصناعي وتم إنتاج أصناف جديدة تحاكي في الخصائص المطاط الطبيعي أو تتفوق عليه. يوجد اليوم المطاط الصناعي بأصناف متعددة، تمتاز بخصائص مميزة، ويستخدم بعضها في استعمالات لا يستطيع المطاط الطبيعي تعويضها.

يعد مطاط الستايرين– بيوتاداين النوع الرئيسي ويشكل نحو 60% من مجمل إنتاج المطاط الصناعي، يلي ذلك مطاط البولي بيوتاداين بنسبة 16%. المواد الأولية الأساسية لإنتاج المطاط الصناعي عدا مطاط السليكون تعد بمجملها على أساس بتروكيمياوي عدا الحاجة إلى الكلورين في إنتاج مطاط الكلوروبريم. تؤثر تقنية البلمرة أحيانا على تفاعل البوليمر المنتج كما في إنتاج الستايرين بوتاداين، والذي يستخدم لأغراض المتعددة. ان السيطرة على المركب الهيكلي لبوليمرات المطاط ذات تأثير كبير على الخصائص ومجالات الاستخدام.

ان عمليات تصنيع المطاط أصعب بكثير من تصنيع البلاستيكات وتتطلب وقت اكثر وقوى عاملة اكثر . ان عمليات التركيب (Compounding) والفلكنه (Vulcanization) تكسب المطاط الخصائص الميكانيكية التي تحسن من كفاءته .

يسوق المطاط عادة على شكل كتل لزجة يصعب تحويلها إلى مسحوق. وبالإمكان إنتاج مسحوق المطاط والذي يمتاز من بسهولة الخزن والتسويق والمزج مع المواد الاخرى أثناء التصنيع ويزود مباشرة إلى مرحلة البثق.

مطاط الستايرين- بيوتاداين

تعد كوبوليمرات الستايرين-بيوتاداين المعروفة تجاريا تحت اسم (SBR)، من أهم أنواع البوليمرات المرنة من حيث الاستخدام لامتلاكها الخصائص الفيزياوية والميكانيكية الجيدة واعتدال الكلف الإنتاجية. لقد جرى تحضيره الأول في المانيا بعد الحرب العالمية الأولى تحت الاسم التجاري (Buna S) بواسطة البلمرة المستحلبة.

يمثل الشكل (3-7) مخططا مبسطا للمراحل الإنتاجية الأساسية لمطاط (SBR) بواسطة البلمرة المستحلبة حيث يمكن من خلالها تحضير بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية جدا وبسرعة بلمرة عالية وذلك بتغييير تراكيز المادة المستحلبة.

بعد استخدام العامل المساعد زنكر-ناتا في الخمسينات أصبح بالإمكان التأثير على التركيب الفراغي للبوليمر وما ينتج عن ذلك من توجيه الخصائص الفيزياوية وإنتاج أنواع جديدة. وفيما يلي تقنيات البلمرة المستخدمة لإنتاج (SBR):

– بلمرة المستحلب بوجود بادئات الجذور الحرة ومواد استحلاب (Emulsifier) ومعدلات (Modifier) في الماء بنسبة تحول تتراوح بين (60-75%) لأن نسب التحويل العالية تؤدي الى تكوين سلاسل بوليمرية متفرعة ذات خواص فيزيائية أقل جودة. يتم توقف البلمرة باستخدام مواد مانعة(Inhibitors)مثل الهايدروكوينون (Hydroquinone) بنسبة تبلغ (0.1 جزء وزنا) فان جزيئات الهايدروكوينون قادرة على التفاعل مع الجذور الحرة النامية وإيقاف تفاعل البلمرة المتسلسلة. تجري البلمرة لإنتاج المطاط الساخن (Hot rubber) عند نحوعوامل مساعدة من بيكبريتات البوتاسيوم ($K_2S_2O_8$) . وتتم عند نحو الأكسدة الاختزالية (Redox) في الطور المستحلب لإنتاج ما يعرف بالمطاط البارد (Cold rubber) .

يتمتع المطاط البارد بخصائص أفضل من المطاط الساخن عند إيقاف التحول بنسبة 60%. تفصل المونيمرات غير المتفاعلة ويخثر البوليمر بإضافة حامض الكبريتيك المخفف أو كبريتات الألمنيوم، ثم يفصل البوليمر ويغسل جيدا بالماء ويجفف. من مزايا البلمرة لإنتاج المطاط البارد هي:

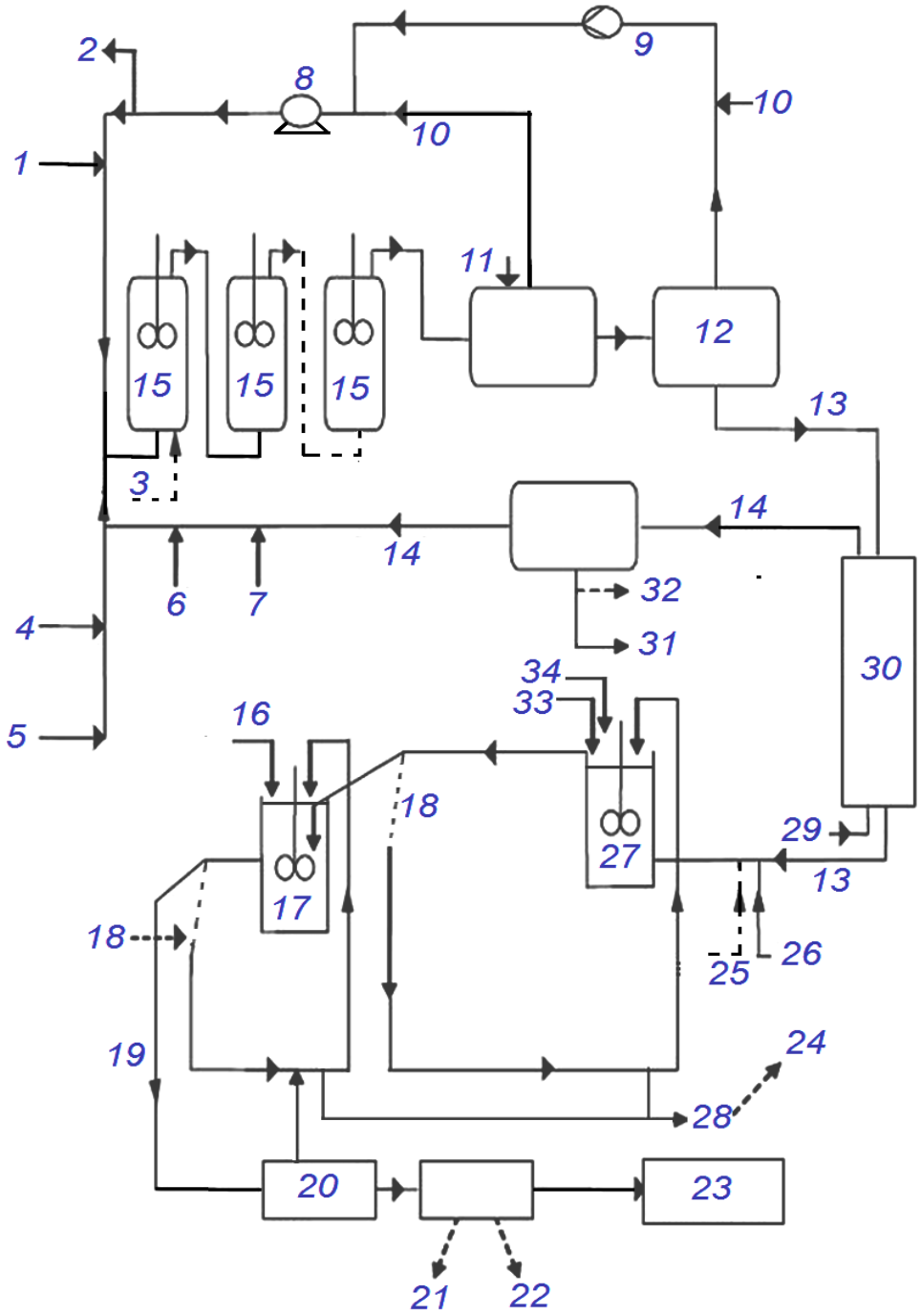
1. إمكانية تحضير مطاط ذا وزن جزيئي عالي غير أن هذا النوع من المطاط يصعب تصنيعه بالطرق التقليدية المتبعة مع المطاط إلا بعد إضافة بعض الزيوت القاعدية اليه.

2. يمكن بواسطة هذه الطريقة إنتاج المطاط الحاوي على الكاربون الأسود مباشرة دون الحاجة إلى إضافة وحدة المزج والتركيب لإضافة الكاربون الأسود إلى المطاط.

– بلمرة المحلول (Solution polymerization)، تجري البلمرة المشتركة بوجود باديء أنايوني (anionic) مثل بيوتيل الليثيوم في مذيب هيدروكاربوني مناسب عند (60 – 70°C). البولمر الناتج يتمتع بتوزيع ضيق للوزن الجزيئي، ووزن جزيئي عال وذا سلاسل قليلة التفرع أعلى من بوليمر المستحلب ويكون للمطاط الناتج مقاومة جيدة للخدش (Abrasion resistance) وذا قابلية عالية للتمدد والتقلص(Resiliance). ولعل أهم الصعوبات التي تواجه هذه الطريقة هي شدة تأثر النظام وخاصة العامل المساعد بالهواء والرطوبة.

أما بالنسبة لتكوين الخلطات المطاطية المناسبة لأغراض معينة فتعتمد على طبيعة الاستخدام إلا انه يشكل عام يحتاج إلى بعض المضافات الأساسية فمثلا تحتاج إلى إضافة الكبريت للفلكنة (Vulcanization) والمعجلات (Accelerators) والمضافات للأكسدة، والمضادات للأوزون (Anti ozonats) والمالئات (Fillers).

يستخدم مطاط الستايرين-بيوتادايين في صناعة الإطارات وكذلك الأحزمة الناقلة، الأحذية، الأرضيات، مستلزمات الرياضة، والأسلاك والكيبلات الكهربائية، الأجهزة الطبية وأجزاء صناعية أخرى.



شكل 3-7 : مخطط يمثل المراحل الأنتاجية الأساسية لأنتاج مطاط الستايرين – بيوتادايين (للاطلاع)..

1	Butadiene	بيوتاديين	2	VOC to Air	مواد كربونية خفيفة للهواء
3	Catalyst	حفاز (عامل مساعد)	4	Soap	صابون
5	Demineralized Water	ماء خالي من المعادن	6	Modifier	محسن
7	Styrene	ستايريين	8	Compressor	ضاغط
9	Vacuum Pump	مضخة خلخلة ضغط	10	Recycle Butadiene	بيوتاديين مدور
11	Shortstops	مواد توقيف (انهاء)	12	Vacuum Tank	خزان مخلخل الضغط
13	Latex	عصارة	14	Recycle Styrene	ستايريين مدور
15	Reactors	مفاعلات	16	Caustic Soda	صودا كاوية
17	Leach Tank	خزان تنقية	18	Shaker Screen	منخل هزاز
19	Rubber Crumb	قطع المطاط	20	Mechanical Dryer	مجفف ميكانيكي
21	Combustion of Products to Air	حرق المواد الى الجو	22	VOC to Atmos.	مواد عضوية خفيفة الى الجو
23	Solid SBR to Packaging	مطاط الستايرين بيوتاديين الصلب الى	24	Suspended Solids to Drain	المواد الصلبة تطرح كفضلة

		التعبئة			
25	Extender Oil	زيت توسعة	26	Antioxidant	مانع اكسدة
27	Coagulation Tank	خزان ترويب	28	Drain	تصريف
29	Steam	بخار ماء	30	Stripping Column	عمود نزع
31	Water	ماء	32	Hydrocarbons to Drain	مواد هيدروكربونية الى التصريف
33	Acid	حامض	34	Coagulation Aid	مساعد التخثر

9-3 انتاج الأصباغ (الكيد رزن) Production of paints (Alkyd resin)

قل الإقبال على الأصباغ الطبيعية نتيجة للأبحاث العلمية التي قام بها الكيميائي الإنجليزي بركين (Perkin)، ففي عام(1856) أثناء محاولاته تحضير مادة الكينين (Quinine) من الأنيلين (Aniline) اكتشف مصادفة طريقة لتحضير الأصباغ كيمياويا في المعمل، وكانت أول صبغة أنتجها هي الصبغة المعروفة بالموف (Mauve)، وكان ذلك بداية الثورة العلمية في صناعة الأصباغ.

وتلي هذا الاكتشاف عدد من الصبغات الزاهية من الانيلين كما نجح الكيميائيون في تحضير عدد من الأصباغ الجديدة غير الموجودة أصلا في الطبيعة. ووجد قطران الفحم إقبالا واهتماما كبيرا كمادة أولية لتحضير عدد كبير من الأصباغ الجديدة.

راتنجات الألكيد عبارة عن بولي استرات متصلبة حراريا تستخدم بصورة رئيسية كدهانات للطلاء (Paints) والأكساء (Coating) وحبر الطباعة وبعض استخدامات التشكيل بالقولبة. تنتج اعتياديا بطريقة البلمرة التكثيفية للكليسرين وفثاليك انهيدرايد بوجود حوامض عضوية لتكوين التشعبات الجانبية. كما وتستخدم حوامض عضوية ثنائية القاعدة أخرى مثل ماليك انهيدريد وحامض أيسو فثاليك والترافثاليك وكحولات متعددة أخرى مثل الكلايكولات وبنتا اريثريتول (Pentaerythritol) وسوربيتول (Sorbitol). تمزج المواد الأولية

وتجري البلمرة عند 200°C ،بوجود الزايلين لإزالة الماء المتكون بالتقطير الأيزوتروبي . يجري تحوير بوليمر الألكيد مع الحوامض الشحمية والزيوت النباتية غير المشبعة لحدوث أسترة مع مجاميع الهيدروكسيل الحرة في البوليمرات وتكوين التشابك. تختلف راتنجات الألكيد حسب كمية الحوامض والزيوت المستخدمة ونوعيتها. تجري أولا أسترة الحوامض الشحمية مع الكليسرين لتكوين أسترات أحادية. أو معاملة الكليسرين مع الزيوت مثل Lean (oil)و(Oleic oil) لتبادل الأسترة وتكوين خليط من أسترات الكليسرين الأحادية والثنائية. يلي ذلك اجراء عملية البلمرة التكثيفية مع الفثاليك انهيدريد لإنتاج البولي استر.

تمتاز راتنجات الالكيد بخصائص جيدة للصلابة وسهولة التلوين وتتمتع بالشفافية وقوة اللصق. كما وتمتاز بمقاومة للحرارة والكيمياويات والرطوبة، وذات خصائص كهربائية جيدة. تستخدم راتنجات الالكيل في الاكساء وطلاء العديد من المعادن والبلاستيكات والمواد الراتنجية كما وتستخدم في منتجات التشكيل بالفولتية مع البولي استر وفي صناعة الأحبار.

ملخص الفصل

تنتج البتروكيمياويات النهائية باستخدام واحد او اكثر من البتروكيمياويات الأساسية أو الوسطية، ومن أمثلتها في مجال صناعة البلاستك(الثرموبلاستك) ، البولي أثيلين والبولي بروبلين والبولي فنيل كلوريد والبولي ستايرين.فيما ادناه تعريف بكل مركب منها :

1 - البولي أثيلين :هو منتج استهلاكي يصنف تحت المنتجات البلاستيكية المطاوعة حراريا.يحضر من بلمرة الأثيلين ، والتي يمكن أن تتم من خلال البلمرة الجذرية، بلمرة الإضافة الأيونية، أو البلمرة التناسقية. يصنف البولي إيثلين إلى البولي أثيلين عالي الكثافة والمنخفض الكثافة. في عملية إنتاج البولي أثيلين منخفض الكثافة، يضغط الأثيلين إلى إن يصل إلى ضغط التفاعل. تسمى عملية إنتاج متعدد الأثيلين عالي الكثافة أو البولي أثيلين عالي الكثافة بعملية زيكلر.

2 – البولي بروبلين:يعتبر البروبلين من أهم المواد الأولية في الصناعات البتروكيماويات وينتج عنه منتجات وسطية متعددة ومنتجات نهائية عديدة مثل: متعدد البروبلين Poly (Propylene) الذي له أهمية صناعية كبيرة، ويحضر البولي بروبيلين من مونومير البروبلين الذي يتم الحصول عليه من عمليات إنتاج البتروكيمياويات في عملية تكسير النفثا كمنتج ثانوي أثناء إنتاج الأثيلين .

3 - متعدد كلوريد الفنيل او **(البولي كلوريد فنيل)** اختصاراً (PVC) :مادة بلاستيكية كثيرة الاستعمال وهو من أكثر المنتجات الثمينة للصناعة الكيميائية والبولي كلوريد فنيل من البوليمرات التي تصنع منها كميات كبيرة جداً عبر آلية الجذور الحرة.

4-البولي ستايرين :هو البوليمر الناتج من بلمرة الستايرين. وهو بوليمر مطاوع بالحرارة، حيث يلين بالتسخين ويتصلب بالتبريد. البوليمر عند درجة حرارة الغرفة هو بلاستيكي صلب شفاف وفي درجة حرارة أكثر من (70^0 C) يصبح أكثر ليونة، ويبدأ بالتحلل عند درجة حرارة (270^0C).البولي ستايرين يكون ذولون أبيض يصنع في كثيرمن الأحيان على شكل كرات أو رقائق. ويُستخدم في التعبئة والتغليف والعزل.

5 - راتنجات الفينول فورمالدهايد:

تعتبر هذه البوليمرات من أقدم أنواع البوليمرات الصناعية المصنعة، وتعرف تجاريا تحت أسم "فينوبلاست"(Phenolplast). تتكون بوليمرات الراتنجات الفينولية من تفاعل التكثيف بين الفينول والفورمالدهايد بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي.

6 -النايلون (بولي اميدات): ينتمي بلاستيك النايلون (Nylon) إلى عائلة البولي اميدات (Polyamides) التي تحوي مجاميع الاميد.ويعدّ من أهم الألياف الصناعية. شاع استخدام النايلون في صناعة الألياف التركيبية، ويستخدم على شكل بلاستيكات هندسية مطاوعة للحرارة، خاصة أنواع النايلون (6,6) والنايلون (6).

7 – الياف البولي استر:أحد أنواع البوليمرات استر باسم تجاري هوالداكرون(Dacron) . ونتيجةً لخصائصه المميزة فقد انتشر إنتاجه ليحتل مركز الصدارة في إنتاج الألياف عالمياً. يوجدمنها نوعين هما البولي استرات الخيطية الأليفاتيةوالبولي استرات الخيطية الأروماتية. تستخدم الأقمشة المصنوعة من هذه الألياف في تصنيع الثياب والمفروشات مثل أغطية الأسرة، والملاءة، والستائر والأغطية. ويستخدم في التطبيقات الصناعية كما في إطارات السيارات وأحزمة الأمان في جميع السيارات.
ويستخدم البولي استر في صناعة القوارير، والأغشية الرقيقة، والقماش المشمع، والمصافي والمرشحات، والأغشية العازلة كهربائيا، وأغلفة الأسلاك الكهربائية، إلخ.

8 – الياف الاكريليك:

ينتمي هذا النوع من الألياف إلى الألياف الكيميائية المخلقة التركيبية.ولقد تميزت بهدم تأثرها بالعناصر الضارة الكيميائية والبيولوجية والجوية. وتأتي هذه الألياف في المرتبة الثالثة من الناحية الإنتاجية بعد أليافالبوليستر والبولي أميد.

9 – المطاط: يعد مطاط الستايرين – بيوتاداايين النوع الرئيسي ويشكل نحو 60% من مجمل إنتاج المطاط الصناعي، يلي ذلك مطاط البولي بيوتاداايين بنسبة 16%.المواد الأولية الأساسية لإنتاج المطاط الصناعي عدامطاط السليكون تعد بمجملها على أساس بتروكيمياوي عدا الحاجة إلى الكلورين في إنتاج مطاط الكلوروبريم.تؤثر تقنية البلمرة أحيانا على تفاعل البوليمر المنتج كما في إنتاج الستايرين بوتاداايين ، والذي يستخدم لأغراض المتعددة . ان السيطرة على المركب الهيكلي لبوليمرات المطاط ذات تأثير كبير على الخصائص ومجالات الاستخدام.

يستخدم مطاط الستايرين-بيوتاداايين في صناعة الإطارات وكذلك الأحزمة الناقلة، الأحذية، الأرضيات، مستلزمات الرياضة، والأسلاك والكيبلات الكهربائية، الأجهزة الطبية وأجزاء صناعية أخرى.

10 -انتاج الأصباغ (الكيد رزن):

تمتاز راتنجات الالكيد بخصائص جيدة للصلابة وسهولة التلوين وتتمتع بالشفافية وقوة اللصق. كما وتمتاز بمقاومة للحرارة والكيمياويات والرطوبة، وذات خصائص كهربائية جيدة. تستخدم راتنجات الالكيل في الاكساء وطلاء العديد من المعادن والبلاستيكات والمواد الراتنجية كما وتستخدم في منتجات التشكيل بالفولتية مع البولي استر وفي صناعة الأحبار.

10-3 اسئلة الفصل

س1- عرف المنتجات البتروكيمياوية النهائية ولمن تستعمل؟

س2- صنف البولي اثيلين؟واذكر خواص كل نوع؟

س3- ارسم المخطط الانسيابي لتصنيع البولي اثيلين منخفض الكثافة؟اكتب معادلة التفاعل؟

س4- في صناعة البولي اثيلين عالي الكثافة ماهي المواد الاولية؟ارسم المخطط الانسيابي لتصنيعه ؟

س5- اذكر المواد الاولية المستعملة في صناعة االبولي بروبلين؟ارسم المخطط الانسيابي لتصنيعه ؟

س6- ماهي الاستعمالات لكل من:

أ- البولي اثيلين منخفض الكثافة.

ب- البولي اثيلين مرتفع الكثافة.

ج- البولي بروبلين .

س7- مونيمر كلوريد الفنيل من المونيمرات المهمة المستخدمة في تصنيعPVC؟ ااارسم المخطط الانسيابي لتصنيعه ؟ماهي استخداماته؟

س8- ارسم المخطط الانسيابي لتصنيع البولي الستايرين؟

س9- اكتب التفاعلات الكيمياوية الخاصة بانتاج البولي اثيلين؟

س10- صنف راتنجات الفينول – فورمالديهايد حسب طريقة التصنيع؟ارسم المخطط الانسيابي لتصنيعه؟

س11- الياف البولي امايد مهمة جدا في الصناعة .اذكر اهميتها وكذلك تصنيفها؟

س12- ارسم المخطط الانسيابي لتصنيع الياف النايلون؟

س13- اذكر استخدامات كل مما يلي:

أ- الياف النايلون .

ب- الياف البولي استر.

ج- الياف الاكريلك.

د- اصباغ راتنجات الالكيد .

س14- ارسم المخطط الانسيابي لتصنيع مطاط الستارين- بيوتادين؟

الفصل الرابع

المنظفات والأسمدة

أهداف الفصل

بعد الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على ان:

1– يدرك اهمية صناعة الصابون والمنظفات والاسمدة الكيمياوية.

2–يتعرف على المواد الاولية الداخلة في صناعة الصابون والمنظفات والاسمدة الكيمياوية.

3– يفهم التفاعلاتن الكيمياوية الخاصة بنتاج الصابون والمنظفات واتلاسمدة الكيمياوية ومساراتها والمعادلات التي تعبر عنها.

4– يتعرف على المخططات الانتاجية للصابون والمنظفات والاسمدة الكيمياوية.

5– يفهم طرق تصنيع الاسمدة النتروجينية والفوسفاتية واهميتها في الانتاج الزراعي.

4 -1 تمهيد

تعتبر المنظفات والأسمدة من المواد البتروكيمائية المهمة والاساسية في حياة الافراد والمجتمعات ولا تكمن اهميتها بالجوانب الاقتصادية فحسب، لكن تأثيراتها تتعلق بالمستوى المعاشي والصحي والبيئي والامن الغذائي، ولذا فقد ازداد الاهتمام بهذه المواد وصناعتها على مدى الخمسين سنة الماضية على المستوى العالمي.

فالمواد ألصابونية والمنظفات مهمة في الجوانب الصحية والبيئية من خلال استخدامها في عمليات التنظيف ودرء مخاطر الأمراض الانتقالية وغير الانتقالية وتحسين المستوى ألصحي والبيئي للأفراد.

أما الاسمدة فلا تقل أهميتها عن المواد الصابونية والمنظفات وتأثيراتها كبيرة جدا على زيادة الإنتاج الزراعي وتأمين الغذاء بالإضافة إلى تحسين البيئة وتقليل تأثير الملوثات البيئية من خلال زيادة سرعة نمو النباتات والأشجار.

ولذاسنركزفي الجزء الأول من هذا الفصل على صناعة وإنتاج المواد الصابونية والمنظفات وعلى الأسمدة الصناعية في جزئه الثاني لأهمية هذه المواد من الناحية الاقتصادية والبيئية والصحية وضرورةمعرفة الطلبة في هذه المرحلة الدراسية لأهمية هذه المنتجات الصناعية.

2-4 الصابون و المنظفات:

اهتم الأنسان منذ القدم بالنظافة سواء كانت على المستوى نظافة الجسم او ضمن البيئة التي يعيش فيها، ولذا فقد استخدمت مواد طبيعية كثيرة لهذا الغرض منها الأطيان والرمال والنباتات وأوراق الأشجار. أن تاريخ الصابون وصناعته غير معروفة بالتحديد ويعتقد بانها تعود الى ما قبل الميلاد وتشير بعض المصادر إلى استخدام الحضارة البابلية والفرعونية لمواد التنظيف (الصابون)الناتجة من مزج الدهون او الشحوم مع بعض الأطيان أو مخلفات الرماد. كما أستعمل الصابون من قبل الرومانية كمواد دوائية ومراهم جلدية، ولأغراض صبغ الشعر.

ولم يظهر استخدام الصابون كمنظف حتى القرن الثاني الميلادي، وخلال القرن الثامن كان الصابون شائع الاستخدام في فرنسا، ايطاليا، واسبانيا ولم يستخدم في بقية اوربا إلى القرن السابع عشر وكان على صانعي الصابون ان يدفعوا ضرائب باهضة باعتبار أن الصابون من بضائع الترف وأقتصر استعماله على الطبقة الأرستقراطية. وفي القرن التاسع عشر أصبح الصابون متوفر وشائع في جميع أنحاء اوربا. وفي الوقت الحاضر تستخدم الصوابين كمواد منظفة وعطرية.

1-2-4 المواد الصابونية:

الصابون بالمفهوم الكيميائي عبارة عن ملح لحامض كاربوكسيلي أو شحمي، يحضر من تفاعل الحامض الكاربوكسيلي طويل السلسة (RCOOH) مع قاعدة قلوية قوية مثل (NaOH) هيدروكسيد الصوديوم، كما في التفاعل الاتي:

$$R\ COOH + NaOH \longrightarrow R\ COO^{-}\ Na^{+} + H_2O \qquad \textbf{(1-4)}$$

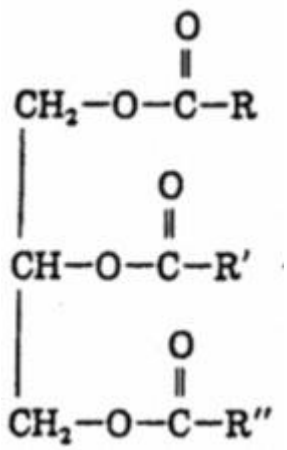
حيث يمثل Rمجموعة الالكيل الذي تتراوح فيه عدد ذرات الكاربون (11-18) ذرة لتكون جزيئة الصابون التي تتكون من جزء قطبي هو ($COO^{-}\ Na^{+}$) وجزء عضوي (هيدروكاربوني) غير قطبي هو (R).

$$CH_3—(CH_2)_{10\text{-}17}—COO^- Na^+$$

ويمكن الحصول على الحوامض الكاربوكسيلية (الشحمية) طويلة السلسلة بصورة حرة من عدة مصادر اهمها البترول وذلك من خلال أكسدة البرافينات، كما يمكن الحصول عليها بصورة غير مباشرة من تحلل الزيوت او الشحوم الحيوانية.

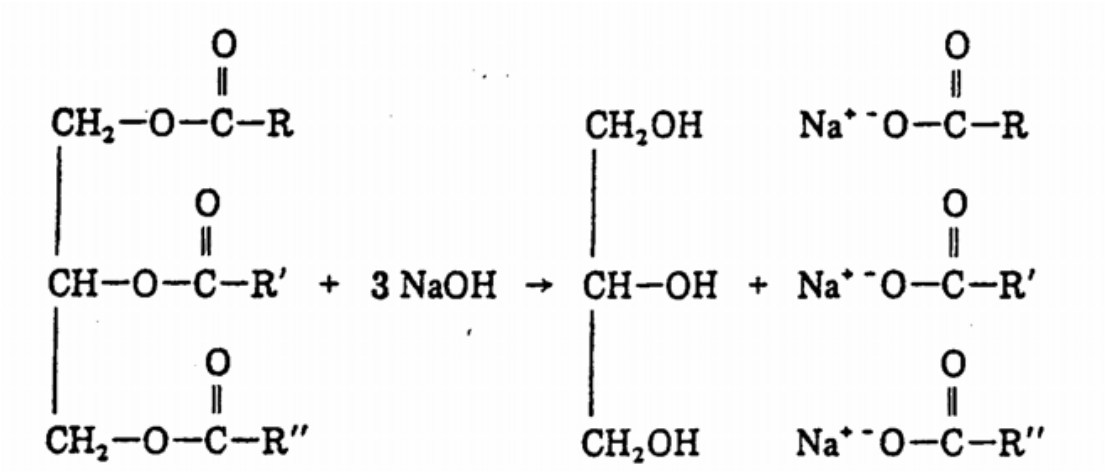
لذلك فان الموادالصابونية تصنع في الوقت الحاضرمن هذه المصادربالدرجة الاساس بسبب توفرها ورخص ثمنها مما يجعل الصابون متوفر ورخيص الثمن أيضا.

فمن الناحية الكيميائية تعتبر الزيوت والشحوم كليسيريدات ثلاثية أو استرات لحوامض شحمية، اي بمعنى اخر ارتباط ثلاثة جزيئات من الحوامض الشحمية بجزيئة كليسرول كما في التركيب الاتي:



R", R', R تمثل ثلاثة مجاميع ألكيل مختلفة واحد عن الاخر.

عند تحلل هذه الزيوت والشحوم في الوسط الحامضي او القاعدي (بوجود الحامض او القاعدة) تتحرر الحوامض الكاربوكسيلية (الشحمية) والتي تتفاعل بدورها مع المادة القاعدية (هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم) لتكون ملح الحامض الكاربوكسيلي (الصابون) وتحرر مادة حلوة المذاق هي الكليسيرين الذي يعتبر من المركبات الكيميائية المهمة للعديد من الصناعات، كما في التفاعل الاتي:



الزيت أو الشحم الكليسرين جزيئة الصابون

وتعتمد نوعية الصابون على الحوامض الشحمية أو الزيوت والشحوم ونسبة المادة القاعدية المستخدمة في صناعته وظروف التفاعل من حرارة وكمية الوسط المائي.

ويقوم الصابون عند ذوبانه في الماء بالتنظيف والتخلص من الاوساخ والمواد الدهنية الملتصقة بالملابس والسطوح وفق ميكانيكية معينة وضعت لها عدة نظريات سيتم التطرق لها لاحقا.

1-1-2-4 المواد الأولية لصناعة الصابون: Raw Materials

تتطلب صناعة الصابون مادتين أوليتين رئيسيتين هما الزيوت النباتية او الشحوم الحيوانية والمواد القلوية (القاعدية)، وبالإمكان استخدام مضافات أخرى لتحسين مواصفات الصابون وحسب نوعيته ومجال تطبيقاته وتتمثل هذه المضافات باللون والملمس والرائحه، وتشمل المواد الاولية عدة انواع تتلخص بمايأتي:

1- الزيوت النباتية أو الشحوم الحيوانية:تستخدم انواع كثيرة من الزيوت النباتية في صناعة الصابون أهمها زيت الزيتون، زيت الخروع، زيت السمسم، زيت القطن، زيت جوز الهند، زيت اللوز.....اما الشحوم أو الدهون الحيوانية فأهمها دهن البقر،دهن الغنم والدهون الناتجة من المجازر ومخلفات صناعة اللحوم.

كما يمكن استخدام الحوامض الشحمية الحرة (free fatty acids)

$$CH_3—(CH_2)_{10\text{-}17}—COOH$$

بدلا عن الزيوت او الشحوم وبذلك يكون الناتج العرضي للتفاعل الماء بدلا عن الكليسيرين.

2- المواد القلوية او القاعدية: اهم المواد القلوية أو القاعدية المستعملة هي الصودا الكاوية او هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)ويسمى الصابون الناتج (الصابون الصوديومي)، وعند استخدام البوتاس الكاوية او هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) ويسمى الصابون الناتج (الصابون البوتاسيومي).

والصابون البوتاسيومي يكون أكثر ذوبانا في الماء من الصابون الصوديومي لذلك يسمى بالصابون الناعم او صابون المعاجين التي تستعمل بصورة شائعة في منتجات الحلاقة.

3- المواد المحسنة Imrovers:

تضاف المواد المحسنة الى الصابون عند التصنيع لإضافة خصائص أخرى على الفعل التنظيفي للمواد الصابونية ومن أكثرالمواد المستخدمة كاربونات الصوديوم وفوسفات ثلاثي الصوديوم التي لها الفعل التنظيفي الجيد ومن المركبات الاخرى بايروفوسفات رباعي الصوديوم وثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم

أن استخدام المواد المحسنة يؤدي إلى انتتاج صابون أكثر فعالية للتنظيف وزيادة ذوبان الصابون عندما تكون قابلية ذوبان الزيوت والشحوم ضعيفة.

4- المواد المالئة Fillers: يستفاد من هذه المواد في تقوية الصابون و زيادة وزنه و منها كلوريد الصوديوم، وسيليكات الصوديوم، وسيليكات المغنيسيوم (التالك أو البودرة) وفي بعض الأحيان يضاف الرمل الناعم أيضا.

5- العطور:تضاف المواد العطرية في صناعةالصابون لإعطائه رائحة مقبولة حيث تضاف بنسب معينة و حسب نوعية الصابون ومن المواد المستخدمة زيت الليمون، زيت الياسمين، زيت اليانسون، وغيرها.

6- المواد المثبتة: تضاف هذه المواد لتثبيت العطور ومن هذه المواد زيت الصندل، المسك، وبلسم بيرو.

7- المواد الملونة: يلون الصابون وحسب نوعه بمواد ملونة مثل أملاح النحاس الزرقاء، أملاح الحديد الصفراء، الكلوروفيل وغيرها. والصابون المصنوع بدون إضافة ألوان يكون لونه رمادي أو بني.

4-2-1-2 صناعة الصابون:

يصنع الصابون اعتمادا على الانظمة التكنولوجية الصناعية المتبعة وهي نظام الوجبات وألنظام المستمر حيث يعتمد نظام الوجبات على وضع المواد الاولية وسحب الناتج بعد أكتمال عملية الانتاج التي تستغرق عدة أيام لتعاد العملية مرة ثانية. ويستخدم هذا ألنظام من قبل بعض الشركات الصغيرة.

أما النظام المستمرفانه يعتمد على ادخال مستمر للمواد الأولية وسحب للمنتوج دون توقف، ويتبع هذا النظام من قبل شركات الإنتاج الكبيرة. ومن ميزات النظام المستمر السيطرة على خطوات التصنيع وسرعة العملية الإنتاجية والحفاظ على مواصفات المنتوج.

تمر عملية صناعة الصابون بمرحلتين رئيسيتين:

1- مرحلة تفاعل التصوبن Saponification stage

تتضمن مرحلة التصوبن saponification تحلل كيميائي للزيوت او الدهون بوجود محلول قاعدي يدعى دائما ب (لاي lye) تحللا مائيا الى حوامض شحمية وكليسيرين. ومن ثم تتفاعل او تتحد الحوامض الشحمية مع القواعد لتكوين الصابون الخام (مزيج من مختلف املاح الصابون حسب نوع الزيت أو الدهن)، ودهن ومحلول قاعدي غير متفاعلين مع تحرير الكليسيرين كمادة ثانوية.

وبالرغم من أن الكليسيرين مادة ذات فائدة كبيرة في الصناعة، ألا أن بعض مصنعي الصابون يفضلون أستخدام الحوامض الشحمية ألحرة (free fatty acids) مباشرة بدلا عن الزيوت اوالشحوم لغرض التخلص من الشوائب الناتجة من استخدام تلك المواد ويكون الناتج العرضي للتفاعل الماء بدلا عن الكليسيرين.

