

((الفصل الاول))

المقدمة

عُرف النفط (البترو) منذ آلاف السنين حيث عرفته شعوب العالم ذات الحضارات القديمة كبابل وسومر ومصر والصين وروسيا . وقد ورد ذكره في الكتب المقدسة (القرآن الكريم - سورة الكهف) وكذلك ذكره الرحالة الأوائل . وقد جاء في التاريخ القديم أن فُلك نبي الله نوح (عليه السلام) قد غطى من الداخل والخارج بالقطران .

أما في العصور الحديثة وبالتحديد في القرن التاسع عشر اصبح البترول هو أهم مصدر للطاقة في الحضارة الإنسانية وصار أهم مصدر للحرارة والضوء بل هو أهم مصدر للطاقة في العالم ، حيث كان نجاح (ادوين دريك) عام 1859م في حفر أول بئر نفطي في شمال غربي ولاية (بنسلفانيا) الامريكية بداية للصناعة النفطية في العالم. حيث أن الصناعة والآلات والماكينات ووسائل النقل المختلفة تعتمد اليوم على البترول في كل احتياجاتها بل أن النفط اليوم يعتبر العامل الأكثر تأثيراً في اقتصاديات العالم ويعتبر النفط حالياً المصدر الأول للثروة الوطنية في معظم بلدان العالم المنتجة له.

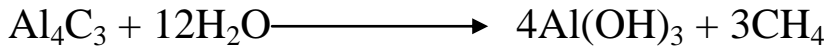
يسمى النفط الخام عادة (البترو) وتعني (زيت الصخور) أي (Rocks - Oil) لكونها مشتقة من مقطعين لأصل لاتيني الأولى Petra وتعني الصخور والثانية Oleum وتعني الزيت . وهو مزيج من مواد هيدروكربونية أو مشتقات هذه المواد الغازية والسائلة والصلبة والتي تتكون بصورة طبيعية.

أصل النفط

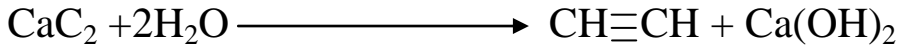
يعتقد العلماء أن النفط الذي نستعمله اليوم قد تكوّن منذ ملايين السنين ولكن لا أحد يعلم تماما كيف تكون هذا البترول وما هو أصله ومن المعروف أنه يوجد في قيعان البحار والمحيطات ويستقر الكثير منه الآن بعيدا تحت سطح الأرض في المناطق البرية وهناك نظريتان مهمتان تفسران أصل النفط وهاتان النظريتان هما:

أولا : النظرية المعدنية : وضعت هذه الفرضية من قبل العالم مندليف عام 1876م حيث تشير هذه الفرضية إلى أن المركبات الهيدروكربونية التي يتكون منها الخليط النفطي تتكون في باطن الأرض بفعل بخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن يساعد في ذلك حرارة باطن الأرض وعوامل مساعدة أخرى.

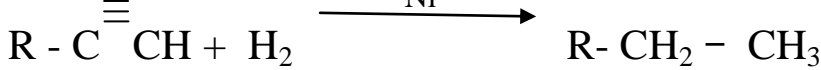
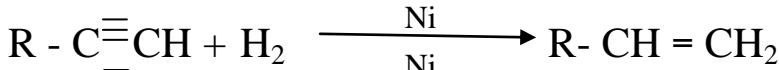
وقد أيد بعض العلماء هذه النظرية نتيجة امكانية إنتاج غاز الميثان (وهو من المكونات الغازية الاساسية للبترول) من تفاعل كاربيد الالمنيوم مع الماء .



وكذلك امكانية تحضير المركبات الهيدروكربونية من هدرجة الاستيلينات التي يمكن الحصول عليها من الاستلين المحضر من تفاعل كاربيد الكالسيوم مع الماء وكما في المعادلة



وباستخدام عوامل مساعدة كالنيكل والحديد وغيرها يمكن الحصول على هيدروكربونات مختلفة من خلال عملية الهدرجة وكما في المعادلات الآتية



إلا أن هذه النظرية قد عارضها الكثير من العلماء وذلك بسبب عدم اكتشاف آثار لكاربيدات الفلزات في مناطق استخراج النفط هذا بالاضافة الى ان هذه النظرية لم تفسر كيفية تكون مركبات كل من النتروجين , الكبريت والاكسجين ضمن التركيب العام للبترول . وقد الغيت هذه النظرية في الوقت الحاضر واعتمدت النظرية العضوية كتفسير علمي لأصل البترول .

ثانيا : النظرية العضوية : تفسر هذه النظرية تكون البترول من النباتات الميتة ومن اجسام مخلوقات دقيقة لاحصر لها وتضمنت هذه النظرية أن مثل هذه البقايا ذات الأصل الحيواني أو النباتي قد ترسبت في قيعان البحار القديمة وترسبت فوقها المزيد من الصخور المحتوية على المواد العضوية نفسها التي تحملها لأنها لتصب في البحار . وقد شكلت هذه المواد العضوية المختلطة بالطين والرمال طبقة فوق طبقة استقرت في قاع البحار . ولأن الطبقات القديمة قد دفنت تحت اعماق ابعدها وابتعدت تحللت المواد العضوية بفعل الوزن والضغط القائم فوقها وهذا الضغط الهائل يولد أيضا حرارة . وبفعل الحرارة والضغط بالإضافة إلى النشاط الإشعاعي والتمثيل الكيميائي والبكتيري تحولت المادة العضوية إلى مكونات الهيدروجين والكربون التي تتحول في النهاية إلى المادة التي تعرف الآن (البترول) والتي تعتبر المصدر الرئيسي للطاقة في العالم بالإضافة لاستخداماتها الأخرى.

وجود النفط واستخراجه

يوجد النفط في باطن الأرض على شكل قطيرات دقيقة بين حبيبات الرمال والحجر الرملي وفي شقوق الحجر الجيري وليس صحيحا ذلك المفهوم الخاطيء أن البترول يوجد على شكل بحيرات أو أنهار أو ينابيع وهناك عدة أنواع من التراكيب الجيولوجية تصلح لتجميع زيت البترول الخام. وهناك شرطان اساسيان لأحتجاز هذا الزيت في الخزان الجوفي وعدم تحركه هي:

1. لا بد من وجود (مصيدة) لحجز الزيت وتمنع تحركه خلال الطبقة التي تحتويه.
 2. وجود حاجز من الصخور الصماء يمنع هروب الزيت إلى طبقات أعلى .
- وتتسبب الضغوط الهائلة في تحرك الزيت والغاز إلى طبقات أكثر مسامية مثل الحجر الرملي والحجر الجيري . ويستمر تحرك الزيت خلال الطبقات المسامية في التراكيب الجيولوجية ، إلى أن يصادف طبقة من الصخور الصماء غير المسامية حيث لا يمكن للزيت أن ينفذ من خلالها فيبقى مكانه وفي مثل هذه الأماكن يتجمع الزيت والغاز والماء،

ونتيجة كل ذلك تكونت (المصائد) أو (مكامن) مناسبة لأحتجاز الزيت والماء وتجميعها وهذه المصائد هي المصدر الرئيسي لأحتياجات العالم اليوم من البترول والغاز الطبيعي وهي عادة ما تكون على مسافات بعيدة الأعماق . بعد تحديد أماكن (المصائد) أو المكامن المحتملة من قبل فرق المسح الزلزالي يمكن التأكد من وجود النفط أو الغاز الطبيعي بحفر ثقب من سطح الأرض إلى خزان النفط أو الغاز ويسمى هذا الثقب (بئر النفط أو الغاز الطبيعي) تبدأ عملية الحفر بدوران المثقاب، فيثقب الصخور تحته ثم يندفع إلى الأسفل ويغوص معه الأنبوب الفولاذي إلى نهايته وبعدها يثبت أنبوب فولاذي جديد في نهاية الأنبوب السابق . وهكذا يستمر الحفر الذي قد يصل إلى عمق عدة الآف من الأمتار . وبما أن المثقاب يسخن أثناء دورانه يستعمل الطين خلال الحفر (وقد تستعمل مواد أخرى بشكل رغوة لعملية تبريد المثقاب) وبعد وصول الطين إلى المثقاب يخرج من فتحات به فيختلط بفتات الصخور ثم نتدفع جميع هذه المواد إلى أعلى بفعل الضغط الناتج من ضخ الطين من أعلى البئر .

ويبدأ تدفق النفط والغاز إلى سطح الأرض . وقد يكون تدفقهما في البداية عنيفا جدا فيطير النفط وأنايبب الحفر في الهواء . لذلك يجب منع تدفق النفط إلى سطح الأرض في هذه المرحلة من خلال تثبيت مجموعة من الصمامات في أعلى البئر .

نقل وتخزين النفط الخام ومشتقاته

لكي تتم الاستفادة القصوى من الخامات البترولية كتصديرها أو تكريرها للحصول على المشتقات المختلفة يتم تجميع البترول المستخرج من الآبار عبر شبكات أنابيب تمتد خلال الحقول البترولية القريبة من بعضها وتجميعه في صهاريج تخزين ذات سعات تختلف حسب كميات الخامات المنتجة . وينقل البترول من مصادر أنتاجه إلى معامل التكرير بأستخدام أنابيبب البترول وناقلات النفط العملاقة والانابيبب المستخدمة تكون من الحديد الصلب وبأقطار تتراوح بين 2 - 26 إنج لنقل البترول ومشتقاته وتمتد من عدة أميال إلى آلاف الأميال .

أما عن شبكات الأنابيب التي تنقل المنتجات البترولية الغازية والسائلة من مصافي البترول إلى مصدر استهلاكه فهي تنتشر في العديد من الدول وأصبح من السائد الآن توفر شبكات الغاز الطبيعي عبر المدن ، لتوفير الطاقة المنزلية بدلا من تعبئة الغازات البترولية المسالة في اسطوانات محدودة السعة وتتطلب جدا ووقتا لإعادة ملئها بالإضافة إلى المخاطر التي قد تحدثها هذه (القناني) أو الأسطوانات عند سوء استخدامها أو عطلها . وتستخدم الأنابيب البلاستيكية لنقل مشتقاته البترول عبر المدن . ومن الأخطار المحسوبة على نقل البترول ومشتقاته عبر الأنابيب تعرض هذه الأنابيب إلى عوامل التعرية والتقلبات المناخية والهزات الأرضية والتخريب مما يعرضها للتلف وتلوث البيئة المحيطة بالأماكن التالفة . ناهيك عن الحرائق الناتجة عن التسربات البترولية . وتعد ناقلات النفط العملاقة من أهم الوسائل الشائعة لنقل الخامات البترولية ومنتجاتها عبر القارات ويتم بأستخدام الناقلات نقل أكثر من 80% من الإنتاج العالمي للبترول . وتتراوح سعة هذه الناقلات بين 100 الف - 250 الف طن .

ولا يخفى الآن مدى خطورة الزيادة المستمرة في حمولات الناقلات العملاقة وتعرضها المستمر للجنوح على الشواطئ أو الاصطدامات البحرية مع السفن الأخرى والألغام البحرية خصوصا في أثناء الحروب الاقليمية . وينتج عن ذلك تسرب البترول بكميات كبيرة إلى السطح مما يؤدي إلى تلوث البيئة البحرية والشواطئ وما في ذلك من اخطار على الحياة الفطرية البحرية والبرية . ومن المشكلات الأخرى التي تسببها هذه الناقلات أنها لا تستطيع بكامل حمولتها المرور عبر الممرات المائية الصناعية التي عادة ما تكون ضيقة وضحى ويتطلب العبور من خلالها رسوما باهظة وأخيرا وأثناء رحلة العودة لهذه الناقلات فإنها تقوم بدفع كميات من ماء البحر في خزاناتها لحفظ توازنها وهي فارغة وفي اجواء المحيطات المتقلبة ثم تقوم بتفريغ هذه المياه المحملة أو الملوثة ببقايا النفط الخام قبل الدخول إلى موانئ الشحن مما يؤدي إلى تلوث الشواطئ القريبة من هذه الموانئ وقد وضعت العديد من القوانين الدولية التي تحرم هذه العمليات في أعالي البحار فقط.

ولا يقتصر نقل المنتجات البترولية على الناقلات والعبارات والأنايب البترولية ولكن يتعدى ذلك إلى معظم وسائل السك الحديدية في عربات تتراوح سعتها بين 10 - 15 طن وتجهزه بإمكانات خاصة لتقي بالغرض المطلوب . أما الغازات البترولية المسالة فتتقل في عربات تتحمل الضغط البخاري العالي لهذه الغازات . كما تنقل المنتجات الثقيلة في عربات مجهزة بسخانات تحفظ هذه المنتجات في الحالة السائلة كي تسهل عملية ضخها . وتستخدم سيارات النقل الثقيلة في نقل الغازات المسالة والجازولين وزيت الغاز وزيت الديزل من معامل التكرير إلى مناطق الاستهلاك والتوزيع والتصنيع وتجهز هذه السيارات بأسلوب خاص حسب ما يتطلبه المنتج المطلوب نقله .

التركيب الكيميائي للنفط الخام

إن هيدروكربونات السلاسل البارافينية والنفثينية والاروماتية هي المركبات الأساسية الداخلة في التركيب الكيميائي للبتروول حيث تشكل هذه السلاسل 80 - 90% من تركيب البتروول . كما توجد في البتروول بالإضافة إلى ذلك كميات ضئيلة نسبيا من المركبات الاوكسجينية والكبريتية والنتروجينية. تتحدد خواص البتروول الفيزيائية والكيميائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه. ويمكن تقسيم مكونات النفط الخام إلى قسمين رئيسيين هما مكونات هيدروكربونية ومكونات غير هيدروكربونية، وهي كما يلي:

أولاً: المركبات الهيدروكربونية

أ- الهيدروكربونات البارافينية (الالكانات)

إن الالكانات الداخلة في تركيب النفط عبارة عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة الاعتيادية وكما هو معروف عن الالكانات فإنها قد تكون مستقيمة السلسلة أو متفرعة.

ويمكن تلخيص الصفات الفيزيائية لهذه السلسلة كما يلي :

الحالة	عدد ذرات الكربون
غازات	$C_1 - C_4$
سوائل	$C_5 - C_{15}$
مواد صلبة	$C_{16} \longrightarrow$

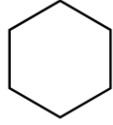
والمركبات الأربعة الأولى هي الميثان ، والإيثان ، والبروبان والبيوتان والتي تشكل التركيب الاساسي للغازات الطبيعية المصاحبة للبتترول الخام . أما المواد التي تحتوي على ذرات كربون من 5 - 15 فإنها تكون مواد سائلة مثل البنتن والهكسان والهستان والاوكتان ... الخ . بينما تكون المركبات التي تحتوي على أكثر من 15 ذرة كاربون فإنها تشكل المواد الصلبة والتي تسمى (الشموع البارافينية) وكما نعلم من دراستنا الكيمياء العضوية أن الالكانات أما تكون مستقيمة السلسلة او تكون متفرعة ويزداد عدد الايزومات للالكانات مع زيادة عدد ذرات الكاربون فيها وهذه الصفة اهمية كبرى في عمليات الفصل بالاضافة إلى تأثيرها على جودة النفط الخام كما انها تؤثر تأثيرا بالغا على بعض الصفات الفيزيائية المهمة للمشتق البترولي .

إن الايزومات المختلفة للالكانات تكون ذات درجات غليان متقاربة الامر الذي يؤدي إلى صعوبة فصل مكونات النفط الخام لذلك نرى أن التركيب الكيميائي للبتترول معقد جدا لاحتوائه على لكثير من المركبات العضوية وغير العضوية . ومن الامثلة على تأثير الايزومات في الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات البترول هو مقارنة الهبتان المستقيم السلسلة (n-heptane) والذي عدده الاوكتاني صفر مع ايزو اوكتان (iso-octane) الذي عدد الاوكتان له يساوي (100). وتؤثر نسبة الالكانات المتفرعة والعادية المستقيمة على نوعية النفط الخام فعندما يحتوي على بارافينات عادية اعلى يكون ذو كثافة اقل وعدد اوكتاني اقل بينما البارافينات المتفرعة تعمل على رفع خصائص وقود الكازولين المحركية.

ب- الهيدروكربونات النفثينية (الالكانات الحلقية)

الحلقية المشبعة وصيغتها العامة C_nH_{2n} وهي اكثر الهيدروكربونات المكونة للنفط. توجد في مشتقات النفط ذات درجات الغليان المنخفضة ومن اهمها البنتان الحلقى cyclopentane والهكسان الحلقى cyclohexane .

Cyclohexane



Cyclopentane



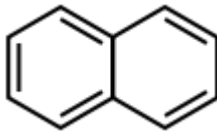
أما نفثينات المشتقات البترولية عالية الغليان فيكون تركيبها متعدد الحلقات اي تحتوي على عدة حلقات ذات سلاسل بارافينية .

ج- الهيدروكربونات الاروماتية :

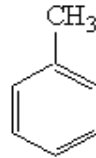
وتشمل البنزين ومشتقاته مثل التولوين وغير ذلك بالاضافة إلى النفثالين ومشتقاته وتدخل في تركيب جميع مشتقات البترول . يحتوي الكازولين على البنزين والتولوين اما الكيروسين فيحتوي على هيدروكربونات اروماتية احادية الحلقة كما قد يحتوي على مشتقات ثنائي الفينيل والمشتقات ذات درجة الغليان العالية تحتوي في تركيبها على مشتقات البنزين ذات السلسلة الجانبية الاليفاتية الطويلة والقصيرة.



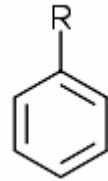
البنزين



النفثالين



التولوين



الكيل بنزين

R = سلسلة اليفاتية طويلة أو قصيرة

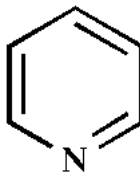
المشتقات البترولية عالية الغليان تحتوي على هيدروكربونات اروماتية بنسبة أعلى من المشتقات منخفضة الغليان . أي أن الكازولين يمكن أن يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكربونات النفثينية ويكون محتواه الاروماتي قليل .

وبالعكس من ذلك فان المشتقات الغنية بالهيدروكاربونات البارافينية تحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكاربونات الاروماتية ولقد اكتشف ان المشتقات البترولية الزيتية ذات درجات الغليان العالية تحتوي على حلقات اروماتية ونفتينية في الوقت نفسه .

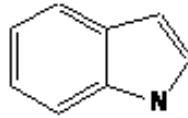
ثانيا: المركبات غير الهيدروكاربونية للبترول

أ- المركبات الكبريتية : توجد مركبات الكبريت في جميع انواع البترول أما بشكل حر أو مركبات كبريتية وقد تصل نسبتها إلى 7% وكلما انخفضت نسبة المركبات الكبريتية كان البترول من النوع الجيد . لذلك يكون البترول الحاوي على نسبة 0.5% وقل كبريت يعد هذا الخام منخفض الكبريت وذوجودة عالية ومن المركبات الكبريتية الموجودة في النفط الخام كبريتيد الهيدروجين H_2S ، المركبات $R-SH$ ، والكبريتيدات $R-SR$ وثنائي الكبريتيدات $R-S-S-R$ والكبريتيدات الحلقية مثل الثايوفين . ويوجد الكبريت في معظم المشتقات البترولية وكلما زادت درجة غليان المشتق زادت نسبة وجود الكبريت .

ب- المركبات النتروجينية : تشكل هذه المركبات نسبة قليلة من مكونات البترول (0.03 إلى 0.3%) مع زيادة الوزن النوعي للبترول تزداد نسبة وجود هذه المواد . ويوجد النتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي وتتركز هذه المركبات في المتبقي بعد التقطير الاولي مثل البيريدين والاندول والبيرول .



البيريدين

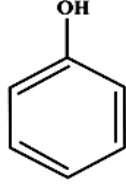


الاندول



البيرول

ج- المركبات الاوكسجينية : لا تزيد نسبة هذه المركبات في البترول على 1% وتنتمي إلى الحوامض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الاسفلتية الراتنجية . والحوامض النفثينية هي مركبات حلقية تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل مثل الحوامض العضوية والنيونولات والاسترات والكحولات والراتنجات .



R-COOR⁻ , R-OH , R-COOH

د- المركبات اللاعضوية : ان البترول بعد حرقه يحتوي على عناصر لاعضوية اخرى غير الكبريت والنتروجين وتشمل هذه العناصر الفناديوم V والفسفور P والبوتاسيوم K والنيكل Ni واليود I وغيرها كما يحتوي البترول على كلوريد الصوديوم وبنسبة لاتزيد عن 0.7% وهو مادة غير مرغوب فيها لأنها عند تحللها ينتج حامض HCl الذي يسبب التآكل في المعدات والمكائن في مصافي النفط .

هـ المواد الاسفلتية والراتنجية : وهي مركبات متعدد الحلقات ذات وزن جزيئي عالي جدا وتكون متعادلة وتحتوي على الكبريت والاكسجين وتتركز في المتبقي من التقطير . ويتسبب وجودها باعطاء البترول لونا غامقا ويساعد وجودها في الوقود على تكوين فحم الكوك والقشور في اسطوانات المحرك .

وتنقسم هذه المواد إلى قسمين هما 1- راتنجات متعادلة تذوب في الكازولين الخفيف . 2- الاسفلتينات هي نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكربوكسيلية . لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم وكبريتيد الكربون .

تصنيف النفط الخام

يصنف النفط الخام اعتمادا على التركيب الهيدروكربوني له حيث يمكن تقسيمه إلى :

1. البترول ذو الاساس البارافيني : يحتوي عموما على الهيدروكربونات البارافينية وغالبا ما يعطي كميات جيدة من الشمع البارافيني وزيوت التزيت ذات الجودة العالية وقد يحتوي على نسبة قليلة من المواد الاسفلتية.

2. البتروول ذو الاساس الاسفلتي : يحتوي على نسبة عالية من المواد الاسفلتية وغالبا يكون محتواه الهيدروكربوني من النوع الحلقي (النفثيني) وتكون نسبة الشمع البارافيني فيه قليلة جدا وتحتاج زيوت التزيت المنتجة منه إلى نوع من المعالجة لتكون في كفاءة الزيوت المنتجة من الخامات البارافينية .
3. البتروول ذو الاساس المختلط : ويحتوي هذا النوع علىنسب متساوية من الشمع البارافيني والمواد النفثينية بالاضافة لاحتوائه على هيدروكربونات اروماتية بنسب قليلة.

الصفات الفيزيائية للنفط الخام

حيث تعتمد هذه الصفات اساسا لتقييم النفط الخام وتشمل :

1. الوزن النوعي النسبي ودرجة API : تعرف الكثافة على انها كتلة وحدة الحجم في درجة حرارة معينة . اما الوزن النوعي فانه يعرف على انه وزن حجم معين من المادة إلى وزن نفس الحجم من الماء وقد يسمى بالكثافة النسبية وتستخدم هذه المصطلحات لقياس الكثافات المواد المختلفة . أما النفط والمشتقات النفطية فيتم حساب وزنها بطريقة معهد النفط الامريكي American petroleum Institute وتشمل طريقة API او وحدة API للنفط او المشتقات النفطية وتستخدم العلاقة الاتيه في ذلك

$$API = \frac{141.5}{\text{الوزن النوعي}} - 131.5$$

(يشترط قياس الوزن النوعي عند درجة حراره 60 فهرنهايت)

وتبدأ قيم API من (10الى50) ولكن معظم انواع البتروول الخام تكون هذه الدرجه محصوره بين (20-45) API والجدول ادناه يحتوي على قيم API لبعض انواع البتروول ومشتقاته

الماده	الوزن النوعي	API
نفط ثقيل	0,95	18 °
نفط خفيف	0.84	36 °
بنزين	0,74	60 °
اسفلت	0,99	11 °

وتستخدم قيم الكثافة والوزن النوعي للدلالة على التركيب الكيميائي للنفط الخام حيث ان الهيدروكربونات البارافينية تكون كثافتها قليلة اما النفثينية والاولنفينية فكثافتها متوسطة وتكون كثافة المركبات الاروماتيه عاليه

2. اللزوجة: تعرف اللزوجة بانها المقاومة التي تبديها طبقات السائل لغيرها اثناء مرورها عبر انبوب شعري في درجات حراره معينه وضغط ثابت تستخدم معدات خاصه للزوجه هي البيوز PIOS اما اذا قسمت وحدة اللزوجه سنتبوينز على الوزن النوعي فتكون وحداتها (ستوك)(سم²/ثانيه) اما السيوله فهي مقلوب اللزوجه وتعتبر اللزوجه من الصفات المهمه التي تحدد طبيعه ونوعيه النفط الخام خصوصا لمعرفة مدى قابليه ماده على الضخ والسحب كما ان تأثر اللزوجه بدرجات الحراره والضغط ذات صلته وثيقه بقابليه ماده على التشحيم والتزييت وعلاقه اللزوجه مع تغير درجة الحراره علاقه عكسيه.

3. معامل اللزوجة: هي صفة مهمة لدهون التزييت والتي تمثل مقدار التغير في اللزوجة عند تغير درجة الحرارة فالدهون ذات الجودة العاليه يكون لها معامل لزوجة عالي.

4. الوزن الجزيئي: يتوقف الوزن الجزيئي للبتروول والمشتقات البتروليه على الوزن الجزيئي للمركبات المكونه لكل منها وعلى النسبه بينها ويتراوح الوزن الجزيئي للنفط الخام بين (250 - 300غم/مول) ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات النفطيه مع زياده درجة غليانها وبسبب اختلاف التركيب الكيماوي للمشتقات النفطيه فتكون اوزانها الجزيئيه غير متساويه فالمشتقات البارافينيه تكون ذات اوزان جزيئيه عاليه بينما المشتقات النفطيه لاروماتيه تكون ذات اوزان جزيئيه واطئه اما النفثينيه فتكون باوزان جزيئيه متوسطه.

5. درجة الوميض والاشتعال والاشتعال الذاتي :

أ. درجة الوميض Flash point: هي الدرجة الحرارية التي تسخن اليها المادة والتي عندما يمتزج بخار المادة مع الهواء وعند تقريب لهب الى المزيج يتولد توهجا ضوئيا واضحا ثم يختفي .

ب. نقطة الاشتعال: هي درجة الحرارة التي تسخن اليها المادة تحت ظروف معينه كي تشتعل وتستمر بالاشتعال عند تقريب لهب اليها بعد امتزاج بخارها مع الهواء.

ج. درجة الاشتعال الذاتي: وهي درجة الحرارة التي تشتعل عندها المادة عند تلاقحها مع الهواء من دون تقريب لهب اليها من الامثله على درجة الوميض (الكازولين اقل من صفر , الكيروسين من 30 - 50م, وقود الديزل 30_90م, زيوت التزييت 130 - 320م) اما درجة الاشتعال الذاتي فانها تعتمد على ثبات المنتج لتاثير الاوكسجين فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات البترولية منخفضة الغليان اعلى من تلك المنتجات عالية الغليان (الكازولين اعلى من 500م, الكيروسين اعلى من 400م, اما المنتجات المتبقية البترولية تتراوح بين 300م - 350م) للدرجات اعلاه اهميه عاليه في التعامل مع المشتقات النفطية وخاصة درجة الوميض حيث تعتبر من اهم الامور التي يجب تعينها للمحافظه على سلامة تخزين المشتقات البترولية وعندما تتغير درجة وميض المادة فهذا يعني ان المادة ملوثة بمشتقات اخرى .

6. معامل الانكسار: ظاهرة (الانكسار) هي تغير سرعة الاشعه الضوئيه واتجاهها عند انتقالها من وسط الى اخر يختلف بالكثافه ويطلق على النسبه بين سرعة الشعاع في الوسطين (معامل الانكسار) او هو النسبه بين زاويه سقوط الشعاع وزاوية انكساره ولاختلاف مكونات البترول فان النفط الخام يكون بمعاملات انكسار مختلفه والبارافينات تكون ذات معامل انكسار قليل بينما النفطية والاروماتيه يكون معامل انكسارها اعلى نسبيا ويزداد معامل الانكسار مع زيادة الوزن الجزيئي للهيدروكربونات ويستخدم جهاز لقياس معامل الانكسار يسمى refractometer (مقياس انكسار الاشعه).

7. التطائرية: هي ميل السائل او الغاز المسال للتبخر اي تحويله من حاله السائله الى الغازيه . ويستفاد منها لتوفير شروط السلامه والخزن للمشتقات البترولييه .

8. نقطة الانيلين: هي درجه الحراره التي يمتزج عندها حجمين متساويين من المشتقات النفطيه والافيلين . وتستخدم لمعرفة المحتوى الاوروماتي للمشتق النفطي وتتاسب درجه الافيلين عكسيا مع المحتوى الاوروماتي للمشتق النفطي .

9. العدد الاوكتاني: هي صفه خاصه للكازولين وهي صفه الاحتراق المبكر او ما يعرف بالخاصيه المضاده للفرقع في محركات الاحتراق الداخلي (البنزين). ان العدد الاوكتاني هو عبارته عن مؤشر لما قد يحصل في محرك السياره من فرقعته اثناء الاحتراق ولفهم معنى العدد الاوكتاني بشكل واضح سنعطي وصفا لظاهرة الفرغه .

ظاهرة الفرغه في محركات السيارات: ان الاحتراق الداخلي في محرك البنزين تبدأ بحركة المكبس داخل اسطوانة المحرك وتمثل دوره كامله فبعد ما يدخل خليط بخار الوقود والهواء الى الاسطوانه يدفعه المكبس الى الاعلى لضغطه وعند ضغط هذا البخار يسخن (كما يحصل لمنفاخ الدراجة الهوائيه عند نفخ الاطار) وعندما يتم انضغاط هذا الخليط وترتفع درجه حرارته الى درجه الاتقاد فسوف يحترق الخليط ذاتيا قبل قدح الشراره من قبل شمعة القدح واذا حصل ذلك داخل حجرة الاسطوانه اثناء حركة الكبس الى الاعلى وقبل وصول المكبس الى اعلى نقطه فان القوه الدافعه الناتجه من انفجار هذا الخليط قبل الاوان ستؤدي الى حدوث الفرغه وسوف تدفع المكبس الى الاسفل قبل وصوله الى اعلى نقطه اي انها ستدفع المكبس ضد حركته الاعتياديه وتحاول ان تدير محور التدوير عكس اتجاه حركته وهذه الظاهره هي التي تسمى ظاهرة الفرغه لان صوتها يشبه الفرغه .

مما تم شرحه اعلاه يظهر لنا بوضوح ان ظاهرة الفرغه مضره بالمحرك وتقلل من كفاءة الاحتراق ويجب تجنبها لانها تدفع بالمكبس ضد حركتها الاعتياديه وتؤدي الى تخلخل في الاجزاء الميكانيكيه للمحرك .

وقد وجد الباحثون ان الانواع المختلفه من مكونات البنزين تعطي نتائج مختلفه فيما يخص كفاءة الاحتراق وحدثت ظاهرة الاحتراق قبل الاوان من عمرها ولوضع

مقياس لحصول ظاهرة الفرقعة لكل نوع من الهيدروكربونات وقد تم اعطاء مركبات الايسواوكتان iso.octan والهيبتان الاعتيادي (100 لالاول وصفر للثاني) فالاول يعطي افضل نتيجة للاحتراق الوقود في المحرك بينما الثاني يحدث معه اعلى ظاهره فرقعه في المحرك وباستعمال محرك لفحص ظاهرة الفرقعه فان اي مركب من المركبات التي توجد في خليط البنزين يمكن ان تقارن مع نسب معينه من خليط الايسواكتان والهيبتان الاعتيادي وبذلك يكون العدد الاوكتاني لاي مركب مايقابله من نسبه مثويه للايسواوكتان في خليط الايسواوكتان وهيبتان اعتيادي.

وقد أستعملت مواد مضادة للفرقة وأشهرها مركبات الرصاص العضوية(رابع الكيلات الرصاص)الأأن هذه المواد قد تم تحريمها لتسببها بتلوث البيئة.وقد أستبدلت بمواد أخرى ويدعى الكازولين(البنزين) الحاوي على مضافات اخرى غير مشتقات الرصاص بالكازولين الغير مرصوص(الخالي من الرصاص) ومن المواد المستخدمة لذلك المركبات الهيدروكربونية الحاوية على الاوكسجين او زيادة نسبة النفثينات في مزيج الكازولين.

العدد السيتاني : هو مصطلح يستخدم للتعبير عن الجودة الاحتراقية لوقود الديزل حيث يمثل هذا العدد النسبة الجمعية للسيتان (Cetane) $C_{16}H_{34}$ التي يجب مزجها مع الفا-مثيل نفتالين في محرك قياسي ويجب ألا يقل عن 50% ليكون مناسباً للاحتراق. إن محركات الديزل تكون مشابهة جداً لمحركات البنزين ولكن الفرق الاساس بينهما ان محرك الديزل لا يحتوي على شمعات الاحتراق وطريقة عمل المحرك تعتمد على احتراق الوقود داخل الاسطوانة ذاتياً دون الحاجة إلى شرارة ، على عكس ما كنا نتفادى حصوله في محرك البنزين. تعتمد السيطرة على الاحتراق الذاتي بشكل دقيق على توقيت هذا الاحتراق ، فعلى عكس محرك البنزين لا يتم خلط الهواء مع الوقود قبل ادخاله إلى اسطوانة المحرك ، بل يدخل الهواء فقط ويسخن اكثر واكثر نتيجة وجود الشوط الصاعد . وعندما يصل المكبس أعلى نقطة في حركته يتم حقن الوقود إلى داخل الاسطوانة ، وعندما يختلط الوقود بالهواء الساخن جدا يشتعل ويؤدي الاحتراق إلى الحصول على قوة الدفع اللازمة للمكبس والتي تنتج عنها الطاقة الحركية .

وتحصل عدة اطوار مميزة عن حقن الوقود إلى داخل الاسطوانة ، فأولا يكون حقن الوقود بشكل سائل . وقد يدخل جزء من الوقود الذي يكون في المقدمة بشكل رذاذ لكي ينتشر إلى جميع اجزاء الاسطوانة وعندما يلتقي هذا الوقود الرذاذي بالهواء الحار يتبخر وترتفع درجة حرارته حتى تصل إلى درجة حرارة الاتقاد (درجة الاستعال الذاتي) ويبدأ الطور الثاني عندما تصل إلى الاحتراق وينتشر إلى باقي السائل والبخار الموجودين داخل حجرة الاحتراق وهنا تحصل قوة الدفع الاولى وفي الطور الثالث وعندما يدخل باقي الوقود إلى داخل الاسطوانة يشتعل ايضا مؤديا إلى زيادة القوة الدافعة على المكبس ، إن هذه الاطوار أو المراحل الثلاث تحدث في عملية الاحتراق ودفع المكبس تحصل جميعها في وقت لا يزيد على واحد من الف من الثانية (0.001 ثانية) إن جهاز حقن الوقود في محركات الديزل يكون دقيق التصميم والصنع وأدق بكثير من اجهزة محركات البنزين وبسبب ضخ الوقود إلى أعلى الاسطوانة عندما يكون المكبس في أعلى نقطة يتم ضخ الوقود بضغط عال جدا ويحدود 150 - 500 ضغط جوي .