وقد وجد بان الحوامض الدهنية أوألشحمية التي يتراوح عدد ذرات الكاربون فيها (10-14) ذرة تعطي أفضل انواع الصابون وهذه الاحماض تتوفر في زيت النخيل وزيت جوز الهند.

ويمكن أن تتم عملية التصوبن بثلاث طرق أستنادا الى حرارة التفاعل:

أ- التصوبن بالطريقة الباردة cold saponification

وتستعمل هذه الطريقة في تصنيع بعض أنواع صابون التواليت وصابون الحلاقة (الصابون البوتاسيومي) حيث يمزج الدهن او الزيت مع المحلول القلوي مزجا جيدا في وعاء التفاعل مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة 40^0C حيث يبدا المزيج بالتصوبن ويصبح كثيف القوام (ثخين) ليصب بعد ذلك في قوالب لغرض اكمال التصوبن والتصلب. ومن المعلوم أن الكليسرين يبقى ممزوجا مع الصابون المنتج بهذه الطريق ليعطيه ملمس ناعم.

ب- طريقة التصوبن بالطريقة شبه حارة semiboiled

في هذه الطريقة توضع المواد الدهنية او الزيت في المفاعل ويضاف اليه المحلول القاعدي مع المزج الجيد والتسخين الى درجة حرارة لا تصل الى الغليان 90°C حيث يتصوبن المزيج في الوعاء ويصب في قوالب لغرض التصلب.

ومن المعلوم ان طرق التصوبن الباردة وشبه الحارة مثالية للمصانع الصغيرة ولا تحتاج الى رؤوس اموال كبيرة بسبب بساطتها التكنولوجية.

ج- طريقة التصوبن بالطريقة الحارة Hot saponification

أما الطريق الحارة فتتضمن مزج الزيوت أو الدهون مع المحلول القاعدي مزجا جيدا مع التسخين الى درجة حرارة تصل الى حيث 130°C يبدأ تفاعل الصوبنه وزيادة كثافة المحلول.

4-1-2-3 الانظمة التكنولوجية لعملية تصنيع الصابون:

The Technical System for Soap Manufacturing:

تفاعل ألتصوبن من أهم مراحل صناعة الصابون ويمكن أن يجرى بالنظامين الوجبات والمستمر.

ألتصوبن بطريقة ألوجبات.

تتضمن مرحلة التصوبن بهذه الطريقة عدة خطوات:

ألخطوة الأولى: يتم التصوبن في وعاء التفاعل (kettle) وهو عبارة عن خزان فولاذي يوضع بصورة عمودية بارتفاع 15 متر، سعته تعتمد على حجم ألأنتاج، يحتوي في داخله على انابيب حلزونية تدفع بخار ماء لتسخين المواد.

يسخن خليط المواد الأولية التي تضم الشحوم والحوامض الشحمية وزيت مثل زيت جوز الهند، وبالنسب المحسوبة حسب نوعية الصابون، الى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل (حسب طريقة التصوبن). ثم تبدأ عملية اضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 40% الذي يحضر باذابة كمية من هيدروكسيد الصوديوم تعادل 35% من وزن الزيت المطلوب تحويله الى صابون بكمية من الماء. ثم يدفع بخار ماء ساخن تحت ضغط 10 كغم\سم^2 للتسخين والمساعدة في تحريك المزيج الى أن يصبح المزيج ضمن كثافة معينة.

الخطوة ألثانية: يلي ذلك عملية اضافة ملح الطعام لفصل الصابون المتكون حيث يطفو الصابون الى الاعلى، في حين تركد طبقة الشوائب الحاوية على ألكليسيرين المتحرر في أسفل وعاء التفاعل. تسحب طبقة الشوائب وتوضع في خزانات أخرى لأستخلاص الكليسرين والصودا الكاوية منها.

الخطوة الثالثة:لازالة الكميات الصغيرة من الزيوت اوالشحوم المتبقية مع الصابون المتكون التي لم تتصوبن يضاف محلول قاعدة قوية الى الوعاء ويسخن المزيج مرة ثانية حيث تتحول تلك الزيوت والشحوم الى صابون و يمكن ان تعامل الوجبة باضافة محلول ملحي مرة أخرى حيث يفصل المزيج في النهاية الى طبقتين، الطبقة العليا الصابون الخام الذي يحتوي حوالي 70% صابون و 30% ماء، اما الطبقة السفلى فتحتوي معظم الشوائب في الصابون مثل الاوساخ و الاملاح و معظم كمية الماء.

الصابون الخام الصافي الذي يكون على شكل شبه سائل يسحب من الاعلى ويبرد ويرسل الى المرحلة الثانية (مرحلة التنعيم والتجفيف) من عملية التصنيع.

ألتصوبن بالطريقة ألمستمرة:

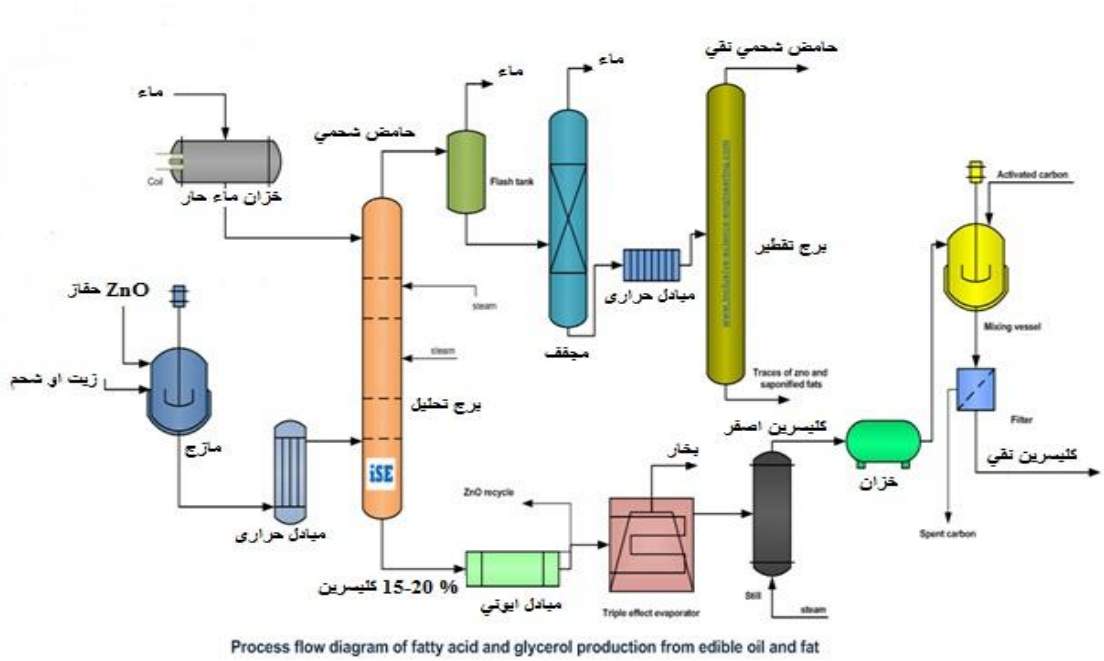
تتضمن مرحلة التصوبن بهذه الطريقه عدة خطوات أيضا:

تعتمد هذه ألطريقة على أستخدام الحوامض الشحمية الحرة بدلا من الزيوت أو ألشحوم لذلك تبدأ خطوتها الاولى بعملية تحليل (hydrolysis) الشحوم والزيوت الى مكوناتها من الحوامض الشحمية وكليسيرين ويستخدم لهذا الغرض عمود فولاذي بقطر يتراوح المتر

وبطول 24 متر يسمى المحلل (hydrolyser)، مجهز بمخضات واجهزة قياس تسمح بقياس دقيق وسيطرة على عملية التحلل والشكل (4-1) يوضح العملية الصناعية لعملية التحلل.

تسخن وتصهرالزيوت او الشحوم مع أوكسيد الخارصين بأعتباره حفاز أو عامل مساعد للتحلل تضخ من خلال احدى نهايات ذلك العمود بينما يضخ بالضغط العالي الماء الحار المسخن الى درجة 130°C من النهاية الاخرى للعمود بأسلوب التيار المتعاكس. وبهذه العملية سوف تتحلل الشحوم والزيوت الى مكوناتها من الحوامض الشحمية التي تتصاعد الى أعلى عمود التحليل حيث تسحب وتجفف وترسل الى برج ألتقطير للتنقية.

أما ألكليسيرين فيمتزج مع الماء ويسحب من أسفل العمود باستمرار ليوضع في خزانات أخرى لأستخلاص الكليسرين في وحدات تنقية خاصه لأستخدامه في عدة صناعات مثل مرطبات الجلد ومواد التجميل وألأدوية ونترات الكليسيرين.



Process flow diagram of fatty acid and glycerol production from edible oil and fat

الشكل 4 -1 : مخطط انتاج الحوامض الشحمية والكليسرين بالطريقة المستمرة (للاطلاع)

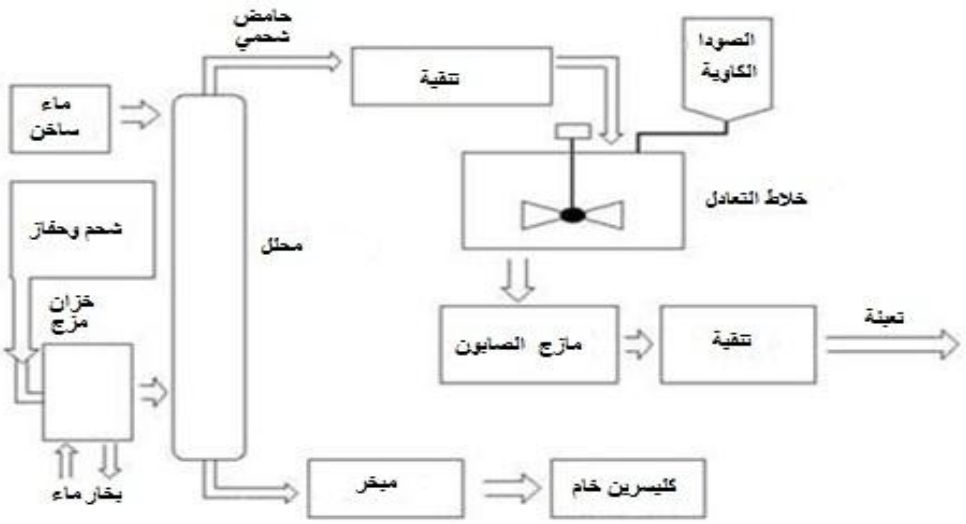
الخطوة الثانية: تمزج الحوامض الشحمية النقية بعد ذلك مع كمية محسوبة وموزونة بصورة دقيقة من المادة القلوية،ويسخن المزيج الى درجة حرارة التفاعل حيث يصبح كثيف القوام

نتيجة تكون الصابون الذي يفصل باضافة محلول ملحي .يبرد ألصابون الحار بعملية صب في قوالب ويترك للتصلب على لوح أو بلاطة كبيرة أو يبرد في براد خاص.

الخطوة الثالثة: يدفع الصابون البارد الى مجموعة من الطواحين الثقيلة حيث يكسر ويعجن وتضاف المواد العطرية خلال هذه المرحلة لمنع تبخر الزيوت الطيارة من المزيج البارد. وبعد خروج الصابون من هذه الطواحين، يسكب بشكل أسطواني ناعم ويكبس ثم يقطع الى القطع المطلوبة وتختم stamped حسب نوعية الصابون وتغلف.

كما يمكن أن يرسل الصابون ألخام ألسائل الى المرحلة الثانية (مرحلة التنعيم وألتجفيف والتعبئة) لأنتاج صابون ضمن المواصفات المطلوبة.

تنجزعملية التصنيع المستمرة من التحلل الى الانتهاء خلال عدة ساعات على خلاف طريقة الوجبات التي تتم خلال أيام. والشكل (4-2) يوضح مخطط لأنتاج الصابون بالطريقة المستمرة.



الشكل 4-2 : مخطط انتاج الصابون بالطريقة المستمرة.

2- مرحله التنعيم و التجفيف و التعبئة

من المعروف أن الصابون المطحون يعطي رغوة أفضل ومكونات أنعم من ذلك الصابون غير المطحون، لذا تعتبرهذه المرحلة تكميلية في صناعة صابون التواليت. وتبدأ عملية

التنعيم milling بأرسال الصابون ألخام ألسائل ورشه على أسطوانات مبردة تقع الواحده فوق الأخرى تتحرك بسرع مختلفة حيث ينتشر عليها الصابون ويتجمع على شكل غشاء تنتقل خلالها المادة الصابونية من أسطوانة الى أخرى حتى تنفصل من ألأسطوانة الأخيرة بواسطة سكاكين. يدفع الصابون الى المجففة لسحب بخار الماء تحت الضغط المخلخل، ليرسل بعد ذلك الى مكانة ثرم تقوم بتقطيعه بشكل أسطواني ويخزن داخل خزانات، تسحب منها وجبات موزونة لتضاف اليها نسب معينة من المواد المضافة (المواد البانية، المالئة، العطور، ألألوان) وتمزج مزجا جيدا في جهاز خلط. ترسل الخلطة بعدها الى أسطوانة كابسة للتجانس ثم تضغط ليخرج الصابون بألأشكال المطلوبة بعد التجفيف ومنحه العلامة المميزة ومن ثم التغليف والتسويق.

4-1-2-4 أنواع الصابون:

يقسم الصابون حسب قابلية ذوبانه في الماء الى نوعين:

ا- صابون قابل للذوبان في الماء: هذا النوع من الصابون شائع الاستعمال ويشمل الصابون الصوديومي والذي يتميز بصلابته والمستخدم في البيوت مثل صابون التواليت والصابون البوتاسيومي الذي يتميز بان يكون رخوا ويستخدم في معاجين الحلاقة.

ب- صابون غير قابل للذوبان في الماء: هذا الصابون مهم واساسي لمعظم الزيوت المعدنية وشحوم التزييت ويستعمل في الانشطة الصناعية مثل تشحيم للمكائن والملمعات والاصباغ وتتمثل هذه الانواع من الصوابين بالدرجة الاساس بالصابون الكاليسيومي والمغنيسيومي والالمنيومي او الليثيومي وتكون عدد ذرات الكاربون فيه (22-32) ذرة.

4-1-2-5 صابون الرقي أو صابون الغار:

يعد صابون الرقي أحد انواع صابون التواليت الذي صنع من قبل السوريون منذ زمن بعيد، بأستخدام زيت الزيتون ولايحتاج الى اضافة مواد كيميائية غير صابونية، يتميز بلونه الاخضر بسبب احتوائه على مادة الكلوروفيل وعطر الغار الذي يستخلص من شجرة تنبت شمال سوريا.

عملية تصنيعه تتم بالطريقة الباردة ويضاف له كبريتات الحديدوز الذي يجعل لونه اخضر.

2-2-4 المنظفات Detergents

لقد بقيت صناعة الصابون لمختلف مراحل التطور معتمدة على نفس ألأسس وألأساليب الصناعية والمواد الاولية دون تطور يذكر فيماعدا تغيرات شكلية تتعلق باضافة بعض المواد الملونة او الروائح وما شابه. اما الخصائص الكيميائية فقد اضحت على نفس المميزات والتي تتمثل في عدم امكانية استخدام الصابون في المياه العسرة (المياه المحتوية على تراكيز عاليه من أملاح الكالسيوم والمغنسيوم) كما أنه لا يقوم بالفعل التنظيفي في المحاليل الحامضية بسبب تفككه. وبعد الحرب العالميه الثانيه وبالتحديد في منتصف القرن الماضي ظهرت مواد تنظيف أخرى تدعى المنظفات detergents بدأت تحل بديلا عن الصابون الى أن أنتشرت بصورة واسعه جدا في وقتنا الحاضر.

فالصابون أملاح الصوديوم او البوتاسيوم للحامض الشحمي أما المنظفات فهي خليط معقد لعدة مركبات ولكل واحد منها عمل معين بالتنظيف.

1-2-2-4 المواد الأولية لصناعة المنظفات:

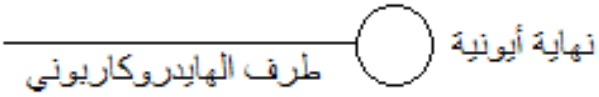
The raw materials for detergents industry:

جميع أنواع المنظفات detergents (الصلبة أو السائلة) تحتوي في مكوناتها على مواد ذات فعالية سطحية surface active agentsهي ألمسؤولة عن عملية ازالة ألأوساخ بالاضافة الى مواد أخرى تضاف تساعد في التنظيف.

وفي مايأتي ألمواد ألأولية ألداخلة في صناعة وتركيب إحدى خلطات المنظفات المنزلية ونسبها:

1- المواد ذات الفعالية السطحية Surfactant

هي المواد الاساسية المكونة للمواد المنظفة التي تقوم بالفعل التنظيفي للمنظفات من خلال تقليل الشد السطحي للمحليل المائيه أو تلك التي بين سائلين غير قابلين للأمتزاج. و هذه الصفة التي تتميز بها هذه المواد هي المسؤلة عن عملية ازالة الاوساخ الدهنية من السطوح (كما سيمر ذكره في ميكانيكية عمل الصابون والمنظفات) يساعدها في ذلك طبيعة التركيب الكيميائي لجزيئاتها الذي يتكون من طرف أو نهاية أيونية محبة للماء (الهيدروفيلي hydrophilic) وألأخر هيدركاربوني نافر للماء (الهيدروفوبك hydrophobic) كما في الشكل (4-3)



الشكل 3-4 : يمثل شكل جزيئة المواد ذات الفعالية السطحية.

حيث يكون ألطرف ألأيوني محب للماء (الهيدروفيلي hydrophilic) والأخر هيدركاربوني نافر للماء (الهيدروفوبك hydrophobic). وخليط أي مسحوق تنظيف يحتوي على 15-20% من هذه المادة فقط.

وتصنف **المواد** ذات الفعالية ألسطحية إلى عدة **أصناف**.

أصناف المواد ذات الفعالية السطحية: Type of Surfactant

يمكن تصنيف المواد ذات الفعالية السطحية إلى ثلاثةأصناف رئيسية حسب طبيعة الجزء المحب للماء (الهيدروفيلي hydrophilic) وكما يأتي:

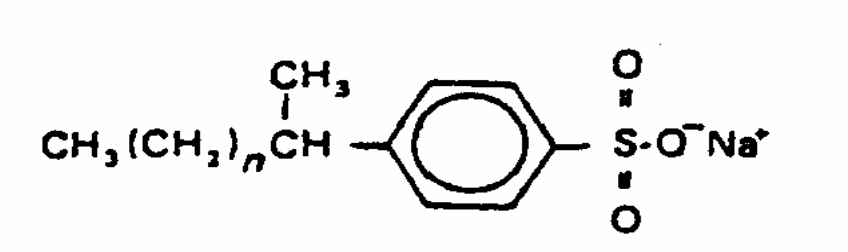
أ-الأيونية السالبة Anionic:

وهي مواد شبيه **بالصابون** من الناحيه الكيميائية لأن الجزء المحب للماء (الهيدروفيلي hydrophilic) هو أيون سالب مثال ذلك ملح الصوديوم لسلفات الكحول اللوريل ي sodium lauryl sulphonate وصيغته ألكيميائية $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-Na^+$ الذي يحضر من تفاعل الكحول اللوريلي (Lauryl Alcohol) صيغته الجزيئية $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$ مع حامض الكبريتيك الداخن $H_2SO_4.SO_3$ أو غاز SO_3 و من ثم التعادل مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH كما في المعادلات:

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH + H_2SO_4.SO_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3H \quad (2\text{-}4)$$

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3H + NaOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-Na^+ \quad (3\text{-}4)$$

وتقع أملاح ألصوديوم سلفونات ألكيل ألبنزين (alkyl benzene sodium sulfonates) ضمن هذا الصنف من المنظفات أيضا.



صوديوم سلفونات ألكيل ألبنزين

حيث تتراوح قيمة n= 6

ومن عيوب هذه المنظفات أن الجزء الهيدروكاربوني عندما يكون متفرع تصعب عملية تحلله الحيوي بتأثير البكتريا وبذلك لا تتحطم أو تتكسر جزيئات المنظفات بسهولة مما يؤدي الى تلوث مياه الأنهار والبحيرات عند نزول مياه الغسيل اليها وتغطى مساحاتٍ واسعه منها بالرغوة.

أما المنظفات الحديثة فقد تطورت ليصبح الجزء الهيدروكاربوني مستقيم وغير متفرع وبذلك تكون عملية التحلل الحيوي بتأثير البكتريا أسرع وأسهل مما يؤدي الى التخلص من الاثار البيئية الناتجة من أستخدام تلك المنظفات.

ومن المعروف أن هذا النوع من المنظِّفات هو الأفضل لغسيل الملابس ذات النسيج الماص للماء مثل القطن والصوف والحرير.

ب-الأيونية **الموجبة Cationic**:

وهي مركبات يكون فيها الجزء المحب للماء (الهيدروفيلي hydrophilic) أيون موجب. وهذا الصنف أقل أهمية من المنظفات الأنيونية للأغراض المنزلية والنظافة العامة، إلا أن لبعضها خواص مطهره، وتستعمل في المستشفيات كما تستعمل مطريات softeners للانسجة.

يحضر هذا الصنف من المنظفات بتفاعل كلوريد الألكيل ذات الأوزان الجزيئية العالية (أي سلسله هيدروكاربونية طويلة) مع أمين ثلاثي:

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2Cl+N(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2N^+(CH_3)_3Cl^- \quad \textbf{(4-4)}$$

ج-غير الأيونية Nonionic:

هي منظفات ليس لها صفة أيونية لا موجبة ولا سالبة.وتتكون جزيئة هذا الصنف من سلسلة هدروكربونية طويلة تحمل في نهايتها مجموعة هدروكسيل OH^-يمكن لها أن تكوِن روابط هدروجينية قوية مع الماء مما يجعل قابليتها على الذوبان في الماء سهلا. وبذلك يكون لهذا النوع من المنظفات جزء محب للماء (الهيدروفيلي hydrophilic) وجزء أخر نافر للماء (الهيدروفوبك hydrophobic).

ومن أمثلة هذا الصنف متعدد الايثرات polyethersوتحضر هذه المنظفات من تفاعل الكحولات مع أوكسيد الاثلين كما في المعادلة:

$$ROH + nCH_2\text{-}CH_2\text{(O)} \longrightarrow R(OHCH_2)_n\text{-}OH \qquad \textbf{(5-4)}$$

أكسيد الإيتيلين

حيث تتراوح قيمة n بين (8-10).

وتستعمل هذه المنظفات لغسيل الأقمشة في الغسّالات الأوتوماتيكية لضعف رغوتها، وتستعمل في المطاعم والمنازل لغسيل الصحون والأواني لضعف تأثيرها في البشرة.

2- المواد المحسنة Improvers

هي مواد تزيد من كفاءة الفعل التنظيفي للمواد الصابونية ومساحيق التنظيف من خلال أرتباطها بالأيونات الذائبة في الماء فتكوِن معها معقدات ذائبة تساعد على عملية الاستحلاب emulsification وازالة ألأوساخ، ومن أكثر المواد المحسنة استعمالا ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم (sodium tripolyphosphate) ذات الصيغة الجزيئية $Na_5P_3O_{10}$. وظيفة هذه المواد منع اعادة ترسب الاوساخ على السطوح مرة ثانية بعد عملية الغسيل، كما انها تزيل العسرة من الماء من خلال فصل أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم. وتضاف بنسبة 30-50% الى خليط المنظِّف.

3- المواد المضافة Additives

وهي مواد مختلفة الفعاليات والتأثير مثل سليكات الصوديوم ((sodium silicates (البودره) ومواد تمنع اعادة ترسب الاوساخ والاتربة على السطوح مثل كاربوكسي مثيل السليلوز

(carboxymethyl cellulose) (CMC)ومواد قاصرة مثل الهايبورايت hypochlorite bleach)) ومواد تزيد من لمعان وبريق الملابس مثل صبغة الفلورسن (fluorescein) وتضاف الى خليط المنظِّف بنسبة 0.510-%.

4- منظفات الرغوة Suds regulators

منظفات الرغوة عبارة عن مثبتات أو مشتات تستعمل مع المواد ذات الفعالية السطحية وكمثال لهذه المواد كحول اللوريل أو الكيل سلفيت والحوامض الشحمية.

كما تضاف مواد أخرى للمنظفات مثل مواد مالئة بنسبة 5-25% والعطور والالوان بنسب قليلة.

4-2-2-2 تصنيع المنظفات و مراحلها: Manufacturing Stages

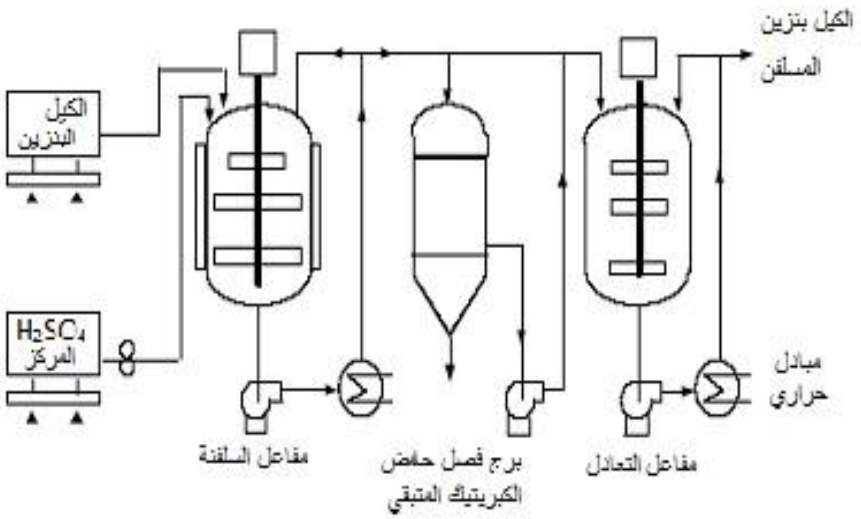
تمر عملية تصنيع المنظفات بعدة مراحل وكما يأتي:

أ-عملية السلفنة والسيلفة sulphonation and sulphation

يدفع الكيل البنزين باستمرار إلى جهاز السلفنة (sulphonator) مع كمية من حامض الكبريتيك الداخن باستعمال مفاعل خاص للسيطرة والحفاظ على درجة الحرارة بحدود 55°C. كما يغذى جهاز السيلفة (sulphator) بالكحول الشحمي والحامض الداخن والذي يعمل بنفس درجة الحرارة. يمزج الناتجين لينتج خليط من المواد ذات الفعالية السطحية.الشكل (4-4) يمثل مخطط لأنتاج المنظفات بطريقة الوجبات.

ب-عملية التعادل

تتم عملية تعادل منتوج سلفونات ألكيل البنزين و سلفات الكحول بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ضمن درجة حرارة $50\ ^{0}C$ للحفاظ على سيولة عجينة مركبات ذات الفعالية السطحية.



شكل 4-4 : مخطط عملية انتاج منظف ألكيل سلفونات البنزين بطريقة الوجبات (للاطلاع)..

ج-ألمزج

تمزج المركبات ذات الفعالية السطحية في جهاز عجن (crutch) مع ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم وسليكات الصوديوم و المضافات الاخرى حيث تزال نسبة من الماء بسبب امتصاص جزيئات الماء من قبل الفوسفات مسببة زيادة في كثافة العجينة.

$$Na_5P_3O_{10} + 6H_2O \longrightarrow Na_5P_3O_{10}.6H_2O \qquad \textbf{(6-4)}$$

د-التجفيف والتعبئة:

يدفع الخليط الناتج بالضغط الى برج بارتفاع 30 متر يعاكسه هواء ساخن لتتكون حبيبات جافة بحجم وشكل مقبولين وبكثافة معينة ويمر بالمرحلة الاخيرة للتصنيع حيث تضاف اليها العطور ومن ثم تعبئ لغرض التسويق.

منظفات ألشامبو:

الشامبو هو أحد أنواع المنظفات، حل محل الصابون العادي في عملية الاستحمام لما يتميز به من خصائص متعددة خاصة أنه لايتأثر بطبيعة المياه المستعملة، ولرغوته الوفيرة، هو منتج كيماوي يستخدم للعناية بتنظيف الشعر والجسم. وهو مزيج من المنظفات الأيونية

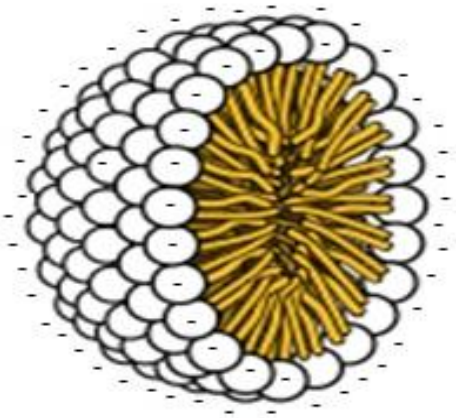
لوحدها أو مزيج بينها وبين المنظفات الأمفوتيوية، وتقدر نسبة المواد الفعالة فيه ما بين 10% و30% ويمكن أن يضاف للشامبو مواد حافظة إضافة إلى العطور والاصباغ وبعض المواد الطبية والصيدلانية وهناك أنواع كثيره من الشامبو كل نوع حسب ألأستعمال.

3-2-4 ميكانيكية عمل الصابون والمنظفات Action of soap and detergents:

تلتصق الأتربة والأوساخ بالسطوح والمواد ألدهنية مما يصعب إزالتها بالماء فقط لعدم قابلية الماء لإذابة المواد الدهنية لكون الماء قطبي polar والمواد الدهنية غير قطبية nonpolar لذلك تستخدم المواد الصابونية والمنظفات في عملية التنظيف.

جميع المواد الصابونية والمنظفات تحتوي في تركيبها على مواد ذات فعالية سطحية هي ألمسؤولة عن عملية التنظيف من خلال تقليل أو إزالة الشد السطحي بين الدهون الحاملة للأوساخ على سطوح ألملابس أو ألأواني ألمنزلية أو ألأجسام وتسهل إزالتها بألماء، يساعدها في ذلك طبيعة التركيب الكيميائي لتلك المواد حيث تتكون جزيئاتها من طرفين أو نهايتين، أيونية محبة للماء (الهيدروفيلي hydrophilic) والاخرى هيدركاربونية نافرة للماء (الهيدروفوبك hydrophobic) كما مر ذكره سابقا.

فعند ذوبان المواد الصابونية أو المنظفات في ألماء يقوم الجزء الهيدروكاربوني (الهيدروفوبك hydrophobic) في ألمواد ذات فعالية سطحية، الذي يحتوي في تركيبته على (11-18) ذرة كاربون في سلسلة مستقيمة أو متفرعة وقد تدخل حلقة البنزين في تركيبها ايضا، باحاطة المواد الدهنية الحاوية على والاوساخ مكونا تشكيل كروي يسمى (ألمايسل micell) كما في ألشكل (4-5) يسحب في داخله المواد الدهنية.



(أ)



(ب)

ألشكل 4-5 (أ) شكل المايسل بدون مواد دهنية.

(ب) شكل المايسل مع المواد ألدهنية محاط بجزيئات الماء والخطوط في داخلها تمثل المواد الدهنية

أما الطرف القطبي المحب للماء (الهيدروفيلي hydrophilic)فيكون منجذب ومحاط بجزيئات الماء مما يجعل التشكيل الكروي ألمايسل مذاب في ألماء مكونا محلول مستحلب emulsifier بشكل غروي مشتت مذابة فيه المواد الدهنية. ونتيجة وجود الشحنة الكهربائية على نهايات جزيئات المنظف يؤدي ذلك الى تنافر كريات ألمايسل وابقائها ذائبة في الماء وبالتالي لايمكن للمواد الدهنية عندئذ أن تتجمع مرة ثانية.

وعند تحريك تيار الماء تنجرف الكريات المذكورة (المايسل) والمواد الدهنية مع تيار ألماء وبذلك يتم التخلص منها وازالتها من السطوح.

3-4 الأسمدة

1-3-4 تمهيد

يهتم الأفراد والشعوب بالانتاج الزراعي لغرض تامين الغذاءوزيادة الانتاج وتحسين نوعيته لذلك تزود التربة او الاراضي الزراعية بالعناصر الضرورية لنمو النباتات من خلال اضافة الاسمدة التي تقوم بتعويض التربة بالعناصر الأساسية التي تفقدها عند زراعة الأرض.والأسمدة موادتضاف للتربة من أجل مساعدة النباتات على النمو والأنتاج

الزراعي. تقسم الأسمدة الى نوعين رئيسيين وحسب مصادرها الى الأسمدة الطبيعية اوما يسمى بالأسمدة العضوية وتشمل:

أ- الأسمدة الحيوانية والتي هي عبارة عن روث ومخلفات الحيوانات وما ينتج عن مجازر اللحوم وألصناعات الغذائية.

ب- السماد الاخضر وهو عبارة عن المخلفات النباتية بعد حرثها وقلبها في داخل التربة.

والنوع الثاني الأسمدة المصنعة او ما يسمى بالأسمدة غير العضوية، وهي تلك المواد التي يدخل الأنسان في تركيبها وتصنيعها لتشمل الأسمدة النيتروجينية والفوسفاتية والأسمدة ألمركبة حيث تتركز فيها العناصر الغذائية للنبات من نيتروجين وفسفور وبوتاسيوم.

2-3-4 النباتات و التربة:

تحتوي التربة على العديد من المركبات والعناصر الكيميائية التي تعتبر الغذاء الرئيس للنباتات وتختلف نوعية ونسب هذه المحتويات باختلاف الموقع الجغرافي وطبيعة الارض. والعناصر الاساسية التي تحتاج اليها النباتات للنمو والأنتاج الزراعي هو النيتروجين والفسفور بالدرجة الأساس والكبريت بدرجة اقل، لذلك تسمى المواد التي توفر هذه العناصر تسمى بالأسمدة الأساسية، بألأضافة الى العناصر المعدنية الأخرى المعاونة مثل الحديد،النحاس،الزنك،منغنيز.وتتفاوت اهمية هذه العناصر بالنسبة للنبات حسب طبيعة ونوعية المنتوج الزراعي.

وبالرغم من الحاجة الضئيلة للنبات الى عناصر النيتروجين او الفسفور والكبريت فان نقصانها يؤدي الى تاثير سلبي على النباتات فمثلا نقصان عنصر النيتروجين يؤدي الى اصفرار النبات ونقصان الفسفور يؤدي الى قلة الانتاج او صغر حجم المنتوج مما يستوجب توفير هذه المواد في التربة ويتم ذلك من خلال مزج التربة الزراعية واضافة الأسمدة الكيميائية.

ولذا سنركز في هذا الفصل او الجزء على صناعة وانتاج الأسمدة الكيميائية النتروجينية والفسفورية ونتطرق الى بعض الاسمدة المستعملة والمنتجة عالميا ومحليا وهي ألأسمدة ألمركبة mixed fertilizersوالأسمدة المعقدة complex fertilizersوالتي تحتوي على النيتروجين والفسفور والبوتاسيوم.

3-3-4 ألأسمدة النيتروجينية:

تتميز الأسمدة النيتروجينية بصورة عامة بسهولة تصنيعها وسهولة التعامل معها فضلا عن أهميتها الكبيرة في الزراعة وزيادة الأنتاج وزيادة النمو الخضري للنباتات، حيث توفر عنصر النيتروجين بنسبة كبيرة، وسرعة وسهولة ا نتشارها في التربة وعدم وجود تاثير على طبيعة التربة من حيث زيادة القاعدية او الحامضية او ملوحة التربة.

تعتمد صناعة الأسمدة النتروجينية على النفط والغاز الطبيعي الذي يعد مادة اولية رخيصة للحصول على غاز الهيدروجين الذي يكون المادة الأساسية في صناعة الأسمدة النيتروجينية بالأضافة الى غاز النيتروجين الذي يسحب من الهواء الجوي.

ومن اهم الأسمدة النيتروجينية المستخدمة سماد اليوريا وأملاح كبريتات ونترات الامونيوم التي تصنع جميعها من غاز غاز النشادر (الأمونيا) ومن الناحية الأقتصادية لا تحتاج هذه الصناعة الى رؤوس أموال كبيرة مقارنة بالصناعات البتروكيميائية الأخرى ولها سوق واسعة وتزايد الطلب عليها لأهميتها في الإنتاج الزراعي.