((الفصل الثاني))

معالجة النفط الخام واعداده للتكرير

يصاحب البترول اثناء استخراجه من البئر النفطي غازات واملاح ومياه وشوائب ميكانيكية (رمال وطين) لذي يجب فصل هذه الاشياء جزئيا في الحقل وكلها بعد ذلك في وحدات التكرير ومن اهم المعالجات التي تجري على النفط الخام ما يلي :

1. طرد الغازات وتثبيت البترول في الحقول :

إن الغاز الذي يصاحب البترول اثناء استخراجه من البئر يجب فصله عن البترول ويتم هذا الفصل في حقول البترول في اجهزة خاصة تسمى (مصائد) وذلك بواسطة خفض سرعة جريان مزيج البترول الغاز . وللمحافظة على محتوى البترول من المشتقات الخفيفة والغازات الذائبة والتي قد تتبخر اثناء تخزينها لذلك يجب تثبيت البترول في الحقول من خلال امراره خلال مكثف فاصل الغاز gas separator حيث يفصل الغاز وينقل إلى وحدات تنقية الغاز بينما يوجه البترول المثبت إلى مصانع التكرير.

2. نزع الماء والاملاح من البترول

إن الماء والشوائب الميكانيكية (الاملاح والرمل والطين) تصاحب البترول دائما اثناء استخراجه ويفصل الماء من البترول في بعض الاحوال بسهولة نسبية ولكنه يكون مستحلبات ثابتة مع البترول في البعض الآخر . ويجب ان يخضع البترول الذي يكون بشكل مستحلب لمعالجة خاصة معقدة نسبيا للتخلص من الماء والشوائب الميكانيكية . ويؤدي بقاء الشوائب الميكانيكية في المتبقيات البترولية بعد التقطير إلى خفض جودة هذه المتبقيات . ومن الاملاح الموجودة في المستحلبات البترولية هي املاح المغنسيوم والصوديوم وعلى شكل كلوريدات (NaCl , MgCl_2) وعند تحلل هذه الاملاح مائيا ينتج حامض Hcl والذي يؤدي إلى تآكل المعدات والاجهزة.

3. المستحلبات البترولية

هناك نوعان من المستحلبات البترولية هما (الماء في البترول) ويسمى Hydrophobic (والبترول في الماء) ويسمى Hydrophilic والنوع الأول هو الأكثر شيوعا من الثاني .

في النوع الاول يوجد الماء في البترول بشكل قطرات متناهية الصغر وبكميات كبيرة جدا أما النوع الثاني يكون البترول على صورة قطرات مفردة معلقة في الماء . والمستحلبات تتكون عادة بطريقة يمكن تلخيصها كآتي : عند دمج سائلين لا يختلط بعضهما ببعض وأحدهما شنتت في الآخر على صورة جسيمات صغيرة جدا. يجب توفر مادة تالثة ضرورية لتكوين المستحلب تدعى هذه المادة (عامل استحلاب) أو مثبت المستحلب . وتعد المواد الراتنجية الاسفلتية والاحماض النفطية الموجودة في البترول مركبات طبيعية وعوامل مستحلبة هيدروفوبية (كارهة للماء) أما الصوابين الصوديومية والبوتاسيومية التي تتكون من تفاعل الحوامض النفطية الموجودة في البترول مع املاح المعادن الذائبة في ماء الحفر فهي عوامل مستحلبة هيدروفيلية . وتتمتع نفثينات Ca,Al,Fe,Mg بخواص هيدروفوبية . ويمكن إزالة حالة الاستحلاب بالطرق الآتية :

أ- الطرق الميكانيكية : وتتم بالترويق أو الطرد المركزي أو الترشيح ويكون استخدامها محدودا .

ب- الطرق الحرارية : تتم بتسخين المستحلب وخلال ذلك تتمدد الطبقة المثبتة للمستحلب وتتكسر وبالتالي تتجمع قطرات الماء وتندمج مع بعضها تستخدم هذه الطريقة لمعالجة المستحلبات غير الثابتة فقط من خلال تسخين البترول وترويقه في الخزانات . وتؤدي هذه الطريقة لفقدان كمية كبيرة من قطرات البترول الخفيفة في حالة الاحكام غير الكافي .

ج- الطرق الكيميائية : وذلك باستخدام مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية .

د- الطرق الكيميائية الحرارية : حيث تجري عملية تسخين المستحلب بعد إضافة مواد كيميائية ما نعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية وتتم عملية التخلص من المستحلب بهذه الطريقة بنجاح. ويجب أن تختلط المادة المانعة للاستحلاب بالسائل توضع فيه للتخلص من الغشاء الواقي لقطرات الماء .

هـ الطرق الكهربائية : حيث يستخدم مجال كهربائي ذو جهد عال فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال وتتجه إلى الألكترودات وتطبق حاليا على نطاق واسع لنزع الماء والأملاح من البترول.

4. إزالة الأملاح :تؤدي عملية إزالة الاستحلاب من النفط الخام في الحقول إلى تخلصه من معظم الماء والشوائب الميكانيكية إلا أنه يبقى محتويا على الأملاح في حالة معلقة وأهمها كلوريدات الصوديوم والكالسيوم والمغنسيوم وغيرها ولكي يمكن أن تتم عملية التكرير فيجب الا تزيد نسبة الأملاح فيه عن 50 ملغم/لتر وقل من ذلك . تشبه عملية نزع الأملاح عملية إزالة الاستحلاب إلا أنه في عملية نزع الأملاح يحطم المستحلب الاصطناعي الذي يتكون من البترول وماء غسيله ويتم نزع الأملاح من البترول في مصانع التكرير عن طريق غسل البترول بالماء العذب ثم نزع الماء من البترول حيث يعالج البترول المحتوي على نسبة كبيرة من الأملاح بواسطة 10 — 15% من الماء مرتين أو ثلاث مرات.

5. عمليات تكرير البترول والمقصود بالتكرير تجزئة الزيت الخام إلى مكوناته الأساسية وتحويلها الى منتجات نهائية صالحة للاستخدام والتي تمثل على منتجات غازية وسائلة وصلبة وهناك ثلاث عمليات رئيسية للتكرير هي :

1. العمليات الفيزيائية (الفصل) (Separation)

2. العمليات الكيميائية (التحويل) (Conversion)

3. المعالجة أو التنقية (Treatment)

أولا: العمليات الفيزيائية (الفصل Separation)

عمليات الفصل الأكثر شيوعا هي :-

التقطير : وتعتمد على اختلاف درجات الغليان لمكونات النفط وخاصة ذات درجات الغليان الواطئة بواسطة الغليان والتكثيف .

الاستخلاص بالمذيبات : حيث تستخدم مذيبات معينة لفصل مكونات النفط الخام عن بعضها البعض .

أ- **التقطير :** يتم التقطير بواسطة اجهزة التقطير وهي انواع:

1. اجهزة التقطير التجزيئي: في اجهزة التقطير الابتدائي تتم عمليتا التبخير والتكثيف في ابراج التجزئه تحت ضغط مساوي للضغط الجوي وتعطينا هذه الاجهزه ستة منتجات رئيسيه هي: غاز البيوتان(البيوتا غاز) والكازولين والكيروسين اوزيت الغاز (الديزل).

2. التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل: يستخدم هذا النوع من التقطير للحصول على المنتجات بدرجات غليان واطئه وذلك لضمان عدم تجزأالمشتق النفطي المستخلص اما نواتج التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل هي عباره عن زيت زيت غاز ثقيل وزيتو التزيبب والاسفلت والمشتقات الثقيله التي تستخدم كمواد اوليه لعمليات الحل الحراري.

3. التقطير الايزوتروبي: يستخدم لفصل المشتقات المتقاربه جدا في درجات الغليان حيث يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفات معينه مثل أ-الايثاغل مع المزيج ب- ذو انتقائية عاليه اي يمتزج مع احد المركبين فقط دون الاخر ج-يمكن استرجاعه بسهولة واعادة استعماله د- مركب عضوي 3-ان يكون مستقرا حرارياً.

مثال على ذلك هو فصل البنزين (درجة غليانه 80م) عن السايكلوهكسان (درجة غليانه 81م) ويمكن استخدام الكحول المثيلي يفصل المزيج اعلاه بهذه الطريقة حيث تكون درجة غليان سايكلوهكسان - كحول (54.5م) بينما تكون درجة غليان بنزين - كحول (58.3م) وباضافة الماء لكل مزيج على حده يمكن فصل الطبقة العضوية على الطبقة المائية للحصول كل من البنزين والسايكلوهكسان بصورة نقيه.

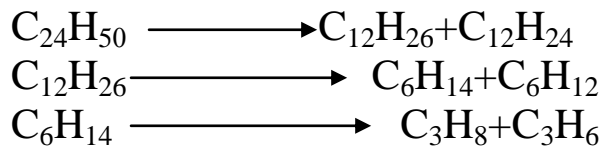
4. التقطير الاستخلاصي : يشبه التقطير الايزوتروبي ولكن تكون درجة غليان المذيب المستخدم اعلى من درجة غليان مكونات المزيج وذو تطايريه قليله فمثلا

لفصل البنزين عن التلويين يستخدم الفينول الذي تكون درجة غليانه اعلى من المزيج وتطايرته واطئه .

ب. الاستخلاص بالمذيبات: يتم فصل مكونات الخام في عملية التقطير حسب درجة غليان كل مشتق وحسب حجم الجزيئات وليس حسب نوعها اي تركيبها الكيماوي اما في عملية الاستخلاص بالمذيبات حسب التركيب الكيماوي للجزيئات مثل بارافينات اوروماتيه اونفتينات فمثلا يتم تنقيه الكيروسين من المركبات الهيدروكربونيه الاروماتيه لان وجودها يجعل الكيروسين يحترق بدخان وروائح غير مرغوب بها في حين يفضل وجود المركبات الاروماتيه الهيدروكربونيه في الكازولين لانها ترفع العدد الاوكتاني وتحسن الصفه الاحتراقيه للكازولين .

2. العمليات الكيماويه (التحويل conversion): العمليات الكيماويه هي عمليات تحويليه وتجري تحت تاثير الحراره والضغط او بالعوامل المساعده والغرض منها زياده كمية المشتقات النفطيه المطلوبه او الكثيره الاستخدام مثل وقود السيارات وتحسين نوعيته وتشمل هذه العمليات التحويليه ماياتي :-

أ. التكسير الحراري thermal cracking: تعتبر من الطرق القديمه حيث استخدمت لأول مره عام 1913 لانتاج المشتقات المطلوبه بصوره تجاريه وتتخلص بتعريض اجزاء معينه من الزيت الخام (زيت الغاز الثقيل) الى درجات حراره عاليه وتحت ضغوط مرتفعه وبدون وجود عامل مساعد حيث تحدث عملية تكسر الجزيئات الكبيره الى جزيئات اصغر وبذلك يمكن الحصول على منتجات خفيفه من الخامات الثقيله والمثال ادناه يوضح عملية تكسير بارافين ذو وزن جزيئي عالي الى بارافينات باوزان جزيئيه واطئه ومنها تتكون الاوليفينات (يجري التفاعل سريعا وبميكانيكه الجذور الحره)



ب. عمليات التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفازي): استخدمت هذه الطريقه لأول مره تجاريا عام 1936. فهذه الطريقه تمتاز بالكثير من المميزات التي جعلتها مفضله

على عملية التكسير الحراري كما ذكرناها سابقا فبواسطة هذه الطريقة نحصل على بنزين ذو نوعية افضل وبدون الحاجة الى ضغط عالي حيث يستخدم عامل مساعد مناسب والذي يكون دوره فقط تسريع التفاعل من دون الاشتراك فيه هناك نوعان من التكسير بالعامل المساعد الاولي يستخدم فيها العامل المساعد فقط اما الثانيه فيستخدم العامل المساعد بوجود الهيدروجين وتسمى الاولي بالتكسير الحراري الغازي اما الثانيه فتسمى التكسير الهيدروجيني hydro cracking حيث تستخدم هذه الطريقة لهدرجة المركبات الغير مشبعه وكذلك تحويل المركبات الحاويه على كبريت ونتروجين الى مركبات مفيده وطرده غازات H_2S والامونيا. واهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطريقة هو نوع من الومينا سيليكات المخلفه (الزيولايت)المكون من 12%الومينا و 88% سليكا وهناك ثلاث انواع من العوامل المساعدة هي:-

العامل المساعد الثابت: حيث يوضع العامل المساعد على شكل رفوف في عمود التجزئه الا ان تنتهي فعاليته حيث يفقد فعاليته بمرورالزمن فيغطي العامل المساعد بطبقة الكاربون (الفحم النفطي او فحم الكوك)وللتخلص من الفحم يمرر تيار من الهواء الحار فيتحول الى غاز ثنائي اوكسيد الكاربون وبذلك يتم تنشيط العامل المساعد .

العامل المساعد المتحرك:ويكون العامل المساعد على شكل كرات تسقط الى داخل المفاعل وللتخلص منه يسحب من الاسفل ويسقط عامل مساعد اخر

العامل المساعد المسال:وهو النوع الاكثر شيوعا واستعمالا وفيهاكون العامل المساعد المستخدم مسحوقا دقيقا يشبه السائل عند تعرضه لتيار هواء ويفقد العامل المساعد تأثيره بسبب تراكم الفحم عليه وتسمى هذه الظاهره (تسمم العامل المساعد) ويتم تنشيطه عن طريق سحبه وامرار تيار هواء ساخن فيعود له نشاطه من جديد ليستخدم مرة اخرى .

واستخدام العامل المساعد في عمليات التكرير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل ولكن لتحسين خواص المنتج ايضا ويقلل من تكوين الهيدرو كاربونات عديمة الفائدة وتكوين بنزين ذو جوده عاليه من خلال تكوين بارفينات متفرعه ومركبات اروماتيه لتحسين العدد الاوكتاني.

من المواد الاولية المستخدمه في هذا التفاعل زيت الغاز وبعض الاجزاء الثقيله المختلفه من عمليات التقطير الاولية للبترول خام ان الكازولين الناتج يحتوي على تراكيب بنسبة عاليه من الايزوبارافينات النافثينات والمركبات الاروماتيه البسيطة. وبالتالي يكون له عدد اوكتاني عالي مقارنة مع نواتج التكسير الحراري التي تشمل بشكل اساسي على الاوليفينات.

مقارنه بين التكسير الحراري والتكسير الحراري بالعامل المساعد (الغازي)

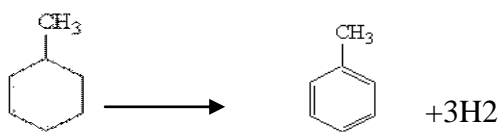
التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
1. يتم التكسير باستخدام الحراره العاليه بدون عامل مساعد	1. يتم التكسير باستخدام الحراره المنخفضة بوجود العامل المساعد
2. يتم في الطور السائل والطور الغازي	2. يتم في الطور السائل فقط
3. لا يستخدم على نطاق انتاجي كبير لانه يحتاج الى معدات مكلفه	3. يستخدم على نطاق انتاجي كبير
4. البنزين الناتج يحتوي على الاوليفينات والكوك	4. البنزين الناتج يحتوي على كميته اقل من الاوليفينات والكوك
5. تستخدم ضغوط عاليه	5. تستخدم ضغوط منخفضه

ج) عملية التحول التركيبي الحفازي (التهديب , إعادة التشكيل)

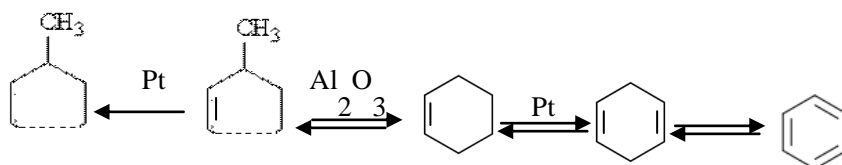
تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج مباشرة من تقطير الخام والنافثا الثقيلة التي تحتوي على نسبة عالية من النافثينات وبالتالي الحصول على نواتج ذات عدد أوكتان أكثر من (90) وبذلك يمكن الإستغناء عن إضافة رابع أثيلات الرصاص المسببة للتلوث البيئي .