4-3-4 صناعة الأسمدة النيتروجينية:

تصنع الأسمدة النيتروجينية بعدة طرق اهمها:

1- طريقة القوس الكهربائي: تعتمد هذه الطريقة على التفريغ الكهربائي حيث تحتاج الى طاقة كهربائية هائلة. وتكون ألأسمد النيتروجينية المنتجة على شكل أملاح نترات يتحد من خلالها الأوكسجين مع النيتروجين الجوي ليكون أكاسيد النيتروجين ومن ثم أملاح النترات كما في المعادلات التالية:

$$N_2 + 2O_2 \longrightarrow 2NO_2 \qquad \textbf{(7- 4)}$$

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO \qquad \textbf{(8- 4)}$$

ويمكن استخدام حامض النتريك المخفف لأنتاج أملاح النترات التي تعتبر من ألأسمدة النيتروجينة المهمة في الزراعة. وتعتبر هذه الطريقة باهضة التكاليف وغير أقتصاديه. وما البرق والرعد الذي يحدث في الغيوم ألا نوع من انواع هذه التفاعلات التي تعتبر طريقة طبيعية لعملية تسميد الارض.

2- الطريقة المباشرة من غاز النشادر(غاز ألأمونيا):تعبتر هذه الطريقة من افضل الطرائق لأنتاج الاسمدة النيتروجينية حيث يدخل غاز ألأمونيا المادة الأساسية في صناعة العديد من أنواعها.

وينتج غاز النشادر (غاز ألأمونيا) صناعيا من تفاعل غازي الهيدروجين والنيتروجين باستخدام الحرارة و الضغط بوجود الحديد المعامل مع اوكسيد البوتاسيوم او ألألمنيوم كحفاز أو عامل مساعد.

$$N_2 + H_2 \longrightarrow NH_3 \qquad \textbf{(9- 4)}$$

تفاصيل عملية تصنيع غاز الامونيا خارج مرحلة هذا الكتاب.

وسنستعرض صناعة اهم انواع هذه الأسمدة والأكثر شيوعاواستخداما وهي اليوريا واملاح النترات وكبريتات الامونيوم.

1- صناعة اليوريا: اليوريا مركب كيميائي صيغته الجزيئية NH_2CONH_2 يحتوي على 45% نيتروجين في تركيبه.

تصنع اليوريا بطريقة باساروف (Basarov) و ذلك من خلال تفاعل الامونيا مع ثنائي اوكسيد الكاربون في مفاعلات خاصة (تدعى مفاعل اليوريا) حيث تتكون مادة وسطية هي كارباميت الامونيوم (Ammonium Carbamate)

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_4COONH_2 \qquad \textbf{(10- 4)}$$

ويجري التفاعل عندما تكون المواد المتفاعلة في حالتها السائلة مما يستوجب بقاء الضغط بالدرجة التي تكون كافية لتسييل المواد المتفاعلة وضمان سير التفاعل بصورة تامه. ولذلك فان التفاعل يجري تحت الضغط العالي (180 .atm)مع التسخين الى درجة حرارة واطئه تصل الى ^{0} C (180-190) وتغذية للمواد الاولية بمقدار 2.8 كغم \ساعة وبنسبة مزيج مكون من (1:3.5) امونيا: ثنائي اوكسيد الكاربون.

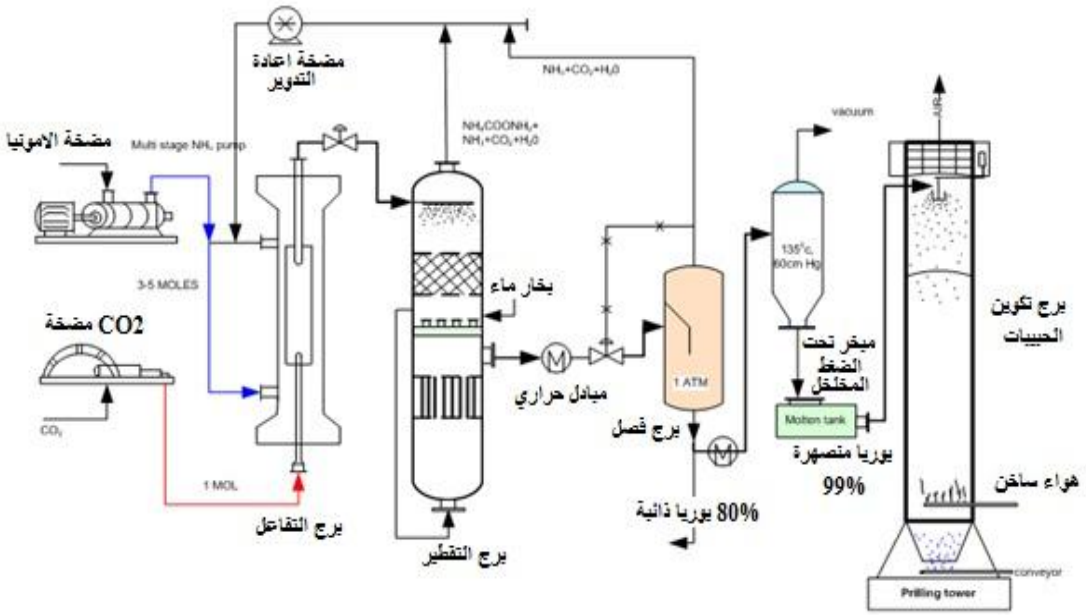
يلي ذلك تحلل كارباميت الأمونيوم (ammonium carbamate) الى الماء و يوريا في نفس المفاعل عند درجة حرارة ℃(200).

$$NH_4COOH_2 \longrightarrow NH_2CONH_2 + H_2O \qquad \textbf{(11- 4)}$$

ولكون التفاعل ألأخير تفاعل عكسي يتحلل الكارباميت الى يوريا بنسبه تصل الى 60% والباقي تتحلل الى مكوناتها من ثنائي اوكسيد الكاربون وأمونيا ومن ثم تجري عملية تدويرها مع ثنائي اوكسيد الكاربون والأمونيا المتبقية غير المتفاعلة من التفاعل الأول ومفاعلتها مرة ثانية وضمان عدم خسارتها.

ويضخ محلول اليوريا الناتج الى برج التبخير حيث يبخر الماء تحت الضغط المخلخل وبذلك يزداد تركيز اليوريا لتخرج على شكل محلول مركز.

يسحب محلول اليوريا المركز ويرش على شكل رذاذ من اعلى برج تجفيف اليوريا ويصطدم بتيار هواء ساخن من أسفل البرج حيث يتبخر الماء وتتحول قطرات محلول اليوريا على شكل حبيبات صغيرة يتم نقلهاالى قسم التعئبةوالتسويق.والشكل (4-6) يوضح.



شكل 4-6 : مخطط عملية أنتاج أليوريا(للاطلاع).

وهنالك ثلاث مسالك تكنولوجية لأنتاج سماد اليوريا كما ياتي :

أ- الطريقة اللاتدويرية: وهي طريقة يتم من خلالها سحب الأمونيا غير المتفاعلة وتحويلها الى أملاح نترات او كبريتات وكاربونات الامونيوم او محلول امونيا (هيدروكسيد ألأمونيوم $(NH_4OH$.

ب- طريقة التدوير الجزئي: وفي هذه الطريقة يتم تدوير او اعادة جزء من الأمونيا غير المتفاعلة اما الجزء الاخر او الباقي يحول الى محلول الأمونيا (هيدروكسيد ألأمونيوم NH_4OH).

ج- طريقة التدوير التام: وهذه الطريقة تستخدم من قبل الشركة العامة لصناعة الاسمدة في العراق حيث يتم فيها اعادة تدوير كامل لجميع المواد غير المتفاعلة وتحويلها الى يوريا.

ومن أهم المشاكل التي تواجه صناعة اليوريا هي ألتاكل بسبب قاعدية المواد الأولية خصوصا الأمونيا.

4-3-5 خواص اليوريا:

يتميز سماد اليوريا بخصائص تجعله الأكثر أستعمالا في العالم حيث يتميز بأحتوائه على نسبة عالية من النيتروجين تقدرب 45%وسهولة ذوبانه في الماء وانتشاره ونفاذه في التربة مما يضمن أمتصاصه في المنطقة الجذرية للنبات. ويعزى سبب ذلك الى عدم حامضية او قاعدية اليوريا وخلوها من المواد غير العضوية كما ان طبيعة حبيباته تسهل رشه باليد او بالألات.

2- نترات الامونيوم Ammonium Nitrate

نترات الامونيوم مركب كيميائي صيغته الجزيئية NH_4NO_3 يحتوي على نسبة نيتروجين تصل الى 34% وينتج هذا السماد من تفاعل غاز الامونيا مع حامض النتريك المخفف كما في المعادلة:

$$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3 \qquad \textbf{(12- 4)}$$

وتصنع نترات الامونيوم بطريقة (ستيجلِ Stegel)التجارية التي تتضمن مرحلتين الاولى، عملية الحصول على حامض النتريك باكسدة جزء من الامونيا كما في المعادلات التالية:

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O \qquad \textbf{(13- 4)}$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \qquad \textbf{(14- 4)}$$

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO \qquad \textbf{(15- 4)}$$

اما المرحلة الثانية فتتضمن تفاعل الجزء الاخر من ألأمونيا مع حامض النتريك و ذلك من خلال ادخال كل من ألأمونيا المسخنة و الحامض المسخن الى مفاعل التعادل الذي يحتوي

على حلقات تساعد على عملية مزج المواد المتفاعلة لنحصل بعد ذلك على محلول نترات الامونيوم الذي يجفف بعملية التصادم تيارات الهواء في غرفة التبريد حيث يضخ محلول نترات الامونيوم من أعلى غرفة التبريد ليصدم بتيار هواء من ألأسفل لنحصل على حبيبات صغيرة الحجم من نترات ألأمونيوم.

ويمكن استخدام هذا السماد مباشرة بعد اذابته في الماء.

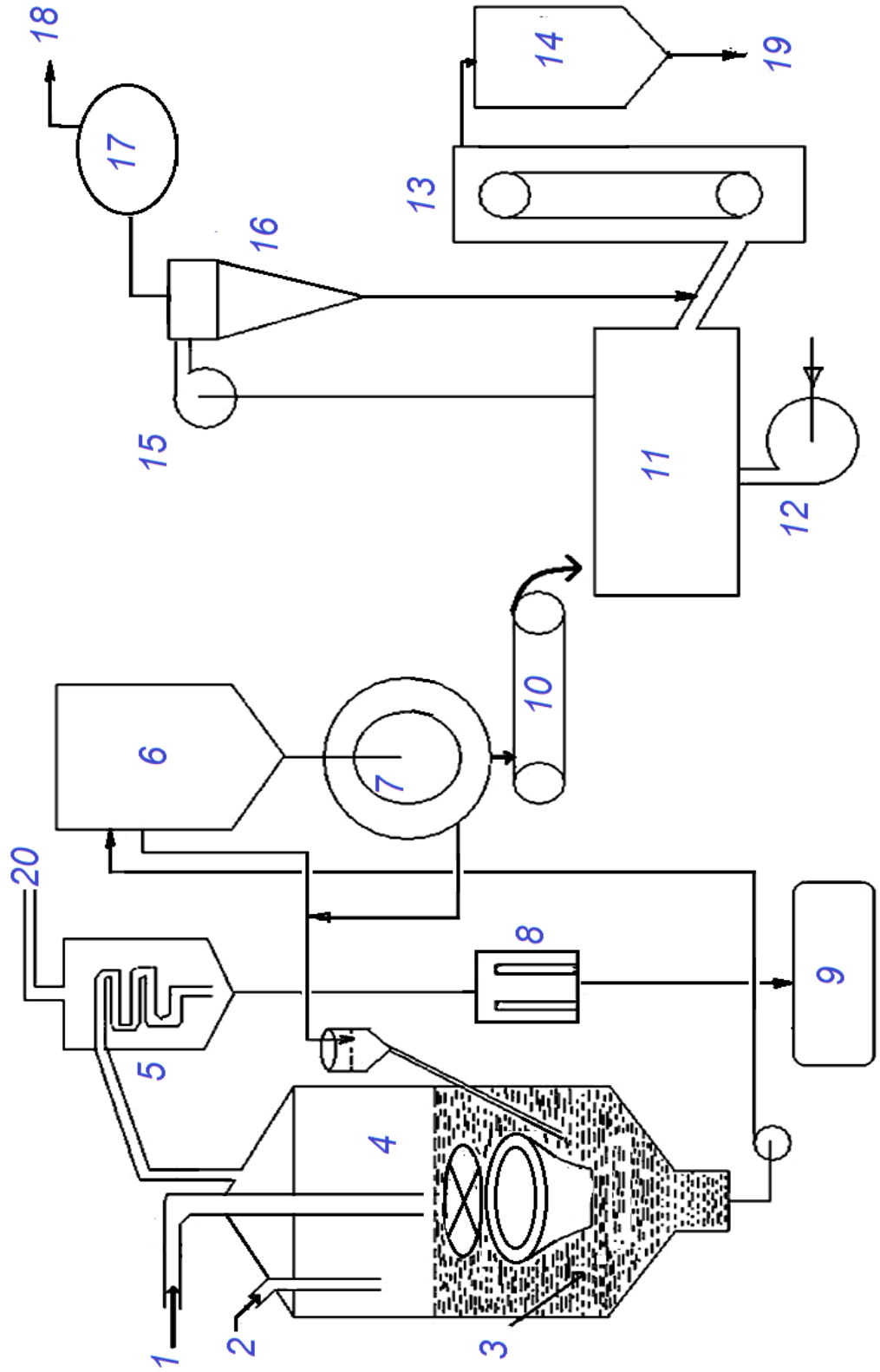
3- كبريتات الامونيوم Ammonium sulfate

مركب كيميائي صيغته الجزيئية $(NH_4)_2SO_4$ يحتوي على 21% نسيه نيتروجين و23%كبريت. ويصنع هذا السماد بعدة طرق اهمها تلك المتبعة في الشركة العامة لصناعة الاسمدة والمتضمنة تفاعل غاز الامونيا مع حامض الكبريتيك كما في المعادلة الاتية:

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 \qquad \textbf{(16- 4)}$$

وتتم عملية التصنيع بادخال غاز ألأمونيا من أسفل برج المفاعل مع تيار من بخار الماء وبنسبة 20\1 بينما يضخ حامض الكبريتيك بتركيز 75% من اعلى ألبرج حيث يخرج خليط التفاعل بقوة دفع المادتين. كما ان التفاعل يتطلب حرارة عالية يستفاد منها في تبخير الماء الموجود مع حامض الكبريتيك او بخار الماء المتكثف. تفصل كبريتات الامونيوم بعد تجفيفها بالهواء الساخن لتنقل الى مرحلة التعبئة، وتستعمل في الاراضي القلوية بسبب تاثيرها الحامضي على التربة ومن ميزاتها انها تتثبت بالتربة بالتبادل الايوني (Ion Exchange).

الشكل (4 – 7) يبين مخطط عملية انتاج سماد كبريتات الامونيوم.



شكل 4 – 7 : مخطط انتاج سماد كبريتات الامونيوم (للاطلاع).

1	Coke oven gas	غاز الامونيا (*)	2	Sulfuric acid	حامض الكبريتيك
3	Nitrogen	نتروجين	4	Saturator	مبلور
5	Acid trap	مصيدة قطرات الحامض	6	Crystal receiving tank	خزان استلام البلورات
7	centrifuge	فاصل بالطرد المركزي	8	Circulating pump	مضخة تدوير
9	Mother liquor tank	خزان المحلول الام	10	Belt conveyor	سير ناقل
11	Fluidized bed dryer	مجفف البلورات بالاسابة	12	Forced fan	دافعة غازات
13	Bucket elevator	سير غراف	14	Storage tank	خزان المنتج
15	Suction fan	ساحبة غازات	16	Cyclone separator	فاصل سايكلوني
17	Dust collecting tank	خزان تجميع غبار المنتج	18	To Atmosphere	الى الجو
19	Ammonium sulphate	سلفات الأمونيوم	20	CO Gas	غاز أول أوكسيد الكربون

6-3-4 ألأسمدة الفوسفاتية:

تعتبر مركبات الفسفور من العناصر الغذائية الرئيسية للنباتات حيث يساعد الفسفور على سرعة نضج النبات، ويجعلها غنية بالبروتينات.

يتوفر عنصر الفسفور في القشرة الارضية بنسبة تصل الى 12% ويتواجد في الصخور المسماة بالصخور الفوسفاتية وعلى شكل الاباتايت الفلوري $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ والاباتايت الكلوري $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ والتي تتميز بقابلية ذوبانها الواطئة في الماء ولذلك تعالج هذه الخامات بالحوامض المعدنية لتحويلها الى الحالة المغذية للنباتات.

وتنتشر خامات الفسفور في المنطقة الغربية من العراق وبالتحديد منطقة عكاشات كما تتوفر في الدول العربية (الاردن، المغرب، تونس، والجزائر) وتعتبر خامات الفسفور المصدر الرئيسي لصناعة الاسمدة الفوسفاتية وانتاج عنصرالفسفور الذي يدخل في صناعات عديدة. وقد ازداد الاهتمام بصناعة ألاسمدة الفوسفاتية عالميا حيث كان الانتاج العالمي 9 مليون طن عام 1960 ليصبح 45 مليون طن عام 2013.

7-3-4 صناعة ألأسمدة الفوسفاتية:

تتميز صخور وخامات الفوسفات بأحتوائها على شوائب مختلفة حسب حالة الخام وطبيعته ومنطقة تواجده الجغرافية، لذلك تعالج الخامات الفوسفاتية بعدة طرائق لغرض التخلص من تلك الشوائب ورفع نسبة خامس أوكسيدالفوسفورإلى النسب المطلوبة تجارياً (30%-40%) فألخامات العراقية في عكاشات تتميز بأحتوائها على كربونات الكالسيوم لذلك يتم التخلص منها بعملية الحرق وتحويلها الى أوكسيد ألكالسيوم.

كما تتميز صخور وخامات الفوسفات بقابلية ذوبانها الواطئه في الماء وبذلك تكون أستفادة النباتات منها ضعيفه، وعليه تعالج هذه الخامات بالحوامض المعدنية لتحويلها الى أسمده فوسفاتية لها ألقابلية العالية للذوبان في الماء وجعلها بألحالة المغذية للنباتات.

هنالك عدة أنواع من ألأسمده الفوسفاتية:

1- السوبر فوسفات الاعتيادية

يصنع سماد السوبر فوسفات من تفاعل حامض الكبريتيك مع خامات ألاباتيت Apatite بعد أزالة الشوائب الترابية منها كما في المعادلة

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2.2H_2O + 2CaSO_4.\ 2H_2O \quad \textbf{(17-4)}$$

ومن المهم في هذا التفاعل أن تكون كمية الحامض محددة ومحسوبة للحصول على أكبر نسبة من الفوسفات الذائبة وتحتوي أسمدة السوبرفوسفات على تقريبا 14-21% P_2O_5 . كما أن لتركيز الحامض ودرجة حرارة التفاعل اهمية وتأثيرين كبيرين على صناعة السوبر فوسفات الاعتيادية. ويمكن تلخيص تفاعلات تحضير السوبرفوسفات الاعتياديه كما يأتي:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \quad \textbf{(18- 4)}$$

أو تفاعل ألأباتايت الفلوري مع حامض الكبريتيك

$$Ca_3(PO_4)_2F_2 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4.2H_2O + 2HF \quad \textbf{(19- 4)}$$

وبما أن فوسفات الكاليسيوم الثنائية غير مستقرة تتحول الى كبريتات الكالسيوم

$$Ca(H_2PO_4).2H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 3H_3PO_4 \quad \textbf{(20-4)}$$

ويتفاعل حامض الفسفوريك عدة تفاعلات وكما يأتي:

$$H_3PO_4 + CaHPO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \quad \textbf{(21-4)}$$

$$H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \quad \textbf{(22-4)}$$

هذه التفاعلات تؤدي الى أنتاج فوسفات أحادية الكالسيوم.

وينتج سماد السوبرفوسفات الاعتيادية على شكل حبيبات بحجم 3 ملم وتخزن بأكوام صغيرة في درجات حرارة معينة حفاظا عليها من التلف.

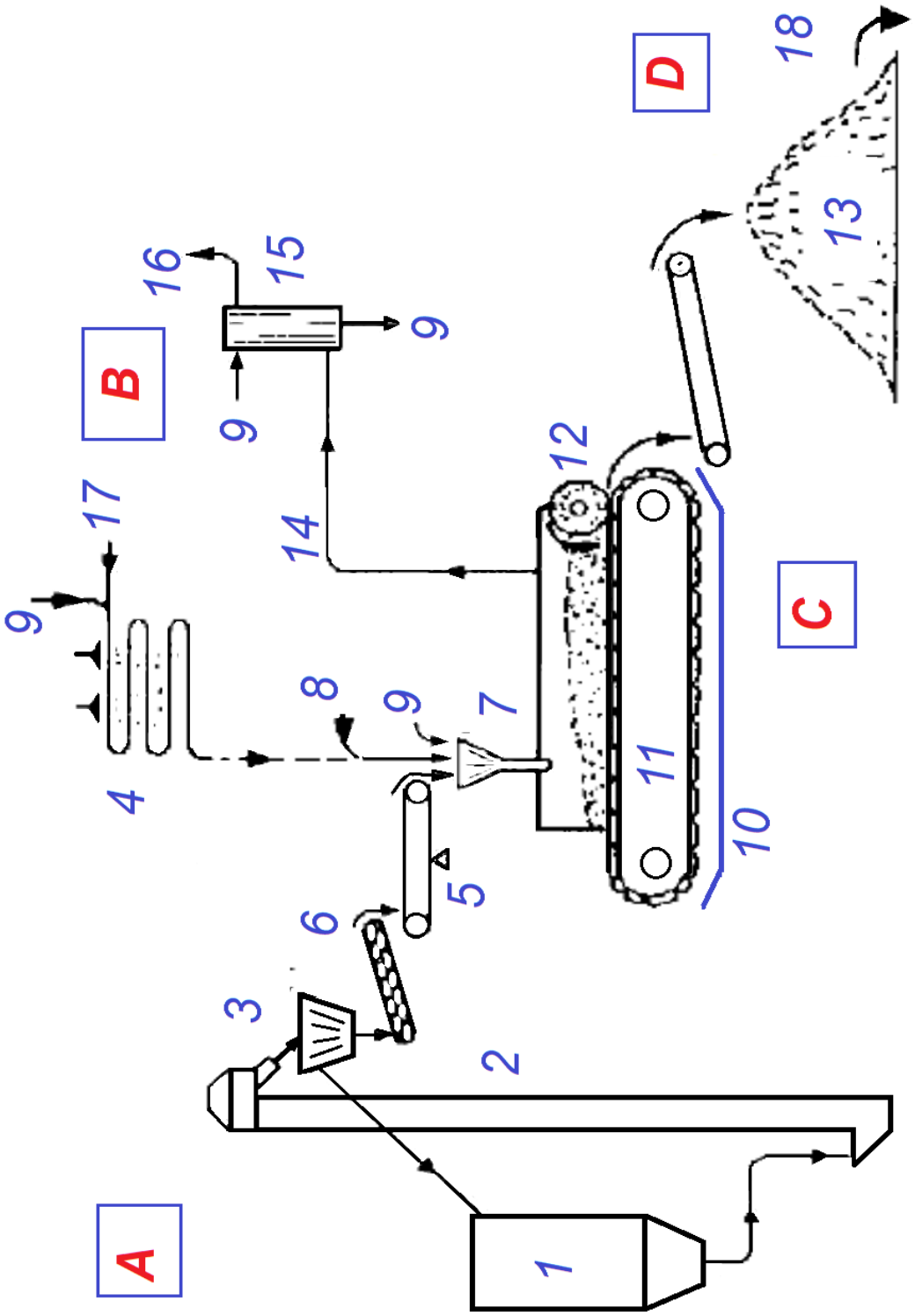
2- ألأسمدة المركبة

تحتاج بعض أنواع التربة الى أكثر من عنصر غذائي لنمو النباتات لذلك يضاف نوع من الاسمدة تدعى بالاسمدة المركبة تحتوي على العناصر الغذائية الرئيسية وهي النيتروجين والفسفور والبوتاسيوم ضمن نسب محددة بالارقام حيث يشير الرقم الاول الى نسبة النيتروجين والرقم الثاني الى نسبة الفسفور و الرقم الثالث الى نسبة البوتاسيوم فمثلا السماد

المركب الذي يحمل الارقام 17-17-17 تعني أن نسبة النيتروجين 17% الفسفور 17% على شكل P_2O_5 و البوتاسيوم 17% على شكل K_2O.

ولابد من ألأشارة الى أن حاجة النباتات لهذه العناصر تكون حسب مرحلة نمو النبات فالنيتروجين يحتاجه النبات للمرحلة الخضرية وتكوين الاوراق والاغصان والسيقان أما الفسفور فحاجة النبات تكون للثمار ونضجها والبوتاسيوم يفيد في زيادة البروتينات والسكريات.

والشكل (4 – 8) يبين مخطط لانتاج سماد السوبرفوسفات .



شكل 4 – 8 : مخطط انتاج سماد السوبرفوسفات (للاطلاع).

1	Ground Phosphate Rock Storage	خزان صخور الفوسفات المطحونة	10	Continuous den	وعاء مغلق ذو ارضية دوارة
2	Elevator Conveyor	مصعد ناقل	11	Slot Conveyer	سير ناقل محزز
3	Surge Tank	خزان التغذية الوسطي	12	Disintegrator	محبب
4	Cooler	مبرد (فقط عند استعمال 98% من حامض الكبريتيك)	13	Storage Pile	كومة خزين
5	Weigh Feeder	وزان ثغذية	14	Fume	دخان
6	Metering Screw	ناقل لولبي للوزن	15	Fume Scrubber	عمود غسل الدخان
7	Cone Mixer	وعاء خلط مخروطي	16	Exhaust	خروج
8	Sulfuric Acid 93%	حامض الكبريتيك 93%	17	Sulfuric Acid 98%	حامض الكبريتيك 98%
9	Water	ماء	18	Run-of-Pile Superphosphate	استعمال من خزين السوبر فوسفات
A	Phosphate Rock Prep	تهيئة صخور الفوسفات	B	Mixing with Acid	الخلط مع الحامض
C	Curing & Drying	المعالجة والتجفيف	D	Milling & Bagging	الطحن والتعبئة

4 – 3 – 8 مشروع الأسمدة الفوسفاتية في عكاشات:

نظرا لتوفر خامات الفوسفات في الأراضي العراقية في منطقة عكاشات من محافظة الأنبار فقد أنشأ مشروع لانتاج الأسمدة الفوسفاتية في سبعينات القرن الماضي ويعتبر هذا المشروع

من المشاريع المهمة الذي يساهم في زيادة ألأنتاج الزراعي من خلال أنتاج وتوفير الأسمدة الفوسفاتية، ومن الضروري التطرق الى الوحدات الأنتاجية لهذا المصنع:

1- وحدة تركيز أو معالجة الصخور الفوسفاتية لرفع تركيز خامس أوكسيد الفسفور P_2O_5من 20% الى 30% ويتم معالجة أو تركيز الصخور الفوسفاتية بعملية الحرق بأستخدام أفران دواره مسخنة الى درجات حرارة عالية للتخلص أو التقليل من شوائب كربونات الكالسيوم المصاحبة للخامات الفوسفاتية في مناجم عكاشات وتحويلها الى أوكسيد الكالسيوم ومن ثم التخلص منها بأذابتها بالماء.

2- وحدة انتاج حامض الكبريتيك التي تعتمد على الكبريت الوارد من المشراق أو كركوك بحرقه و تحويله الى ثالث أوكسيد الكبريت الذي يذاب في الماء لتحضير حامض الكبريتيك بتركيز 98%.

3- وحدة انتاج حامض الفسفوريك التي تتم بتفاعل الصخور الفوسفاتية المركزة مع حامض الكبريتيك في أحواض خاصة حيث يفصل حامض الفسفوريك المخفف (تركيز 22% P_2O_5) الناتج عن المواد الصلبة من ثم يركز الى (54% P_2O_5) ويخزن بخزانات مخصصة لهذا الغرض.

4 - وحدة انتاج الاسمدة الفوسفاتية تنتج هذه الوحده عدد من الاسمدة الفوسفاتية منها:

أ- الاسمدة المركبة:

تنتج نوعين من الاسمدة الاول (NPK)الذي يحتوي على النيتروجين والفسفور والبوتاسيوم، وينتج هذا النوع من اليوريا والاسمدة الفوسفاتية الاحادية وكلوريد البوتاسيوم.

أما النوع الثاني (NP) فيحتوي على النيتروجين والفسفور فقط.

ب- الاسمدة الثلاثية المركبة:

تنتج هذه الاسمدة على شكل سائل كثيف (ثخين) slurry من تفاعل حامض الفسفوريك مع الصخور الفوسفاتية في أحواض مصممة لهذا الغرض لتحول بعد ذلك الى حبيبات جافة بحجوم 4 ملم.

ج- الاسمدة الاحادية الفوسفاتية:

يتم تصنيع هذه الاسمدة من تفاعل حامض الفسفوريك مع غاز الامونيا في مفاعل مغلق ليتكون سمادعلى شكل محلول يحول بعد ذلك الى حبيبات بعملية رش من أعلى برج يعاكسها هواء حارمن الاسفل حيث تتجمع الحبيبات في أسفل البرج ومن ثم تسحب وتجفف للتسويق.

الخلاصة

الصابون والمنظفات والأسمدة من ألمواد البتروكيميائية ذات ألأهمية ألخاصة لعلاقتها بالتلوث والصحة العامة للأفراد وألمجتمعات وقد زاد ألأهتمام بها عالميا.

يتلخص ألمفهوم الكيميائي للصابون بأعتباره ملح لحامض شحمي، يصنع و ينتج من تعامل الزيوت أو الدهون مع ألمواد ألقاعدية من خلال تفاعل يدعى الصوبنة في درجات حرارة تصل الى C^0 130، مع اضافة مواد أخرى الهدف منها تحسين مواصفات الصابون وتشمل ألمواد المحسنة و المالئة و الألوان و المعطرات.

أما المنظفات (المساحيق أو ألسوائل) فهي عبارة عن أملاح صوديوم سلفونات ألكيل ألبنزين أو صوديوم سلفات الكحولات الشحمية أو مزيجهما مضاف اليها المحسنات التي تشمل عدة مواد أهمها ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم وكاربوكسي مثيل سليلوز التي تساعد على الفعل التنظيفي وتمنع أعادة ترسب ألأوساخ على السطوح مرة ثانية.

وتشكل عدد ذرات الكاربون في جزيئات كل من الصابون والمنظفات أهمية كبيرة في تحديد نوعية هذه المواد، حيث وجد بأن أفضل أنواع الصوابين والمنظفات يتحدد بالعدد الكاربوني C_{11}-C_{18}. وتتكون جزيئات الصابون والمنظفات من جزئين: الأول محب للماء (هيدروفيلي hydrophilic) والثاني هيدروكاربوني كاره للماء (هيدروفوبك hydrophobic). ومن ميزات هذه الجزيئات تقليل الشد السطحي بين ألدهون والسطوح الملتصقة بها، مما يسهل عملية التنظيف **وازالة** ألأوساخ وألدهون من السطوح والملابس من خلال تكوين تشكيل كروي يسمى (ألمايسل micell) مذاب في ألماء على شكل محلول مستحلب emulsifier غروي مشتت يحتوي في داخله على المواد ألدهنية وألأوساخ مما يسهل أنسيابها مع تيار ماء الغسيل والتخلص منها وازالتها من السطوح، وما صابون الرقي وصابون التواليت والشامبو ألا من أمثلة هذه المواد.

أما ألأسمدة فلا تقل أهميتها عن الصابون والمنظفات نتيجة تأثيراتها على ألأنتاج ألزراعي وتأمين الغذاء وتحسين البيئة، وهناك نوعين من ألأسمدة الأول ألأسمدة العضوية الطبيعية والثاني ألأسمدة ألصناعية التي يدخل ألأنسان في تركيبها وتصنيعها لتشمل ألأسمدة النيتروجينية والفوسفاتية وألأسمدة ألمركبة التي تتركز فيها العناصر الغذائية للنبات من نيتروجين وفسفور وبوتاسيوم.

تتميز ألأسمدة النيتروجينية بصورة عامة بسهولة تصنيعها وسهولة التعامل معها وتوفريرها لعنصر النيتروجين بنسبة كبيرة، وسرعة وسهولة انتشارها في التربة.

تعتمد صناعة ألأسمدة النتروجينية على النفط والغاز الطبيعي الذي يعد مادة اولية للحصول على غاز الهيدروجين الذي يكون المادة الأساسية في صناعة ألأسمدة النيتروجينية بألأضافة الى غاز النيتروجين.

ومن اهم ألأسمدة النيتروجينية المستخدمة في الزراعة سماد اليوريا وأملاح كبريتات ونترات الامونيوم التي تصنع جميعها من غاز النشادر (ألأمونيا).

أما ألأسمدة الفوسفاتية فقد أزداد ألأهتمام بصناعتها عالميا ايضا لأهميتها في زيادة ألأنتاج الزراعي وتحسين نوعيته، وتعتبر خامات الفسفور المصدر الرئيسي لصناعة هذه ألأسمدة حيث تعالج الخامات بالحوامض المعدنية لتحويلها الى مركبات كيميائية (ألأسمدة الفوسفاتية) لها ألقابلية على ألذوبان في الماء وجعلها بألحالة التي يمكن للنباتات أن يستفاد منها في توفيرعنصرالفسفور.وهنالك عدة أنواع من ألأسمده الفوسفاتيةأهمها السوبر فوسفات الاعتيادية وألأسمدة المركبة.

ونظرا لتوفر خامات الفوسفات في ألأراضي العراقية، فقد أنشأ مشروع عكاشات لانتاج ألأسمدة الفوسفاتية ويعتبر هذا المشروع من المشاريع المهمة الذي يساهم في زيادة ألأنتاج الزراعي من خلال أنتاج وتوفير ألأسمدة المركبة والاسمدة الفوسفاتية الثلاثية المركبة والاسمدة الفوسفاتية الاحادية.

4 - 4 اسئلة الفصل

س1: ماهي أهمية ألمواد الصابونية والمنظفات في حياة الشعوب وألأفراد؟

س2: عبر عن ألمفهوم الكيميائي للصابون بمعادلة كيميائية؟

س3: ماهي التراكيب الكيميائية، للزيوت، الحوامض الدهنية، للصابون؟

س4: كيف تتم مرحلة التصوبن وما هي طرائقها؟

س5: علل:

أ- يضاف ملح الطعام في صناعة الصابون؟

ب- يفضل أستخدام سماد اليوريا؟

ج- تستخدم الحوامض الشحمية بدلا من الزيوت أو الشحوم في صناعة الصابون؟

د- تضاف مادة ثلاثي بولي فوسفات الصوديوم في صناعة الصابون والمنظفات؟

س6: ماهي أهمية الكليسرين في الصناعة؟

س7: عدد المواد ألأولية الداخلة في صناعة المنظفات؟

س8: ماهي أنواع ألصابون؟

س9: بماذا تختلف المنظفات عن الصابون؟

س10: بين مراحل صناعة المنظفات؟

س11: مم تتكون منظفات الشامبو؟

س12: وضح أنواع المواد ألأولية الداخلة في تركيبة المنظفات؟

س13: ماهي أنواع المواد ذات الفعالية السطحية؟ أعطي مثال لكل واحد؟

س14: كيف يقوم الصابون والمنظفات بعملية التنظيف وازالة ألأوساخ؟

س15: عرف مايأتي: ألأسمدة، سلفونات ألكيل البنزين، ألأسمدة المركبة، ألمايسل.

س16: بماذا تتميز ألأسمدة النيتروجينية؟

س17: ماهي أنواع ألأسمدة النيتروجينية؟ أذكر المعادلات الكيميائية لصناعتها؟

س18: كيف يتم معالجة خامات الفوسفات العراقية في عكاشات؟

الفصل الخامس

عمليات التفاعل الكيميائي

اهداف الفصل

عند الأنتهاء من دراسة هذا الفصل يكون الطالب قادرا على أن:

- يعرف الطالب أهمية دراسة سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها.
- يفهم كيفية سير التفاعلات الكيميائية.
- يعرف معنى العوامل المساعدة وكيف تؤثر على سرعة التفاعلات الكيميائية.
- يعرف أنواع التفاعلات الكيميائية وأنواع المفاعلات التي تجرى فيها هذه التفاعلات.

1-5 تمهيد

وجد نتيجة للتجربة أن التفاعلات الكيميائية تختلف في سرعتها فبعض التفاعلات تحدث بشكل سريع جدا مثل المتفجرات ومختلف التفاعلات الأيونية (التي تحدث في أجزاء من الثانية). ومنها البطئ الذي ياخذ زمنا طويلا (شهورا أو سنين أو حتى مئات السنين) لكي يتم، فعلى سبيل المثال يشتعل غاز الهيدروجين في جو من الأوكسجين (في وجود قطعة من المحفز، البلاتين Pt) محدثا فرقعة (تدل على سرعة التفاعل) ومعطيا كمية كبيرة من الحرارة . بينما يكون هذا التفاعل بطيئا جدا بدون المحفز عند درجة حرارة الغرفة ولايمكن ادراكه حتى لو ترك لأعوام. وعند ترك قطعة من الحديد في العراء لتصدأ في هواء جاف (يتأكسد الحديد في وجود الأوكسجين وبخار الماء) فأن الأمر ياخذ بضعة أشهر ليتم التفاعل ولكنه يسرع بازدياد رطوبة الهواء.

ويوجد بين النوعين السريع والبطئ تفاعلات كثيرة سرعتها متوسطة ويمكن قياسها بسهولة عند درجة حرارة الغرفة. ان التفاعلات السابقة تحدث بمعدلات مختلفة عندما تتغير ظروفها. وتمثل الطريقة التي يحدث بها التفاعل حجر الزاوية عند دراسة التغيرات الكيميائية.

ان موضوع حركية التفاعلات يؤكد على جانبين مهمين:

أولهما: معرفة معدل سرعة التفاعل (Rate of Reaction) وخصوصا في العمليات الصناعية، لأنه يساعد على اختيار المحفزات أو العوامل المساعدة الأفضل للتفاعل حتى يعطي نواتج اقتصادية.

ثانيهما: كيفية حدوث التفاعل الكيميائي بمعنى اعطاء معلومات لتدل على ميكانيكية التفاعل والتي تعتبر واحدا من أهم المشاكل في الكيمياء الحديثة.

2-5 طرق سير التفاعلات الكيميائية

1-2-5 أنواع التفاعلات الكيميائية

1. تفاعلات سريعة جدا (Extremely Fast Reaction)

هذا النوع من التفاعل هو التفاعل الأيوني ومن هذه الأنواع:

- تفاعلات التعادل (احماض قوية وقواعد قوية) في الأوساط المائية وتنتهي هذه التفاعلات خلال $10^{-7}s$.
- تفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة ليعطي راسب كلوريد الفضة.

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3 \qquad \textbf{(1-5)}$$

- بعض التفاعلات الغازية حيث من شدة سرعة التفاعل تحدث فرقعة كما في تفكك رابع أوكسي النتروجين:

$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2 \qquad \textbf{(2-5)}$$

2. تفاعلات متوسطة السرعة (Moderate Rate Reactions)

معظم هذه التفاعلات يمكن قياس معدل سرعتها مختبريا، ومن أنواعها :

- تفكك أيوديد الهيدروجين عند درجة حرارة $450°C$

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2 \qquad \textbf{(3-5)}$$

- تفاعل الأسترة (تفاعل حامض عضوي مع كحول) عند درجة حرارة الغرفة.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 \qquad \textbf{(4-5)}$$

3. تفاعلات بطيئة جدا (Very Slow Reactions)

من الأمثلة على هذا النوع:

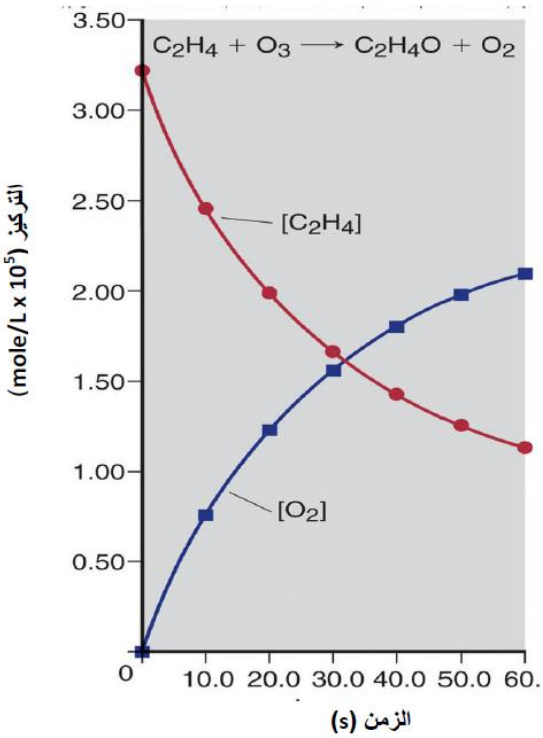
- الكازولين، الغاز الطبيعي، الفحم كلها مواد لاتحترق في الهواد في درجة حرارة الغرفة الا بواسطة اللهب.
- عند خلط الأوكسجين مع الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة لايتكون الماء ولو ترك هذا الخليط لأعوام.

2-2-5 معدل سرعة التفاعل الكيميائي (Rate of Chemical Reaction)

هو معدل التغير في كميات (تركيز) المواد المتفاعلة أو الناتجة في وحدة الزمن. أو معدل تغيرنواتج التفاعل في وحدة الزمن أي أنه عبارة عن الزيادة في تركيزالمواد الناتجة بمرور الزمن وتكوين الناتج.

وباعتبار قانون بقاء المادة فإن زيادة تركيز النواتج يعني نقص تركيز المتفاعلات. وعملياً يمكن قياس سرعة التفاعل بقياس معدل اختفاء مادة متفاعلة أو معدل تكوين مادة ناتجة وكما موضح في الشكل (5-1) للتفاعل:

$$C_2H_4 + O_3 \rightarrow C_2H_4O + O_2 \qquad \textbf{(5-5)}$$



شكل 5-1 : تغير التركيز مع الزمن للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة

$$\text{معدل سرعة التفاعل} = \frac{\text{التغير في التركيز}}{\text{الزمن}} \qquad (1-5)$$

والوحدة الشائعة لمعدل سرعة التفاعل هي $\frac{mole}{\mathrm{L}\,.\,s}$

ويمكن التعبيرعن معدل سرعة التفاعلات كما يلي:

$$A \rightarrow B$$

مواد ناتجة → مواد متفاعلة

$$\text{rate} = -\frac{\text{d[A]}}{\text{dt}} \qquad (2-5)$$

$$\text{rate} = \frac{\text{d}[B]}{\text{dt}} \qquad (3-5)$$

وللتفاعل

$$\text{aA} + \text{bB} \rightarrow \text{cC} + \text{dD}$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{\text{a}}\frac{\text{d[A]}}{\text{dt}} = -\frac{1}{\text{b}}\frac{\text{d[B]}}{\text{dt}} = \frac{1}{\text{c}}\frac{\text{d[C]}}{\text{dt}} = \frac{1}{\text{d}}\frac{\text{d[D]}}{\text{dt}} \qquad (4-5)$$

مثال (5-1)

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \qquad \textbf{(6-5)}$$

$$rate = -\frac{\text{d}[CH_4]}{\text{dt}} = -\frac{1}{2}\frac{\text{d}[\text{O}_2]}{\text{dt}} = \frac{\text{d}[\text{CO}_2]}{\text{dt}} = \frac{1}{2}\frac{\text{d}[H_2O]}{\text{dt}}$$

مثال (5-2)

عندما تتفاعل الامونيا مع الأوكسجين عند درجات الحرارة العالية يتكون اوكسيد النيتروجين (NO) وبخار الماء (H_2O) فاذا علمت ان سرعة اختفاء الأمونيا تساوى $3.5 \times 10^{-2}\text{mole/L.s}$ فاحسب :

1. سرعة اختفاء الأوكسجين
2. سرعة تكوين اوكسيد النيتروجين
3. سرعة تكوين الماء

الحل:

$$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} \qquad \textbf{(7-5)}$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{4}\frac{\text{d}[\text{NH}_3]}{\text{dt}} = -\frac{1}{5}\frac{\text{d}[\text{O}_2]}{\text{dt}} = \frac{1}{4}\frac{\text{d}[\text{NO}]}{\text{dt}} = \frac{1}{6}\frac{\text{d}[\text{H}_2\text{O}]}{\text{dt}}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{5}{4}\frac{d[NH_3]}{dt}$$

$$= \frac{5}{4}(3.5 \times 10^{-2}) = 4.3 \times 10^{-2} mole\ L^{-1}\ s^{-1}$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = 3.5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{6}{4}\frac{d[NH_3]}{dt}$$

$$= 1.5 \times 3.5 \times 10^{-2} = 5.25 \times 10^{-2} mole\ L^{-1}\ s^{-1}$$

3-2-5 نصف عمر التفاعل (Half Life of Reaction)

تعريف: هو الزمن اللازم لتفاعل (أو تفكك) نصف كمية المادة الداخلة في التفاعل (نصف تركيز المادة المتفاعلة) ويأخذ الرمز ($t_{\frac{1}{2}}$).

1. تفاعلات الرتبة الصفرية (Zero-order Reactions)(الاشتقاق للاطلاع)

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} \qquad (4-5)$$

$$\text{rate} = k[A]^0 = k \qquad (5-5)$$

$[A]_0$ تركيز المادة عند بداية الزمن $t = 0$

[A] تركيز المادة عند اي زمن t

$$[A] - [A]_0 = -kt \qquad (6-5)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = t \quad \text{when} \quad [A] = \frac{[A]_0}{2} \qquad (7-5)$$

$$[A]_0 - \frac{[A]_0}{2} = kt_{\frac{1}{2}} \qquad (8-5)$$

$$\frac{2[A]_0 - [A]_0}{2} = kt_{\frac{1}{2}} \qquad (9-5)$$

$$\frac{[A]_0}{2} = kt_{\frac{1}{2}} \qquad (10-5)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \qquad (11-5)$$ للحفظ المعادلة النهائية

مثال (3-5)

من البيانات التالية بين ان التفاعل من الرتبة صفر، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل.

الزمن (*min.*)	0.0	10.0	20.0
التركيز(*mol dm*$^{-3}$)	0.035	0.027	0.019

الحل:

$[A]_0 = 0.035$ mol dm^{-3}		
Time (min.)	10.0	20.0
[A] (mol dm^{-3})	0.027	0.019
$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$	$k = \frac{0.035 - 0.027}{10} = 0.0008$	$k = \frac{0.035 - 0.019}{20} = 0.0008$

في تفاعلات الرتبة صفر يتغير تركيز المواد المتفاعلة بصورة خطية، أي ان معدل سرعة التفاعل لايتناقص مع الزمن.

ونلاحظ من الجدول أننا حصلنا على قيمة ثابتة ل ($k = 0.0008$ mol dm^{-3}min^{-1}) عندما عوضنا في قانون الرتبة صفر $\{k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}\}$ مما يدل على ان رتبة التفاعل صفر.

2. تفاعلات الرتبة الأولى (First-order Reactions)(للاطلاع الاشتقاق)

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k} \mathbf{P}$$

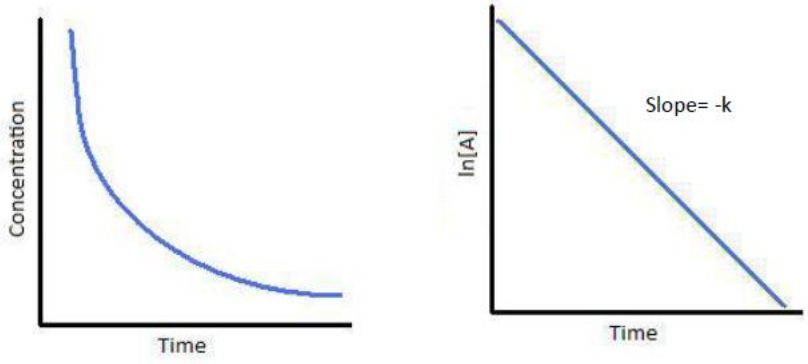
a 0 at $t = 0$ $a =$ (mol dm^3) التركيز الابتدائي

$a - x$ x at $t = t$

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x) \qquad (12-5)$$

$$\ln\frac{a}{a-x} = kt \qquad (13-5)$$

$$[A] = (a - x) = ae^{-kt} \qquad (14-5)$$



شكل 5-2: مخطط تغير التركيز مع الزمن لتفاعلات الرتبة الأولى

وحدة ثابت سرعة التفاعل للرتبة الأولى sec^{-1}

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{(a-x)} \qquad (15-5)$$

$$k = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}}\ln\frac{a}{(a-\frac{a}{2})} \qquad (16-5)$$

$$k = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}}\ln\frac{a}{(\frac{2a-a}{2})} \qquad (17-5)$$

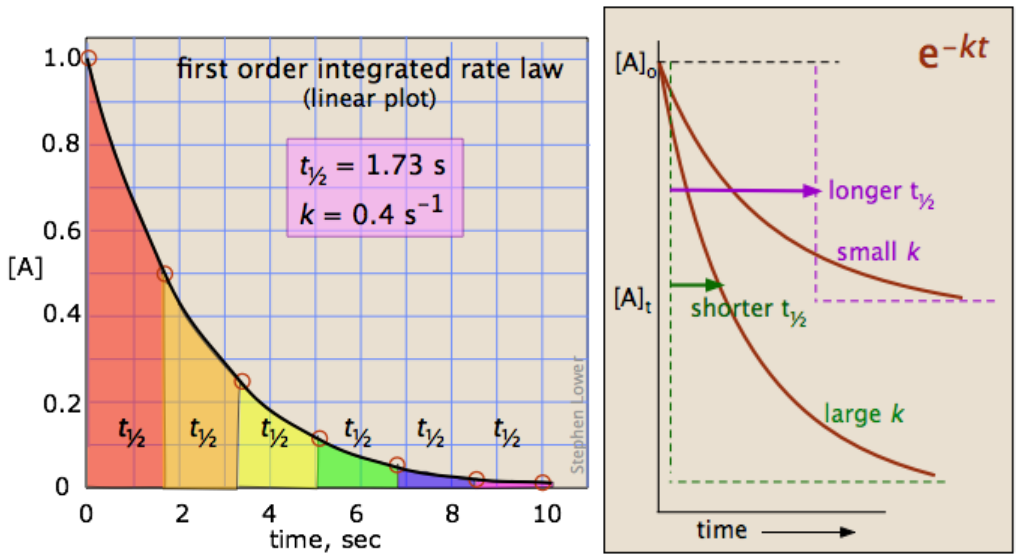
$$k = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}}\ln\frac{a}{(\frac{a}{2})} \Rightarrow k$$

$$= \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}}\ln 2 \qquad (18-5)$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}} \qquad (19-5)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} \qquad \text{المعادلة للحفظ} \qquad (20-5)$$

وحيث أن هذا التعبير لفترة نصف العمر لا يشتمل على أي حد للتركيز، فإن زمن نصف العمر لأي تفاعل أحادي الرتبة لا يعتمد على التركيز الابتدائي للكمية المتفاعلة وهذا مميز لتفاعلات هذه الرتبة،النتائج العملية لهذا هو انه الزمن اللازم لينخفض [A]من 1M الى 0.5M مساوي للزمن اللازم لينخفض [A] من 0.1M الى 0.05M . اضافة الى ان التناسب بين ثابت معدل سرعة التفاعل ونصف عمر التفاعل هو تناسب عكسي كما موضح في الشكل (3-5).



شكل 3-5: مخطط يوضح نصف عمر التفاعل لتفاعلات الرتبة الأولى

مثال (4-5):

إذا كان زمن نصف عمر التفاعل لتفاعل من الرتبة الأولى في درجة حرارة معينة يساوي. كم ستكون قيمة ثابت سرعة التفاعل؟

الحل:

من المعادلة

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}} \qquad (19-5)$$

$$k = \frac{0.693}{(10 \times 60)\ s} = 0.0011 s^{-1}$$

مثال (5-5):

إذا كان لديك تفاعل من الدرجة الأولى يحدث عند درجة حرارة (70℃) تم منه (20%) في زمن قدره 22 min. فأحسب:

1. ثابت سرعة التفاعل.
2. نصف عمر التفاعل.

الحل:

1. بما ان التفاعل من الدرجة الأولى $a = CA_0$ = التركيز الابتدائي

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \qquad (13-5)$$

بما ان التركيز الأبتدائي لم يعطى في السؤال نفرض ان :

$$a = 100$$

$$x = 100 \times 0.2 = 20$$

$$k = \frac{1}{22} \ln \frac{100}{80}$$

$$= 0.01\ min^{-1}$$

2. حساب نصف عمر التفاعل

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} \qquad (20-5)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{0.01}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 69.3\ min.$$

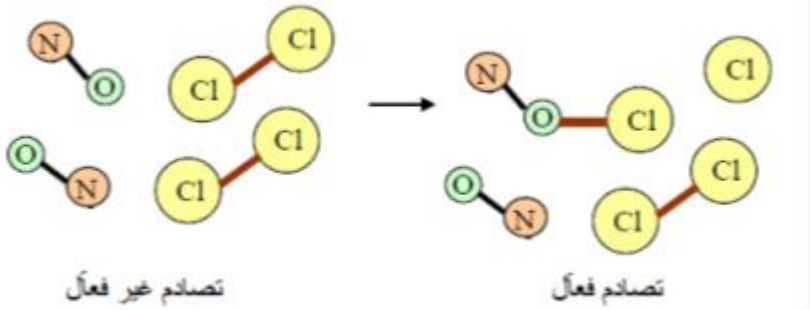
4-2-5 فرضيات نظرية التصادم (Assumptions for Collision Theories)

الفرضية الأولى: "تفاعل مادتين يتطلب تصادم دقائقهما" وعليه زيادة عدد التصادمات بين دقائق المواد المتفاعلة تزيد من احتمالية حدوث التفاعل. وهذا مايفسر حقيقة أن زيادة تركيز المواد المتفاعلة أو زيادة مساحة السطح المعرض للتفاعل يزيد من سرعة التفاعل الكيميائي. لزيادة عدد التصادمات المحتملة.الشكل (4-5) يمثل تصادم الدقائق.

الفرضية الثانية "ضرورة أن يكون التصادم فعالا كي يؤدي الى تكوين نواتج"ولحدوث ذلك يجب:

i. أن يحدث التصادم بين الذرتين التي ستتكون بينهما الرابطة الجديدة.
ii. أن تمتلك الجزيئات المتصادمة الحد الأدنى من الطاقة الحركية التي تكفي لكسر الروابط في المواد المتفاعلة عند تصادمها "طاقة التنشيط".

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl \qquad \textbf{(8-5)}$$

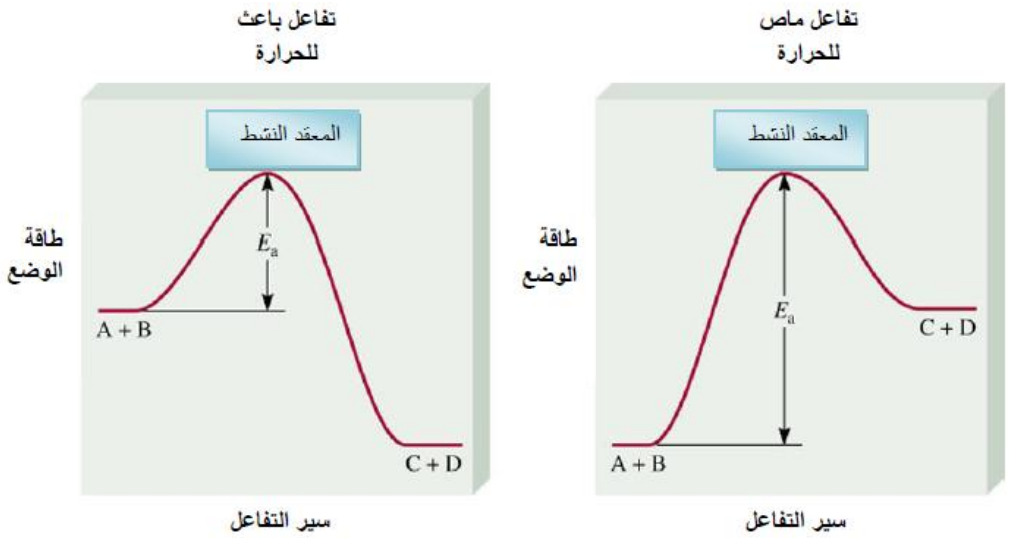


شكل 4-5 : تصادم الدقائق

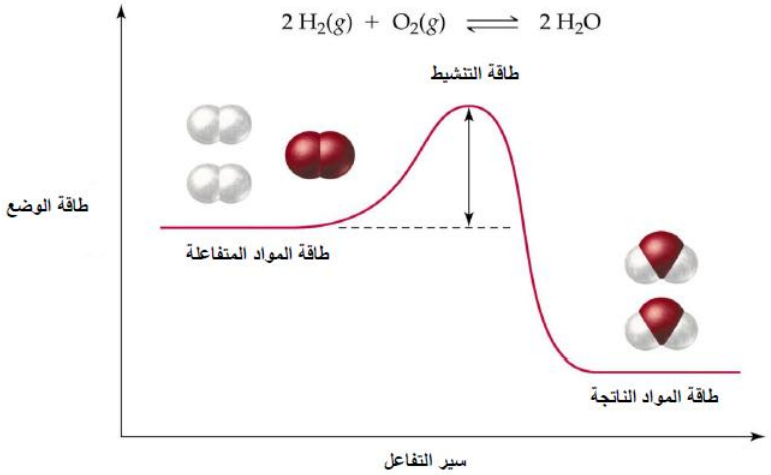
5-2-5 طاقة التنشيط (Activation Energy)

طاقة التنشيط: هى أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة لكى تصل الى الحالة النشطة ويحدث التفاعل وتكون قادرة على تكوين نواتج، كما في الشكل (5-5 a,b) ، وسيتم تفصيل الموضوع لاحقا .

$$\boldsymbol{A + B \rightarrow C + D}$$



-a-



-b-

الشكل 5-5 : طاقة التنشيط

6-2-5 العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل الكيميائي

1. تركيز المواد المتفاعلة

زيادة التركيز غالبا مائودي الى زيادة سرعة التفاعلات الكيميائية. وزيادة الضغط – في الحالة الغازية – تزيد من سرعة التفاعل. لأن زيادة الضغط يعمل على تقليل حجم الغاز وبالتالي زيادة عدد جزيئات الغاز في وحدة الحجم (زيادة تركيزه).

2. طبيعة المواد المتفاعلة

ان سرعة تفاعل المواد المتفاعلة على شكل مساحيق أكبر من تفاعلها وهي على شكل بلورات. وذلك لأن المواد المتفاعلة على شكل مساحيق يكون لها مساحة سطح أكبر منه وهي على شكل بلورات مما يزيد من سرعة التفاعل.

3. درجة الحرارة

كلما زادت درجة حرارة التفاعل تزداد سرعة التفاعل. أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة حركة الدقائق المكونه للمواد المتفاعلة وبالتالي احتمالية تفاعلها مع بعضها.

7-2-5 معادلة ارهينيوس (Arrhenius equation)

$$k = A.\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (21-5)$$

حيث:

k ثابت سرعة التفاعل وحداته تعتمد على مرتبة التفاعل فاذا كان التركيز بوحدات $mol\cdot L^{-1}$ وكانت مرتبة التفاعل :

مرتبة التفاعل صفر: $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

مرتبة التفاعل 1: s^{-1}

مرتبة التفاعل 2 : $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

مرتبة التفاعل 3 : $L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$

A معامل التردد

Ea طاقة التنشيط (J/mole)

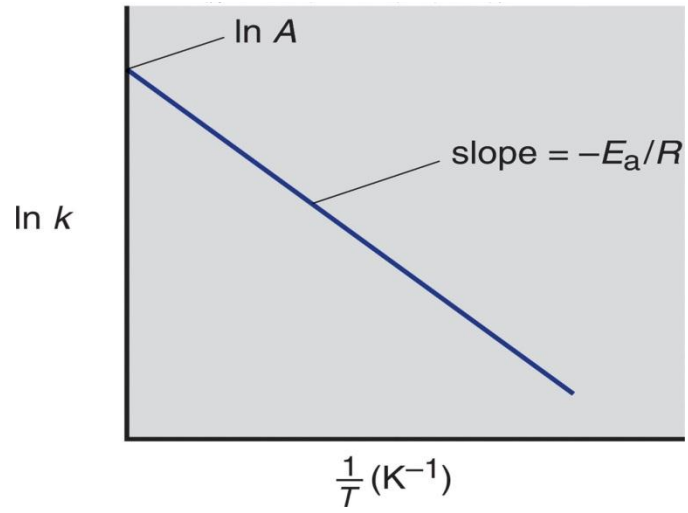
R الثابت العام للغازات (8.314 J/K mole)

T درجة الحرارة المطلقة

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (22-5)$$

عند درجتي حرارة مختلفتين (T_1, T_2) يمكن الحصول على ثابتي سرعة مختلفين وبتمثيل هذه القيم في معادلة أرهينيوس نحصل على المعادلة:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \qquad (23-5)$$



الشكل 5-6: يوضح إيجاد ميل معادلة ارينوس.

مثال (5-6):

احسب طاقة التنشيط لتفكك مركب الأسيتالدهيد في الطور الغازي إذا علمت ان ثوابت سرعة التفاعل قد تم قياسها عند خمس درجات حرارة مختلفة وحسب الجدول التالي:

T(K)	700	730	760	790	810
K ($mole^{-1}$ L s^{-1})	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789

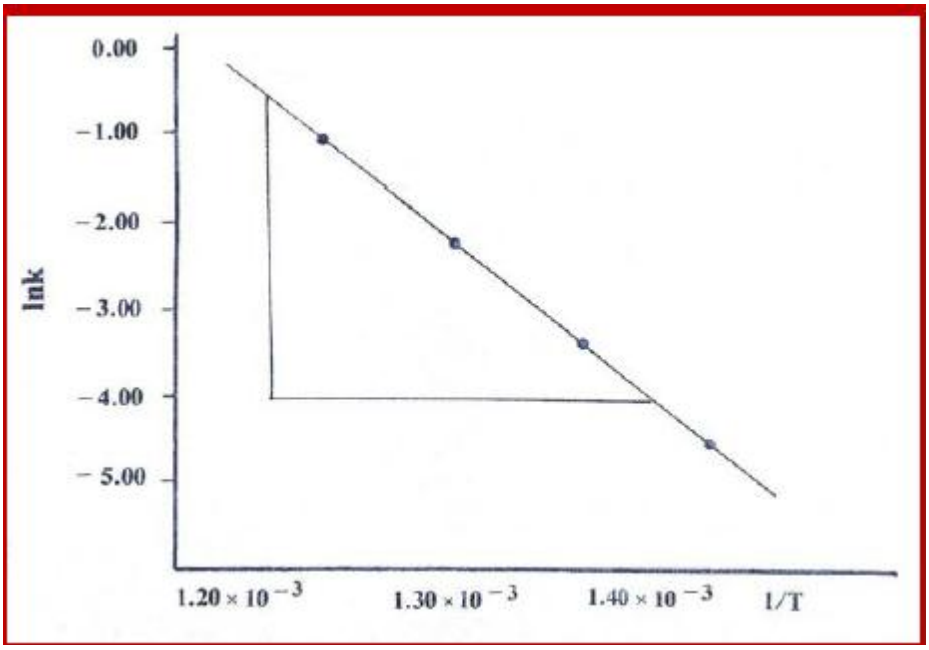
الحل:

$$CH_3CHO_{(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CO_{(g)} \qquad \textbf{(9-5)}$$

بتمثيل العلاقة الرياضية $(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT})$ بيانيا نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-E_a/R)$.

T(K)	700	730	760	790	810
K($mole^{-1}$ L s^{-1})	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789
ln k	- 4.51	- 3.35	- 2.250	- 1.070	- 0.240
1/T (K^{-1})	1.43 x 10^{-3}	1.37 x 10^{-3}	1.32 x 10^{-3}	1.27 x 10^{-3}	1.23 x 10^{-3}

وعند رسم هذه المعلومات نحصل على الرسم البياني التالي:



ومن الشكل يحسب الميل كالتالي:

$$\text{slope} = \frac{-4.00 - (-0.45)}{1.41 \times 10^{-3} - 1.24 \times 10^{-3}} = -2.09 \times 10^{4}\ \text{K}$$

$$\text{slope} = -\frac{\text{E}_\text{a}}{\text{R}}$$

$$\text{E}_\text{a} = -(\text{slope} \times \text{R})$$

$$\text{E}_\text{a} = -(-2.09 \times 10^{4} \times 8.314) = 173762.6 \frac{\text{J}}{\text{mole}}$$

$$\text{E}_\text{a} = 173.76\ \text{kJ/mole}$$

مثال (7-5) :

إذا علمت أن تفاعل الأمونيا مع ثانى اكسيد الكربون فى مراحله الأولية من الرتبة الثانية وكانت قيمة ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة 327°C تساوى $0.385\ \text{L mole}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ وعند درجة حرارة 443°C اصبحت $16.0\ \text{L mole}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ فاحسب

a. طاقة التنشيط

b. معامل التردد (ثابت أرهينيوس)

الحل:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \qquad (23-5)$$

T1 = 327 + 273 = 600 K

T2 = 443 + 273 = 716 K

$$\ln(16.0/0.385) = \mathrm{E_a}/8.314\left[\frac{716-600}{716\times 600}\right]$$

$$\mathrm{E_a} = 114\times 10^3 \mathrm{J/mole} = 114.8 kJ/mole$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (22-5)$$

$$\ln(16) = \ln(A) - 114.8\times\frac{10^3}{8.314\times 716}$$

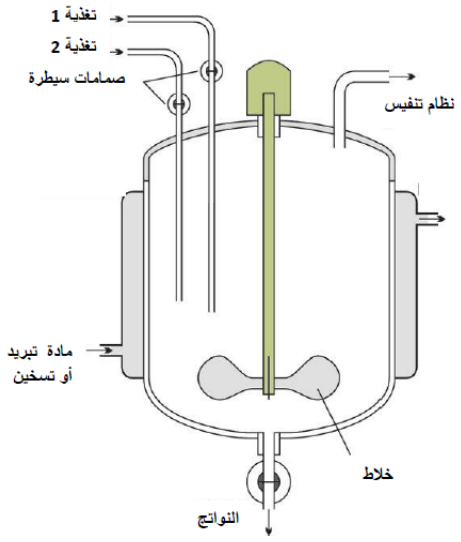
$$A = 3.8\times 10^9 \ \mathrm{L\ mole^{-1}\ s^{-1}}$$

8-2-5 طرق انجاز التفاعلات الكيميائية

لأنجاز تفاعل كيميائي يجب جمع المواد الكيميائية مع بعضها في وعاء التفاعل وسحب النواتج منه. وتعتمد الطريقة التي بواسطتها تضاف المواد المتفاعلة وتسحب النواتج بالدرجة الأولى على الحالة الفيزيائية للمواد وظروف التفاعل وكميات المواد المستهلكة. وتصنف طرق انجاز التفاعلات الكيميائية في مفاعلات خاصة وتحدث تحت ظروف التفاعل المثبته الى:

a. الطريقة المتقطعة Batch Process:

وتدعى ايضا بطريقة الوجبات وينجز التفاعل الكيميائي في المفاعل بدفعة واحدة منفردة.فيملأ المفاعل بالمواد المتفاعلة وتهيأ ظروف التفاعل من الضغط ودرجة الحرارة والزمن وغيرها. وبعد انجاز التفاعل الكيميائي يفرغ المفاعل تماما ويعاد ملؤه وتفريغه بهذه الطريقة المتقطعة وتجمع المواد الناتجة من التفاعل لأجراء العمليات التكميلية اللاحقة كما هو موضح في الشكل (5-7).



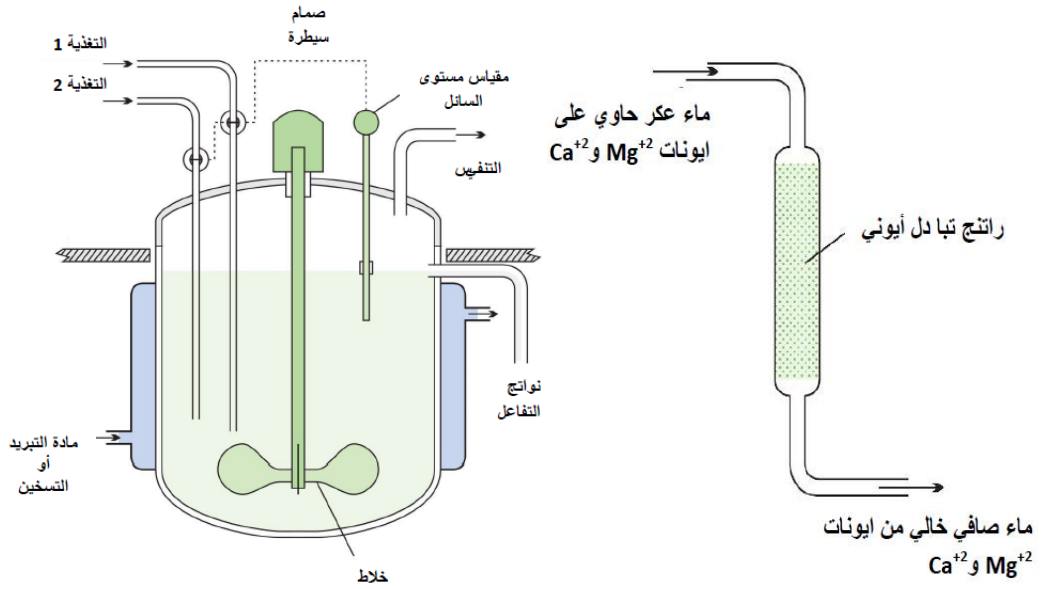
الشكل 5-7: مفاعل الطريقة المتقطعة

وتوجد صناعات عديدة تجري العمليات الكيميائية حسب نظام الوجبات كصناعة الصابون والبلمرة التكثيفية وبلمرة العوالق والصناعات الصيدلانية وجوانب من صناعة السكر والورق. ويفضل بوجه عام استعمال الطريقة المتقطعة من الحالات التالية:

1. تحتاج اتمام هذه التفاعلات فترة زمنية طويلة يتعذر توفيرها في المفاعلات المتواصلة (المستمرة) الا في حالات استعمال مفاعلات كبيرة أو أنبوبية طويلة لأتاحة الفترة الزمنية الكافية لأتمام التفاعل الكيميائي اضافة الى ان المفاعلات المتواصلة لها مردود تقني معقد وكلفة عاليه.
2. النقاوة العالية: يمكن السيطرة على جميع العوامل المؤثرة على التفاعل من الضغط ودرجة الحرارة والزمن وغيرها ومن ثم التحكم في نقاوة المادة الناتجة كما هي الحالة عند تحضير المستحضرات الصيدلانية والطبية والأصباغ وغيرها.
3. امكانية الخزن: قد تحتاج بعض المواد المحضرة الى خزنها لفترة زمنية معينه قبل اجراء العمليات التكميلية اللاحقة كما هي الحالة في صناعة الراتنجات والغرى.

b. الطريقة المستمرة: Continuous Process

يغذى المفاعل بالمواد المشتركة في التفاعل بصورة مستمرة وتثبت الظروف الفيزيائية للتفاعل الكيميائي من الضغط ودرجة الحرارة والزمن وغيرها وتخرج المواد الناتجة من التفاعل بصورة مستمرة لاتمام العمليات اللاحقة كما في الشكل (5-8) وبحيث يكون هناك توازن كمي بين المواد التي تدخل المفاعل والتي تخرج منه.



الشكل 5-8: مفاعلات الطريقة المستمرة

ويفضل بوجه عام استعمال الطريقة المستمرة في الحالات التالية:

1. الاقتصاد في الطاقة: تؤدي العمليات الفيزيائية في تغذية وتفريغ وتسخين وتبريد المفاعل بصورة متقطعة الى خسارة كبيرة في الطاقة. ويمكن تفادي هذه الخسارة الى حد كبير بالطريقة المستمرة.
2. السيطرة على سير التفاعل وطبيعته: تجهز المفاعلات المستمرة تجهز المفاعلات المستمرة باجهزة قياس مختلفة حيث يمكن عن طريقها السيطرة والتحكم بتغذية المفاعلات وضبط ظروفها الفيزيائية من الضغط ودرجة الحرارة والزمن والتركيز وغيرها مع ضمان توزيع هذه الظروف جميعا توزيعا متجانسا داخل المفاعل مما يؤدي الى انجاز تفاعل متجانس.
3. سعة المفاعلات: تكون مفاعلات الطريقة المستمرة صغيرة الحجم بحيث يمكن استغلالها بصورة مكثفة ومركزة ونشطة لانتاج اعلى. وهي تحتل مواقع صغيرة نسبيا من ارض المعمل.
4. توفير الايدي العاملة: بما ان العمليات الفيزيائية المتضمنة في التغذية والتفريغ يتم بصورة الية ومستمرة باستعمال اجهزة القياس فان ذلك يؤدي الى توفير الايدي العاملة.

3-5 العوامل المساعدة- المحفزات

تعريف: الحفز (Catalysis) مصطلح يطلق على كل العمليات التي تؤدي فيها إضافة مادة ما إلى زيادة معدل التفاعل الكيميائي.