تجري هذه العملية بتفاعل المواد الأولية في حالتها التجارية بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية والهدرجة والإزالة الهيدروجينية مثل البلاتين المثبت على الألومينا حيث يعتبر البلاتين الجزء المسؤول عن الهدرجة والإزالة الهيدروجينية , أما الحامضي فهو الألومينا والمسبب لعملية التحول الأيزوميري , إن المادة الأولية للعملية تعاني من التفاعلات الرئيسية التالية :-

1.. إزالة الهيدروجين للنافثينات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين

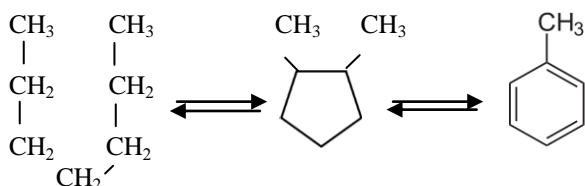


2. تفاعلات أيزوميرية للالكانات الحلقية : حيث تشتمل الخطوط الأولى من التفاعل على إزالة جزيئة للهيدروجين لتكوين أولفين أحادي حلقي يتبعه تفاعل أيزوميري لتكوين أولفين أحادي سداسي الحلقة والذي يدخل في تفاعل إزالة هيدروجين لتكوين المركب الأروماتي المقابل



3. تحويل البارافينات إلى مركبات أرومانية : حيث تتحول البارافينات المناسبة

بواسطة التفاعل الأيزوميري إلى حلقة سايكلوبنتان بتأثير الألومينا



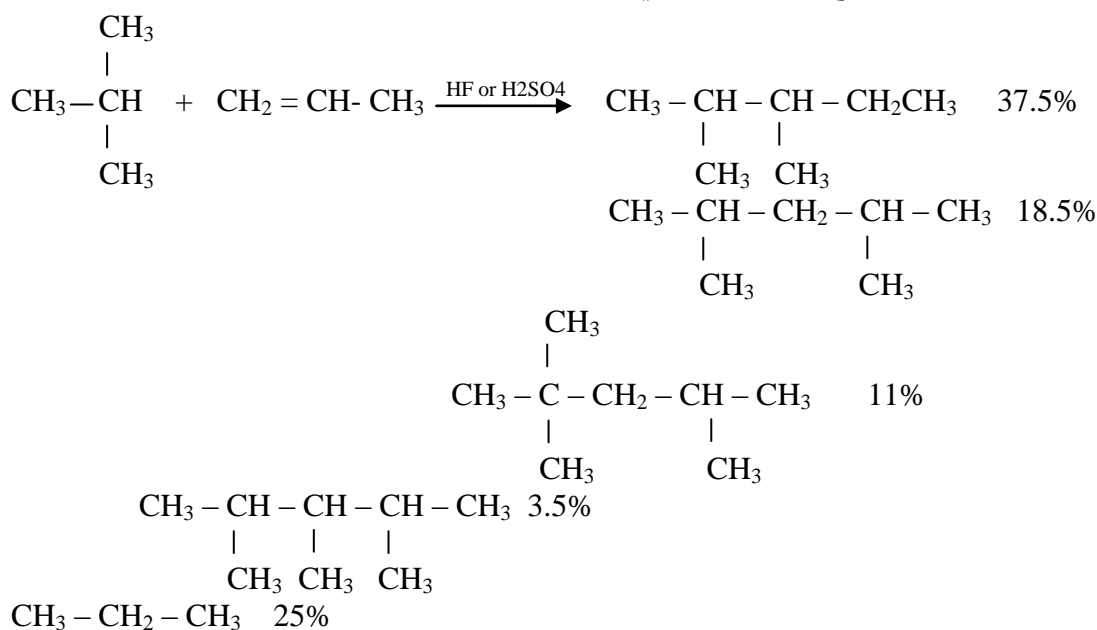
من الملاحظ بأن الخطوة الأخيرة تشتمل على سلسلة من تفاعلات إزالة هيدروجين ، تفاعل أيزوميري وأخيراً إزالة هيدروجين كما في التفاعل السابق . يقتصر التفاعل فقط على C_5, C_6 إذ إن عدد الأوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون واطناً .

ان إضافة الهيدروجين وبنسب محددة يعتبر ضرورياً لمنع تكون الماد الكربونية ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل من فعاليته ، كما وإن جزءاً من الهيدروجين الناتج يعاد ضخه إلى المفاعل لغرض السيطرة على سرعة التفاعل ونسبة إزالة الهيدروجين .

إن الكازولين الناتج يكون ذا عدد أوكتان عالي وبذلك يستغنى عن إستخدام رابع أثيلات الرصاص إحدى مسببات التلوث لبيئي ويسمى بالكازولين الغير مرصص .

د) عملية الأكله الحفازية

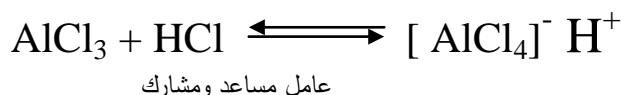
وهي تشتمل على إنتاج مشتقات وقوديه سائله ذات عدد أوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية مثل عمليات التكسير الحراري الحفازي , في هذه العملية تتم إضافة مركب بارافيني إلى آخر أولفيني بوجود عامل مساعد , وبالتحديد تفاعل الأيزوبيوتان مع مركب أولفيني



من الملاحظ بأن المزيج الناتج يحتوي على نسبة عالية نسبياً من الأيزوبارافينات التي يكون لها عدد أوكتان مرتفع , وهو يساوي 90 لهذا المزيج .

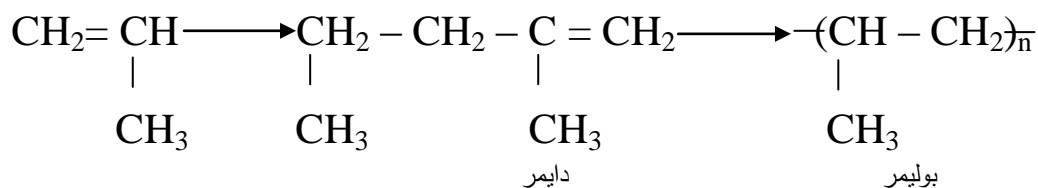
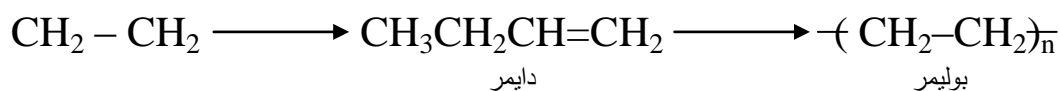
هـ) عمليات التحول الأيزوميري الحفازي

لهذا التفاعل أهمية كبيرة لأنه يشتمل على تحويل البيوتان الإعتيادي إلى الأيزوبيوتان وهي المادة الأساسية المستخدمة في عملية الأكله , علماً بأن المركبات الأعلى من البيوتان الإعتيادي تعطي نواتج ثانوية غير مرغوب فيها مثل القطران , يتم استخدام كلوريد الألمنيوم المنشط بواسطة كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد



و) عمليات البلمره الحفازيه

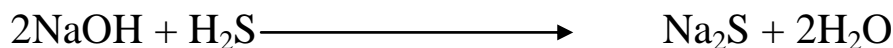
تستخدم هذه العملية في الصناعة البترولية لتحضير بعض مكونات الكازولين .



ثالثا: عمليات المعالجة والتنقيه: تعتبر المركبات الكبريتية والنيتروجينية والاكسجينية شوائب في النفط الخام قد تبلغ نسبتها 1-4% لذا يجب معالجة الخام للتخلص من هذه الشوائب ويتم ذلك بعمليات المعالجة والتنقيه حيث تبذل معامل تكرير النفط الخام جهودا كبيرا لتنقيه منتوجاتها من الشوائب قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلات تاكل الاجهزه وتلوث الهواء ومن هذه العمليات :

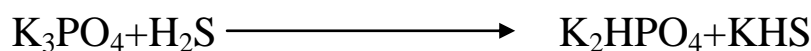
1. ازالة غاز كبريتيد الهيدروجين : وهو غاز غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهه وسهولة تحوله الى الكبريت مما يسبب تاكلا في الالات والمعدات وهناك طريقتان لازالة هذا الغاز وحسب نسبته:

أ.عندما تكون النسبه ضئيله يستخدم محلول الصودا كاويه

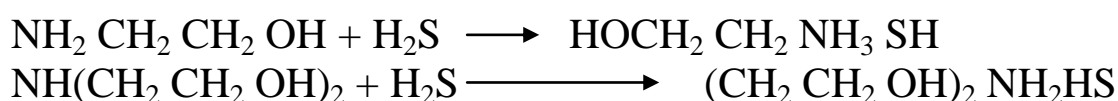


ب.اما اذا كانت النسبه عاليه فيستخدم سائل مناسب لامتصاص غاز H_2S ويستخدم السائل مره اخرى بعد التخلص من الغاز وهناك طريقتان تقليديتان :

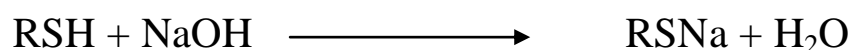
1.طريقة(شل فوسفات) حيث يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم حيث يتم الحصول على فوسفات ثنائي البوتاسيوم الحامضيه ومركبات البوتاسيوم



2.اما الطريقه الثانيه فيستخدم فيها امينات عضويه مثل الايثانول امين اوثنائي ايثانول امين

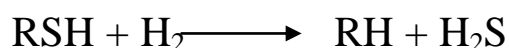


2. ازالة مركبات المركبتان: تعتبر المركبتان من المركبات الغير مرغوب فيها بسبب رائحتها الكريهه لذلك يجب التخلص منها حيث تجري عمليات تنقيه للنفط الخام من هذه المركبات بتحويلها الى مركبات اقل ضررا او مقبوله ويمكن التخلص منها بالمعالجه بواسطة محلول الصودا الكاويه حيث تكون مركبات مذابه في الصودا كاويه

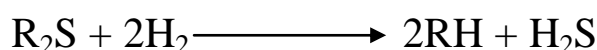


3. التنقيه بالهيدروجين : تعتبر هذه الطريقه من الطرق المهمه تجاريا وتستخدم على نطاق واسع لكونها عمليه متعدده الوظائف حيث تزال المواد الكبريتيه المسببه للتاكل بتحويلها الى H_2S بالاضافه الى ذلك فان هذه الطريقه نعبر من الطرق المهمه لازاله المركبات الكبريتيه والنتروجينيه والاكسجينيه كما يتم بواسطتها تشبع الاولييفينات بتحويلها الى مركبات ثابتة وتسمى في كثير من الاحيان بعملية الهدرجه hydrogenation

أ. الهدرجه مع ازالة الكبريت:



1. هدرجة المركبتان



2. هدرجة الكبريتيد



3. هدرجة الثايوفين

ب. الهدرجه مع ازالة النتروجين:



1. هدرجة البايروول



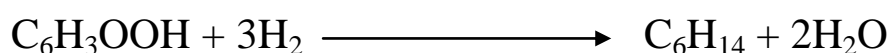
2. هدرجة البيريدين

ج- الهدرجه مع ازالة الاوكسجين



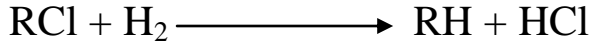
1. هدرجة الفينول

2. هدرجة البيروكسيدات

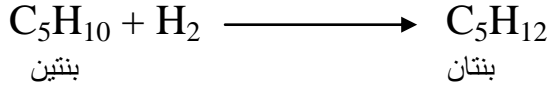


د- الهدرجة مع إزالة الهالوجين

هدرجة الكلوريد



هـ تشبع الاوليفينات



بعض المشتقات النفطية

1. الغاز السائل : هو خليط من غازي البروبان والبيوتان اللذان يمكن تحويلهما إلى سائل باستخدام الضغط والغاز الطبيعي هو المصدر الرئيسي لهما .
ويستخدم هذا الغاز كمصدر للطاقة في المنازل وتسمى عادة {البيوتا غاز} كما يعتبران مواد وسطية لكثير من الصناعات ويجب إزالة غاز H_2S منها بسبب تأثيره التآكلي على الآلات والمعدات واحتراقه ينتج غاز ثاني اوكسيد الكبريت ويتم الحصول على غازي الميثان والايثان من اجهزة التقطير فهي غازات غير قابلة للتكثيف تحت الضغط الجوي وتستعمل في صناعة الاسمدة.

2. الكازولين (البنزين) : هو المزيج البترولي الذي يصل مدى غليانه إلى 150م° وهو خليط من الهيدروكربونات من C_4 إلى C_{12} والكازولين غني بالبارافينات المتفرعة والمستقيمة السلسلة وكذلك النفثينات وحيدة الحلقة والتي قد تحتوي على سلاسل جانبية صغيرة بالاضافة إلى المركبات الاروماتية مثل البنزين والتولوين والزايلين وبعض المركبات الكبريتية ونظرا لكثرة الايزومرات فمن الصعب جدا فصل أي مركب منفرد من الكازولين .

3. الكيروسين : ويعتبر وقودا منزليا للطبخ والتدفئة والاضاءة وهو مكون اساسيا لوقود المحركات النفاثة ويصل مدى غليانه من 150 - 250 م° ويحتوي على البارفينات من C_{12} إلى C_{16} وكذلك النفثينات ثنائية الحلقة ولا يحتوي على مركبات اروماتية أو مركبات غير مشبعة والمركبات الكبريتية .

4. **وقود الغاز (زيت الغاز Gas Oil)** : ويسمى أيضا السولار وهو مزيج المشتقات البترولية ذات مدى غليان بين 250 - 350 م° ويحتوي على هيدروكربونات مشبعة مستقيمة السلسلة وعدد ذرات كاربون تتراوح بين C₁₇ إلى C₂₀ ونفثينات ثنائية الحلقة كما يحتوي على مركبات كبريتية ومركبات نتروجينية قاعدية وغير قاعدية ويضاف له مواد لتحسين العدد السيتاني له مثل نترات الاميل .

5. **زيوت التزييت Lubricating Oil** : مزيج المشتقات البترولية بمدى غليان يتراوح 350 - 500 م° ويمكن تقسيمها إلى زيوت خفيفة (350 - 450 م°) وزيوت متوسطة (400 - 450 م°) وزيوت ثقيلة (450 - 500 م°) وهذه المشتقات تحتوي على خليط من الزيوت والشموع والاسفلت وتختلف نسب هذه المركبات في زيوت التزييت حسب نوع الخام .

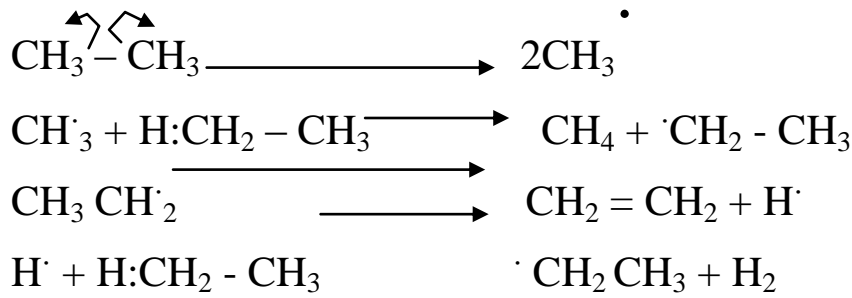
((الفصل الثالث))

أهم الصناعات البتروكيمياوية

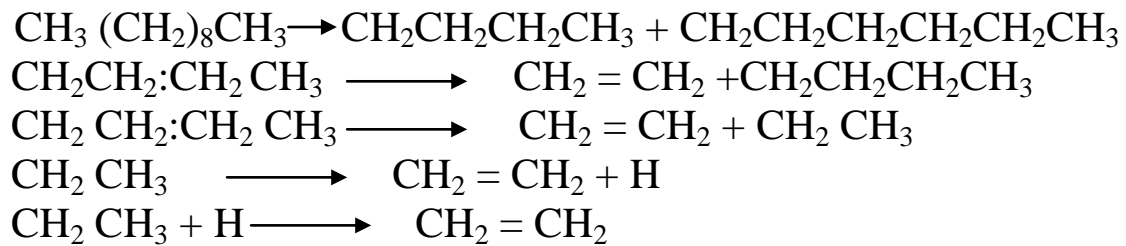
تهدف عمليات التكسير في الصناعات النفطية إلى زيادة نسبة المشتقات الخفيفة على حساب المشتقات الأخرى لتكوين مزيج من المشتقات السائلة المتدرجة في وزنها الجزيئي ودرجات الغليان . أما في مجال الصناعات البتروكيمياوية فالهدف هو الحصول على مركبات كيمياوية محددة نقية بدرجة عالية لجعلها صالحة للاستعمال كمواد أولية لصناعات كيمياوية مهمة . ويعتبر الاثيلين و البروبيلين والبيوتينات على أنواعها والاستيلين من هذه المواد والتي تعتبر مواد أولية مهمة في تصنيع وإنتاج الكثير من المواد المفيدة في مختلف المجالات .

أولاً: الأثيلين Ethylene : الاثيلين غاز عديم اللون قابل للاشتعال في الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة ويعد من اهم النواتج الاولية لعمليات التكسير والذي يستخدم في العديد من الصناعات الكيمياوية المهمة حيث يستعمل في صناعة اوكسيد الاثيلين واثيل البنزين وكلوريد الاثيل وثنائي كلوريد الاثيل والكحول الاثيلي والبولي اثيلين . ويمكن الحصول عليه صناعيا من احدى الطرق الآتية :

1. **التكسير الحراري للايثان :** تستخدم هذه الطريقة في البلدان التي تتوفر فيها الغاز الطبيعي وتتم عن طريق امرار الايثان مع بخار الماء في انابيب تصل درجة حرارتها إلى (830م) ولفترة زمنية قصيرة جدا حيث تتكون الجذور الحرة بفعل الحرارة العالية تنتشر الأصرة بين ذرتي الكربون للايثان ويتكون جذر المثل الحر الذي يهاجم جزيئة الايثان لتحويلها إلى جذر الاثيل الحر الذي قد يفقد ذرة هيدروجين لتكوين الاثيلين وجذر هيدروجين حر فيهاجم هذا الجذر الاثيل الحر مكونا الاثيلين والهيدروجين وكما موضح في المعادلة الآتية :

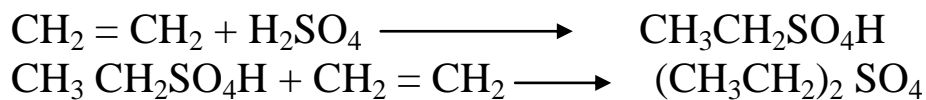


2. التكسير الحراري للنفثا : النفثا هو جزئ متطاير من البزول يغلي في مدى درجة غليان الكازولين وهي على نوعين خفيفة (120 - 150 م) والثقيلة لغاية 200 م وتستخدم هذه الطريقة في البلدات التي لا يتوفر فيها الغاز الطبيعي وتجري عن طريق امرار بخار الماء والنفثا داخل انابيب مسخنة إلى درجة حرارة تصل إلى 750 - 830 م ونتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحرة وكما موضح في المعادلات ادناه ليكون الناتج النهائي هو الاثيلين.