ويعرف العامل المساعد (المحفز) بأنه المادة التي تساعد على زيادة سرعة التفاعل دون أن يحدث لها تغير كيميائي، ومثال على ذلك تفكك كلورات البوتاسيوم بالحرارة، فسرعة هذا التفاعل تزيد كثيرا عند إضافة ثاني أوكسيد المنغنيز إلى الكلورات، ويتبقي ثاني أوكسيد المنغنيز كما هو في نهاية التفاعل.

وتتصف المحفزات بعدة صفات أهمها:

1. أن تبقى دون تغيير في نهاية التفاعل الكيميائي.
2. تحدث كمية صغيرة منها تغيرا كبيرا في معدل التفاعل الكيميائي.
3. لا تحدث أي تغير في حالة اتزان التفاعل الكيميائي، ولكنها تزيد من سرعة الوصول إلى حالة الاتزان.
4. تتناسب سرعة التفاعل إلى حد ما مع كمية المحفزات المستخدمة في بعض الحالات .

المادة المحفزة لها فعل نوعي " Specific " ويعني هذا أن المحفزات التي تؤدي إلى تحفيز تفاعل ما، قد لا يكون لها أي تأثير على تفاعل آخر.

1-3-5 أثر العوامل المساعدة في سرعة التفاعل الكيمياوي

يتعذر في كثير من الحالات أنجاز التفاعلات الكيميائية بالسرعة الكافية ويرجع ذلك الى ان المحتوى الحراري للتنشيط (Enthalpy of Activation) للمواد المتفاعلة عال جدا.

سبق ان درسنا انه يصاحب التفاعلات الكيميائية تغيرا في الطاقة، فبعض التفاعلات تحتاج طاقة وتسمى تفاعلات ماصة للطاقة، وتفاعلات أخرىتنتج طاقة وتسمى تفاعلات باعثة للطاقة.

ويمكن التعبير عن التفاعل الماص والباعث باستخدام المحتوى الحراري (ΔH) أو (طاقة التفاعل)، ويمثل المحتوى الحراري الفرق بين طاقة المواد الناتجة وطاقة المواد المتفاعلة.

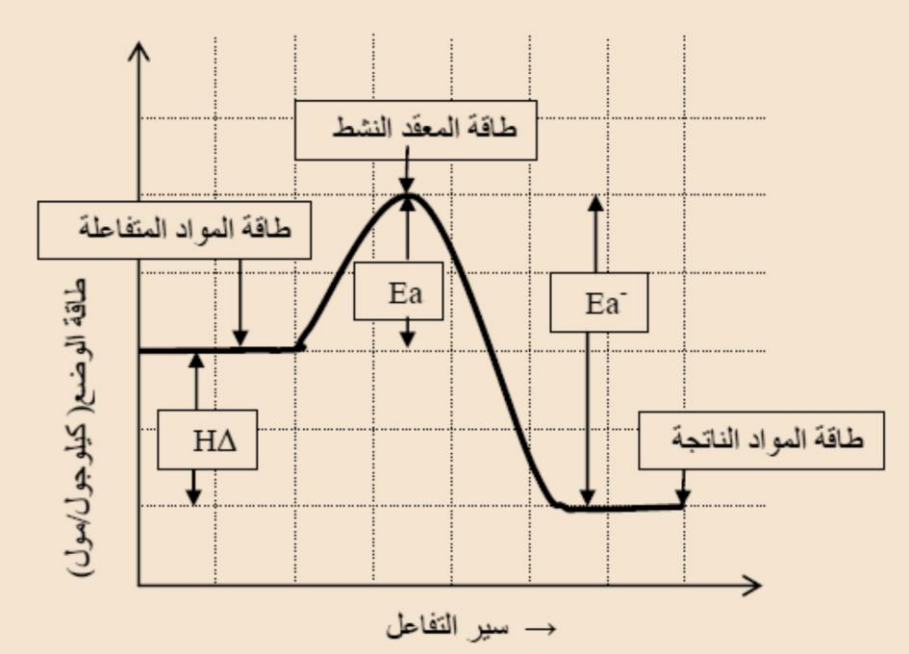
$$\Delta H = H_{\text{للمواد المتفاعلة}} - H_{\text{للمواد الناتجة}} \qquad (24-5)$$

حيث:

ΔH: المحتوى الحراري للتفاعل [عندما تكون اشارته سالبة (-) يكون التفاعل باعث للطاقة أي طاقة المواد الناتجة أكبر من طاقة المواد المتفاعلة. وعندما تكون اشارته موجبة (+) يكون التفاعل ماص للطاقة أي أن طاقة المواد المتفاعلة أكبرمن طاقة المواد الناتجة]

ويمكن توضيح تغيرات الطاقة التي تحدث خلال التفاعل الكيميائي برسم منحنى الطاقة خلال سير التفاعل كما في الشكل (5-9) والشكل (5-10).

من الشكل (5-8) نلاحظ أن طاقة المواد المتفاعلة > طاقة المواد الناتجة وبالتالي اشارة المحتوى الحراري (ΔH) موجبة (+) فالتفاعل يعتبر ماص للطاقة



شكل 5-9 : سيرالتفاعلات الماص للطاقة.

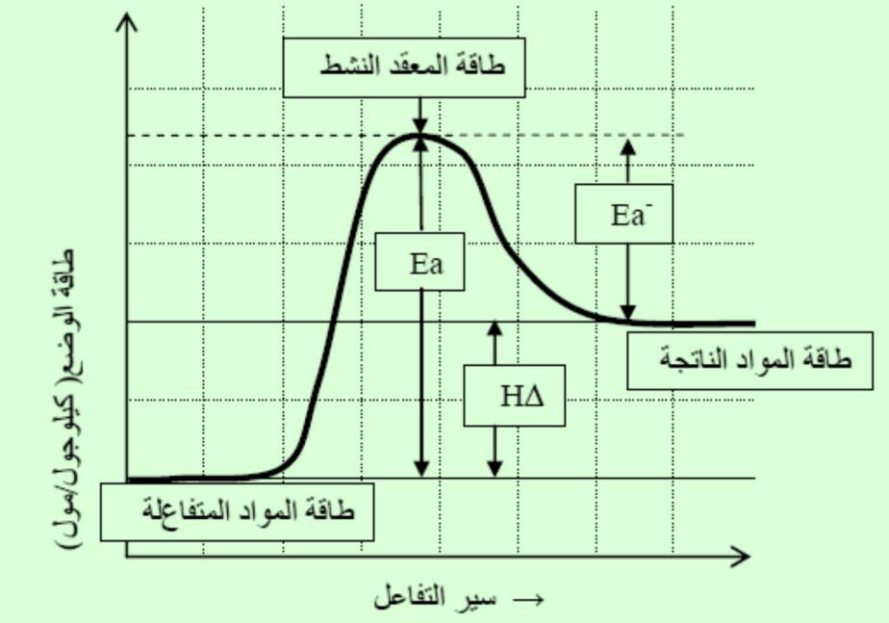
أما في الشكل (5-9) فنلاحظ أن طاقة المواد الناتجة > طاقة المواد المتفاعلة وبالتالي اشارة المحتوى الحراري (ΔH) سالبة (-) فالتفاعل يعتبر باعث للطاقة.

المعقد النشط: هو بناء غير مستقر (حالة انتقالية بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة) وذو طاقة وضع عالية ويمكنه أن يتحول إلى المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة.

Ea: طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي وتمثل الحد الأدنى من الطاقة اللازمة التي يجب توافرها للمواد المتفاعلة كي يكون التصادم فعالا.

Ea^- : طاقة التنشيط للتفاعل العكسي.

ويمكن زيادة سرعة هذه التفاعلات باضافة مواد خاصة تدعى العوامل المساعدة أو المحفزات والتي تسبب انخفاض المحتوى الحراري للتنشيط.



شكل 5-10: سير التفاعلات الباعثة للطاقة

مثال (5-7):

يتحلل ثنائي أوكسيد الهيدروجين (H_2O_2) إلى ماء وأوكسجين، حسب المعادلة:

$$2H_2O_{2(aq)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \qquad \textbf{(10-5)}$$

ويستمر هذا التفاعل فترة طويلة في درجة الحرارة العادية؛ فهو تفاعل بطيء ويمكن متابعة سرعته بجمع الأوكسجين الناتج من عملية التحلل. لقد ثبت بالتجربة أن جمع 50 مل من الأوكسجين يستغرق ما يقارب (500) يوم، ولكن عند إضافة (1g) من مادة أوكسيد المنغنيز (MnO_2) إلى ثنائي أوكسيد الهيدروجين في درجة الحرارة العادية فإنه يمكن جمع الكمية نفسها من الأوكسجين في دقائق معدودة، دون أن تتأثر كتلة MnO_2 المضافة ويمثل التفاعل في هذه الحالة على النحو الآتي:

$$2H_2O_{2(aq)} \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \qquad \textbf{(11-5)}$$

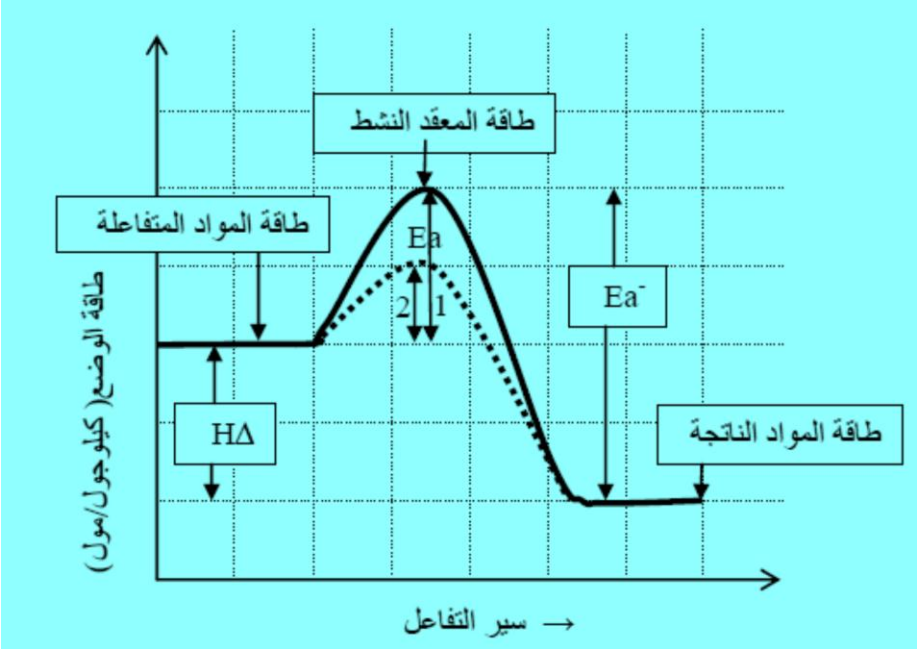
تسمى مادة أوكسيد المنغنيز(العامل المساعد). والعوامل المساعدة هي مواد تزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية دون أن تستهلك في أثناء التفاعل.

ولكن، كيف يزيد العامل المساعد من سرعة التفاعل؟

يمكن القول بأن العامل المساعد يمهد طريقاً بديلاً – أكثر سهولة – بين المواد المتفاعلة والناتجة إذ إن وجود العامل المساعد يقلل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل؛ مقارنة بتلك الطاقة

المطلوبة في غياب العامل المساعد كما يتضح من خلال رسم منحنى سير التفاعل في الشكل (5-11).

فغياب العامل المساعد يشبه الانتقال من مكان (أ) إلى مكان آخر (ب) اللذين يفصلهما جبل، ولكي يتم الانتقال لابد من المرور بقمة الجبل. لكن إذا وجدت طريق أسهل؛ كوجود نفق، فإن ذلك يسهل الوصول من (أ) إلى (ب). وهذا ما توفره العوامل المساعدة؛ فهي تقلل من طاقة التنشيط اللازمة للانتقال من المواد المتفاعلة إلى المواد الناتجة، أي أنها تزيد سرعة التفاعل.



الشكل 5-11: تقل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل بوجود العامل المساعد

حيث:

Ea_1 : طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي بدون العامل المساعد

Ea_2 : طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي بوجود عامل مساعد

فنلاحظ أن :

$$Ea_2 < Ea_1$$

وللعوامل المساعدة أهمية كبيرة في حقل الصناعات الكيميائية، فمثلاً: يستخدم النيكل المسامي عاملاً مساعداً عند تحويل الزيوت النباتية إلى دهون صلبة سائغة الطعم، ويستخدم

عامل مساعد يدخل الحديد فيه للإسراع في تفاعل جزيئات غاز النتروجين (N_2) مع جزيئات غاز الهيدروجين (H_2) لانتاج الامونيا كما أن كثيراً من التفاعلات التي تجري داخل أجسام الكائنات الحية تتم بوجود عوامل مساعدة من البروتينات تدعى (أنزيمات وتستخدم الأنزيمات في صناعات مهمة مثل: الأغذية والمنظفات والورق والنسيج)

2-3-5 الأتزان الديناميكي:

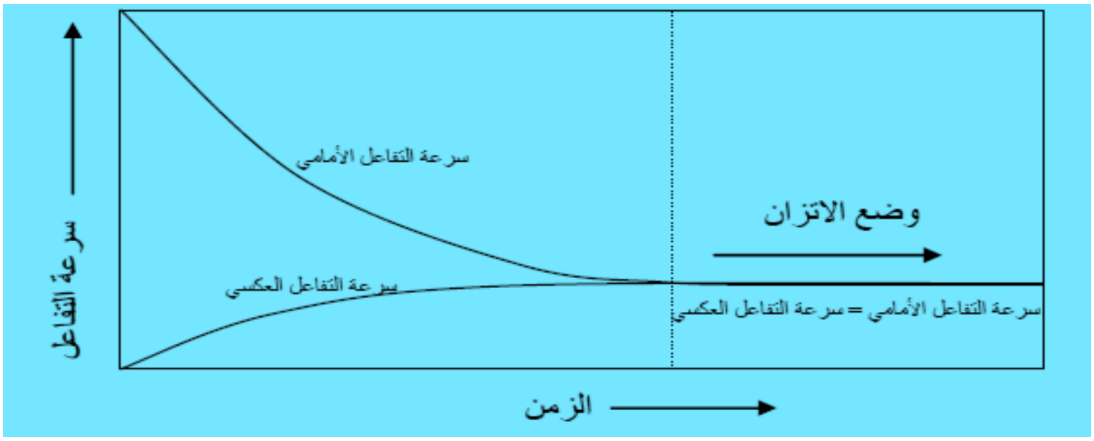
الاتزان الديناميكي هي الحالة التي لا يبدي النظام أي تغير في خصائصه وذلك عندما تصبح سرعة التفاعل في الاتجاه الأمامي مساوية لسرعته في الاتجاه العكسي في النظام المغلق.

ففي التفاعل التالي:

$$H_{2(g)} + CO_{2(g)} \longleftrightarrow H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \qquad \textbf{(12-5)}$$

فهناك تفاعلين في وعاء واحد، تفاعل في الاتجاه الأمامي، وتفاعل في الاتجاه العكسي، وكل تفاعل منهما له سرعة معينة.

من الملاحظ في الشكل (5 -12) :



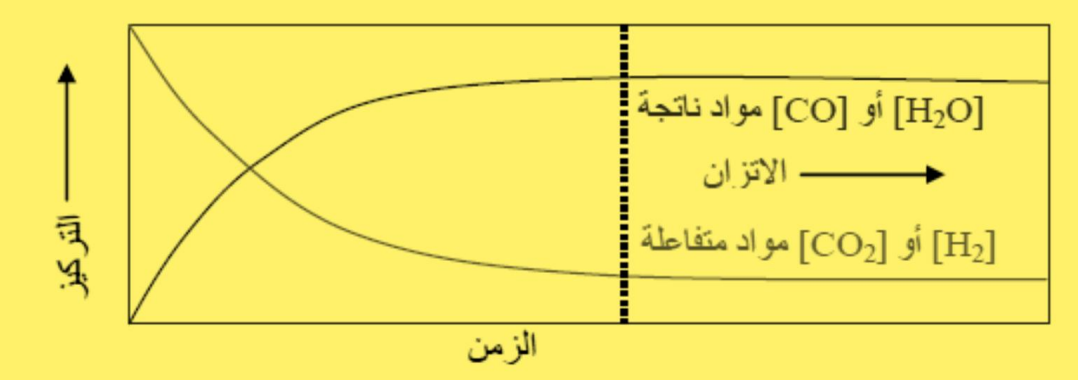
الشكل 5 -12 : وضع الأتزان الديناميكي

- نقصان سرعة التفاعل الأمامي بمرور الزمن بسبب نقصان تركيز المواد المتفاعلة
- زيادة سرعة التفاعل العكسي بمرور الزمن بسبب زيادة تركيز المواد الناتجة
- عند تساوي سرعتي التفاعل الأمامي والعكسي يكون التفاعل قد وصل لحالة الاتزان. وتثبت خصائص النظام بالنسبة للتركيز بالرغم من أن التفاعل لكلا الاتجاهين ما زال مستمرا

ولكن كيف تتغير تراكيز المواد الموجودة في التفاعل عند الوصول إلى وضع الاتزان؟

لننظر الشكل (5-13):

$$H_{2(g)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \qquad \textbf{(13-5)}$$



الشكل 5-13: تغير تراكيز المواد الموجودة في التفاعل عند وضع الاتزان

فنلاحظ:

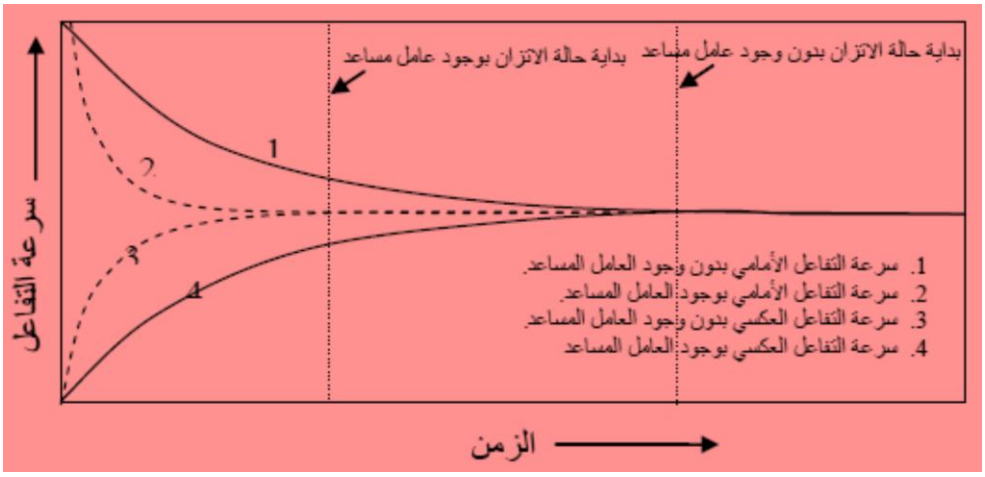
- تقل تراكيز المواد المتفاعلة حتى تصل إلى حالة الثبات
- تزداد تراكيز المواد الناتجة حتى تصل إلى حالة الثبات

وحالة الثبات في التراكيز لا تعني أن التفاعل قد توقف. إنما أصبحت سرعة التفاعل الأمامي مساوية لسرعة التفاعل العكسي.

5-3-3 تأثير العوامل المساعدة في حالة الأتزان

العوامل المساعدة تزيد من سرعة وصول التفاعلات (الأمامي والعكسي) الى حالة الأتزان في زمن أقصر وذلك من خلال تقليل طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل في كلا الأتجاهين وتسريع الوصول الى حالة الأتزان. ويمكن توضيح ذلك بيانيا ،الشكل (5-14)، كما في معادلة الأتزان العام:

$$A + B \rightarrow C + D$$



الشكل (5- 14): تاثير العامل المساعد على حالة الأتزان

5-3-4 أنواع المحفزات

يمكن تصنيف المحفزات حسب نوع المحفز والوسط المستخدم فيه إلى نوعين:

1. محفزات متجانسة (Homogeneous Catalysts)

تعرف المحفزات المتجانسة بأنها المحفزات التي توجد في طور المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل.

أمثلة:

- المواد المتفاعلة والعامل المساعد غازات:

(14-5)

$$SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{NO_{(g)}} SO_{3(g)}$$

- المواد المتفاعلة والعامل المساعد كلها سوائل:

$$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2C \quad \textbf{(15-5)}$$

2. محفزات غير متجانسة (Heterogeneous Catalysts)

تعرف المحفزات غير المتجانسة بأنها المحفزات التي توجد في طور مختلف عن طور المواد المتفاعلة فقد يوجد المحفز في الطور الصلب والمواد في الحالة السائلة أو الغازية، ويتم التفاعل على سطح المحفز بامتزاز (adsorption) المواد المتفاعلة وعليه فهي أكثر فعالية عندما توجد على شكل مسحوق.

مثلا استخدام خامس أوكسيد الفناديوم الصلب (V_2O_5) كعامل مساعد في التفاعل الذي درسناه أعلاه عوضاً عن $NO_{(g)}$ الذي استعملناه في الحفز المتجانس.

$$SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{V_2O_5} SO_3 \qquad (16\text{-}5)$$

ويستخدم البلاتين والنيكل في هدرجة الزيوت النباتية السائلة. فالحفز غير متجانس لكون العامل المساعد صلب والمواد المتفاعلة غاز وسوائل.

ومن أمثلة الحفز غير المتجانس إضافة برميل فولاذي إلى عوادم السيارات يحوي عوامل مساعدة معدنية كالبلاتين والبلاديوم يقوم بتحويل الغازات الخطرة إلى غازات اقل خطورة وأقل إحداثاً للتلوث، مثلاً:

$$2CO_{(g)} + 2NO_{(g)} \xrightarrow{Pd\,,\,Pt\,,\,Ni} CO_{(g)} + N_{2(g)} \qquad (17\text{-}5)$$

وتتلخص آلية الحفز غير المتجانس في الخطوات التالية:

i. انتشار (diffusion) جزيئات المواد المتفاعلة على سطح المحفز.
ii. امتزاز (adsorption)فيزيائي أو كيميائي للمواد المتفاعلة على سطح المحفز.
iii. تفاعل (reaction) الجزيئات الممتزة على سطح المحفز لتكوين مركب وسطي.
iv. امتزاز المواد الناتجة من على سطح المحفز.
v. انتشار المواد الناتجة بعيدا عن سطح المحفز.

4-5 المفاعلات الكيميائية (Chemical Reactors)

وحدة المفاعل: -هي الوحدة التي يجري فيها التفاعل الكيمياوي التحويلي. وتكون على شكلين أما على شكل افران او على شكل ابراج. المفاعلات تكون مجهزة: -

1- معدات المزج

2- معدات لأحتواء العامل المساعد.

3- معدات التسخين والتبريد.

1-4-5 صفات المفاعلات المستخدمة في العمليات الكيمياوية

1. ان تكون ذات طاقة عمل وسعة انتاج عالية حيث تعتمد طاقة التشغيل على عدة عوامل مثل سرعة الانسياب للمادة المتفاعلة والتركيز. مع احكام الظروف المطلوبة مثل الحرارة والضغط.

2. أن تكون ذات حصيلة وانتقائية عالية ويتم ذلك عن طريق السيطرة على الضغط ودرجة الحرارة وتركيز المواد المتفاعلة والناتجة وكذلك الاستغلال الامثل للعامل المساعد.
3. أن تكون ذات استهلاك واطيء للطاقة. ويتم ذلك من خلال السيطرة على عدم تسرب الطاقة من جدران المفاعل وبالتالي تقليل طاقة التسخين والمزج والاستغلال الامثل للطاقة المتحررة من التفاعلات الباعثة للحرارة وتقليل الطاقة المستهلكة لنقل الغازات والسوائل بتقليل الضغط المسلط عليه.
4. سهولة السيطرة على المفاعل ويفضل السيطرة الالية.
5. تكاليف التصنيع قليلة وتكون اقل درجة ممكنة من الصيانة حيث تعتمد تكاليف الصيانة على تصميم المفاعل ومواد بناء المفاعل وطبيعة العملية الصناعية فيما إذا كانت تستخدم مواد مسببة للتاكل او استخدام درجات عالية من الحرارة والضغط.

2-4-5 انواع التفاعلات الكيميائية ومفاعلاتها

يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية والتي على أساسها تصمم المفاعلات الى قسمين رئيسيين:

أولآ: التفاعلات الكيميائية المتجانسة (Homogeneous Chemical Reaction)

تشمل التفاعلات الكيميائية التي تتضمن مواد متفاعلة من طور واحد ويحدث التفاعل بين حالة واحدة من حالات المادة مثل الحالة الغازية أو السائلة أو الصلبة.

ثانياً: التفاعلات الكيمياوية غير المتجانسة

(Heterogeneous Chemical Reactions)

يتم التفاعل الكيميائي في هذه الحالة بين حالتين (طورين) من حالات المادة الثلاث-كتفاعل الغاز – السائل أو الغاز-الصلب أو السائل-الصلب. ويمكن اعتبار وجود المحفز ايضا كطور معين في التفاعل.

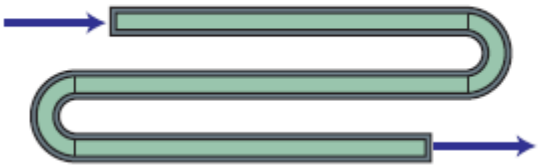
1-2-4-5 التفاعلات الغازية (Gas Phase Reactions)

1. التفاعلات الغازية المتجانسة الباعثة للحرارة

Exothermic Homogeneous Gas Phase Reactions

بما ان المحتوى الحراري للمواد المشتركة في هذا النوع من التفاعلات الغازية أعلى من المحتوى الحراري للمواد الناتجة فتكون التفاعلات مصحوبة بكمية من الحرارة. وتعتمد الحرارة المتحررة على طبيعة التفاعلات الكيميائية. فمثلا يمكن من حرق الفحم أو من

المنتجات النفطية المتطايرة الحصول على الكميات الحرارية المستخدمة في تشغيل المراجل البخارية وأنواع المحركات وصناعة نفخ الزجاج. تصحب هذه التفاعلات انبعاث كمية كبيرة ن الحرارة مما قد يؤدي الى احتمال حدوث لنفجارات داخل المفاعلات.لذا يتطلب الامر اتخاذ الاجراءات اللازمة لتفادي هذه الظاهرة الخطرة عند تصميم المفاعلات المتخصصة وهي تصمم بصورة عامة على اساس المواقد المفتوحة او المغلقة أو على أساس سلسلة من المفاعلات الانبوبية كما في الشكل (5-15).



الشكل 5-15: المفاعل الأنبوبي

2. التفاعلات الغازية المتجانسة الماصة للحرارة

Endothermic Homogeneous Gas Phase Reactions

تحتاج مجموعة من التفاعلات الكيميائية الى كمية من الحرارة اللازمة لتوفير الظروف المناسبة لأنتاج المكون المراد تحضيره. وهي تتضمن المواد المتفاعلة التي محتواها الحراري يستوجب تزويد وسط التفاعل بالحرارة الضرورية.

تعتبر عمليات التكسير الحراري في مجال صناعة النفط بأنواعها المختلفة أمثلة على تغير تركيب مكونات النفط وكسر الأواصر الكاربونية للحصول على مشتقات هيدية لها أوزان جزيئية أوطئ من خاماتها وكذلك عمليات الألكلة والأزمرة والبلمرة وغيرها.

تجري هذه التفاعلات في الغالب في مفاعلات أنبوبية حلزونيه تبلغ طولها مابين-20m 200m وهي مثبة داخل اسطوانة.

تستخدم المفاعلات الأنبوبية في الغالب في التفاعلات الغازية التي تتم عند درجات حرارية أقل من 1000°C كما في عمليات التكسير الحراري لمكونات النفط. ولضمان سير التفاعل الكيميائي بصورة مستمرة يمكن استعمال مفاعلين من نفس النوع أو أكثر.

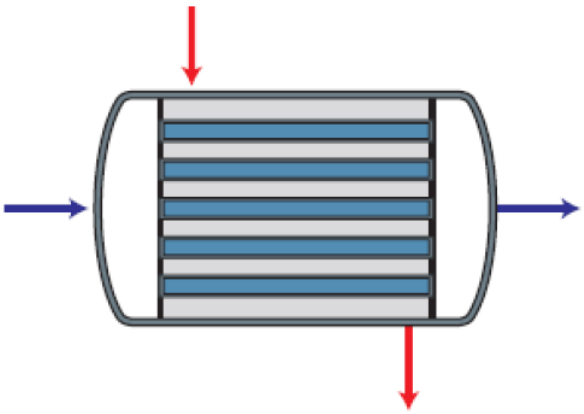
3. التفاعلات الغازية غير المتجانسة والباعثة للحرارة

Exothermic Heterogeneous Gas Phase Reactions

تشمل التفاعلات الكيميائية الغازية التي تستخدم فيها المحفزات.ونظرا لوجود المحفز الصلب يعتبر وسط التفاعل غير متجانس وكأنه يحدث التفاعل بين الأطوار الغازية والصلبة وهي تنجز في الغالب في المفاعلات التالية:

– المفاعلات الأنبوبية Tubular Reactor

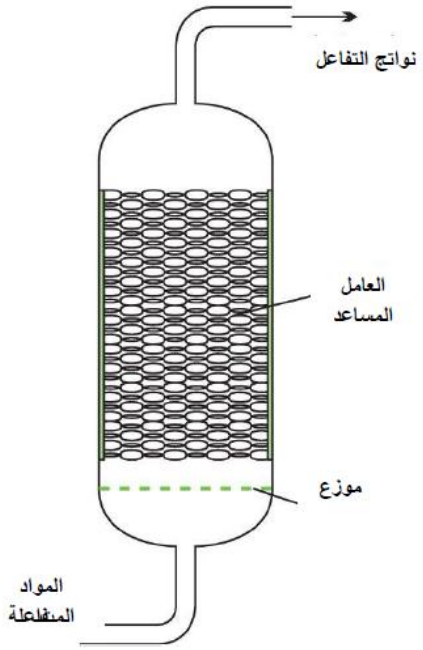
في هذا النوع من المفاعلات حيث تدخل المتفاعلات في أنابيب والأنابيب توفر مساحة سطح أكبر لانتقال الحرارة للغازات أو المواد السائلة المتفاعلة ويجب ملاحظة أن سمك الأنابيب المستخدمة يجب ألا يكون كبيراً لأن هذا يعوق انتقال الحرارة للمتفاعلات مما يعني أننا نحتاج لأنابيب أطول وهذا يشغل مساحة ويسبب تكاليف أكثر فلا يصلح مثلاً أن تدخل المتفاعلات في أنبوب طوله ميل مثلاً وفي الأحيان التي يتطلب الأمر فيها عمليات تسخين أشد يستخدم مفاعلات متعدد الأنابيب Multi Tubular Reactor كما في الشكل (5-16).



الشكل 5-16 : المفاعل متعدد الأنابيب

– المفاعلات ذو الطبقة الثابتة Fixed Bed Reactor

يستخدم هذا المفاعل في الحالات التي يتطلب فيها الأمر استخدام عوامل حفازة حيث يكون العامل الحفاز محملاً على مواد صلبة Supported on Solid Materials فيتم رص كريات العامل الحفاز فوق بعضها بطريقة منتظمة Regular أو عشوائية Dumped حسبما يقتضي الأمر وتدخل المتفاعلات من أسفل المفاعل حيث تمر على طبقات العامل الحفاز إلى إن يتم التفاعل ويكتمل في خلال فترة مرورها وتخرج النواتج من الأعلى كما مبين في الشكل (5-17).

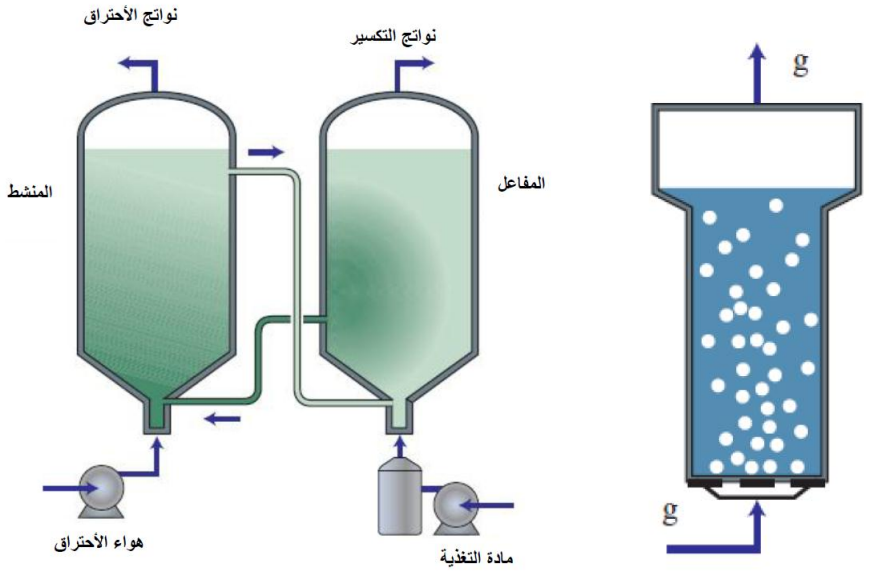


الشكل 5-17: مفاعل الطبقة الثابتة

– المفاعلات ذو الطبقة المميعة Fluidized Bed Reactors

ظهرت الحاجة في بداية الأمر لهذا النوع من المفاعلات في عمليات حرق الفحم للحصول على عملية احتراق نظيفة ومثالية دون انبعاث غازات ضارة أو ملوثة للبيئة والتي تتطلب تكاليف باهظة لإزالتها من عوادم الاحتراق قبل طردها إلى الهواء الجوي. حيث يكون الفحم مطحوناً على هيئة حبيبات صغيرة ويكون أشبه بالـ Fluid ويوضع في المفاعل ويضخ الهواء مع الوقود من الأسفل ويتخلل حبيبات الفحم فتشتعل وتحترق ويتحول المفاعل إلى أشبه ما يكون بفرن احتراق ومع استمرار مرور الهواء للأعلى يسحب معه نواتج وعوادم الاحتراق مثل الشوائب فتخرج من فتحة جانبية أما عوادم الاحتراق فتنطلق مع الهواء الجوي.

كما يستخدم هذا النوع من المفاعلات في عمليات التكسير المحفز لمركبات النفط، ذات درجات الغليان المرتفعة والوزن الجزيئي المرتفع، وتحويلها الى كازولين وغازات اوليفينية أخرى أعلى قيمة كما موضح في الشكل (5-18). وتوفر هذه المفاعلات مساحة انتقال عالية للتفاعل ولانتقال الحرارة.



شكل 5-18 : مفاعلات الطبقة المميعة

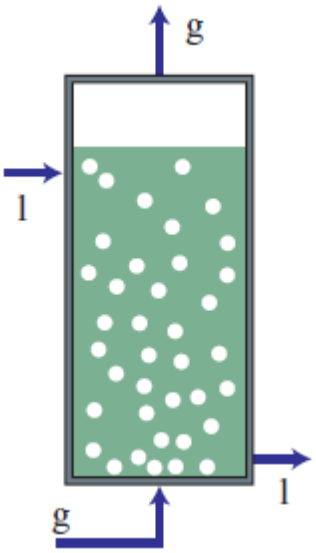
– المفاعلات الفقاعية Bubble Reactors

يستخدم المفاعل الفقاعي، شكل (5-19)، بصورة عامة في تفاعلات الهدرجة والأكسدة كما في هدرجة البنزين الى الهكسان الحلقي أو هدرجة الفينول الى الكحول السداسي الحلقي المشبع أو أكسدة الأثيلين الى أوكسيد الأثيلين الحلقي.

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12} \qquad \textbf{(18-5)}$$

$$C_6H_5OH + 2H_2 \rightarrow (CH_2)_5CO \qquad \textbf{(19-5)}$$

$$C_2H_4 + 1/2O_2 \rightarrow (CH_2)_2O \qquad \textbf{(20-5)}$$



الشكل 5-19: المفاعل الفقاعي

4. التفاعلات الغازية غير المتجانسة الماصة للحرارة

Endothermic Heterogeneous Gas Phase Reactions

تتضمن التفاعلات الغازية المستخدمة في عمليات نزع الماء للمركبات العضوية وعمليات التكسير الحراري غير الحفازي والحفازي خاصة في صناعة النفط. ويمكن استخدام المفاعلات التالية:

- المفاعل الأنبوبي
- المفاعلات المتعاقبة الترادفية

ان المفاعل الأنبوبي المستخدم في هذا المجال يشبه المفاعل الأنبوي في التفاعلات الغازية غير المتجانسة الباعثة للحرارة.

أما المفاعلات المتعاقبة فتتكون من سلسلة من المفاعلات الأسطوانية المتصلة ببعضها على التوالي وقد تكون بينها سخانات حرارية لتزويد وسط التفاعل بالحرارة الضرورية.

امثلة:

2-2-4-5 تفاعلات السوائل

يشغل السائل كما هو معروف حيزا أقل بكثير من الغاز وتعطي هذه الخاصية مميزات ايجابية في انجاز التفاعلات الكيميائية والسيطرة والتحكم في سيرها.

يمكن ايجاز تفاعلات السوائل بالطريقة المتقطعة (طريقة الوجبات) والطريقة المستمرة. وقد تفضل طريقة الوجبات من الناحية التكنولوجية على النوع الثاني بسبب التحكم والسيطرة على ظروف تشغيل الوحدات الأنتاجية. لكن لأسباب فنية وأقتصادية يفضل انجاز تفاعلات السوائل بالطريقة المستمرة وهي:

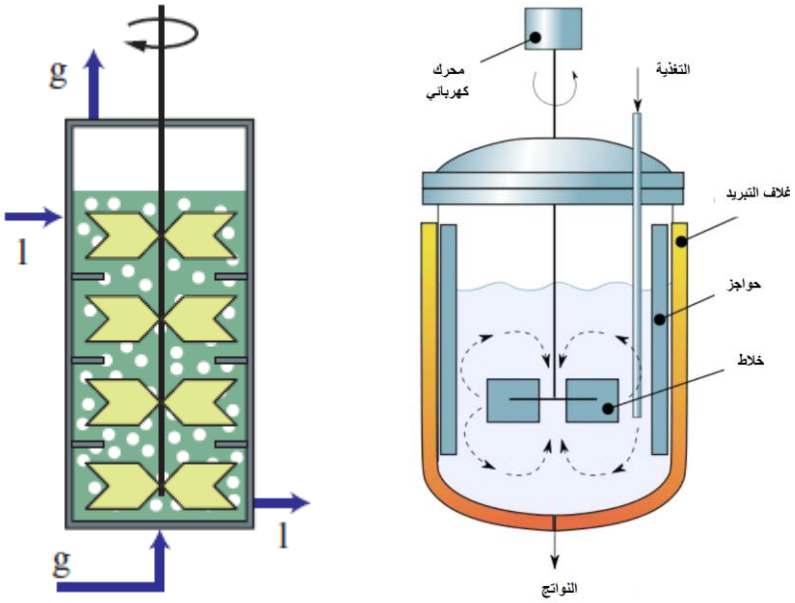
- تشغيل المفاعلات ذاتيا مع زيادة الأنتاج
- السيطرة على فصل نواتج التفاعل بصورة مستمرة
- الحصول على انتاج متجانس

وكما في التفاعلات الغازية المختلفة يمكن ايضا تقسيم تفاعلات الطور السائل على أساس المحتوى الحراري الى تفاعلات متجانسة باعثة للحرارة وماصة لها وكذلك تفاعلات غير متجانسة باعثة للحرارة وماصة لها. ومن أهم المفاعلات المستخدمة في هذا المجال:

- المفاعل ذو الخلاط

يتكون المفاعل بصورة عامة من أسطوانة مخروطية من طرفها الأسفل ومزودة بجهاز تحريك دوار كهربائي لضمان مزج مكونات التفاعل وزيادة سرعة التفاعل الكيميائي وكما موضح في الشكل (5-20).

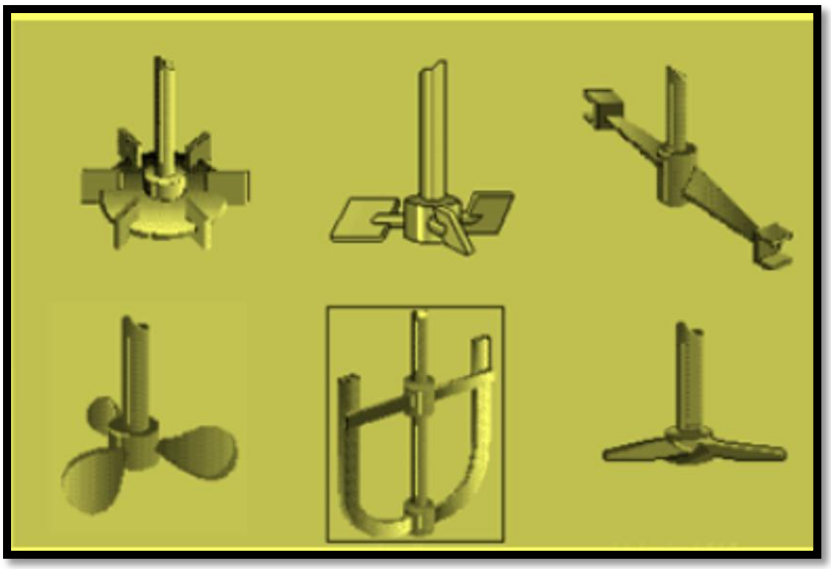
يغطى المفاعل في التفاعلات الباعثة للحرارة بغلاف خارجي بارد لأمتصاص حرارة التفاعل الزائدة والسيطرة على سيره تحت الظروف المناسبة له. ويمكن تبريد وسط التفاعل داخليا عن طريق شبكة من الأنابيب الحلزونية داخل المفاعل. وقد تجري عملية التبريد خارج المفاعل وذلك بسحب جزء من مزيج التفاعل أو جميعه الى مبادلات حرارية خارجيه واعادته الى المفاعل.



الشكل 5-20: المفاعل ذو الخلاط

وقد تستخدم عملية تكثيف ابخرة مكونات التفاعل وإذا كانت كمية الحرارة الناتجة عالية جدا تجرى عملية التكثيف في مكثف جانبي ويعاد السائل المكثف الى المفاعل ثانية.

ويمثل الشكل (5- 21) نماذج من أجهزة التحريك والرج.



الشكل 5- 21: نماذج من اجهزة التحريك والرج

- **المفاعل الأنبوبي:**

عبارة عن انبوب حلزوني طويل يصل طوله الى حوالي 1000 m يمر داخل اسطوانة معدنية كوسط للتبريد أو التسخين غير المباشر.

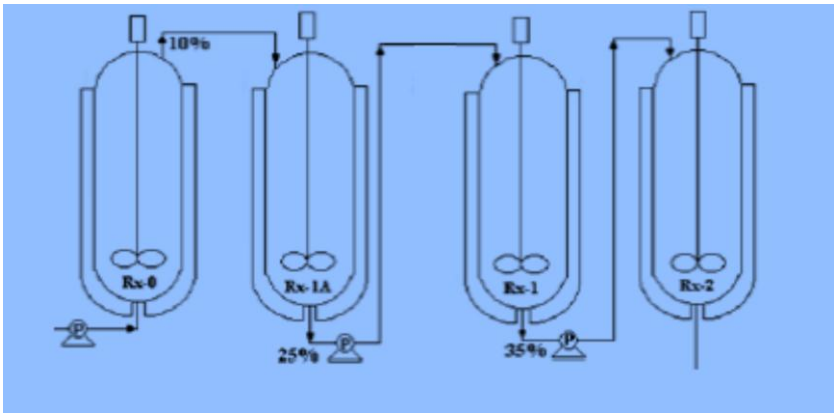
وقد يتكون المفاعل من الأنابيب المتوازية المتصلة ببعضها من طرفها الأسفل أو الأعلى ويبلغ طول الأنبوب الواحد بين 5-20m.

تستخدم المفاعلات الأنبوبية في هذا المجال لأنجاز التفاعلات الكيميائية السريعة التي تتم في دقائق محدودة وكذلك في تفاعلات أضافة الماء الى أوكسيد الأثيلين الحلقي عند درجة $150 - 200\ ℃$ وضغط $25\ bar$لتحضير الكلايكول.

- **المفاعلات المتوالية** (Reactor Series System)

عبارة عن نظام (مجموعة) من المفاعلات المتصلة ببعضها على التوالي ويزود كل مفاعل بجهاز خاص للتحريك والمزج كما في الشكل (5-22).

يستعمل نظام المفاعلات بصورة عامة في مجال صناعة البولمرات كبولي استر (Polyester) والأثلين كلايكول (Ethylene glycol) وفي بلمرة البيوتادايين (Butadiene)والستيرين (Styrene).



الشكل 5-22: المفاعلات المتوالية

3-2-4-5 تفاعلات الغاز-سائل (Gas -Liquid Reactions)

تشمل مجموعة من التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة بين الطورين الغازي والسائل بالاضافة الى وجود المحفز كطور ثالث. تستخدم مثل هذه المفاعلات في عمليات الامدصاص وازالة الغازات ومن اهم المفاعلات الشائعة:

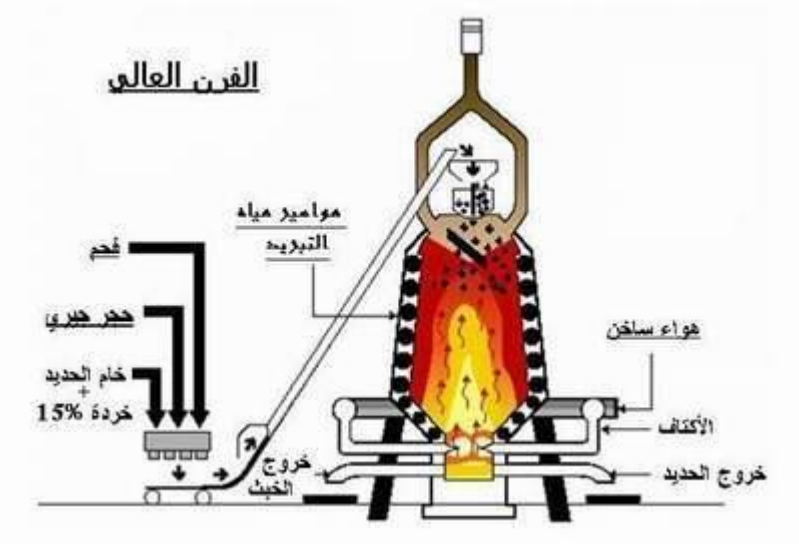
- المفاعل الفقاعي Bubble Reactor
- المفاعل الرذاذي Spray Reactor
- **المفاعل الخريري Trickle Bed Reactor**

4-2-4-5 تفاعلات الغاز-صلب (Gas – Solid Reactions)

تتميز هذه التفاعلات بصورة عامة عن التفاعلات السابقة الذكر من حيث طرق افرانها (مفاعلاتها) وتسخين المواد المتفاعلة. يتطلب تسخين المواد الصلبة تقنيا والتي تشترك في التفاعلات الكيميائية باستخدام الطرق المباشرة بالتسخين لعدم امكانية استعمال الطرق غير المباشرة بسبب رداءة التوصيل الحراري خلال الاجسام الصلبة. ومن التطبيقات الصناعية لهذه التفاعلات:

1. **الفرن العالي (Blast Furnace)**

هو فرن لاختزال أو استخلاص الفلزات من خاماتها. يتم امداد الوقود والخام بصفة مستمرة من أعلى الفرن، بينما ينفخ الهواء (أحياناً مدعوم بأوكسجين اضافي) في قاع الفرن، لكي تحدث التفاعلات الكيميائية في جميع أنحاء الفرن بينما المواد تتحرك للأسفل . المنتجات النهائية هي عادة معدن مصهور وخبث تسحب من أسفل الفرن، وغازات العادم تخرج من أعلى الفرن كما موضح في الشكل (5-23).



الشكل 5 -23: الفرن العالي

2. **الفرن الدوار (Rotary Furnace)** :

هو فرن يستخدم لرفع حرارة المواد لدرجة حرارة مرتفعة في عملية مستمرة، وعادة تجري بداخله عملية الكلسنة. ومن المواد التي تنتج داخل الأفران الدوارة: الأسمنت، الجير، الحراريات، الميتاكاؤلين، ثنائي أوكسيد التيتانيوم، أوكسيد الألومنيوم، كما يستخدم أيضا في تحميص خامات السلفيد قبل استخراج المعدن. الشكل (5-24) يمثل نموذجا لهذا النوع من الأفران.

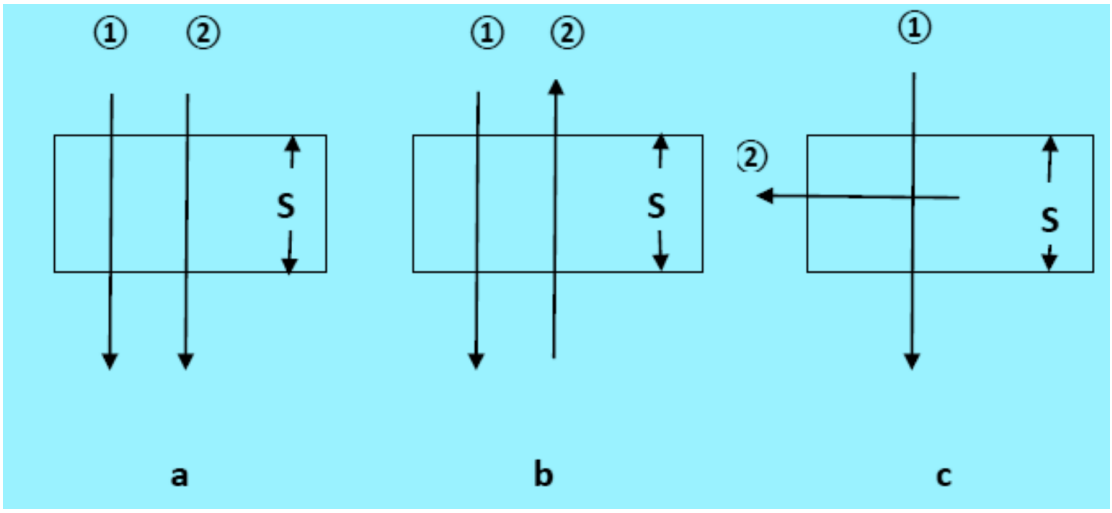


الشكل 5-24: الفرن الدوار.

5-5 طرق مزج المواد المتفاعلة في المفاعلات:

يتطلب انجاز التفاعلات الكيميائية المتواصلة تقنيا مزج مكونات التفاعل بطرق ثلاثة وكما مبينة في الشكل التوضيحي (5 - 25) .

a. طريقة التيار المباشر (الموازي) Direct Currents،Co -current
b. طريقة التيار المضاد Countercurrent
c. التيار المتقاطع Crosscurrent

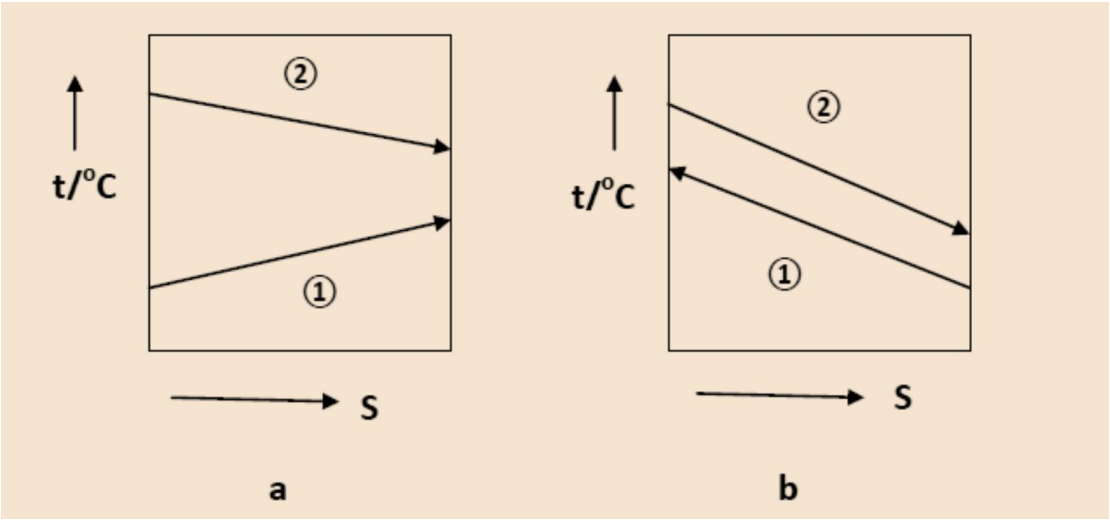


شكل 5-25: شكل توضيحي لمزج مكون التفاعل
a. التيار المباشر. b التيار المضاد c. التيار المتقاطع

ويتوقف اختيار الطريقة على مدى تجانس المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل وتستعمل طريقة التيار المضاد والمتقاطع بصورة عامة في التفاعلات الكيميائية التي تؤدي الى تكوين غير متجانس يمكن فصله عن بعضه وتستعمل طريقة التيار المباشر في الحالات التالية:

i. عندما تكون مكونات ناتج التفاعل غير متجانسة
ii. عندما تكون مكونات ناتج التفاعل غير متجانسة لكن لايمكن فصل هذه المكونات بسهولة بسبب تقارب الكثافة او تكوين دقائق ناعمة أو غروية
iii. عندما تكون مكونات الناتج مواد صلبة

وعند استعمال طريقة التيار المباشر يكون التبادل الحراري والمادي بين وسطي التفاعل في البداية عاليا جدا.ويحدث التوازن الكيميائي والحراري أثناء قطع المسافة (S) داخل المفاعل ويترك الوسطان المفاعل بمعدل درجتي حرارتهما كما يبين في الشكل التوضيحي (5-26).



الشكل 5-26: علاقة درجة الحرارة مع المسافة

a. التيار المباشر (Co-current). b التيار المضاد(Counter-current)

ويمكن حساب الكفاءة الحرارية (Thermal Efficiency) للتبادلات الحرارية بين الوسطين من العلاقة التالية:

$$\eta = \frac{Q}{Q_{max}} \qquad (25-5)$$

حيث

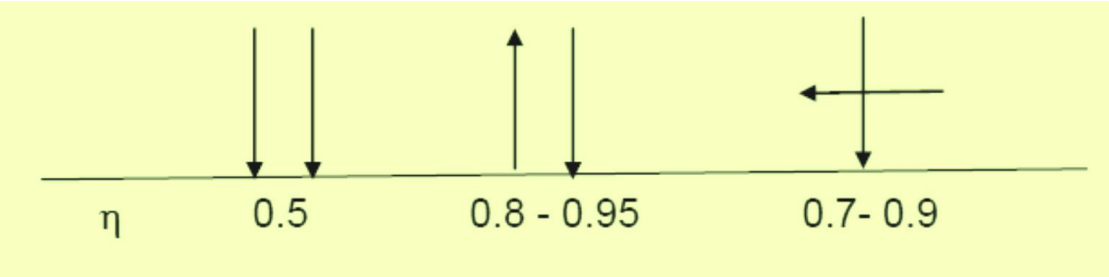
η الكفاءة الحرارية

Q كمية الحرارة المتبادلة الحقيقية

Q_{max} كمية الحرارة المتبادلة النظرية

ويبين الجدول (5-1) مقارنة لقيمة η في الحالات الثلاث ويتضح بأن طريقتي التيار المضاد والمتقاطع أكثر فعالية من حيث التبادل الحراري من طريقة التيار المباشر. غير ان نظام التيار المتقاطع لا يستخدم بشكل واسع بسبب تعقيد مفاعلاته. وتستعمل هذه الطريقة على الأغلب في أبراج التبريد.

الجدول (5-1): قيم الكفاءة الحرارية عند الطرق الثلاث للمزج



6-5 الطاقة المستعملة في التفاعلات الكيميائية:

تتضمن التفاعلات الكيمياوية تبدلات في بنية المواد ومحتواها الحراري وذلك باعادة ترتيب ذرات العناصر المكونة للمواد ومصحوبة بتكسير الأواصر الكيميائية وتكوين اواصر جديدة. ويلازم هذا التغيير البنائي تغيير في المحتوى الحراري للمواد. وتستخدم لانجاز هذه التغييرات أنواع مختلفة من الطاقة كوسيلة للحصول على الحرارة اللازمة وهي:

a. الطاقة الحرارية المباشرة (Direct thermal energy)

هي طريقة مباشرة لتزويد المواد المتفاعلة بالطاقة الحرارية اللازمة لتنشيط وأتمام التفاعل الكيميائي. ويتم ذلك صناعيا ومختبريا بالتسخين المباشر في مصدر حراري مثلا بالأحتراق (اللهب) كما في صناعة السمنت والجير الحي والطابوق والحديد وغيرها أو باستعمال وسط ناقل للحرارة مثل التسخين بالبخار كما في أنواع المبادلات الحرارية.

b. الطاقة الكهربائية (Electrical energy)

تعتبر الطاقة الكهربائية من المصادر الحرارية الشائعة لأنجاز التفاعلات الكيميائية في المجال الصناعي. وقد تقترن التفاعلات الكيميائية بالطاقة الكهربائية في مجال عمليات التحلل الكهربائي للمواد الألكتروليتية. ويتم التفاعل الكيميائي في خلية كهربائية تحتوي على قطب موجب وقطب سالب. ويعتمد تركيب الخلية الكهربائية على طبيعة التفاعل الكيميائي والخامات المستعملة. مثلا عند تنقية المعادن يتكون القطب الموجب من معدن نقي والقطب السالب من صفائح خامات المعادن غير النقية. أما في عملية تحلل محلول كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم كهربائيا يتكون القطب الموجب من الحديد او الفضة والقطب السالب من الكرافيت.

c. الطاقة الميكانيكية (Mechanical energy)

تستعمل الطاقة الميكانيكية في التفاعلات الكيميائية بصورة مباشرة او غير مباشرة وتطبق هذه العملية على المواد الصلبة.

وفي الطريقة غير المباشرة يتم سحق المواد الصلبة مما يؤدي الى تغيير شكلها او تحطيم هيكل بلوراتها دون احداث اي تغيير على الصفة الكيميائية للمادة.

تعتبر عملية السحق عملية تمهيدية والغرض منها تنشيط مكونات المادة الصلبة للاشتراك في التفاعلات الكيميائية اللاحقة كما عند استخلاص معدن الالمنيوم من خام البوكسايت (Bauxite). اذ يسحق الخام الى دقائق ناعمة قبل مزجه بالقلويات في الخلية الكهربائية.

وتستعمل الطاقة الميكانيكية في التفاعلات الكيميائية بصورة مباشرة حيث يتم تنشيط المادة الصلبة بالسحق ميكانيكيا بوجود المادة المتفاعلة الاخرى ويتم التفاعل انيا بواسطة الطاقة الحرارية المكتسبة. مثلا لتحضير كاربونيل النيكل يمزج النيكل مع اول اوكسيد الكربون وينشط النيكل في التفاعل من خلال الطاقة الميكانيكية المستعملة في عملية الطحن الاهتزازي الناتجة من الحركة الدورانية السريعة. كما تستخدم الطاقة الميكانيكية في تحطيم اواصر البوليمرات العالية ايضا.

d. الطاقة الضوئية (Photo energy)

تعتبر الاشعة الضوئية مصدرا من مصادر الطاقة الحرارية المستخدمة في التفاعلات الكيميائية ومن انواع الاشعة الفعالة بصورة خاصة هي الاشعة البنفسجية.تمتص الاشعة على شكل وحدة الكم الضوئية فوتون (Photon)ويمكن الحصول على الاشعة فوق البنفسجية من مصباح يحتوي على بخار الفضة ' وتحسب كمية الاشعة من العلاقة التالية:

$$ط = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة}}{\text{عدد وحدات الكم الضوئي}} \qquad (26-5)$$

ومن مميزات استعمال الاشعة الضوئية امكانية انجاز التفاعلات الكيميائية المتسلسلة (Chain reaction)على المستوى المختبري والصناعي. مثلا تحضير مشتقات البارافين للكلور والسلفونية والاكسدة السلفونية واضافة الكلور الى حلقة البنزين وغيرها.

$$R-H\ SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl \qquad \textbf{(21-5)}$$

$$R-H + SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow RSO_3H \qquad \textbf{(22-5)}$$

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6 \qquad \textbf{(23-5)}$$

e- الطاقة الحيوية (Bio-energy)

تستعمل في هذه الطريقة بصورة مباشرة او غير مباشرة كائنات حية مجهرية Microorganisms كالبكتريا او كائنات تحت المجهرية كالفيروسات وكائنات عضوية اخرى دقيقة حيوانية او نباتية. وتحدث التفاعلات الكيمياوية داخل او خارج الخلية الحية بمساعدة افرازات خاصة تفرزها الخلية وتقوم مقام العامل المساعد وتسمى بالانزيمات التي تتميز بفعاليتها العالية.

تتاثر فعالية الانزيمات بدرجة الحرارة بحيث تبطل فعاليتها بارتفاع درجة الحرارة لفترة طويلة.وتتاثر فعالية الانزيمات ايضا بطبيعة الوسط من حيث درجة الحامضية والقاعدية.ومن المعروف ان لكل انزيم مفعولا خاصا فهو يشترك في تفاعل واحد فقط كما هي الحالة في تحلل السكر الثنائي (السكروز)او النشا او البروتين. وكذلك فان لكل نوع من البروتين انزيما خاصا لتحلله او لبنائه.

تلعب الطاقة الحيوية دورا بارزا في مجال الصناعات الصيدلانية خاصة في تحضير مجموعة المضادات الحيوية Antibiotic وانواع الخمائر والانزيمات.مثلا عند تحضير ما بواسطة خميرة يسمح للخميرة بالنمو والتكاثر في وسط التفاعل الى حد معين ومن ثم تستكمل العمليات التكميلية باحدى الطرق التالية:

i. يقضى على حيوية الخميرة بتاثير الحرارة او تغيير وسط التفاعل بعد افراز الخميرة كمية مناسبة من الانزيم. ثم يستخلص الانزيم من الوسط ويستعمل لانجاز تفاعل كيميائي معين.
ii. يحتفظ بحيوية الخميرة لافراز الانزيمات التي تدخل بالتفاعلات الكيميائية كما هي الحالة في تحضير الكحول الاثيلي والكحول البروبيلي والاسيتون وحامض الخليك واللبنيك Lactic Acid وكذلك تفاعلات الاكسدة والاختزال في مجال كيمياء الفلوريدات Steroid Chemistry وبعض صناعة البتروكيمياويات والبنزين والفيتامين.
iii. يستمر نمو الخميرة وتكاثرها كما هي الحالة في تحضير بعض المضادات الحيوية مثل البنسلين وبعض الفيتامينات.

f – الطاقة الاشعاعية (Radiographic energy)

تستعمل هذه الطريقة في التفاعلات الكيميائية التي تستمد طاقتها من الطاقة الاشعاعية المتضمنة للحرارة. تنبعث هذه الاشعة من انشطار نويات بعض العناصر الطبيعية والصناعية ذاتيا كاشعة الفا وبيتا وكاما والاشعة النيوترونية.

ولا يزال استغلال هذه الطاقة في الصناعة موضع البحث والتدقيق والنقد نتيجة الصعوبات التكنولوجية وتعقيد مفاعلاتها وزيادة الكلفة الاقتصادية ومشكلة التخلص من نفايات هذه المواد المشعة والتي تعتبر خطرة على سلامة البيئة وحياة الكائنات الحية.

علما ان هذه الطاقة تستعمل في الوقت الحاضر في بعض الدول الصناعية المتقدمة للحصول على الطاقة الحرارية ومنها الطاقة الكهربائية وغيرها من انواع الطاقات الاخرى.

ملخص الفصل

التفاعل الكيميائي: هو أي تغير يحدث على مادة أو مجموعة مواد مؤدياً إلى تغييرها وإنتاج مادة أو مواد من نوع جديد.

التفاعلات الكيميائية تشمل تغير ترتيب الذرات في الجزيئات الكيميائية، وفي مثل هذا التفاعل نشهد اتحاد بعض الجزيئات بطرق أخرى لتكوين شكل من مركب أكبر أو أعقد، أو تفكك المركبات لتكوين جزيئات أصغر، أو إعادة ترتيب الذرات في المركب.

والتفاعلات الكيميائية تشمل عادة تكسر أو تكوين روابط كيميائية.

ان وحدة المفاعل هي الوحدة التي يجري فيها التفاعل الكيمياوي التحويلي.

المفاعلات تكون على شكلين أما على شكل افران او على شكل ابراج.

المفاعلات تكون مجهزة بما ياتي:

1-معدات المزج.

2-معدات الاحتواء للعامل المساعد.

3-معدات التسخين والتبريد.

يوجد نظامين في المفاعلات: -

1-الانظمة المغلقة.

2-الانظمة المفتوحة.

1-الانظمة المغلقة: -

تكون الطاقة التشغيلية فيها عالية وهي مفضلة لكن نسبة التحويل فيها واطئة مثال عليها صناعة الامونيا تكون السرعة الفراغية $V=40cm^3$ من الغاز لكل $1m^3$ من حجم التفاعل لكن نسبة التحويل 12-14%.

2-الانظمة المفتوحة: -

تفضل في حالة نسبة التحويل فيها عالية مثال عليها اكسدة SO_2 بحيث السرعة الفراغية تكون اعلى ونسبة التحويل عالية تصل الى 98%.

صفات المفاعلات المستخدمة في العمليات الكيمياوية: -

1- ان تكون ذات طاقة عمل وسعة انتاج عالية حيث تعتمد طاقة التشغيل على عدة عوامل مثل سرعة الانسياب للمادة المتفاعلة والتركيز، مع احكام الظروف المطلوبة مثل الحرارة والضغط.

2- أن تكون ذات حصيلة وانتقائية عالية ويتم ذلك عن طريق السيطرة على الضغط ودرجة الحرارة وتركيز المواد المتفاعلة والناتجة وكذلك الاستغلال الامثل للعامل المساعد.

3- أن تكون ذات استهلاك واطيء للطاقة. ويتم ذلك من خلال السيطرة على عدم تسرب الطاقة من جدران المفاعل وبالتالي تقليل طاقة التسخين والمزج والاستغلال الامثل للطاقة المتحررة من التفاعلات الباعثة للحرارة وتقليل الطاقة المستهلكة لنقل الغازات والسوائل بتقليل الضغط المسلط عليه.

4- سهولة السيطرة على المفاعل ويفضل السيطرة الالية.

5- تكاليف التصنيع قليلة وتكون اقل درجة ممكنة من الصيانة حيث تعتمد تكاليف الصيانة على تصميم المفاعل ومواد بناء المفاعل وطبيعة العملية الصناعية فيما إذا كانت تستخدم مواد مسببة للتاكل او استخدام درجات عالية من الحرارة والضغط.

انواع المفاعلات: -

1- مفاعلات العمليات المتقطعة:

تتغير خواص محتويات المفاعل كدالة للزمن بغض النظر عن درجة المزج مثل التركيز ودرجة الحرارة والضغط وعليه تتغير سرعة التفاعل كدالة للزمن وبسبب الزمن المستغرق لشحن المفاعل وتفريغه تكون الطاقة الانتاجية لهذه المفاعلات أقل مما للمفاعلات المستمرة. تستخدم سلسلة من المفاعلات لكي تتناوب بمرحلة العمل ليكون الانتاج مستمر الى المراحل التكميلية كالفصل والتنقية. وتكون هذه المفاعلات:

أ- أديباتية

عبارة عن اوعية في داخلها عامل مساعد بشكل طبقة مثبته ومجهزة بوسائل ضخ أو سحب المواد المتفاعلة والناتجة. ولا تحتوي على وسائل تبريد حراري.

ب- ذات درجات حرارة ثابتة

عبارة عن اوعية تحتوي بداخلها على عدد من الانابيب المحاطة بملفات التسخين والتبريد ويستخدم وسط سائل او مجاري لنقل الحرارة. ويوضع العامل المساعد في الانابيب التي يكون عددها كبير جداً وتمتاز بأنها أكثر تعقيداً والاكثر استخداماً وعادة يتم استخدام مفاعلات العمليات المتقطعة في انتاج مقادير صغيرة او نقية مثل الصابون.

2- مفاعلات العمليات المستمرة: -

وتكون هذه المفاعلات على عدة انواع تعتمد على طبيعة العملية الصناعية وعلى سرعة التفاعل الكيمياوي وزمن بقاء المادة داخل المفاعل. والطور الذي يتم فيه التفاعل وفيما إذا كانت العملية تحتاج الى استخدام عامل مساعد وتأثير التاكل أو التلوث كذلك الضغط ودرجة الحرارة وسلامة العاملين وقربهم من المصنع.

من اهم انواع المفاعلات في العمليات المستمرة هي:

اولا- مفاعلات العمليات المتجانسة (الحفازية)

وتتميز بسهولة التصميم وذلك لسهولة عمليات المزج فيها.

ويوجد نوعان من العمليات المتجانسة هي :

أ- العمليات في الطور السائل.

ب- العمليات في الطور الغازي.

وتمتاز مفاعلات الطور الغازي ببساطة معدات المزج ومن اهم انواع المفاعلات المستخدمة في الطور الغازي ما ياتي:

1- المفاعلات التجويفية ذات المزج القذفي للغازات او الابخرة الداخلة في التفاعل:

من العمليات التي تستخدم هذه المفاعلات هي افران حرق الكبريت وافران الحل الحراري التاكسدي للميثان عند استخدامه كوقود للمراجل البخارية والمحركات الغازية كذلك في عملية نفخ الزجاج وعملية تكون كلوريد الهيدروجين من غازي الكلور والهيدروجين وتصاحب هذه التفاعلات كميات كبيرة من الحرارة.

2- المفاعلات التجويفية ذات المزج الطارد عن المركز للغازات:

ويتم فيها مزج الغازات والابخرة المتفاعلة بواسطة الحركة الدوامية للغازات داخل تجويف المفاعل.

ثانيا - مفاعلات العمليات غير المتجانسة (غير الحفازية): -

تتضمن العمليات غير المتجانسة حدوث تفاعلات بين مواد ذات اطوار متعددة والتفاعلات فيها أكثر تعقيداً من العمليات المتجانسة وسرعة التفاعل فيها اقل قد تكون مقتصرة على ظواهر فيزيائية او كيميائية دون حدوث تفاعل كيميائي مثل عمليات التكثف والتبخير والتقطير والذوبان والاستخلاص وغيرها وتضم هذه المفاعلات ما ياتي:

1- مفاعلات العمليات غير المتجانسة في الانظمة الغازية – السائلة.

تستخدم مثل هذه المفاعلات في عمليات الامدصاص وازالةالغازات وهي على انواع: -

أ- مفاعلات برجية ب- مفاعلات فقاعية ج- مفاعلات رغوية د- مفاعلات انبوبية هـ- مفاعلات رذاذة للغازات او السوائل.

2- مفعلات العمليات غير المتجانسة في الانظمة الغازية-الصلبة.

تتضمن امدصاص الغازات من قبل المواد الصلبة او تطاير الغازات الممتصة من قبل المواد الصلبة وتفاعل الحل الحراري للوقود الصلب وأهم انواعها هي: -

أ- مفاعلات مرور الطورين باتجاهين متعاكسين.

ب- مفاعلات مرور الطورين باتجاهين.

ج- مفاعلات مرور الطورين باتجاهين متعاكسين لكن الطور الصلب يكون متحرك.

د- مفاعلات مرور الطورين باتجاهين متعاكسين او بنفس الاتجاه داخل تجويف اسطوانتين.

هـ- مفاعلات يتم فيها امرار الطور الصلب عبر الطور الغازي.

و- مفاعلات يكون فيها الطور الصلب بهيئة حلقة مانعة في الطور الغازي ويكون فيها المزج جيد وتام ومرور الطورين يكون في اتجاهين متعامدين.

3 - مفاعلات العمليات غير المتجانسة في الانظمة السائلة -الصلبة.

العمليات المتضمنة على المواد الصلبة والسائلة اهمية كبيرة في الصناعات البتروكيمياوية. بعض هذه العمليات تعتبر ظواهر فيزياوية مثل الذوبان والتبلور والاستخلاص وفي بعض الاحيان تتداخل معها مواد كيمياوية لان معظمها يعتمد على الانتشار وتصميم هذه المفاعلات يهدف الى زيادة مساحة التماس بين الطورين وزيادة سرعة انسياب كلا الطورين أو احداهما على الاخر.

واهم انواع هذه المفاعلات هي:

أ- مفاعلات محتوية على الطور الصلب في طيات الترشيح.

ب- مفاعلات حاوية على الطور الصلب بهيئة طبقة مائعة.

ج- مفاعلات مزودة بمازجات وتكون هذه المازجات على انواع هي:

1- مازجات ميكانيكية.

2- مازجات تعمل بالهواء المضغوط.

3- مازجات ذات المزج فوق الطبقات.

4- مازجات بواسطة الناقل الحلزوني.

5- مازجات دوارة.

5 – 7 اسئلة الفصل

س 1: عرف التفاعل الكيمياوي موضحا اهمية دراسة التفاعلات الكيمياوية.

س 2: اذكرصفات المفاعلات المستخدمة في العمليات الكيمياوية.