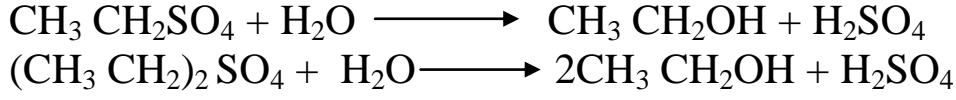


اهم استخدامات الاثيلين

1. الكحول الاثيل : ينتج الكحول الاثيل بطريقتين الاولى باستخدام حامض الكبريتيك وتسمى طريقة التميؤ (التحلل المائي) وذلك بمفاعلة الاثيلين مع حامض الكبريتيك ومن ثم مع الماء عند درجة 60 - 90 م وضغط 17 - 35 جو يتفاعل الحامض مع الاثيلين لبعض كبريتات الاثيل الحامضية وكبريتات ثنائي الاثيل كما في المعادلات الآتية :

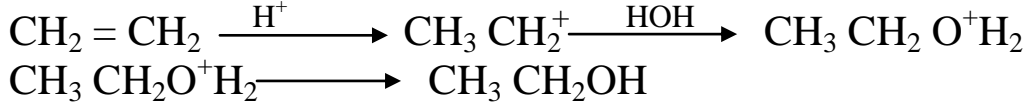


والخطوة التالية هي إضافة الماء (تحلل مائي) للحصول على الكحول الايثيلي



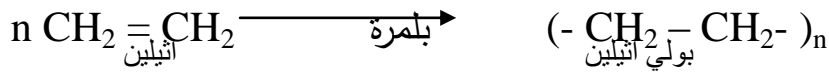
من مساوئ هذه الطريقة تكون نواتج عرضية عبارة عن كميات كبيرة من حامض الكبريتيك المخفف المسبب للتآكل، لذلك يجب السيطرة على الكميات المتحررة منه.

أما الطريقة الثانية فتسمى بطريقة العامل المساعد حيث يستخدم حامض الفوسفوريك كعامل مساعد ويجري التفاعل عند درجة حرارة 300 م° وضغط 70 جو وبوجود كميات كبيرة من الماء



وللكحول الايثيلي استخدامات كثيرة حيث يستخدم في تحضير الكثير من المركبات العضوية مثل كلوريد الاثيل والاستالديهيد كما يستخدم كمذيب في صناعة المنظفات ومواد التجميل والعطور ومواد النكهة والمبيدات المطهرات والكثير من الصناعات الأخرى .

2. البولي ايثيلين : حيث يستخدم الجزء الاكبر من الايثيلين المنتج عالميا لتصنيع مادة البولي ايثيلين بنوعيهما واطى الكثافة وعالي الكثافة عن طريق عمليا بلمرة الايثيلين .

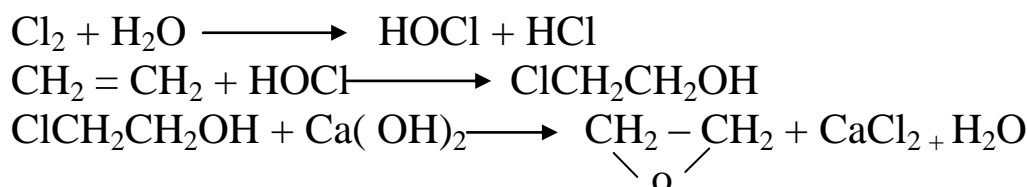


تعتمد نوعية البوليمر الناتج على ظروف التفاعل من ضغط درجة حرارة وكذلك العوامل المساعد المستخدمة ويمكن معرفة خواص كل من النوعين من خلال الجدول اعلاه :

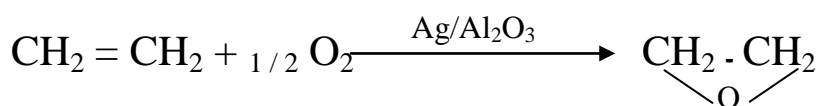
ت	البولي اثيلين واطى الكثافة	البولي اثيلين عالي الكثافة
1	كثير التفرع وغير بلوري	بوليمر خطي وذو بلورية عالية
2	كثافته واطنة 0.91 - 0.92 غم/سم ³	كثافته عالية 0.94 - 0.96 غم/سم ³
3	يستخدم ضغط عالي 1500 - 3000 وحرارة 150 - 300م وعامل مساعل مثل O ₂ والبيروكسيدات	يستخدم ضغط واطى 3.4 - 13.4 جو وحرارة 180م وعامل مساعل الكيالات وهاليدات معدنية
4	يمتاز بالمرونة العالية وقابلية الشد العالية	يمتاز بالمرونة وقابلية الشد القليلة
5	ينصهر عند درجة 93م	ينصهر عند درجة 135م
6	يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تأثره بالمواد الكيماوية غير المؤكسدة	يمتاز بالمقاومة العالية وعمر خدمة اطول
7	يحتاج التفاعل إلى تبريد لأنه باعث للحرارة	يحتاج إلى تبريد أقل
8	يستخدم في صناعة افلام البولي اثيلين الرقيقة المستخدم في التغليف والتعبئة وفي اغراض البناء والزراعة وصناعة الادوات المنزلية وفي التغليف وعزل الاسلاك الكهربائية وفي انتاج الانابيب البلاستيكية ولعب الاطفال واجزاء السيارات	يستخدم في صناعة العبوات المختلفة التي تتطلب مقاومة كبيرة وفي عمليات التعبئة المختلفة

3. اوكسيد الاثيلين : يمكن الحصول عليه من الاثيلين بطريقتين :

أ- طريقة الكلوروهيدرين : حيث تتم مفاعلة الاثيلين مع الكلور عند درجة حرارة 50م فتكون أولا الكلوروهيدرين ثم يعامل مع الجير الحي أو الصودا الكاوية فيتكون اوكسيد الاثيلين .

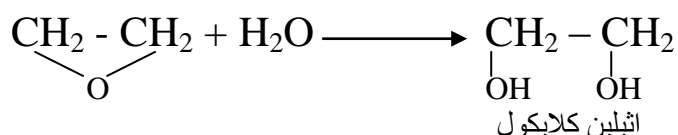


ب- أما الطريقة الثانية فهي عن طريق اكسدة الاثيلين بالهواء أو الاوكسجين عند درجة حرارة 250 - 300م بوجود عامل مساعل يتكون من الفضة المحمولة فوق اوكسيد الالمنيوم

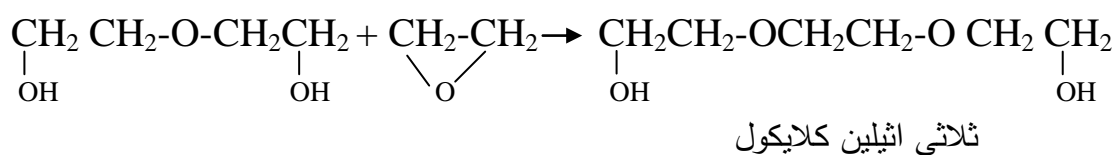
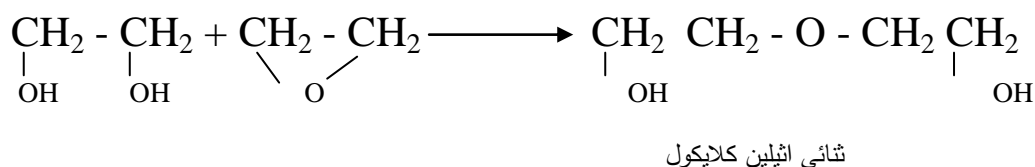


وتعتبر الطريقة الثانية هي المفضلة صناعيا بسبب قلة المركبات الوسطية ورخص كلفتها . يستخدم اوكسيد الاثيلين في انتاج الكلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وثلثي اثيلين كلايكول وامينات الايثانول .

4. **الايثيلين كلايكول** : وهي من المواد الاكثر تصنيعا من اوكسيد الاثيلين ويستخدم الاثيلين كلايكول كمادة مضادة لتجمد الماء في راديترات السيارات ويستخدم في انتاج مادة البولي اثيلين ترفنالات المستخدمة في انتاج الياف البوليستر الصناعية . ويمكن الحصول على الاثيلين كلايكول صناعيا من مفاعلة اوكسيد الاثيلين مع الماء وكما في المعادلات

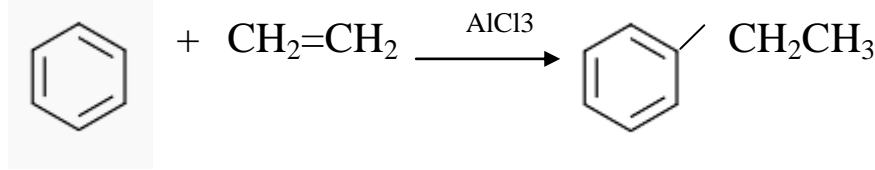


ومن النواتج العرضية لهذه الطريقة الحصول على ثنائي وثلثي اثيلين كلايكول ولتقليل نسبة هذه المواد بإضافة كمية اضافية من الماء ويتم تنقية الناتج الرئيسي بعملية التقطير

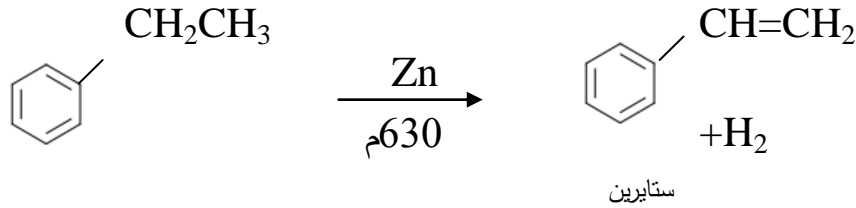


الستايرين : يعتبر الستايرين من المواد المهمة في صناعة المواد البلاستيكية والمطاط الصناعي عن طريق بلمرة الستايرين وهو بوليمر عديم اللون وذو عزل حراري عالي. ويستخدم ايضا لانتاج مطاط الستايرين - بيوتادايين عن طريق بلمرة الستايرين مع البيوتادايين المستخدم في صناعة اطارات السيارات . إن مادة الاثيل بنزين هي المادة الرئيسية المستخدمة في انتاج الستايرين ويمكن الحصول علي

الاثيل بنزين من خلال الكله البنزين بالاثيلين وتتلخص الطريقة بمزج الاثيلين الحاوي على كميات قليلة من كلوريد الاثيل الذي يعمل كمصدر الكلوريد الهيدروجين مع البنزين حيث يسخن المزيج إلى حدود 100م بوجود كلوريد الالمنيوم كعامل مساعد ويستخدم عادة زيادة من البنزين إلى الاثيلين لتقليل البنزين متعدد الاكليل الذي يتكون عرضيا



وعند اكتمال التفاعل يتم فصل العامل المساعد وتتم تنقية الاثيل بنزين بالتقطير هنالك عدة طرق للحصول على الستايرين من الاثيل بنزين ومن اهم هذه الطرق هي عملية إزالة الهيدروجين بوجود عامل مساعد في الطور البخاري وعند درجة حرارة 630م وبوجود الزنك كعامل مساعد وينقى الناتج بالتقطير .



ثانيا: **البروبيلين** : يتم الحصول عليه صناعيا وبصورة واسعة من خلال عمليات التكسير الحراري للهيدروكربونات النفطية حيث يكون ناتجا ثانويا مع الاثيلين وتختلف نسبته اعتمادا على نوعية النفط الخام حيث تزداد كمية البروبيلين مع زيادة الوزن الجزيئي للخام المستخدم .

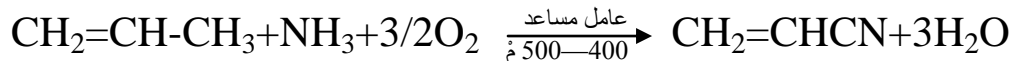
وتقل نسبته مع زيادة درجة الحرارة المستخدمة للتكسير الحراري وتعطي الهيدروكربونات البارافينية نسبة أعلى من البروبيلين عما تنتجها الهيدروكربونات الاولييفينية والاروماتية .

أهم استخدامات البروبيلين

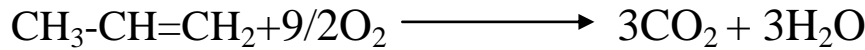
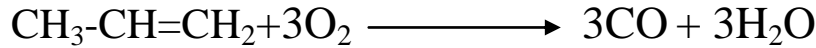
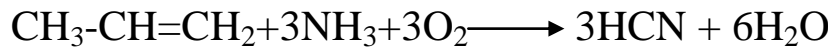
1. **البولي بروبيلين** : يتم تصنيع البولي بروبيلين بطريقة مشابهة لطريقة تصنيع البولي اثيلين عالي الكثافة وباستخدام عوامل مساعدة نوع زكلر - ناتا. إن

وجود مجموعة المثل في جزيئة البروبيلين يجعل من الممكن الحصول على ايزومرات فراغية ذات توزيع منتظم (Isotactic) أو شبه منتظم (Syndiotactic) . والبولي بروبيلين يكون متبلورا بدرجة 90% ويلين عند درجة حرارة 150م . ويستخدم في صناعة الالياف وصناعة الرقائق التي تستعمل في صناعة الاكياس المنسوجة والمستخدمة لتعبئة الفواكه والخضر وفي إنتاج السجاد .

2. الاكريلونائتريل : ينتج الاكريلونائتريل بعملية اكسدة مزيج البروبيلين مع الامونيا بواسطة الهواء وعند درجة حرارة تتراوح بين 400 - 500م وبوجود عامل مساعد من مولبيدات او فوسفات البزموت المحمول على السليكا وكما في المعادلة :

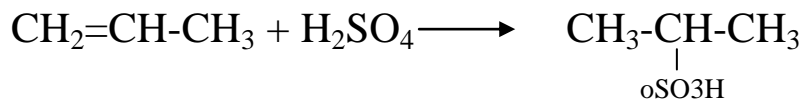


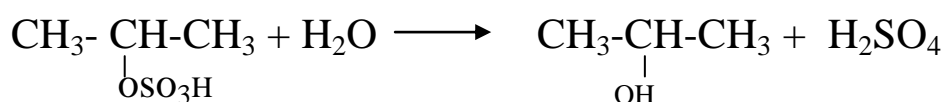
تبلغ حصيله هذه الطريقة حوالي 70% اكريلونائتريل وذلك لحدوث تفاعلات جانبية تؤدي لتكوين مركبات أخرى .



يستخدم الاكريلونائتريل كمادة اولية لانتاج الياف الاكريليل المستخدمة في صناعة المنسوجات المشابهة للصوف الطبيعي وفي إنتاج مطاط النتريل الذي يمتاز بمرونته العالية ومقاومته للمذيبات والزيوت ويستخدم ايضا في انتاج راتنجات الاكريلونائتريل - بيوتاديين - ستايرين وراتنج الستايرين - اكريلونائتريل وكذلك يستعمل في انتاج الاكريل امايد .

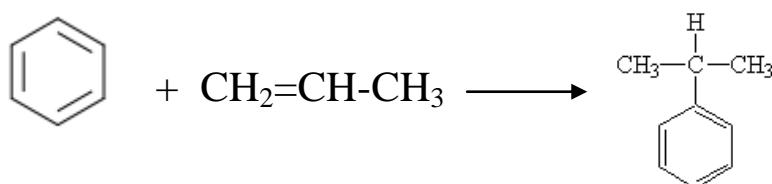
3. الكحول الايزوبروبيلي : وينتج عن طريق امرار البروبيلين على حامض الكبريتيك فتتكون كبريتات البروبيل التي تتحول إلى الكحول الايزوبروبيلي بعد إضافة الماء اليها ويتكون حامض الكبريتيك المخفف بهذه الطريقة أيضا



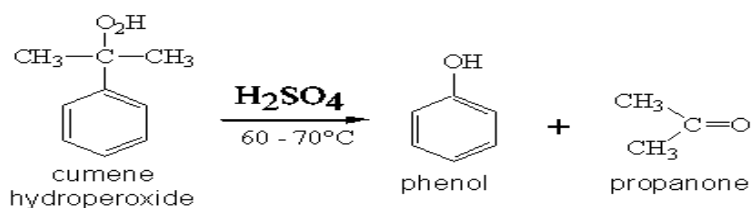


يستخدم الكحول الايزوبروبيلي في صناعة الاسيتون كمذيب عضوي ويدخل في صناعة العقاقير الطبية ومواد التجميل.

4. **الكيومين**: يتم الحصول عليه صناعيا من تفاعل البنزين مع البروبيلين بتفاعل الكلة يستخدم فيه حامض الفوسفوريك الصلب كعامل مساعد وتحت ظروف حرارة 250م° وضغط 25جو ويجب استعمال كمية وفيرة من البنزين لتجنب تكوين نواتج عرضية للالكلة .



من اهم استخدامات الكيومين هو اكسدته للحصول على الفينول والاسيتون وتتم الاكسدة بوجود عامل مساعد مناسب . فحامض الفوسفوريك يستخدم كعامل مساعد للاكسدة بالطور البخاري أما في الطور السائل فيستخدم حامض الكبريتيك كعامل مساعد.