س 3: عندما تتفاعل الامونيا مع الأوكسجين عند درجات الحرارة العالية يتكون اوكسيد النيتروجين (NO) وبخار الماء فاذا علمت ان سرعة اختفاء الأمونيا تساوى- 5×⟦10⟧^(-2) mole/L.s فاحسب:

1 - سرعة اختفاء الأوكسجين.

2 - سرعة تكوين اوكسيد النيتروجين.

3- سرعة تكوين الماء.

س 4: ما الفرق بين العمليات في الطور السائل والعمليات في الطور الغازي.

س 5: عدد طرق مزج المواد المتفاعلة في المفاعلات واذكر أفضلها مع بيان الاسباب.

س6: اذكر الفروقات الاساسية بين التفاعلات الغازية المتجانسة الباعثة للحرارة والتفاعلات الغازية المتجانسة الماصة للحرارة. اذكر مثالا لكل نوع.

س 7: عدد انواع المفاعلات واذكر استخدام كل نوع منها؟

س 8: إذا علمت أن تفاعل الأمونيا مع ثانى اكسيد الكربون فى مراحله الأولية من الرتبة الثانية وكانت قيمة ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة 327°C تساوى 0.485 L mole−1 s-1 وعند درجة حرارة 500°C اصبحت 117.0− L mole−1 s-1 فاحسب :

a. طاقة التنشيط

b. معامل التردد (ثابت أرهينيوس)

س 9 : قارن بين الطريقة المتقطعة والطريقة المستمرة لانجاز التفاعلات الكيمياوية .

الفصل السادس

التآكل

أهداف الفصل:

عند الانتهاء من دراسة الفصل يكون الطالب قادرا على ان:

- يعرف المفاهيم الأساسية للتآكل.

- يعرف أنواع ومعدلات التآكل.

- يفهم الطرق المتبعة لتجنب التآكل والتحكم فيه.

6 – 1 تمهيد

يعتبر التآكل (Corrosion) مشكلة العصر، فهو يسبب خسائر سنوية هائلة جدا، فالتآكل يحول المنشآت إلى هياكل محطمة والماكينات إلى أجسام عتيقة وبالية والمحركات إلى أكوام غير صالحة للاستعمال.

ان التآكل يبدد ثرواتنا وثمار علمنا ، انه يسبب الحوادث المؤسفة ويسبب تلوث الأطعمة المعلبة والأدوية مما يؤثر بصورة مباشرة على صحة الإنسان . بصورة عامة يمكن تقسيم خسائر التآكل إلى خسائر مباشرة وهي خسارة كلفة المادة المتآكلة ، وتكاليف الصيانة أو الاستبدال، وخسائر في الكفاءة وخسارة في الإنتاج والتلف والانفجار واحتمال الخسارة في الأرواح .

التآكل أيضا يسبب تصدعات في التجاويف وفي الحلقات المعدنية الرقيقة لأحكام الوصل ، ومقاومة المعدن يمكن ان تنهار بالتشقق الذي يسببه التآكل .يمكن تعريف التآكل بانه انحلال المعدن بسبب تفاعله مع الوسط الذي يتعرض له ، والتآكل فشل يصيب سطح المعدن ، ينتج بسبب عوامل كيميائية أو بسبب عوامل كيميائية تساعدها عوامل ميكانيكية متوفرة في الوسط الذي يعمل به المعدن . يمكن تصنيف التاكل حسب درجات الحرارة الى ما ياتي:

- التآكل عند درجات الحرارة العالية (High-temperature Corrosion)

(من ~ 100°C إلى ~ 1000°C)

- التآكل عند درجات الحرارة المنخفضة (Low-temperature Corrosion)

(من ~ 25°C إلى ~ 80°C)

ويمكن فصل التآكل إلى نوعين هما التآكل بسبب التأكسد والتآكل الكهروكيمياوي ، وهناك تصنيف اخر للتاكل وهو المفضل دوما والذي بموجبه يقسم التآكل إلى نوعين هما التآكل الرطب أو المائي والتآكل الجاف .

6 – 2 المفاهيم الأساسية للتآكل

يعرف التآكل بأنه تلف جزئي أو كلي يحدث للمعدن أو السبيكة من حيث المظهر أو الأداء بسبب التفاعل الذي يحدث بين المعدن أو السبيكة مع الأجواء المحيطة به سواء كانت غازية أو سائلة، كما يمكن تعريفه بانه تلف المعادن نتيجة تفاعلها كيمياويا او كهروكيمياويا مع الجو او المحيط بها، ومن هنا فان تلف المعادن نتيجة تأثير القوى الميكانيكية، الاحتكاك على سبيل المثال لا يسمى بالتآكل. هناك عوامل فيزيائية وكيميائية كثيرة تؤثر على معدلات التآكل مثل تركيز الأملاح والغازات المذابة والحرارة فيها. وظاهرة التآكل نراها في حياتنا اليومية، فمثلا طبقات أو ترسبات ذات لون أصفر على الأرض النحاسية كذلك ظهور طبقات على نوافذ وأبواب المنازل المصنوعة من فلز الحديد، كل هذه الظواهر هي في الحقيقة نتيجة تأكسد (أي تآكل) الفلز أو السبيكة بسبب تعرضه للظروف المحيطة. يعتبر التآكل إحدى المشاكل التي تتعرض لها وتعاني منها الكثير من المنشآت البترولية كخطوط نقل البترول والغازات والخزانات وأبراج التقطير كما يحدث في الكثير من القطاعات الأخرى كقطاعات الصناعة والنقل البحري. يحدث التآكل تلف شديد في المنشآت مما ينتج عنه تكاليف ضخمة تتمثل في فواقد الإنتاج وبالتالي قلة الكفاءة بالإضافة إلى تكاليف تطبيق أساليب مقاومة التآكل.

ان البيئة لها دور كبير في تنشيط التآكل أذا كانت تحمل عناصر مساعدة للتآكل، فمياه البحر مثلا فيها أكثر من سبعين عنصرا أهمها أيونات الكلوريد والصوديوم والكالسيوم وأيضا الكبريتات، وهي تشكل أكثر من 99% بالوزن من الأملاح الذائبة. كذلك التربة المذاب فيها أملاح ومواد عضوية مختلفة تحتوي على أنواع كثيرة من البكتريا. تحمل المياه الطبيعية (مياه الأنهار ومياه الآبار والمياه تحت طبقات الأرض وغيرها) معها أملاح الكربونات والبيكربونات. أما الهواء فانه يحمل معه ذرات مختلفة من الغبار وأملاح الصوديوم وغاز

ثاني أوكسيد الكاربون والرطوبة وأخيرا مختلف المواد الحامضية بأنواعها وهي بيئات نموذجية للتآكل. أدناه بعض الأمثلة التوضيحية لتآكل المعادن:

- الحديد المعرض لهواء رطب يتحول سطحه إلى أوكسيد بني اللون.

- الحديد الموجود في ماء مالح مع وجود وفرة من الهواء يتحول إلى صدأ، وبصفة عامة نقول إن الحديد حدث له صدأ (rust) ويتعلق بالتيارات الكهربائية التي تتكون داخل السائل.

-عندما يسخن الحديد في الهواء، فأنه يصبح مغطى بطبقات سوداء، نتيجة تأكسد سطحه.

- أذا وضع الحديد في حامض كبريتيك ذو تركيز معين فأنه يتلاشى داخل المحلول (يتأكسد ويذوب) ويتصاعد غاز الهيدروجين وعند تبخير المحلول تترسب بلورات من كبريتات الحديدوز ($FeSO_4$).

والأمثلة عديدة على التآكل منها صدأ هيكل السيارة وعلب المواد الغذائية والصفائح والمقاطع الفولاذية وتآكل الأنابيب المدفونة في التربة، وهناك أمثلة أخرى على تآكل أجزاء معدنية عديدة تتعرض إلى أوساط صناعية مثل الأحماض والقواعد والمياه المالحة وغيرها.

6 – 3 الأضرار التي يسببها التآكل

ان الأضرار التي يسببها الفشل السطحي بسبب التآكل عديدة، وجميعها ذات مردود اقتصادي سيء، ومن هذه الأضرار ما يأتي:

1 - تغير الأبعاد وفقدان الخواص الميكانيكية:

يؤدي التآكل إلى فقدان الوزن بسبب انحلال المعدن وبالتالي إلى تغير أبعاده ، لذلك تعطى في الغالب بعض السماحات للتآكل (Corrosion Allowance) عند التصميم وتكون هذه السماحات أكبر سمكاً في الأوساط التي يكون فيها معدلات التآكل عالية منها في الأوساط التي يكون فيها معدلات التآكل منخفضة. ولتغير أبعاد القطعة المعدنية بسبب التآكل تأثير في الخواص الميكانيكية ، حيث تقل قابليتها لتحمل الأحمال الخارجية ، أي تزداد قابليتها للتشويه اللدن(Plastic Deformation) والتشويه المرن (Elastic Deformation)

إن استخدام المعدن في أوساط مساعدة على التآكل يؤدي إلى انخفاض قيم العديد من الخواص الميكانيكية وخصوصاً مقاومة المعدن للكلل (Fatigue Strength) ونشوء التشققات (Cracks) التي تؤدي إلى حصول الكسر الهش السريع(Fast Fracture)

2- تشوه المظهر :- يتأثر مظهر المعدن بدرجة كبيرة عند إصابته بالتآكل حيث يظهر المعدن دائماً بمظهر سيء. لذا يجب استخدام معادن مقاومة للتآكل الجوي مثل الألمنيوم أو الفولاذ المقاوم للصدأ بدلاً من الفولاذ الكربوني، كمواد بنأء ظاهرية مثل الشبابيك ومواد واجهات الأبنية الخارجية ويعزى المظهر الحسن لهذه المواد إلى مقاومتها للتآكل الجوي. أما المعدن ذات المقاومة الضعيفة للتآكل فإنها تطلى بأنواع خاصة من الطلاء المختلفة لتحسين مظهرها من خلال الحد من تآكلها.

3-الأضرار الاقتصادية بسبب الإجراءات الوقائية:

الأضرار الاقتصادية الناتجة عن التآكل عديدة ومهمة ، حيث يسبب هذا الفشل في كثير من الأحيان توقف المصانع عن العمل توقف غير مبرمج ، مما يؤدي إلى التسبب بحدوث كلف اقتصادية إضافية غير متوقعة.

كذلك فإن حصول التآكل يؤدي إلى ارتفاع كلف الصيانة الدورية حيث يتطلب في كثير من الحالات تبديل الجزء المعدني التالف بجزء جديد آخر. وبهذا الخصوص يكون بالإمكان أحياناً توفير بعض المبالغ عند اختيار مادة معدنية ذات مقاومة تآكل أعلى لتصنيع هذا الجزء التالف.وتتوفر العديد من الأمثلة التي تشير إلى أن اختيار مادة عالية التكاليف نسبياً ، ولكنها ذات مقاومة جيدة للتآكل من الناحية الاقتصادية أفضل من استخدام مادة معينة أرخص ثمناً ولكنها تتعرض للتلف السريع بسبب التآكل ، مما يتطلب عندئذ تغييره بصورة دورية وفي كلتا الحالتين يلاحظ بأن التآكل يسبب أضراراً اقتصادية بسبب زيادة التكاليف.كما أن الإجراءات الوقائية للحد من التآكل تدخل ضمن كلف التشغيل والصيانة.

إن التآكل يؤدي أحياناً إلى حدوث فشل غير متوقع في الأجزاء المعدنية في المصنع وهنا تكمن أساساً خطورة مشكلة التآكل ، حيث أن حودث الفشل بصورة مفاجئة قد يؤدي إلى حصول أضرار كبيرة أكبر من تلك التي يسببها التآكل المتوقع حصوله . وفي هذا المضمار يجب الوقوف بدقة على معدلات التآكل في الأجزاء المعدنية أثناء سير عملية التصنيع وذلك عن طريق القياسات المستمرة والدورية لمعدلات التآكل والفحص المستمر للقطع المعدنية

لاتخاذ الإجراءات الوقائية قبل وصول درجة التآكل إلى الحد الذي يسبب توقف المصنع عن العمل أو التأثير في سير العملية التصنيعية.

4 - تلوث المنتجات:

إن نواتج التآكل تؤدي إلى تغيير الطبيعة الكيميائية للوسط ، أي تلوثه، وفي الغالب يكون ذلك غير مرغوب فيه حيث أن المتطلبات التجارية هي الحصول على منتج نقي ذي مواصفات محددة وخال من التلوث. والأمثلة على ذلك عديدة منها تلوث المنتجات الغذائية المعلبة بسبب حصول درجة بسيطة في التآكل في العلبة التي تحفظ فيها تلك المادة الغذائية . وعلى ضوء ذلك فإن عمر القطعة المعدنية أو الجهاز ليس هو العامل الأساسي في تحديد فترة الفشل ، فمثلا من الممكن في بعض الأحوال أن نستخدم لغرض ما الفولاذ الاعتيادي ولفترة زمنية طويلة بدون وصول التآكل إلى درجة كبيرة ومع ذلك نجد أن استخدام مواد أعلى كلفة مثل الفولاذ المقاوم للصدأ هو الأكثر شيوعاً ، ذلك لأن الفولاذ الاعتيادي يلوث المنتج بعد استخدامه لفترة وجيزة نسبياً بسبب تآكله خلال هذه الفترة حتى ولو بدرجة بسيطة وعندئذ لا يكون صالحاً للاستعمال.

5– فقدان السلامة:

يؤدي التآكل في كثير من الأحيان إلى حصول كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافه أو الحد منه فمثلاً التعامل مع المواد الخطرة مثل الغازات السامة وحامض الهيدروفلوريك والأحماض المركزة مثل حامض الكبريتيك والنيتريك والمواد القابلة للاشتعال والمواد المشعة والمواد الكيميائية في درجات حرارة عالية وعند ضغط عال يتطلب استعمال مواد معدنية معينة لا تتآكل بدرجة كبيرة في مثل هذه الظروف.

فمثلاً قد يؤدي حصول تأكل إجهادي (Stress Corrosion) في الجدار المعدني الذي يفصل الوقود عن المؤكسدات في الصاروخ إلى الخلط المبكر بين هذين الوسطين وبالتالي إلى خسارة اقتصادية وبشرية ، وفي كثير من الأحيان يؤدي حصول تآكل في جزء معدني صغير إلى انهيار أو سقوط منشأة كاملة ، وقد تسبب نواتج التآكل أحياناً إلى تحول مواد غير مضرة إلى مواد متفجرة. وفي هذا المجال هناك العديد من اعتبارات السلامة الصحية مثل تلوث ماء الشرب بسبب تآكل الأنابيب أو خزانات المياه وكذلك يلعب التآكل دوراً مهماً ورئيسياً في اختيار نوع المواد المعدنية التي تصنع منها الأجزاء المعدنية التي تستخدم داخل جسم الإنسان مثل المفاصل والصفائح الطبية وصمامات القلب وغير ذلك.

6 – 4 تعاريف مهمة

- **الانود** (المصعد -القطب السالب) :Anode معدن له مستوى طاقة منخفض طبقا لترتيبه في السلسلة الكهروكيميائية وتنساب منه الألكترونات وهو الجسم الذي يحدث به التآكل.

6 – 4 -1 الكاثود (المهبط -القطب الموجب) Cathod: معدن له مستوى طاقة عال طبقا لترتيبه في السلسلة الكهروكيميائية وتنساب اليه الإلكترونات من خلال سلك التوصيل وهو الذي يتم عليه الترسيب .

6 – 4 -2 الوسط الالكتروليتي: هو الذي يسمح بمرور الإلكترونات خلاله من المصعد إلى المهبط (من الآنود إلى الكاثود) وهو عبارة عن محلول مائي، محاليل أحماض، تربة... ألخ.

6 – 4 – 3 الوصلة العازلة: هي وصلة من مادة عازلة كهربائيا بين جزأين من الخط الموصل للكهرباء لمنع التوصيل الكهربائي بينهما.

6 – 4 – 4 الموصل: هو الجزء الذي ينساب فيه التيار الكهربائي عن طريق حركة الإلكترونات من الآنود إلى الكاثود. هناك نوعان من الموصلات: الموصل الإلكتروني وهو المعدني، والموصل الأيوني هو المحلول.

6 – 4 – 5 الخلية: هي دائرة كهربائية كاملة تتضمن الانود والكاثود موضوعين في وسط موصل ومتصلين بموصل معدني.

6 – 4 – 6 السلسلة الكهروكيميائية: هي ترتيب المعادن المختلفة طبقا للجهد الكهربائي الطبيعي لها من الأكبر إلى الأصغر، وهي ترتيب المعادن طبقا لمقاومتها للتآكل في ظروف معينة، وكل معدن في هذ السلسلة يكون مصعد (Anode) للمعادن السابقة له في السلسلة الكهروكيميائية كما هو موضح في الجدول (6 - 1) .

6 – 5 التآكل الكهروكيمياوي للمعادن

ينشأ هذا النوع من التآكل نتيجة ظهور التيار الكهربائي بسبب التفاعل بين المعدن والإلكترونات المحيطة به، مثال على ذلك تآكل خزانات النفط بأنواعها وأنابيب نقل النفط وغيرها من السبائك في الجو الرطب وماء البحر والأحماض والمحاليل الملحية وفي الأرض. تنفصل الكايتونات (الأيونات الموجبة) عن سطح المعدن وتنتقل مع الألكتروليت

بالجهد القطبي وهو الدال على ميل المعدن للذوبان، وتتوقف قيمته أساسا على تركيب الألكتروليت. يحدد الجهد القطبي للمعادن تجريبيا بمقارنته بجهد الهيدروجين الذي نعتبره مساويا للصفر. المعادن تختلف بجهدها القطبي، فهناك معادن سالبة الجهد وأخرى موجبة مقارنتا بالقطب الهيدروجيني، المعادن ذات الجهد الموجب (فوق صفر الهيدروجين) قابليتها للتآكل قليلة والمعادن ذات الجهد السالب (تحت صفر الهيدروجين) تكون أكثر قابلية للتآكل كلما كان جهدها سالبا كما موضح في الجدول (6 -1).

الجدول (6 – 1) السلسلة الكهروكيميائية للمعادن

	المعدن	الجهد المعياري فولت
↑ أكثر خمولاً (كاثود)	$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+ 1.420
	$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	~+ 1.2
	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+ 0.800
	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+ 0.340
	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	- 0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	- 0.136
	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	- 0.250
	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	- 0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	- 0.403
أكثر فاعلية (أنود)	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	- 0.440
	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	- 0.744
	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	- 0.763
	$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	- 1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	- 2.363
	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	- 2.714
↓	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	- 2.924

يتم استنتاج الجهد القطبي القياسي (E_0) من ذوبان المعدن وتحوله إلى أيون حسب التفاعل الاتي :

معدن ⟵ أيون + الكترونات

$$Metal \longrightarrow Ion + Electrons \qquad (1\text{-}6)$$

مثال (6 – 1):

$$Ag \longrightarrow Ag^{+} + e^{-} \qquad E_0 = +0.799V \qquad (2\text{-}6)$$

$$Co \longrightarrow Co^{2+} + 2e^{-} \qquad E_0 = -0.277\ V \qquad (3\text{-}6)$$

أذا كان التفاعل بالاتجاه المعاكس ، فأن الجهد القطبي القياسي E_0 تتحول أشارته .

$$Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe \qquad E_0 = +0.440V \qquad (4\text{-}6)$$

المعادن النقية والسبائك وحيدة الطور تقاوم التآكل جيدا ، أما السبائك التي تتكون بنيتها من عدة أطوار ذات جهود مختلفة فهي عبارة عن عمود كهربائي متناهي الصغر كثير الأقطاب ولذا فهي سهلة التآكل على سبيل المثال عند تلامس الحديد مع الزنك (طلاء الحديد بالزنك وتسمى عملية الكلفنة) يتآكل الزنك أي أن يكون هو المصعد (Anode) في حين لا يتآكل الحديد لأنه يصبح المهبط (Cathode) . يجب أن يكون المعدن إيجابيا أو سلبيا بالنسبة لتأثير الوسط وتتحدد إيجابية المعدن بتآكله في وسط التآكل في بعض من المعادن مثل الألمنيوم والكروم عند حصول الأكسدة حيث تتكون طبقة من الأكاسيد تعمل على حماية المعدن من استمرارية التآكل.

6 – 6 ميكانيكية التآكل

لكي يحدث تآكل، هناك شروط يجب توفرها لتكوين خلية التآكل، وهذه الشروط هي:

أولا - وجود قطبي التفاعل (الأنود-الكاثود).

ثانيا - وجود فرق جهد كهربائي بين الأنود والكاثود لا يقل عن 50 مللي فولت (هذا الفرق يتولد نتيجة لعدة أسباب مثل اختلاف في التراكيز أو اختلاف المواد أو اختلاف في نسب الأوكسجين.... الخ).

ثالثا - وجود أتصال معدني مادي بين الأنود والكاثود الذي يساعد على مرور التيار الكهربائي خلاله.

رابعا - وجود وسط ينغمس فيه كل من الأنود والكاثود، ويجب أن تتوفر في هذا الوسط الموصلية الكهربائية (الألكتروليت).

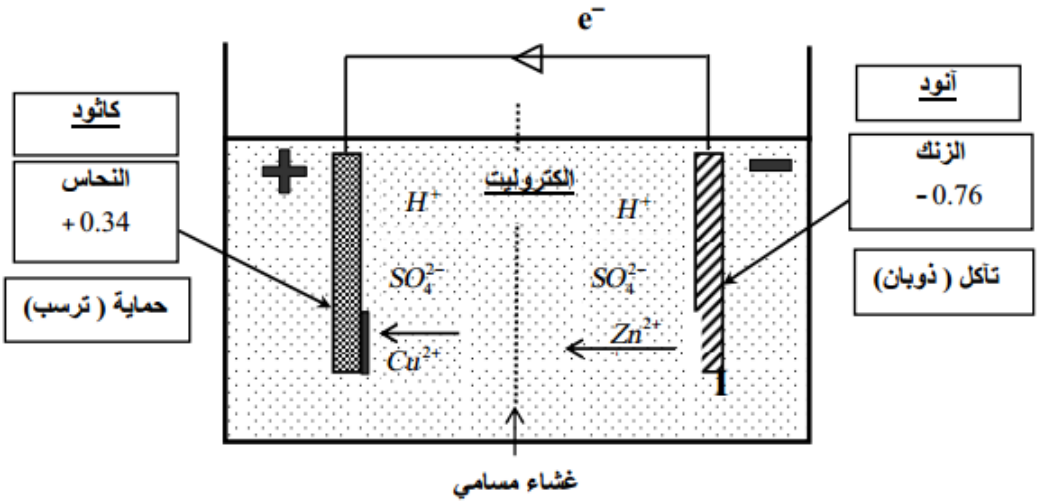
في حال توفر هذه الشروط مجتمعة تتكون خلية التآكل ويبدأ المعدن في التآكل وعلى هذا الأساس تبنى نظريات منع التآكل بأحداث خلل في إحدى الشروط السابقة.

6 – 7 الخلية الكلفانية (Galvanic Cell)

تتكون الخلية الكلفانية عندما يتصل فلزان مختلفان ببعضهما البعض اتصالا كهربائيا وذلك بعد غمرهما في محلول الكتروليتي، حيث يمثل الأنود في هذه الخلية الفلز ذو جهد القطب المنخفض الذي يسهل مهاجمته وبمجرد ذوبانه، يترسب على الكاثود كمية كهروكيميائية معادلة من الفلز أي أن الأنود يذوب بينما يتم حماية الكاثود. يصاحب ذوبان الأنود في المحلول وتحوله إلى أيونات، تحرير عدد من الإلكترونات التي يمكن أن تسري بتوصيل كهربائي خارجي إلى الكاثود وتعادل الأيونات الموجبة المترسبة عليه من المحلول.

مثال (6 – 2):

عند غمس قضيبين، الأول من معدن الزنك في وسط الكتروليتي مكون من أيونات الزنك الموجبة Zn^{+2} وأيونات سالبة SO_4^{-2}وأيونات موجبة H^+ والثاني من معدن النحاس في وسط الكتروليتي مكون من أيونات Cu^{+2}و SO_4^{-2} و H^+ وعند توصيل القضيبين خارجيا يسلك موصل للكهرباء، تنساب الإلكترونات (e^-) سالبة الشحنة خلال سلك التوصيل من قضيب الزنك الذي يصبح أنود (Anode) إلى قضيب النحاس الذي يصبح (Cathode) كما في الشكل (6 - 1) ، ذلك لأن الزنك له ميل أكبر لفقدان الإلكترونات (جهده القطبي أقل من النحاس) . للاحتفـــاظ بحالة التوازن، ينساب أيون موجب الشحنـة (Zn^{+2}) من قضيب الزنك وهكذا يحدث تآكل في قضيب الزنك ويحدث ترسب على قضيب النحاس كما هو مبين في الشكل (6 - 2) . تجدر الإشارة الى أن الأيونات Zn^{+2} و Cu^{+2} نحصل عليها من الأملاح المعدنية والأيونات SO_4^{-2} و H^+نحصل عليهما من حامض الكبريتيك.



الشكل 6 – 1: الخلية الكلفانية للزنك والنحاس.

ظاهرة فقدان الإلكترونات من القطب السالب Zn وبالتالي ذوبان الزنك في المحلول (التآكل) تسمى بعملية الأكسدة (Oxidation) وظاهرة كسب الكترونات للأيونات Cu^{+2} وترسبها على شكل معدن Cu على القطب الموجب تسمى بعملية الاختزال (Reduction). يمكن تمثيل ذلك بالمعدلات الكيميائية الآتية:

(5-6) معادلة الأكسدة لمعدن الزنك $Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e$

(6-6) معادلة اختزال النحاس $Cu^{+2} + 2e \longrightarrow Cu$

(7-6) المعادلة الكلية $Zn + Cu^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Cu$



الشكل 6 – 2 : قطب النحاس Cu عليه ترسب و قطب الزنك Zn متآكل

لحساب القوة الكهربائية الدافعة (Electromotive force) التي تعبر عن الجهد الكهربائي المولد من هذه الخلية الكلفانية من المعادلة الكلية , فأنه يجمع جهد القطب القياسي للآنود مع جهد القطب القياسي للكاثود في المثال السابق :

$$E^0_{Zn} = -0.76V$$

$$E^0_{Cu} = +0.34V$$

وبما أن الكترون النحاس في حالة اختزال ، أذن نغير أشارته ، وبذلك نحصل على القوة الدافعة الكهربائية (*e.f.m*) كما يأتي :

$$e.f.m. = -0.76 - 0.34 = -1.10V$$

6 – 8 العوامل المؤثرة في اختلاف جهد المعدن

ان العوامل التي تؤثر في اختلاف جهد المعدن على نوعين هما عوامل تخص المعدن وعوامل تخص المحلول الالكتروليتي.

اولا -العوامل تخص المعدن:

a- طبيعة المعدن (موقعه في السلسلة الكهروكيميائية).

b- تشطيب السطح.

c- درجة حرارة المعدن.

ثانيا -العوامل التي تخص المحلول (الألكتروليت):

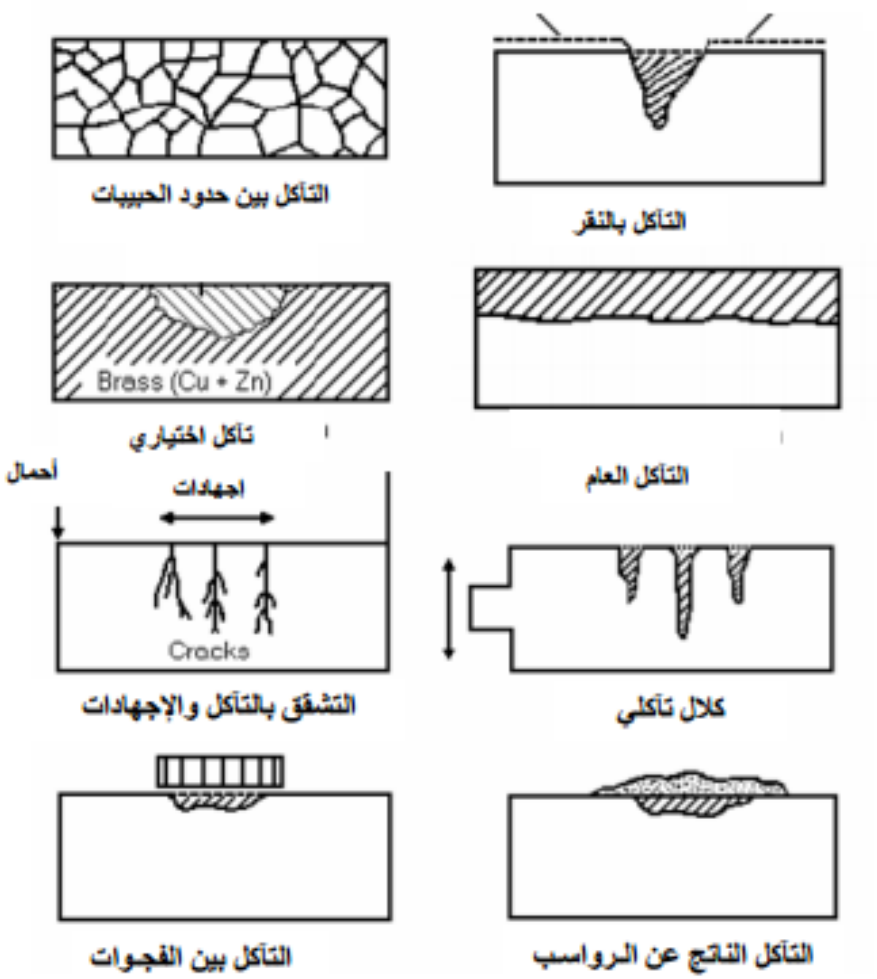
a- درجة تركيز المحلول.

b- درجة حرارة المحلول.

c- اختلاف التهوية.

6 – 9 أنواع التآكل

أنواع التآكل كثيرة والشكل (6-3) يوضح أهمها. فيما أدناه توصيف مبسط لجميع لأنواع:



الشكل 6 – 3 : نماذج لأهم أنواع التآكل

1-التآكل العام General Corrosion

يطلق عليه التآكل المنتظم. معدل التآكل يعتبر ثابت على الأسطح الداخلية والخارجية للمعدات بأنواعها سواء كانت خطوط أو أوعية ضغط أو انابيب أو غيرها. يقاس التآكل بنقصان سمك المعدن عن سمكه الأصلي.

2-التآكل الكلفاني Galvanic Corrosion

يحدث هذا النوع من التآكل عندما يحدث اتصال كهربائي لمعدنين مختلفين في الجهد الكهربائي بواسطة محلول الكتروليتي.يشكل أحد المعدنين منطقة أنود والآخر منطقة كاثود،

ويمكن معرفة ذلك بدراسة السلسلة الكهروكيميائية، حيث يبين الجدول (6 -1) أن القطب الذي يكون موجب هو الكاثود ويحدث عليه الترسب والآخر أي السالب هو الأنود ويظهر عليه التآكل.

3-التآكل بين الفجوات Crevice Corrosion

يحدث هذا النوع من التآكل في الفجوات الصغيرة الموجودة بين معدنين مثل فجوات المسامير المقلوظة حيث يكون تركيز الأوكسجين في تلك الفجوات محدود (أنود) بينما السطح الخارجي يكون (كاثود) به تركيز عال من الأوكسجين مما يؤدي إلى حدوث تآكل في تلك الفجوات (الأنود).

4-التآكل بالنقر Pitting Corrosion

التآكل بالنقر هو عبارة عن هجوم موضعي سريع ينشأ عند تكون تجويف داخل المعدن غير المعرض للتآكل مما يؤدي إلى وصول السمك في بعض المناطق إلى صفر، ويؤدي إلى حدوث ثقوب عديدة نتيجة تعرض المعدن لأوساط شديدة التآكل. يحدث هذا النوع من التآكل في أنواع عديدة من الحديد الذي لا يصدأ، كما يحدث التآكل بالنقر عادة في المعادن التي تظهر فيها ظاهرة الخمول أو التي تغطى بطبقة من الأوكسيد حيث يحدث بها خدش ينتج عنه مساحة أنودية صغيرة وتكون المساحة الكاثودية كبيرة ويكون تيار التآكل عال مما يؤدي لتآكل السطح. ويحدث في المحاليل التي تحتوي ايونات الكلور.

5-التآكل الاختياري Selective Corrosion

يحدث هذا النوع من التآكل فقط بالنسبة للسبائك التي تتكون من معدين أو أكثر. يبدأ التآكل بسبب اختلاف موضعي في التركيب، ونتيجة لذلك يبقى المعدن الأكثر كاثودية بينما يتآكل المعدن الأكثر انودية. مقاومة السبيكة للتآكل تعتمد على تركيبها وتزداد هذه المقاومة بزيادة تركيز المعدن الأكثر كاثودية في السبيكة.

6-التآكل المصاحب بعامل ميكانيكي Erosion-Corrosion

يحدث نتيجة قوى القص والاحتكاك بين السائل والمعدن، ويرجع هذا النوع من التآكل إلى تأثير الفعل الميكانيكي للسائل على المعدن.

7-التآكل تحت سطح الماء Under Water Corrosion

يحدث هذا النوع من التآكل تحت مستوى سطح الماء مباشرة للمعادن المغمورة في الماء أو التربة، وهذا ناتج عن اختلاف تركيز الأوكسجين على السطح منه عن داخل الماء (حيث المناطق المغمورة في الماء تعتبر انود بالنسبة للمناطق ذات التركيز العالي من الأوكسجين).

8-التآكل الناتج عن الرواسب Deposit Corrosion

يحدث هذا النوع من التآكل نتيجة وجود رواسب على أجزاء المعدن التي تحجب جزء منه عن الأوكسجين مما يؤدي إلى تكوين خلية التركيز بالأوكسجين. يحدث هذا النوع من التآكل في الأماكن التي يوجد عليها الرواسب (ذات التركيز الأوكسجين المنخفض).

9-التآكل بين حدود الحبيبات Intergranular Corrosion

يحدث نتيجة عيوب في التركيب الدقيق للفلز في مناطق معينة ، خاصة عند حدود الحبيبات (Grain Boundaries) حيث تكون هذه المناطق نشطة مقارنة ببقية المناطق ، ويحدث هذا النوع من التآكل غالبا عند مناطق وجود الشوائب في الفلز أو عند إضافة كمية ضئيلة من فلز آخر لتكوين سبيكة .

6 – 10 حساب معدل التآكل

6 – 10 – 1 حالة التآكل العام

بمعرفة ساعات التشغيل يمكن قياس معدل التآكل كل فترة زمنية معينة، وبمقارنتها بمعدل التآكل السنوي يمكن معرفة الحالة العامة للمعدن أو السبيكة. يحسب معدل التآكل في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\text{معدل التآكل} = (\text{السمك الاصلي} - \text{السمك الحالي}) \times \frac{7900}{\text{فرق عدد ساعات التشغيل بين القياسين}} \quad \text{ملم/السنة} \qquad (6\text{-}1)$$

مثال (6 – 3)

أحسب معدل التآكل لانبوب معدني بياناته كالآتي:

أ- السمك الأصلي = 9 ملم بعد عدد ساعات تشغيل تساوي 72600 ساعة.

ب- السمك الحالي = 5 ملم بعد عدد ساعات تشغيل تساوي 96600 ساعة.

الحل:

معدل التآكل = (5-9) $\frac{7900}{72600 - 96600}$ X $\frac{7900 \text{ X } 4}{24000}$ = $\frac{316}{240}$ = 1.317 ملم/السنة

للمقارنة، هذه بعض معدلات التآكل القياسي للانابيب :

أ-أذا كان معدل التآكل أقل من 0.05 ملم / السنة، يعتبر مقاومة التآكل ممتازة.

ب-أذا كان معدل التآكل يتراوح بين 0.05 ملم/ السنة و0.5 ملم/السنة، تعتبر مقاومة التآكل جيدة.

ج-أذا كان معدل التآكل يتراوح بين 0.5 مم/ السنة و1.5 مم/ السنة، تعتبر مقاومة التآكل ضعيفة.

كذلك يمكن حساب العمر المتبقي للانابيب وهو عدد ساعات التشغيل اللازمة قبل وصول السمك الى أقل سمك مسموح به، ويعطى بالعلاقة الاتية:

(2-6) العمر المتبقي للانبوب = $\frac{\text{السمك الحالي للانبوب – أقل سمك مسموح}}{\text{معدل التآكل}}$ (بالسنة)

مثال (6 – 4)

انبوب سمكه الحالي 5 ملم وأقل سمك مسموح به يساوي 4 ملم ومعدل تآكله السنوي يساوي 1.31 ملم/ السنة. المطلوب العمر المتبقي له.