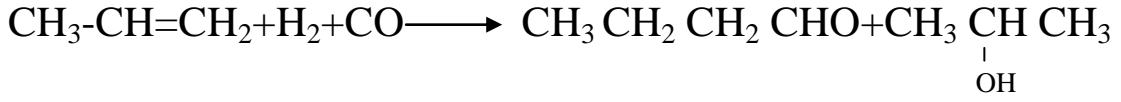


5. **الكحول البيوتيلي والايزوبيوتيلي**: ينتج الكحول البيوتيلي والايزوبيوتيلي بطريقة الفورملة الهيدروجينية (تفاعل الاوكزو) .

الأولى: يتم خلال تكوين الالديهيدات عن طريق تفاعل البروبيلين مع الغاز الصناعي الذي يحتوي على أول اوكسيد الكربون والهيدروجين بنسب مولية متساوية

ويسمى (غاز الماء) أو غاز التخليق وعند درجة حرارة 110 - 180م وضغط 150

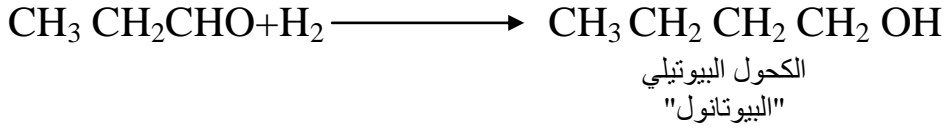
300 - جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد



الايزوبيوتانول

ونظرا لأنخفاض نسبة الالديهيد المتفرع الناتج فإن هذه الطريقة لا تصلح صناعيا
لإنتاج الكحول الايزوبيوتلي .

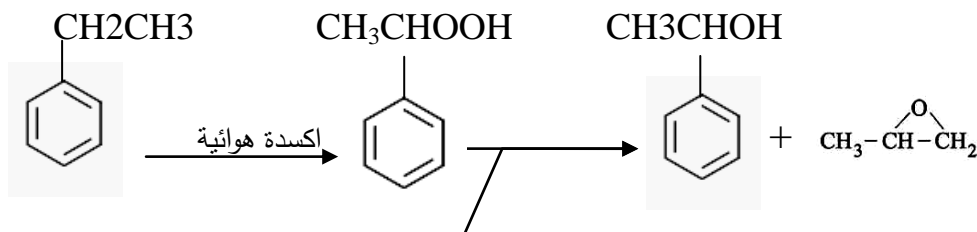
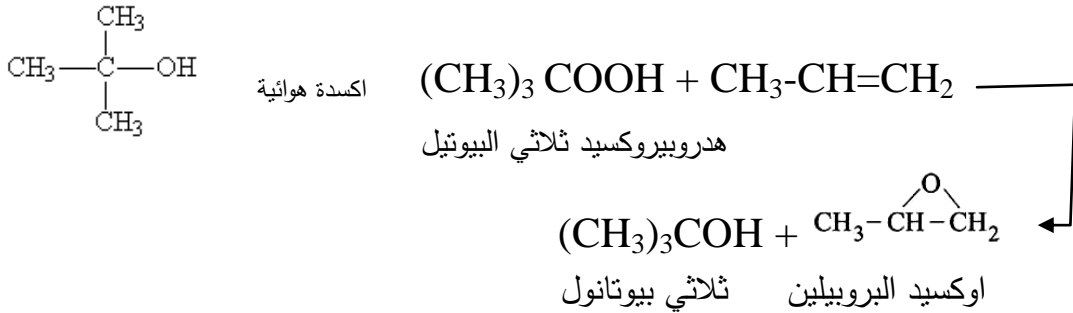
اما في المرحلة الثانية فيتم تحويل الالديهيدات إلى كحولات بطريقة الهدرجة .
وتجري تحت ضغط 100 جو وعامل مساعد وتكون من اوكسيد الكروم أو أوكسيد
النحاس المحمول على السليكا .



ويستخدم الكحول البيوتيلي كمذيب وفي انتاج بعض المركبت العضوية

6. أوكسيد البروبيل : ينتج عن طريق مفاعلة البروبيلين مع الهايدرو-

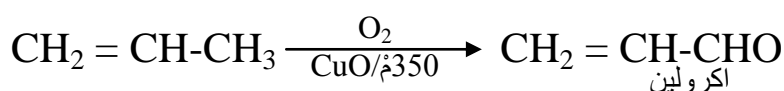
بيروكسيدات التي تنتج من اكسدة هوائية في الحالة السائلة للهيدروكاربون
المطلوب وغالبا ما يكو اثيل بنزين أو ثلاثي بيوتان كتكوين هيدروكسيد اثيل
بنزين وهيدروكسيد ثلاثي البيوتيل وكما في المعادلات :



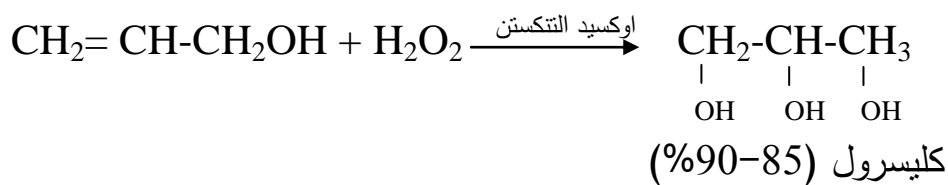
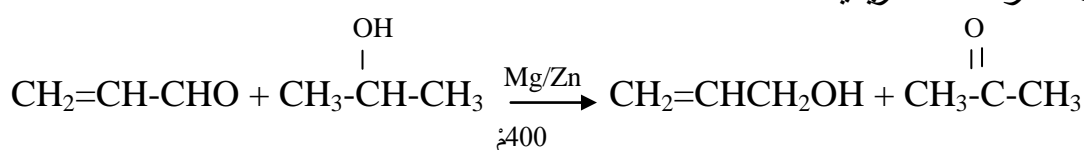


ويستخدم اوكسيد البروبيلين في انتاج الكثير من المواد الوسطية المستعملة في مجالات واغراض متعددة فهو يدخل كمادة ووسطية كلايكلية في تصنيع البولي يوريثان وسوائل انظمة كوابح السيارات وراتجات البولي استر والملونات واحبار الصناعة ومواد كثيرة اخرى .

7. الاكرولين : ينتج الاكرولين عن طريق اكسدة البروبيلين في درجة حرارة 350م° وباستخدام CuO كعامل مساعد ويضاف بخار الماء لتخفيف تركيز الناتج وكما في المعادلة :



ويستخدم الاكرولين لانتاج الكليسرول كما فيما يأتي وبموجب الطريقة المستخدمة من قبل الشركات الامريكية :

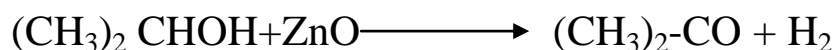


كما يستخدم الاكرولين في تحضير حامض الاكرليك وفي انتاج بعض مكونات العلف الحيواني ولانتاج كحولات متعددة الهيروكسيل .

8. الاسيتون : هناك ثلاث طرق لانتاج الاسيتون هي :

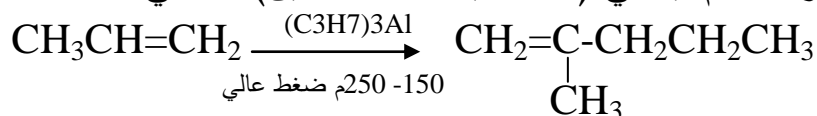
1. أكسدة الكيومين : وقد تم ذكرها سابقا .

2. طريقة سحب الهيدروجين من الايزوبروبانول : الذي ينتج من البروبيلين ويستخدم في هذه الطريقة عامل مساعد يتكون من اوكسيد الزنك 7% وكاربونات الصوديوم 2% المحمولة على مادة البوميس وتعطي هذه الطريقة حصيله مقدار 90% اسيتون .



3. طريقة أكسدة الايزوبروبانول : باستخدام عوامل مساعدة من الفضة او النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم اجراءه في حدود 400-600م ويختلف هذا التفاعل عن سابقه بكونه اقل انتقائية باتجاه الاستون .

9-الايزوبرين: وهو (2-مثيل-3 ، 1-بيوتاديين) ويعتبر الوحدة البنائية للمطاط الطبيعي ويمتاز بفاعليته الكيماوية الشديدة نظرا لأحتوائه على أصرتين مزدوجتين متبادلتين بالاضافة إلى امكانية الحصول عليه بدرجات نقاوة عالية مع امكانية السيطرة على درجة انتقائية ترتيبه الفراغي الامر الذي اولى إلى احتلاله مكانة مهمة في تكنولوجيا البوليمرات . وهناك طرق عديدة للحصول عليه . أهمها صناعيا الطريقة المعتمدة على البروبيلين من خلال تفاعله مع الكيل الالمنيوم بوجود ضغط عالي ودرجة حرارة 200م² ليعطي (2 - مثيل - 1 - بنتين) كما في المعادلة :

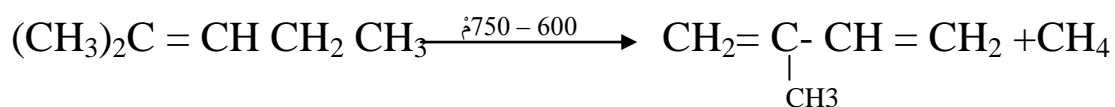


2-ميثل-1-بنتين

ويتسخن الناتج إلى درجة حرارة 150 - 300م³ واستخدام حامض الفوسفوريك كعامل مساعد محمول على سطح مناسب يتكون 2-مثيل 2-بنتين بعملية اعادة ترتيب كما في المعادلة



ويتم تكسير (2-مثيل - 2-بنتين) حراريا بدرجة حرارة 650 - 750م⁴ وبوجود كميات من بروميد الهيدروجين HBr وبخار الماء للحصول على الايزوبرين بنسبة ناتج تصل إلى 65% وكما في المعادلة :



وتعتبر هذه الطريقة مفضلة صناعيا بسبب كلفة تشغيلها الواطئة وبرخص وتوفر موادها الاولية .

ثالثا: البيوتاديين : يعتبر من المركبات الشديدة الفعالية لأحتوائه على أصرتين مزدوجتين متبادلتين لذلك يستخدم بصورة واسعة في انتاج المطاط الصناعي (ستايرين - بيوتاديين) وانواع اخرى من المطاط وهناك طريقتين للحصول عليه هما

1. التكسير البخاري للنفثا 2. عمليات ازالة الهيدروجين من البيوتين والبيوتان

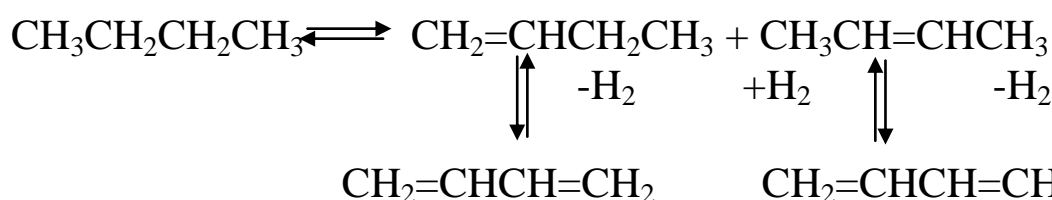
1. التكسير البخاري للنفثا لانتاج البيوتاديين : حيث يعتبر البيوتاديين من

المواد المتكونة عرضيا اثناء عملية التكسير البخاري للنفثا للحصول على

الاثيلين والبروبيلين وتزداد نسبته مع ازدياد الوزن الجزيئي للنفثا المستخدمة .

2. انتاج البيوتاديين من عمليات ازالة الهيدروجين للبيوتان والبيوتين : وتعتمد

هذه الطرق على تفاعلات ازالة الهيدروجين المحفز التالية :



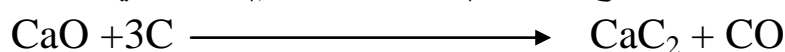
يستخدم أوكسيد الكروم المحمول على الالومينا كعامل مساعد وبدرجة حرارة 600 - 650م لكونه التفاعل ماص للحرارة ويتأثر سلبيا بزيادة الضغط المسلط عليه لذلك يجري تحت ضغط واطئ لازاحة التوازن تجاه التفاعل الامامي كما يؤدي إلى تقليل تفاعلات التكسير والتقحيم الجانبية .

رابعا: الاستيلين : يعتبر الاستيلين احد المواد البتروكيمياوية المهمة التي تستخدم في

انتاج العديد من المواد الكيماوية ويمكن تحضيره صناعيا بعدة طرق :

1. طريقة الكريبد: يحضر كريبد الكالسيوم من تفاعل فحم الكوك مع اوكسيد

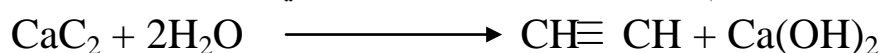
الكالسيوم عند درجة حرارة تتراوح ما بين (200 - 2100م) وكما يلي :



هناك طريقتين لانتاج الاستيلين من الكريبد (الطريقة الرطبة والطريقة الجافة)

الطريقة الرطبة : تضافة كميات كبيرة من الماء إلى كاريبد الكالسيوم فيتكون

الاستيلين وهيدروكسيد الكالسيوم حيث يفصل الاستيلين وكما يلي :



الطريقة الجافة : تضافة كميات محددة من الماء إلى كاربيد الكالسيوم ويجب السيطرة على درجة الحرارة فعند درجات الحرارة العالية يتبلر الاستيلين أو قد يحدث انفجار .

تعتبر طريقة الكربيد غير اقتصادية للأسباب الآتية :

أ- تحتاج الطريقة إلى كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية .

ب- تتكون من مرحلتين هي انتاج الكربيد ومن ثم تحضير الاستيلين وكلما زادت المراحل ارتفعت الكلفة .

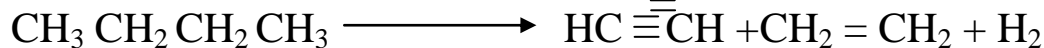
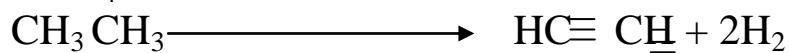
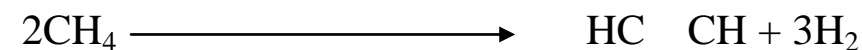
ت- الخسارة في قيمة المواد الأولية حيث يتحول ثلث الفحم المستخدم إلى CO

ويتحول اوكسيد الكالسيوم إلى $Ca(OH)_2$

ث- وجود طرق أخرى تكون كلفة الانتاج أقل

2. طريقة التكسير الحراري للهيدروكاربونات البارافينية

ينتج الاستيلين من عملية التحلل الحراري للهيدروكاربونات البارافينية مثل الميثان والايثان والبروبان والبيوتان . وتجرى العملية داخل فرن تبلغ درجة حرارته $1000^{\circ}C$



استخدامات الاستيلين : يستخدم لانتاج الكثير من المركبات المهمة منها كلوريد

الفاينيل وخلات الفاينيل ، والاستالديهايد والاكربونايتريل وغيرها وبسبب ارتفاع كلفة

انتاجه فلقد استعوض عنه بمواد أخرى .

((الفصل الرابع))

المواد الأروماتية كخامات للصناعات البتروكيمياوية

وتشمل هذه المواد البنزين والتولوين والزايلين ومختلف المواد الأروماتية التي تستخدم في الصناعات البتروكيمياوية .

صناعة البنزين : وهو من أهم المركبات الأروماتية ويمكن الحصول عليه من :

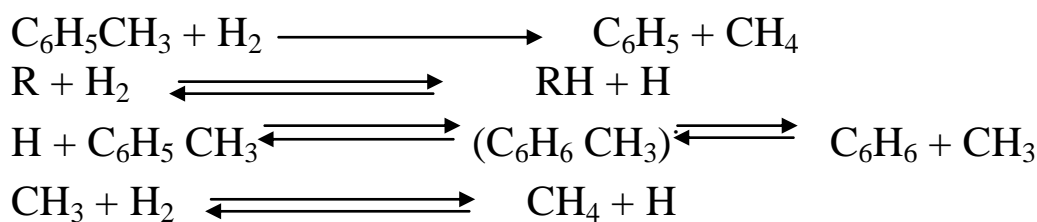
1. عملية التقطير الاتلافي للفحم الحجري : حيث تتكون كمية من المواد القيرية الثقيلة التي تحتوي على الزيوت الخفيفة الحاوية على نسبة عالية من البنزين مع كميات قليلة من التولوين والزايلينات التي يتم فصلها وتفتيتها.

2. طريقة التكسير الحراري للنفثا : وهي عملية تكسير حراري بوجود عامل مساعد للمواد الهيدروكربونية حيث يتكون الكازولين حيث يتكون أوليفين مناسب (يحتوي على 6 ذرات كاربون على الأقل) يتحول إلى المركب الأروماتي في خطوات لاحقة (كما شرحناها سابقا) .

3. عملية إعادة التشكيل الحفازي للنفثا : ويسمى أيضا catalytic rearrangement of naphtha وهي من العمليات المهمة لتحويل الجزيئات النفثية إلى مواد أروماتية تستخدم في الصناعات البتروكيمياوية .

4. طريقة الأزالة الألكيلية للتولوين : تستخدم هذه الطريقة لإنتاج البنزين لأن استهلاكه في الصناعات البتروكيمياوية أكبر من التولوين ولغرض زيادة إنتاج البنزين تتم عملية تحويل كميات كبيرة من التولوين إلى البنزين . وتتم هذه العملية بطريقتين إما حراريا أو باستعمال العوامل المساعدة .

حراريا : يتم خلط التولوين مع الهيدرجين في مفاعل يسخن إلى حدود (590 - 760م°) وتحت ضغط (3.3—6.7) جو ثم ينقى البنزين المتبقي بالتقطير وتتم عن طريق ميكانيكية الجذور الحرة والمعادلات الآتية توضح ذلك :



اما الطريقة الثانية فتجري باستعمال عامل مساعد مناسب وغالبا ما يكون حامض ضعيف وذلك لتجنب التفاعلات الايونية المؤدية إلى زيادة كميات الكاربون المتكون . ويستخدم عادة اوكسيد الكروم المحمول على الالومينا ومادة الزيولايت كعوامل مساعدة وتستخدم ظروف حرارية واطئة قد يؤدي زيادة الضغط إلى زيادة سرعة التفاعل مما قد ينتج مركبات اروماتية متكثفة مثل ثنائي الفينيل .



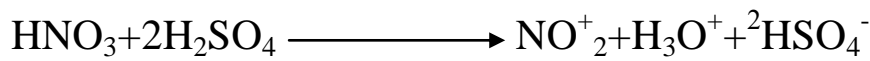
التولوين : وهو مثيل بنزين ويكون سائل عديم اللون ذو رائحة مميزه يلهب بدخان ذو صفات مشابهه للبنزين مع بعض الاختلاف الذي تسببه مجموعة المثيل التي تكسبه بعض صفات البارافينات ومعظم الانتاج العالمي للتولوين ياتي عن طريق اعادة التشكيل الحفازي ومن عمليات التكسير الحراري للنفثا اما النسبه المتبقية فتاتي من مصادر غير نفطيه كالفحم الحجري ومشتقاته يحول نصف الانتاج العالمي للتولوين الى البنزين باستخدام عمليات ازالة مجموعة الاكيل اما الكميات الاخرى فتستخدم في انتاج الداى ايزوسيانات المستخدمه في انتاج البولي يوريثان كما يمكن استخدامه كمذيب في كثير من الاغراض وكذلك تنتج مادة تري نايترى تولين (T.N.T) المستخدم في صناعة المتفجرات اوفي صناعة حامض البنزويك الذي يستعمل في انتاج الفينول.

صناعة الزايلينات: والزايلينات ثلاث ايزومرات هي (الاورثو_زايلين) و (الميثا_زايلين) و (البارا_زايلين) , وتنتج بين الطرق المستخدمه في انتاج البنزين والتولوين ولتقارب درجات غليانها فانها تحتاج الى شيء من الجهد لتفصل بعضها عن البعض الاخر (138,4م, 139,1م, 144,4م) يستخدم عمود التجزئه لفصل الاورثو_زايلين اما

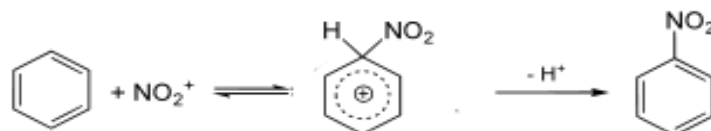
بقية الايزومرات فتفصل عن طريق البلورة التجزيئية حيث ان درجة انجماد مركب(البارا_زايلين) هي (-13,3م) بينما درجة انجماد (الميثا زايلين هي (-47,9م) وعند خفض درجة الحرارة سوف ينجم ويتم فصله عن الميثا_زايلينالذي بدوره لاينجم الا بدرجة حراره اقل من 50م. يستخدم مركب الاروثو_زايلين في انتاج الملدنات وراتجات البوليستر مركب الميثا- زايلين يستخدم لانتاج حامض الايزوفثاليك بينما مركب البارا_زايلين يستخدم في انتاج الياف البوليستر.

انتاج المركبات الاروماتيه الوسطيه: تمتاز المركبات الاروماتيه بقابليتها للتفاعل تفاعلا استبداليا او تعويضا مع الكثير من المجاميع الكيماويه المختلفه مما يؤدي الى انتاج مواد جديده تختلف في صفاتها عن المركبات الاصليه وذات تطبيقات مهمه ومفيده من التفاعلات المهمه التي تدخلها المركبات الاروماتيه هي تفاعلات التعويض او الاستبدال الالكتروفيلي كتفاعلات النثيره والاكله والسلفنه وغيرها.

اولا: تفاعلات النثيره(النترجه): وهي من التفاعلات القديمه في الكيمياء العضويه الهدف منها انتاج مركبات وسطيه تستخدم في صناعة الالصباغ والمتفجرات وصناعة الايزوسيانات وتعتبر مجموعه او ايون النثرونيوم(NO_2^+) هو المجموعه الالكتروليفيه وتعتمد معظم وحدات النترجه على استخدام حامض الكبريتيك المركز كعامل مؤين لحامض النثريك وذلك لرخص ثمنه .



ويسمى مزيج الحامضين(مزيج الحامض) او(مزيج النترجه) ويجب اختيار تركيزحامض الكبريتيك اعتمادا على فعالية المواد المستخدمه في التفاعل حيث تؤدي دائما لتكوين تركيز مناسب من ايون (NO_2^+) لاتمام التفاعل يرتبط آيون(NO_2^+) بالمركب الاروماتي وفق ميكانيكية تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي كما فيما يلي :

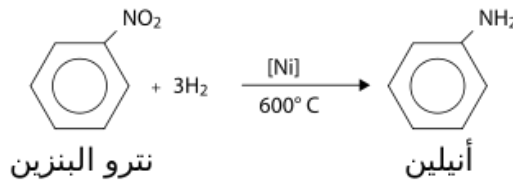


تمتاز معظم مركبات النترو بتحللها الانفجاري لذا يجب اتخاذ الاجراءات اللازمة للسيطرة على هذه التفاعلات . حيث تجري معظم تفاعلات النترة في اخف الظروف الممكنة من الحرارة وتركيز مزيج النترة .

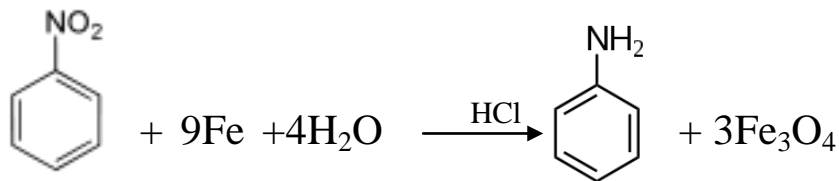
ومن اهم تفاعلات النتيرة ما يأتي :

أ- النتروبنزين : يمكن الحصول عليه من عملية النتيرة المباشرة للبنزين باستعمال مزيج من حامض الكبريتيك والنتريك بطريقة الوجبة أو الطريقة المستمرة . ويستخدم مزيج بالتراكيز { 53 - 60 % H₂SO₄ ، 29 - 32 % HNO₃ ، 8% ماء } حيث يضاف هذا المزيج إلى البنزين في درجة حرارة 60م° ويغسل الناتج بالماء للتخلص من الحامض الزائد ثم يقطر للحصول على الناتج بصورة نقية { يجب مراجعة ميكانيكية التفاعل في موضوع الكيمياء العضوية للسنين السابقة } يستخدم النتروبنزين في صناعة المتفجرات وفي تحضير العديد من المركبات العضوية المهمة اهمها الانيلين .

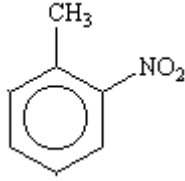
ب- الانيلين : هناك عدة طرق لانتاجه اهمها هدرجة النيتروبنزين بوجود عامل مساعد {نحاس} في الحالة السائلة و {كبريتيد النيكل المحمول على الالومينا} في الحالة البخارية وعند درجة حرارة 270م° وتكون نسبة الناتج 98% .



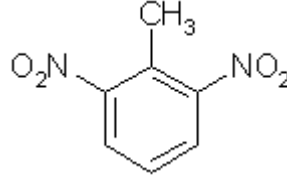
أما الطريقة الثانية فهي اختزال النايترubenزين داخل مفاعل يحتوي على الحديد كعامل مساعد مضاف له الماء وحامض HCl بتركيز 30% لزيادة فعالية العامل المساعد وتكون حصيله الناتج 96%



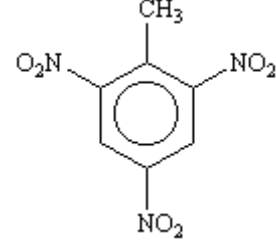
ج- **نيترة التولوين** : تجري هذه العملية صناعيا لانتاج احادي وثنائي وثلاثي نايتروثولوين حيث يستخدم الاول والثاني في صناعة التوليدينات والصبغات النسيجية بينما يقوم الثالث في المتفجرات .



mono-Nitro Toluene



Di-Nitro Toluene

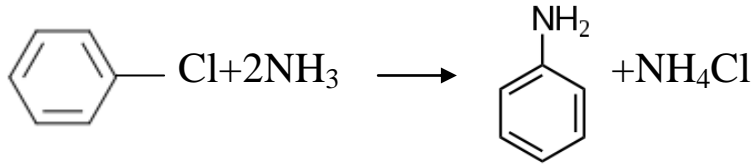


Tri - Nitro toluene (TNT)

تجري عملية النيترة في ظروف مخففة لوجود مجموعة المثيل الدافعة للإلكترونات المنشطة للحلقة الأروماتية وتستخدم تراكيز مزيج الحوامض {19% HNO₃ ، 58% H₂SO₄ ، 23% ماء } وعند درجة حرارة 55م وتنفى النواتج بالتقطير .

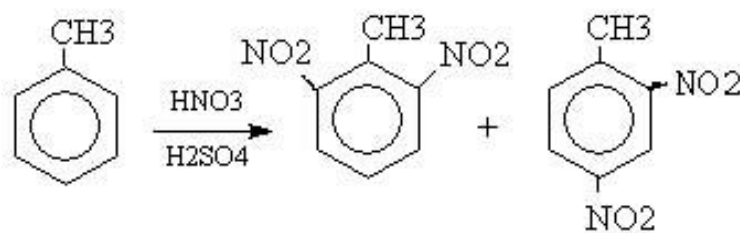
د- **نيترة الكلوروبنزين** : تحتاج هذه العملية لظروف اشد من عمليات نيترة التولوين والبنزين بسبب وجود مجموعة Cl⁻ الساحبة للإلكترونات والمخفضة لنشاط الحلقة الأروماتية .

من العمليات المهمة في هذا المجال هو الحصول على الانيلين عن طريق التحلل الامونياكي للكلوروبنزين بوجود كلوريد النحاسوز عند درجة 220م وضغط 60جو

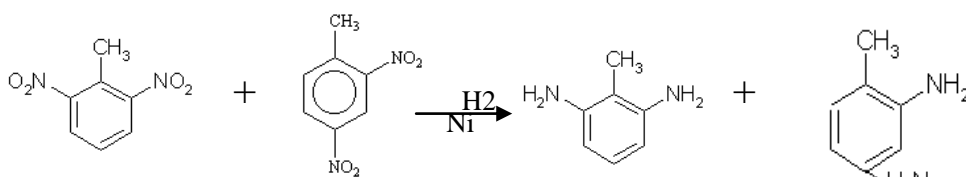


هـ **ثنائي ايزوسيانات التولوين** : يتم الحصول على ثنائي ايزوسيانات التولوين صناعيا عن طريق نيترة التولوين وخلال ثلاث مراحل هي :

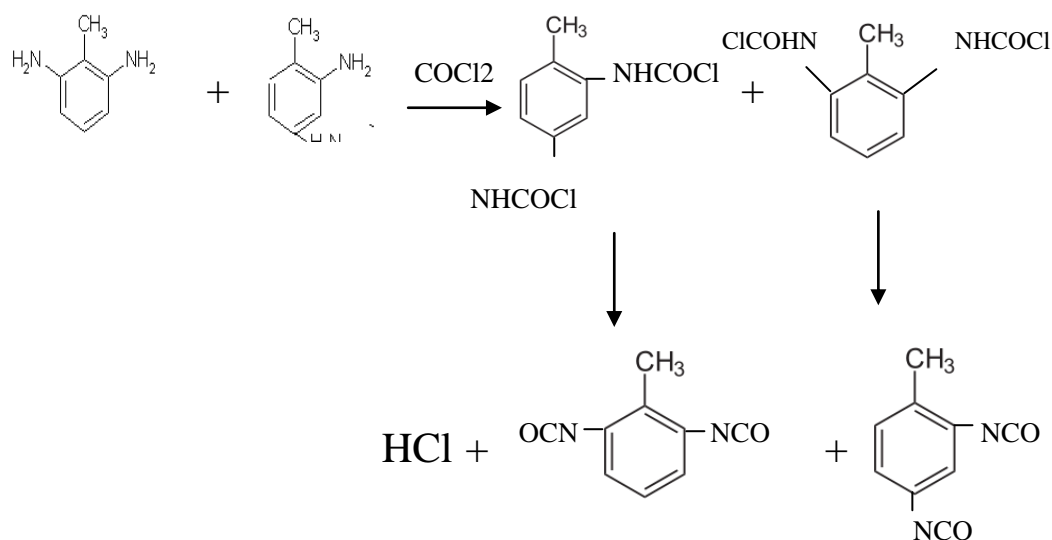
1. **المرحلة الاولى** : هي انتاج ثنائي نايتروثولوين كما في المعادلة :



2. المرحلة الثانية : هي اختزال النواتج باستخدام النيكل كعامل مساعد



3. المرحلة الثالثة : هو مفاعلة ثنائي امينو التولوين مع الفوسجين للحصول على ثنائي ايزوسيانات التولوين من خلال سلسلة تفاعلات تجري في درجات حرارة ترتفع تدريجيا.

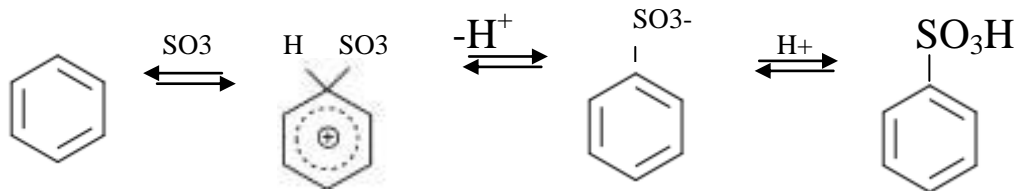


ثانيا: تفاعلات السلفنة : تعتبر تفاعلات السلفنة من التفاعلات المهمة صناعيا وذلك بسبب استخدام المركبات الاروماتية المسulfone كمواد وسطية لانتاج الكثير من المشتقات الصناعية المختلفة وكذلك الصفات التكنولوجية الجيدة التي تكتسبها نواتج التفاعل والتي تتمثل بزيادة قطبية الجزيئة الامر الذي يؤدي إلى زيادة ذوبانها بالماء

. حيث تمثل عمليات الصباغة بالمواد الحاوية على مجموعة السلفونيك تفسيراً جيداً لذلك .

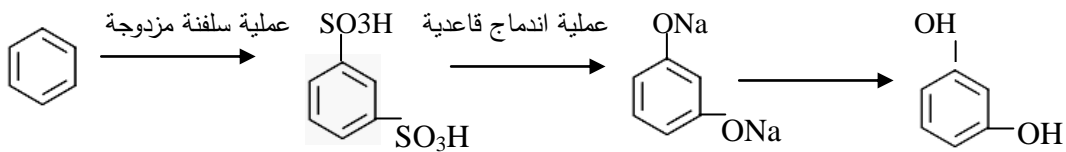
تجري عملية السلفنة باستخدام حامض الكبريتيك المركز أو الأوليوم (حامض الكبريتيك المركز الداخن) أو غاز ثالث أكسيد الكبريت . يفضل استخدام حامض الكبريتيك المركز الداخن في عمليات السلفنة لكونه يعطي نواتج أعلى وتكون كمية الماء المتحررة من التفاعل قليلة (بسبب امتزاج الماء الناتج مع SO_3) وكذلك يمكن السيطرة على سرعة وحرارة التفاعل بسهولة عكس ما يحدث عند استعمال كل من حامض الكبريتيك المركز أو غاز ثالث أكسيد الكبريت . {مراجعة ميكانيكية السلفنة في موضوع الكيمياء العضوية للسنتين السابقتين} من الأمثلة على عملية السلفنة المستخدمة في الصناعات البتروكيمياوية هي :

أ- سلفنة البنزين : يمكن سلفنة البنزين في درجات حرارة بين (70 - 110م) وباستخدام حامض H_2SO_4 المركز ويجب في هذه الحالة إزالة الماء عن طريق التقطير المستمر وكذلك يمكن إجرائها باستخدام الأوليوم عند درجة حرارة (80م) والمعادلات الآتية تلخص عملية السلفنة :

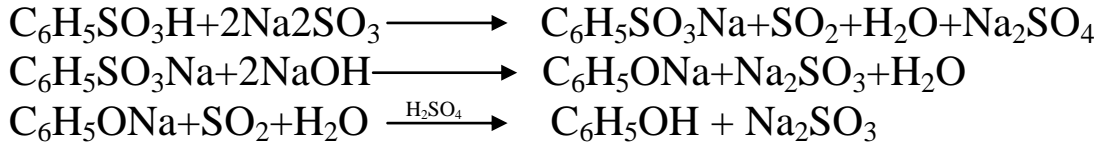


ولا تفضل عملية السلفنة باستخدام غاز SO_3 لأنها تعطي نواتج عرضية كثيرة وليست لها أهمية صناعية كبيرة . إن عملية السلفنة الثانية أي إدخال مجموعة سلفونيك ثانية على حلقة البنزين تحتاج إلى ظروف قاسية وذلك بسبب انخفاض فعالية الحلقة بسبب وجود SO_3H على الحلقة والمعادلات الآتية توضح عملية