الحل:

العمر المتبقي للانبوب = $\frac{4-5}{1.31}$ = $\frac{1}{1.31}$ = 0.76 سنة

6 – 10 - 2 حالة التآكل الكهروكيميائي

لحساب معدل التآكل في حالة التآكل الكهروكيميائي ، نستعمل قانون معدل اختراق التآكـل (Corrosion Pentration Rate) الشائع الاستعمال،ويرمز اليه باختصار CRP، ويعطى بالعلاقة الاتية :

$$CRP = \frac{K \times W}{\rho \times A \times t} \qquad (3\text{-}6)$$

حيث:

W : الوزن المفقود من عملية التآكل (مقدرا بالملليغرام: (mg)

t: الزمن اللازم لفقدان الوزن (مقدرا بالساعات : h)

ρ : كثافة المعدن (مقدرا بالغرام/سم^3 : gm/cm^3)

A: المساحة السطحية للمادة المتعرضة للتآكل (مقدرة بالسم ^{2} : cm^2)

K: مقدار ثابت، وباعتماد الوحدات المشار اليها، فان ثابت K يساوي 87.6 ، وتكون وحدة معدل أختراق التآكل هي : ملم/ السنة (mm/year)

مثال (6 – 5)

فلز من معدن الحديد على شكل مكعب، طول ضلعه 1 سم، وضع على إحدى قواعده في محلول الكتروليتي لمدة من الزمن تساوي 200 ساعة. إذا كان الوزن المفقود يساوي 0.2 غرام خلال هذه الفترة، احسب معدل اختراق التآكل علما أن كثافة الحديد تساوي 7.87 غرام/سم^3.

الحل:

نطبق معدل اختراق التآكل

$$CRP = \frac{K \times W}{\rho \times A \times t}$$

حيث w = 20 ملليغرام ، ρ = 7.87 غرام/سم^3 ، t = 200 ساعة ، K = 87.6

أما المساحة الكلية المعرضة للتآكل A فهي تساوي مساحة خمسة أوجه المكعب، ذلك لأن الوجه السادس هوه القاعدة التي يرتكز عليها المكعب داخل المحلول ولا تعد من الاوجه المعرضة للتآكل وبالتالي فأن المساحة السطحية المعرضة للتآكل A= 1X5 = 5 سم^2 .
معدل اختراق التآكل يساوي أذن:

$$\mathbf{CRP}=\frac{\mathbf{87.6\ x\ 200}}{\mathbf{7.87\ x\ 5\ x\ 200}} = 2.23\ \text{mm/year}$$

أي 2.23 ملم/ السنة

6 – 11 طرق تجنب التآكل

لا يمكن من الناحية العلمية منع التآكل منعا تاما إلا باحتياطات وتحت ظروف قياسية من الصعب توفيرها، إلا أنه يمكن تحسين مقاومة الفلزات والسبائك للتآكل بوسائل عديدة ، وبالتالي يمكن حماية المنشآت الصناعية وإطالة عمرها ، وفيما أدناه بعض الطرق الهامة المتبعة :

a- البساطة في التصميم.

b- تجنب تكوين الخلايا الكلفانية.

c- تجنب الرطوبة.

الشكل (6 – 4) هو مثال عن كيفية اختيار التصميم المناسب لانبوب نقل السوائل وذلك بهدف تفادي التاكل مع مرور الزمن.



الشكل 6 – 4 : أ- تصميم صحيح ب- تصميم خاطئ

6 -11 -1 تعديل نوعية المعدن

يتم ذلك عن طريق:

a- إزالة العناصر المضادة المسببة للتآكل.

b- إضافة العناصر المحسنة لمقاومة التآكل.

c- إتمام عمليات المعالجة لإزالة الإجهادات التي تنتج عن أعمال اللحام مثلا.

6 -11 -2 تعديل وتغيير وسط التآكل

ويتم ذلك عن طريق:

a- إزالة الأملاح عن طريق أعمال التأين.

b- إزالة الأحماض بإضافة الجير والمواد القلوية.

c- تقليل نسبة تواجد الأوكسجين بإضافة موانع التآكل (مثل كلوريد الصوديوم والأمونيا والمواد الكيمياوية المقاومة لعملية التآكل).

6-11-3 التغطية

الغرض من التغطية هو تكوين غشاء مكون من مادة عازلة للكهرباء على سطح المعدن المراد حمايته عن الوسط الالكتروليتي الملامس له والمحيط به وكذلك اعتراض الدائرة (الأنودية – الكاثودية) عن طريق ذلك الغشاء ذو المقاومة الكهربائية العالية ، وبالتالي يضمحل بل ويكاد يتلاشى تيار التآكل . يجب التأكد هنا من الخصائص الاتية لمواد التغطية بأن تكون:

- جيدة التلاصق.

1- تقاوم إجهادات التربة.

2- لها مقاومة ضد الماء.

3- لها مقاومة كهربائية عالية.

كما أن طرق التغطية بالتغليف أنواع منها:

أولا- التغطية بشرائط البلاستك تستعمل لتغطية الأنابيب المدفونة تحت الأرض وتستعمل عادة شرائط بلاستيك مصنوعة من البولي أثيلين العالي الكثافة ومنخفض الكثافة، وكذلك شرائط قطران الفحم.

ثانيا- التغطية بالدهانات: يوجد بها نوعان: الأغطية العضوية (البويات المانعة للتآكل) وزجاج السيراميك (الأغطية غير المعدنية وغير العضوية).

6-11-4 التغليف المعدني

هي طريقة أثبتت فاعليتها للتغطية والوقاية الخارجية للسطوح في حالات الرطوبة العالية وفي الوقاية من العوامل الجوية وفي المنشآت البحرية. من أشهرها عملية الكلفنة. تتم بغمر المعدن المراد حمايته في مصهور فلز الزنك حيث أن الكلفنة تعتمد في المقام الأول على أن الزنك يحتل مكانا متقدما في ترتيب الفلزات بالنسبة لجهد القطب القياسي.

6 – 12 الحماية الكاثودية

تستعمل هذه الطريقة لحماية المنشآت المدفونة تحت الأرض أو المغمورة تحت المياه. عند عمل حماية كاثودية باستخدام الخلية الكلفانية يعرف هذا بنظام الأنودات التفضيلية، كما تسمى كذلك الانودات الكلفانية وتصنع من معادن او سبائك سالبة الشحنة بالنسبة للمنشأ المعدني المطلوب حمايته، بمعنى آخر فانها أقرب الى النهاية الآنودية في السلسلة الكلفانية، عند دفن المنشأة المعدنية التي نريد حمايتها يتم توصيلها بسلك موصل للكهرباء الى قطب الانود الذي يصبح الآنود للخلية الكلفانية ويتآكل عندما يتولد تيار كهربائي والمنشأة المعدنية تصبح كاثودا ويتم حمايتها من التآكل. فكما هو معلوم عندما يحصل تآكل أي أكسدة للحديد، يحصل تفاعل كهروكيميائي حسب الصيغة التالية:

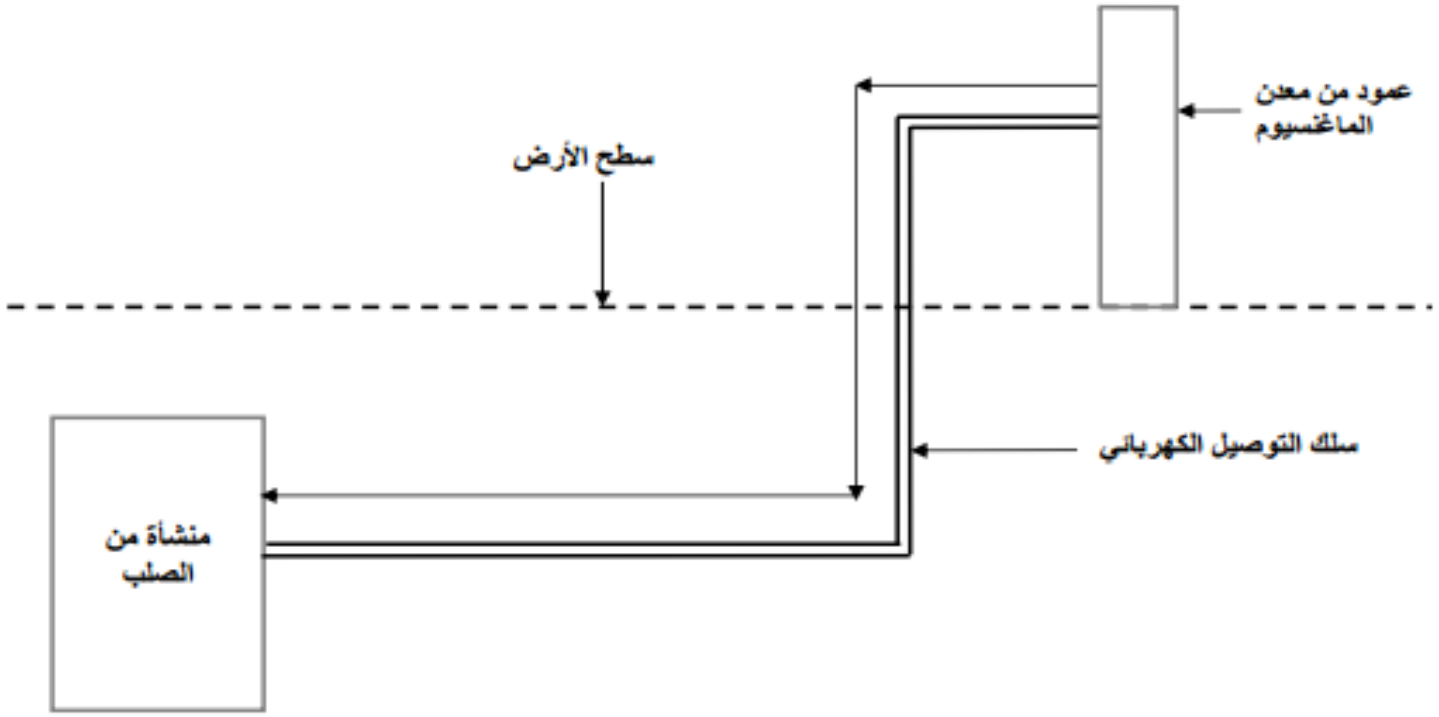
$$Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e^{-} \qquad \textbf{(8-6)}$$

وإذا زودنا هذا الحديد بإلكترونات إضافية فانه لا يتآكل وبالتالي تتم حمايته. عملية ضخ الإلكترونات للحديد تتم بإحدى الطريقتين:

a- استخدام مصدر مولد للطاقة الكهربائية ليعطي تيارا كهربائيا.

b- استخدام معدن اكثر أنوديا من الحديد مثل المغنيسيوم.

الشكل (6 -5) يوضح كيفية استعمال طريقة الحماية الكاثودية لحماية منشأة الصلب المدفونة تحت الأرض. هنا عمود المغنيسيوم هو الذي يصبح انودا ويضخ إلكترونات ويتآكل بدل منشأة الصلب وبالتالي تتم حمايتها من التآكل.



الشكل6 - 5 : طريقة الحماية الكاثودية.

6 – 13 التآكل في المنشآت وآثاره السلبية.

كما مر سابقا فان التآكل هو إفساد المادة أو خواصها نتيجة تفاعلها مع مؤثرات خارجية أو داخلية وهو التلف الناتج عن تفاعل مادتين أو أكثر أو مكوناتهما في وجود وسط مساعد مثل الحرارة والرطوبة أو الأملاح.

ويحدث التآكل في المنشآت ببطء شديد وهدوء لكن الخسائر التي يسببها تفوق التصور ، فمنها خسائر مادية واقتصادية ومنها صحية تتعلق بصحة الإنسان وتؤثر عليه مباشرة و البيئة المحيطة به .

فالمنشآت الصناعية والمباني الخدمية مثل المدارس والمستشفيات ومحطات التوليد وأعمدة نقل الطاقة والجسور والطرق والموانئ والمطارات، تتأثر سلبا بحدوث التآكل في أجزائها مما يؤدي إلى قصر عمرها والإقلال من فترة صلاحيتها وكفاءتها التشغيلية مما يزيد تكلفة صيانتها وتشغيلها،كما أن شبكات نقل وتوزيع المياه ومحطات الضخ وتخزين المياه تتعرض

إلى التآكل سواء من داخل خطوط النقل والتوزيع وملحقاتها أو من خارج الخطوط والأجزاء الظاهرة والتي تتعرض لتغيرات مختلفة بيئية ومناخية.

فعندما يبدأ التآكل في المنشآت خاصة الصناعية سواء في المباني أو في خطوط الإنتاج ، نلاحظ انخفاض في مستوى الإنتاج و الجودة في المنتج ، و أعطال مستمرة تؤدي إلى خسائر مرتفعة ، و كذلك عندما يبدأ التشقق و التآكل في المنشآت الخدمية كالمدارس أو الجامعات و المستشفيات تصبح الأخطار تهدد الطلاب و العاملين مثل انهيار بعض أجزاء المباني أو عدم صلاحية المكان لإتمام العملية التعليمية على أكمل وجه ، و كذلك المنشآت الصحية كالمختبرات ، و المستشفيات تصبح غير قادرة على احتضان المرضى للمعالجة حيث يتطلب الأمر أماكن غاية في النظافة و التهوية و التشميس و خالية من الشقوق و مرافقها الصحية تعمل بحالة جيدة بدون أعطال و لا عوائق ، أيضا محطات توليد الكهرباء و تحليه المياه و تنقية مياه الصرف الصحي التي تتعرض لتأثيرات التآكل و ينتج عن ذلك أعطال مستمرة تقلل من صلاحيتها للتشغيل و تقلل من إنتاجيتها ، و المطارات أيضا تتعرض للتآكل سواء في مباني الخدمات أو مهابط الطائرات فتصبح غير قادرة على أداء مهمتها لان الأمر يتعلق بحياة المسافرين و العاملين فيها ، و مثل مهابط الطائرات ينطبق الأمر على الطرق و السكك الحديدية و أبراج الاتصالات و أبراج الطاقة و شبكات نقل و توزيع المياه و ملحقاتها ، ففي شبكات نقل و توزيع المياه يتعلق الأمر بصحة الإنسان و صلاحية المياه للاستخدام البشري ، بسبب التآكل في خطوط التوزيع حيث يتغير اللون و الطعم و الرائحة لمياه الشرب ، و الأمر الأهم في شبكات توزيع المياه تغير نسبة الحموضة في الماء PH التي تسبب تغيير صلاحية المياه وتوفر بيئة مناسبة لحدوث تآكل ميكروبي الذي يزيد من حدوث اضطرابات معوية لمستخدمي المياه و فرصه لنقل الأمراض البكتريولوجية إلى جسم الإنسان أثناء استخدام المياه .

هذه الخسارة التي يسببها التآكل تكلف مبالغ باهظة سواء في الصيانة أو الإصلاح والترميم وتزيد من تكلفة التشغيل، ورغم أن التفكير في معالجة التآكل أو تجنب حدوثه بدأ مبكرا، إلا أن الجهود لازالت حثيثة ومتواصلة لوقاية المنشآت وإتباع أفضل السبل لتجنب حدوثه.

6 – 13 – 1 التآكل في المنشآت المعدنية

- **التآكل في خزانات وخطوط نقل وتوزيع المياه وآثاره السلبية على مياه الشرب**

يعتبر التآكل في خزانات و خطوط نقل وتوزيع المياه من أهم المشكلات التي تواجه العاملين في حقل التشغيل وتوزيع ونقل وتخزين المياه ، حيث أن هذه المشكلة أصبحت عالمية وملحة تتطلب البحث عن حلول جذرية لخفض نسبة الخسائر في المنشآت التي تتعرض

لمختلف المؤثرات . وعملية التآكل هذه تحدث في أجزاء المنشآت وتزداد ببطء شديد ثم تبدأ بنهش الأجزاء المختلفة، وهو ما ينتج عنه تصدع مفاجئ وخسائر كبيرة.

ورغم ان البحث عن الحلول المناسبة لتجنب حدوث التآكل بدأ متأخرا، إلا أن نتائج الابحاث التي تمت في هذا الحقل أدت إلى نتائج ايجابية تمكنت من إطالة عم المنشآت، ومنها خزانات المياه وخطوط نقل وتوزيع المياه وتحسين أدائها وتشغيلها وحمايتها بصورة دائمة ومن ثم الانتفاع بأقصى قدر منها وتجنب تلف أجزائها أو حدوث أخطار مفاجئة.

و رغم ان التآكل في المواد المصنعة ومنها خزانات وخطوط نقل وتوزيع المياه خاصة المعدنية منها هي ظاهرة طبيعية معقدة ، إلا أنها تؤثر سلبا على صلاحية المياه ونسبة الحموضة فيها بسبب وجود الاملاح والاكاسيد المذابة في الماء ، أثناء عملية انتاج وتخزين ثم نقل المياه لغرض الاستهلاك ، ويزيد من تلك التأثيرات السلبية حدوث الطاقة الناتجة عن ضخ المياه في شبكات التوزيع حيث تتولد هذه الطاقة من الملامسة والاحتكاك بحواف و جوانب خطوط المياه خاصة عند الوصلات المختلفة مثل العكوس والحنفيات بكافة أشكالها ، و حدوث الطاقة في هذا الوسط يولد أبخرة مائية و تيار كهروكيميائي Electrochemical current يزيد من حدوث التآكل خاصة في خطوط المياه المصنوعة من الحديد و أنواعه المختلفة بنسب متفاوته :

1. الحديد الزهر Cast Iron
2. الحديد المطاوع Wrought Iron
3. الحديد المكلفن Galvanized Iron
4. الحديد الصلب المرن Ductile Iron
5. الحديد الفولاذي الصلب Stainless Steel

ولمعرفة الحالة الطبيعية للحديد وكيفية حدوث التآكل فيه عن غيره من المعادن بسهولة نعود الى مكونات هذا المعدن، حيث أنه خليط من خام الحديد والكربون بنسب متفاوتة وتزداد صلادة الحديد وتقل حسب هذه النسبة نتيجة اختلاط وتأثر هذه المكونات ببعضها. يتوفر المعدن بحالتين هما مادة الحديد نفسها الخالصة ثم مادة الحديد مع الكربون وهي ما تسمى كربيد الحديد " Fe_3C " الناتجة من تفاعل الحديد مع الكربون ، ويتوزع كربيد الحديد هذا بشكل شرائح ميكروسكوبية دقيقة جدا بداخل معدن الحديد أو مكونات أخرى، و تتمايز مكونات هذه المادة حسب تجانس كمية الكربيد بها لكي تحدد مدى صلادة الحديد ، ومن ثم تحديد مواصفاته وصلاحيته للاستعمال ، حيث يتم تسخينه أو تبريده حسب الحاجة للسيطرة

على نسبة الكربون فيه ، وهي التي تحدد خواص الحديد الميكانيكية والتشغيلية و درجة الصلادة ، ويؤخذ في الاعتبار مقاومة هذه المادة للتآكل.

لهذا السبب يدخل الكربون في خواص الكثير من المعادن ويحدد مميزاتها ومواصفاتها سواء كانت سبائك حديد فقط أو خليط من مواد مضافة إلى خام الحديد فتكون اما متجانسة أو غير متجانسة، حتى تكتسب الصلادة المطلوبة للتشغيل.

6 – 13 – 2 التآكل في خطوط نقل وتوزيع المياه

عند ضخ المياه في شبكات التوزيع وحدوث الطاقة الناتجة عن الاحتكاك المباشر أثناء التشغيل، يتولد في هذا الوسط أبخرة مائية وتيار كهروكيميائي وتحدث دورة كهربائية كاملة تمر بثلاثة مراحل:

أولا: الأنود Anode

وهو الجزء البارز من المعدن الذي يتآكل وتتم فيه عملية التحول الكيميائي الى أيونات سالبة وموجبة، وهذا الفقد من الايونات يترك آثارا مختلفة تكون النتيجة:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (9\text{-}6)$$

تسمى هذه العملية الاكسدة Oxidation وهي التي تسبب خسارة في الالكترونات لأن ايون الحديد يتحول إلى حالة الذوبان، اما الالكترونان الاثنين الاخران يتحولان إلى صلب المادة نفسها بدون خسارة، فهذا الفقد من الايونات يكون المؤثر الفاعل في بداية عملية التآكل.

ثانيا: الكاثود Cathode

وهو الجزء الظاهر من المعدن غير المتآكل، لكنه طرف رئيسي في عملية التفاعل الكيميائي المسبب للتآكل، لأن الالكترونات المتبقية من انحلال الحديد خلال حركة الانود بداخل المعدن وباتجاه الكاثود تجري عملية اختزال مباشرة في وجود المياه المكونة بفعل الأبخرة المائية والرطوبة المحيطة. هذا الاستهلاك الفعلي للالكترونات يحدث تفاعل سلبي على مكونات المعدن بحيث يكون التأثير فعالا في الأسطح الخارجية ويصبح عرضة للتآكل كما هو ظاهر:

$$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2H_2 \uparrow \qquad (10\text{-}6)$$

وفي حالة وجود غاز الاكسجين يسرع عملية اختزال بالشكل الاتي:

$$O_2 + 4H+ + 4e- \longrightarrow 2H_2O \qquad (11\text{-}6)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e- \longrightarrow 4OH- \qquad (12\text{-}6)$$

وطالما أن غالبية خزانات المياه وشبكات وخطوط نقل وتوزيع المياه مصنعة من الحديد ، و هو الذي يحتوي على نسب متفاوتة من ذرات الحديد و الكربون ، فأن وجود هذه الذرات في حالة تحلل بسبب ظروف متفاوتة من الحرارة و الرطوبة و الطاقة الناتجة أثناء التشغيل و ضخ المياه في الخطوط يتكون لدينا عنصرين اساسيين هما الحديد في حالة تفكك مع الكربون ثم كربيد الحديد Fe_3C ، فيكون ناتج التفاعل موزعا تلقائيا من خلال ذرات المعدن نفسه ، لذا تكون قابليته للذوبان في الماء و الانحلال في وجود الاكسجين ناتجة عن الضغط و درجة الحرارة .

ثالثا: وجود الاملاح في الماء

يساعد وجود أملاح متعددة بنسب متفاوتة مذابة في الماء بحيث يكون الاوكسجين في هذه الحالة مختلفا عنه في الحالات العادية ويظهر ذلك من خلال تذوق عينات مختلفة من الماء الصالح للشرب، مثل المياه الجوفية، ومياه الأمطار، والأنهار والينابيع والبرك والمياه الناتجة من تحلية مياه البحر. يظهر ذلك عند تفاعل الانود:

$$Fe \longrightarrow Fe^{++} + 2e^- \qquad \textbf{(13-6)}$$

وكذلك تفاعل الكاثود:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \qquad \textbf{(14-6)}$$

عندها يحدث ذوبان ثاني أكسيد الكربون في الماء مكونا حمض الكربونيك يزيد من حموضة الماء.

$$\underset{\text{Carbon Doxide}}{CO_2} + \underset{\text{Water}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{Carbonic acid}}{H_2CO_3} \qquad \textbf{(15-6)}$$

$$\underset{\text{Iron}}{Fe} + \underset{\text{Carbon acid}}{H_2CO_3} \longrightarrow \underset{\text{Iron Carbonate}}{FeCO_3} + \underset{\text{Hydrogen}}{H_2} \qquad \textbf{(16-6)}$$

وهو الذي يؤثر على درجة صلاحية الماء للشرب.

ان زيادة نسبة ايون الهيدروجين في الوسط المعرض للتآكل خاصة الحديد الذي يحتوي على نسبة عالية من الكربون أو ما يسمى بالحديد ذي المقاومة الضعيفة Low strength تحدث بثور أو قروح في الأجزاء السفلية من جدران الخزانات تظهر بوضوح لدى الفحص

الدقيق وهذه القروح تظهر في خطوط توزيع المياه بسبب وجود الضغوط الكافية فيها مع ظروف تولد الطاقة الناتجة عن الاحتكاك بين الماء والأسطح الداخلية لخطوط توزيع المياه وحول الفواصل والتوصيلات وأماكن اتصال القطع ببعضها البعض مثل العكوس والحنفيات على اختلاف أنواعها ، وعند تثبيتها بمختلف الطرق والوسائل المستخدمة في التثبيت .

6 – 13 -3 التآكل الميكروبي

يحدث التآكل الميكروبي في خطوط وشبكات توزيع المياه عند ضخ المياه عبر الانابيب ، فتدخل انواع مختلفة من البكتريا عبر الفتحات المختلفة مصحوبة برواسب وشوائب تترسب على جوانب الفتحات والحنفيات مكونة احماض عضوية Organic Acids تسرع حدوث التآكل مكونة نُقر أو حفر في السطح الداخلي فتكون بيئة مناسبة لنشاط الميكروبات التي لا تظهر إلا في التحليل المختبري و يسمى هذا بالتآكل الميكروبي الذي يحدث غالبا في خطوط المياه والغاز والصرف الصحي.

وكما يحدث التآكل في الخطوط والتوصيلات فانه يتم أيضا في محطات ضخ المياه والخزانات التي تستخدم في تخفيف الضغط على الخطوط الرئيسية، ويؤثر التاكل على ترابط قطع الخزان ببعضها وتكون الفرص مناسبة لتسرب المياه خارج الخزان مما يؤدي إلى تكون وسط مناسب للتآكل من الخارج وتلوث المياه من الداخل عند استمرار عملية التعبئة والتفريغ وهذه الخزانات تتعرض دائما إلى عوامل التعرية.

تظهر مؤثرات التاكل خارج الخزانات بشكل بثور وندوب ظاهرة وخفية وفي حالة هبوب رياح شديدة مصحوبة بأبخرة مائية محملة بالأملاح والكلوريدات خاصة في المناطق ذات التربة الصبخة القريبة من السواحل البحرية والمعرضة إلى عواصف رملية طينية متواترة فان حالة التصادم تزداد مع المعدن خاصة الأسطح الخارجية، ويلاحظ ذلك في حالة وجود أحد جوانب الخزان مقابل تيار هوائي كثيف من طرف واحد دون حدوثه في الجوانب الاخرى المحمية ببعض الموانع كالأشجار والمنشآت المجاورة له.

هناك تجاويف تحدث من تكثف وتكون الأبخرة المائية على شكل فقاعات بأشكال مختلفة تختلف باختلاف مقدار الضغط الداخلي للمياه بداخل خطوط المياه أيضا في حال تواتر ضخ المياه بالزيادة أو التوقف المفاجئ، تلعب دورا رئيسيا في حدوث التآكل الداخلي ويشاهد بوضوح في توصيلات مضخات المياه ذات القدرات العالية.

هناك تآكل يحدث بشكل حبيبي Intergranuler Corrosion يظهر على حواف و فتحات خطوط المياه و الخزانات و بشكل رئيسي في الفتحات العلوية للتهوية Vent Pipes حيث

يحدث تكثيف كبير على الجوانب الداخلية لها و هذا التكثيف المحمل بالأبخرة المائية التي تتفاعل مع ما يترسب على الحواف الداخلية للفتحات المذكورة من غبار و أتربة و أوساخ تكون هي مصدرا للأملاح التي تعجل من تحللها ، و في نفس الوقت تظهر تجاويف دقيقة جدا تزداد يوما بعد يوم في حالة تحولها إلى حبيبات صدأ تتساقط داخل الخزان فتزيد من التلوث وعدم صلاحية الماء للشرب و تزيد حموضة الماء أيضا ، و يمثل هذا ضررا بليغا على مستخدمي هذه الخزانات و مستعملي المياه المخزنة فيها سواء للاستخدام البشري أو الصناعي .

ان وجود مركبات الكبريتيدات يزيد من معدلات التاكل أيضا وخاصة إذا كانت المياه مشبعة بالاملاح مثل المياه الجوفية، مياه الانهار والينابيع ويسمى هذا النوع من التآكل Sulfide Stress Corrosion وينتج عن الحركة الميكانيكية اثناء التشغيل كبريتيد الهيدروجين الذي يساعد في تحلل مكونات المعدن الحديدي للخزان على المدى البعيد. ولا يقتصر ذلك على الخزان نفسه بل في أجزاء الوصلات المثبتة على خطوط التغذية والتفريغ.

ملخص الفصل

يمثل التآكل واحدة من المشاكل الرئيسية التي تواجه الصناعة، سواء من حيث حجم الأضرار التي يسببها نتيجة تلف الأجزاء المعدنية وفشلها وما ينجم عنه من توقفات وتكاليف إصلاح وصيانة، أو من حيث حجم التكاليف المصروفة على الوقاية من التآكل والحد منه بأساليب ووسائل متنوعة، مثل تغيير التصميم أو استعمال معادن وسبائك عالية التكاليف أو الطلاء بمواد عضوية ولا عضوية مختلفة أو استخدام أسلوب الحماية الانودية أو الكاثودية. وبشكل عام يمكن تعريف التآكل بأنه الانحلال التدريجي للمعدن بسبب تفاعله مع الوسط الذي يتعرض له [1]. ومن غير الممكن تفادي التآكل أو إلغاؤه بشكل تام إلا انه يمكن السيطرة عليه أو تقليله إلى مستوى بحيث يمكن إهماله [2].

آثار التآكل:

1. آثار مباشرة: التصليح أو الأستبدال.
2. آثار غير مباشرة: خسارة المنتوج، أو التأخر في الأنتاج.

أضرار التآكل:

1. الصيانة والتكاليف التشغيلية.
2. توقف المصنع أو الوحدة الصناعية.

3. خسارة المنتوج.

4. مشاكل السلامة.

5. تلوث المنتوج.

يمكن تجنب التآكل أو تأخيره بالخطوات التالية:

1. أستكشاف خطر التآكل في المراحل المبكرة وأيقاف تفاعلاته غير المرغوبة.

2. أختيار المعدن المناسب للبيئة المطلوبة.

3. توفير / تطوير التغليف مقاوم للصدأ Coating CorrosionResistant.

4. تقليل قابلية التآكل التي يسببها المحيط من خلال المعالجة الكيمياوية مثل استخدام مادة مانع التآكل Corrosion Inhibitor.

5. وضع تصاميم وآليات تقلّل آثار التآكل الى أقصى حد ممكن.

الفرق بين التآكل Corrosion والتشقق Crack:

كيف تحدث عملية التآكل؟

يكون التآكل بالشكل التالي:

المعدن Iron + الأوكسجين Oxygen + الماء Water = حدوث التآكل

وكما نلاحظ فأن التآكل عبارة عن تفاعل ألكتروكيمياوي، وهو مجموع لأربع عمليات جزئية. وهي:

1. تفاعل آنودي Reaction Anodic وكالآتي:

$$Fe = Fe^{+2} + 2e^{-} \qquad \textbf{(17-6)}$$

2.تفاعل كاثودي Cathodic Reaction وكالآتي:

$$O2 + 2H_2O + 4e = 4OH^{-} \qquad \textbf{(18-6)}$$

3 . أنتقال الألكترونات الى المعدن.

4 . تدفق التيار خلال الألكتروليت.

معدل التآكل:Corrosion Rate

ويمكن تحديده بواسطة العملية الأبطأ في العمليات الاربعة المذكورة أعلاه .ويمكن إهماله في حالة حدوث أحد الحالات التالية:

- إذا كانت العملية الآنودية بطيئة.
- إذا كانت العملية الكاثودية بطيئة لأن الأوكسجين يتشتت ببطء.
- إذا كانت الموصلية الكهربائية للألكتروليت واطئة.

أن الظروف المثالية لحدوث التآكل هي أن توازن العملية الكاثودية يجب أن يكون أعلى من توازن العملية الأنودية. وكالآتي:

$$E_{eq,c} > E_{eq,a}$$

ولغرض عدم حدوث التآكل يجب أن يكون توازن العملية الكاثودية اقل من توازن العملية الآنودية.

العملية الكاثودية:Cathodic Process

- تفاعل الأوكسجين:

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \qquad \textbf{(19-6)}$$

-تفاعل الهيدروجين:

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad \textbf{(20-6)}$$

-تقليل جزيئات الاوكسجين.

التآكل الحُفري:Pitting Corrosion

ينشأ هذا النوع من التآكل بسبب:

- وجود الكلوريدات.
- وجود جزيئات الأوكسجين.
- وجود البكتريا.

ولمنع هذا النوع من التآكل يجب اتخاذ الخطوات التالية:-

1.إزالة الكلوريدات ومؤكسدات مثل الأوكسيجن المذاب من المحيط.

2 . تجنب توقف الجريان (الركود) حيث أنه تساعد على تنقر الأنابيب.

3 . أستعمل تصميماً مثالياً للتصريف.Drainage

4 . تأكد من الأختيار المناسب للمادة، من حيث نوع السبيكة والمعاملة الحرارية.

5 . أستخدام الأضافات Additives مثل مانع التآكل Corrosion Inhibitorالحاوية على $SO4^{2-}$ و $NO3^{-}$ لتقليل التنقّر .

6 . أستخدام الحماية الكاثودية والحماية الآنودية.

7 . أستخدام معالجة مناسبة للسطوح.

6 -14 اسئلة الفصل

س 1: ما المقصود بتعديل وتغيير وسط التاكل وما هي طرقه؟

س 2: عرف التاكل؟ ووضح لماذا يعتبر التاكل مشكلة العصر؟

س 3: اذكر الاضرار التي يسببها التاكل؟ موضحا تاثيره على الخواص الميكانيكية للمعادن؟

س 4: عرف كلا مما ياتي:

1 – الوسط الالكتروليتي 2 – الانود 3 – الكاثود 4 – الموصل 5 – السلسلة الكهروكيميائية.

س 5: اشرح ميكانيكية التاكل موضحا ذلك بالمعادلات الكيميائية؟

س 6: اذكر العوامل المؤثرة في اختلاف جهد المعدن؟

س 7: اذكر انواع التاكل مبينا اكثرها تاثيرفي المصانع البتروكيمياوية؟

س 8: أحسب معدل التآكل لانبوب معدني بياناته كالآتي:

أ- السمك الأصلي = 10 ملم بعد عدد ساعات تشغيل تساوي 80000 ساعة.

ب- السمك الحالي = 4 ملم بعد عدد ساعات تشغيل تساوي 10000 ساعة.

س 9: انبوب سمكه الحالي 8 ملم وأقل سمك مسموح به يساوي 5 ملم ومعدل تآكله السنوي يساوي 1.55 ملم/ السنة. المطلوب العمر المتبقي له.

س10 – اجب عن الفرعين الاتيين:

أ – اذكر طرق تجنب التاكل؟

ب - فلز من معدن الحديد على شكل مكعب، طول ضلعه 2 سم، وضع على إحدى قواعده في محلول الكتروليتي لمدة من الزمن تساوي 300 ساعة. اذا كان الوزن المفقود يساوي 0.3 غرام خلال هذه الفترة، احسب معدل اختراق التآكل علما أن كثافة الحديد تساوي 7.87 غرام/سم^3.

المصادر العربية

1-د.كوركيس عبد ادم ، د.حسين كاشف الغطاء " كيمياء وتكنولوجيا البوليمرات" الطبعة الأولى -مطبعة جامعة البصرة-1983..

2- د.محمد مجدي عبد الله "كيمياء البوليمرات" دار الفجر للنشر والتوزيع-2005.

3- د.جابر شنشول جمالي" الصناعات البتروكيمياوية" الطبعة الاولى مطبعة الفرح – بغداد-2004.

4- كتاب الكيمياء الصناعية كلية التربية/ جامعة بغداد 2006 .

المصادر الأجنبية

1- Dunn, Kevin M. (2010)" Scientific Soapmaking: The Chemistry of Cold Process"

2- Michael Phillips (March 11, 2008). "Nablus' olive oil soap: a Palestinian tradition lives on". Institute for Middle East Understanding.

3- Charles Benn (2002)" everyday Life in the Tang Dynasty. Oxford University Press Civilization". Beauty Imagined: A History of the Global Beauty Industry. Oxford University Press.

4-R.J.Young and P.A.Lovell "Introduction to polymers "Chapman and Hall, London, 1991.

5-L.F.Hatch and S.Marter" From hydrocarbon to petroleum" Gulf, Huston, 1991.

6-N.G.Graw, W.G.Buckly and C.P. Becknell "Principle of polymer engineering" 2nd edition, Oxford University, 1991.

7-W.Fred and B.Meyer "Text book of polymer science" Wiley, New York, 1984.

8-Mc Graw Hill, Enclopedia of Science and Technology 10th edition vol.14 p: 162, 1999.

9-J.M.G.Cowie"Polymers" Chemistry and Physics of modern materials" Blaclie, Glasgow, London, 1991.

10-A.W.Birley "Plastic materials properties and applications "Leonard Hill, New York, 1982.

11-P.S.Malcolm "Polymer chemistry" Acadamic, 1984.

12-P.C.Painter and M.M.Cdeman"Fundmental of polymer science an introductory text" ERS press, 1997.

13- Thermal Cracking of Petroleum by James G. Speight Published Springer 2003.

14 – Carl E .Lock ," Mechanism of Corrosion of Steel in " Concrete