الحصول على (ميثاهيدروكسي فينول) والمعروف تجارياً باسم الريزوسينول

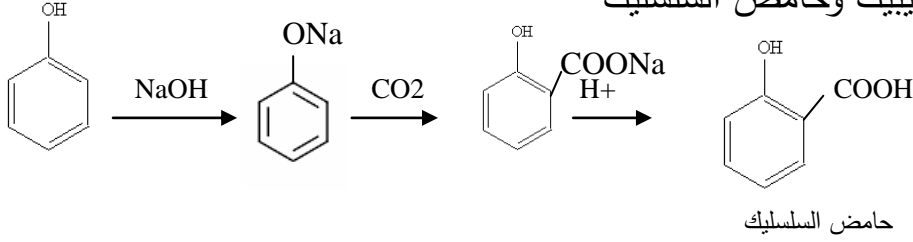


يستخدم حامض بنزين سلفونيك في صناعة الفينول والمعادلات الآتية توضح سير التفاعل:

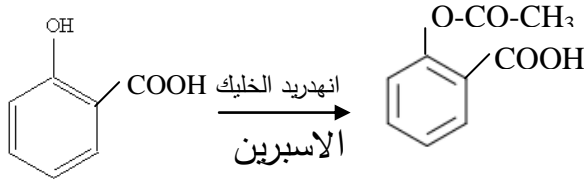


للفينول استخدامات كثيرة أهمها صناعة رز الفينول فورمالديهايد والكابرولاكتام

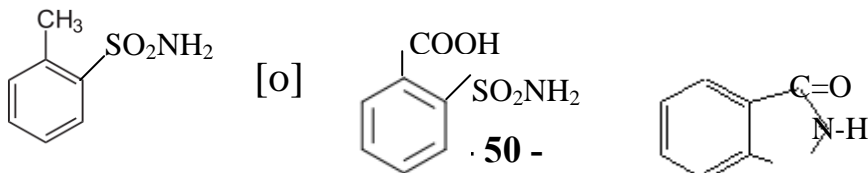
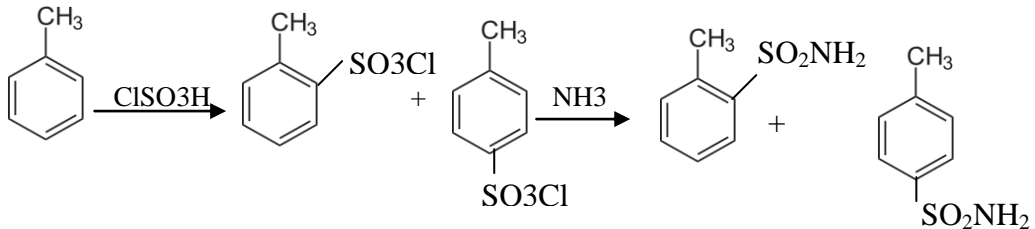
وحامض الاديبيك وحامض السلسليك



ويستخدم هذا الحامض كما هو معروف في انتاج الاسبرين كما في المعادلة الآتية :

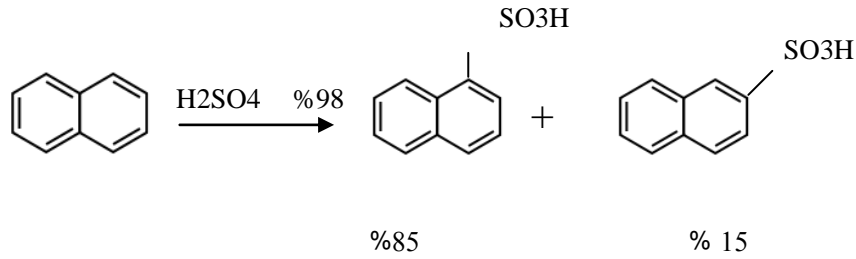


سلفنة التولوين : يتم الحصول على حامض السلفونيك تولوين من خلال تفاعل التولوين مع زيادة من حامض الكلوروسلفونيك وعند درجة حرارة (صفر - 500م) ويستخدم هذا الحامض لانتاج الكريسول وكذلك لانتاج مادة السكرين وذلك بتصنيع مادة كلوروسلفونات للتولوين ثم مفاعلتها مع الامونيا فيؤكسد الناتج ثم يسخن إلى درجة حرارة مناسبة للحصول على السكرين وكما موضح في المعادلات :

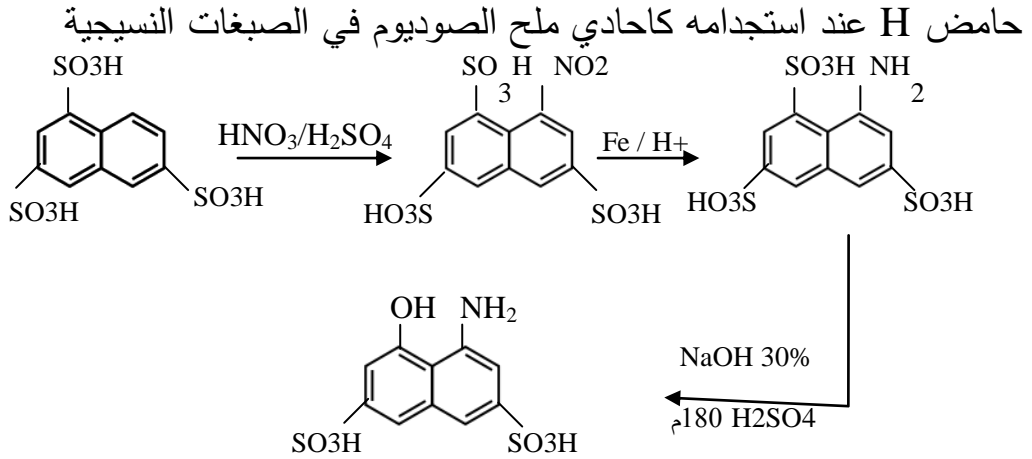


SO₂
السكرين

سلفنة النفثالين : تمتاز حوامض سلفونيك النفثالين باهمية صناعية كبيرة في مجال صناعة مركبات وسطية لأغراض الصبغات النسيجية . تلعب درجة حرارة التفاعل اهمية كبيرة في صيغة المركب الناتج من خلال عملية السلفنة التي تجري للنفثالين فعند درجة حرارة 60م° يكون التعويض في الموقع (1) أو الفا وعند زيادة درجة الحرارة إلى 160م° يكون الناتج تعويضا في الموقع (2) أي بيتا

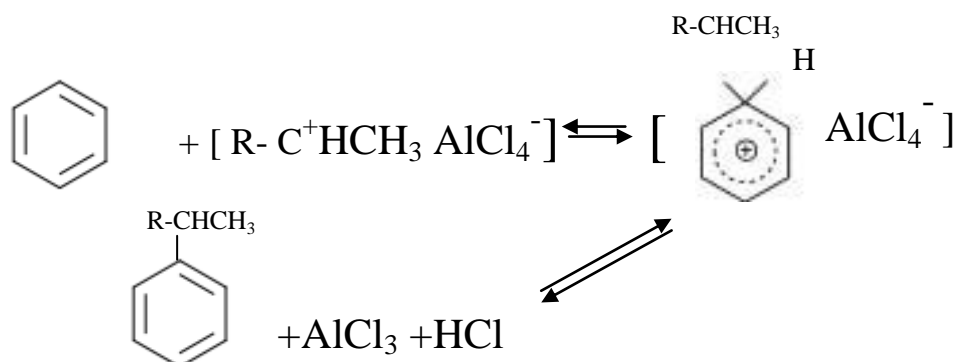
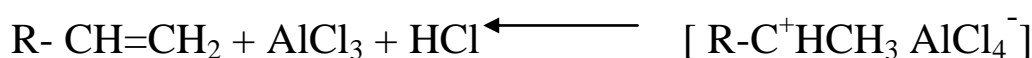


كذلك يمكن الحصول على مشتقات النفثالين حاوية على اكثر من مجموعتي سلفونيك ونستخدم لانتاج مركبات صبغية مهمة مثل استخدام المركب الآتي ويسمى

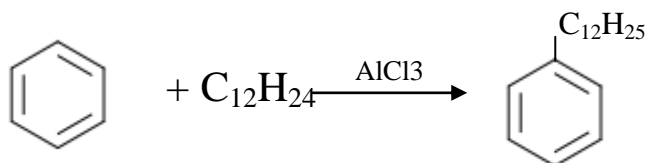


ثالثا: **تفاعلات الاكللة** : يمكن اجراء عملية الاكللة باستخدام اكثر من نوع من انواع المواد المؤكللة إلا أن اكثر هذه المواد استخداما على النطاق الصناعي هي الاولييفينات لكونها احدي نواتج الصناعات البتروكيمياوية وتوفرها بكلفة قليلة قياسا إلى بقية عوامل الاكللة الاخرى . تتفاعل جزيئة الاولييفين مع العامل المساعد الذي غالبا ما يتكون من كلوريد

الالمنيوم اللامائي مع قليل من كلوريد الهيدروجين حيث يتكون ايون الكاربونيوم أو يتكون معقد مستقطب من جزيئة الاولفين والعامل المساعد ويجري التفاعل كما يلي :

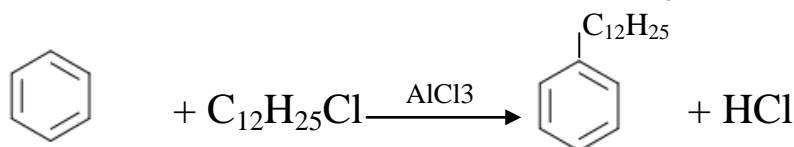


يستخدم هذا النوع من التفاعلات في انتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الستايرين والايثل بنزين والكيومين وكذلك الكيالات البنزين المستخدمة في صناعة المنظفات حيث يتم انتاجها من تفاعل جزيئة الكين ذات 12 ذرة كاربون مع البنزين .

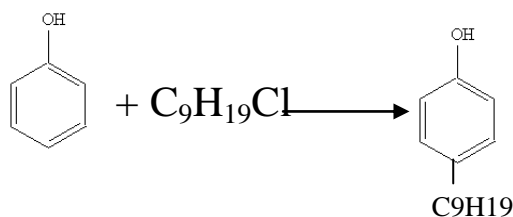


إن المنظفات الحاوية على مجاميع الكيلية متفرعة تكون ذات قابلية واطئة للتحلل الحيوي لذلك تم الاستعاضة عنها بمركبات ذات سلسلة مستقيمة التي تمتاز بسهولة تحللها الحيوي . وهناك مصدرين للحصول على الكيالات بنزين مستقيمة السلسلة هما :

1. من عملية تكسير الشمع .
2. فصل هذه المركبات من الاجزاء النفطية باستخدام طريقة الفصل عن طريق تقنية المناخل الجزيئية أو من خلال تكوين معقدات مع اليوريا وتعامل الالكانات المفصولة مع الكلور للحصول على مزيج الكانات مكلورة الذي يمكن استخدامه كعامل مؤكل مباشر . وكما في المعادلة الآتية يمكن الحصول الكيل بنزين بسلسلة مستقيمة :



الكيلات الفينول : تستخدم الكيلات الفينول كمواد وسطية في انتاج العوامل الفعالة للسطح (المنشطة للسطوح) مثل نونيل - الفينول .



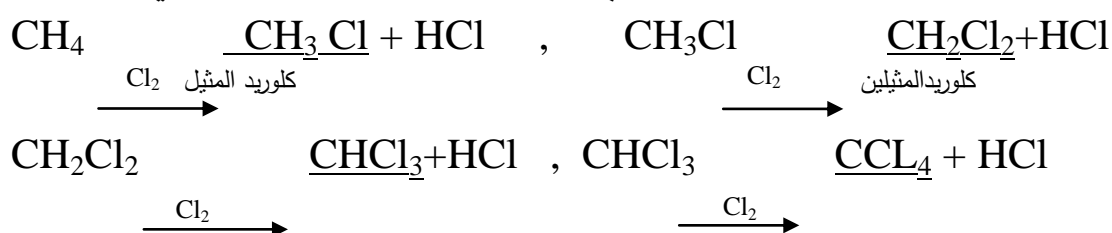
((الفصل الخامس))

المركبات الهالوجينية في الصناعات البتروكيمياوية

تعتمد طبيعة المركبات الهالوجينية على طبيعة الجزيئة الهيدروكاربونية وعلى نوع ذرة الهالوجين المرتبطة بها ، وعلى موقع الارتباط ، وعلى عدد ذرات الهالوجين المرتبطة بالجزيئة الهيدروكاربونية . لذلك نجد أن نواتج عملية الهلجنة يمكن أن تستخدم في مجالات عديدة ومتنوعة ومتباينة مثل الاصباغ والبوليمرات والمذيبات والادوية والمبيدات الحشرية والمطهرات ومبيدات الاعشاب وغير ذلك .

وتعتبر الكلوريدات هي من اهم واكثر المركبات الالكيلية شيوعا بسبب سهولة الحصول على الكلر ورخص ثمنه . ومن أهم الصناعات الهالوجينية المستخدمة بشكل واسع هي :

1. **كلوريدات المثيل** : تشمل هذه المركبات كلوريد المثيل ، وثنائي كلوريد المثيل أو (كلوريد المثيلين) والكلوروفورم ، ورابع كلوريد الكربون ويمكن الحصول على هذه المركبات عن طريق كلورة الميثان ضوئيا لتراجع مادة الكيمياء العضوية للسنتين السابقة لدراسة ميكانيكية التفاعل} يجري تفاعل كلورة الميثان حسب ما يلي:



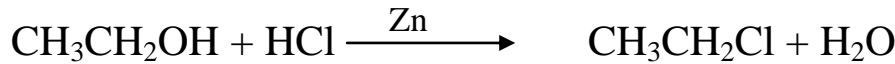
يمكن السيطرة على التفاعل والتحكم بكمية النواتج الأربعة حسب الرغبة وذلك من خلال التحكم بكمية الميثان الذي يتحول وذلك بالسيطرة على كمية الكلور المضاف. ويرجع سبب تكون أكثر من ناتج واحد لعملية الكلورة للميثان بسبب الفعالية العالية لكلوريد الميثيل تجاه الكلورة والتي تزيد عن فعالية الميثان . إن قابلية انتزاع ذرة H من جزيئة CH_3Cl أسهل من انتزاعها من جزيئة الميثان .

من مساويء هذه العملية عدم توفر المواد الأولية بكلفة رخيصة خاصة الميثان وكذلك تكون كمية كبيرة من HCl بسبب تحول نصف الكلور المستخدم في العملية إلى HCl .

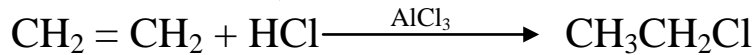
يستخدم CH_3Cl كمادة أولية لإنتاج السليكونات وغيرها من المواد الصناعية أما CH_2Cl_2 فهو من المذيبات الصناعية المهمة لكونه مذيب جيد وعدم قابليته للالتهاب . أما $CHCl_3$ فإنه يستخدم بشكل رئيسي في إنتاج مركبات الكلوروفلوروميثان وغاز الفريون المستخدم في التجميد وكذلك الكلوروفورم مذيب جيد وكمادة مخدرة . أما رابع كلوريد الكاربون يستخدم في إنتاج مركبات الكلوروفلوروميثان وفي مجال اطفاء الحرائق ويستخدم أيضا كمذيب .

ب- كلوريد الاثيل CH_3CH_2Cl : ويتم انتاجه بطريقتين :

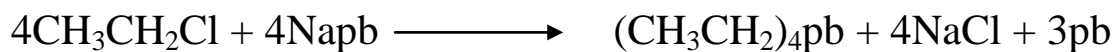
1. مفاعلة الكحول الايثلي مع حامض الهيدروكلوريك المركز بوجود كلوريد الزنك اللامائي كعامل مساعد وتبلغ حصيللة الناتج أكثر من 95% (لايفضل استخدام هذه الطريقة صناعيا لكونه تفاعلا بطيئا جدا)



2. مفاعلة الاثيلين مع كلوريد الهيدروجين بوجود كلوريد الالمنيوم كعامل مساعد

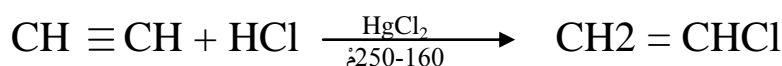


يستخدم معظم كلوريد الاثيل في صناعة رابع اثيل الرصاص الذي يستخدم كمانع للفرقة في البنزين كما سبق ذكره . المعادلة الآتية توضح تحضير رابع اثيل الرصاص من كلوريد الاثيل



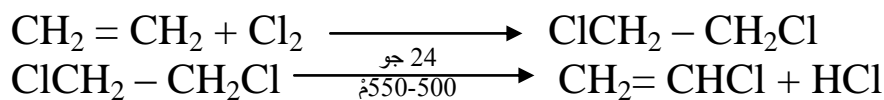
ج- كلوريد الفايينيل (Vinyl) : سائل شفاف عديم اللون بدرجة غليان واطئة يستخدم بصورة رئيسية في تصنيع ماد (PVC) بولي فايينيل كلورايد وهو البلاستيكات الحرارية المهمة والشائعة الاستعمال .

الطريقة القديمة لانتاج كلوريد الفايينيل كانت من تفاعل الاستيلين مع HCl بوجود كلوريد الزئبقيك المحمول على الكربون المنشطر في 160 - 250م° وكما في المعادلة :

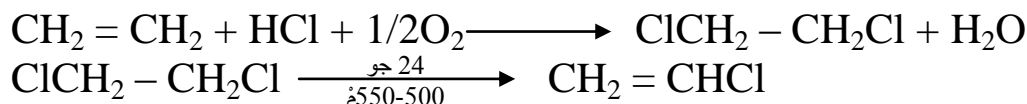


وقد استعيض بالاثيلين بديلا للاستيلين بسبب ارتفاع سعر الأخير . وتعتمد الطريقة على مفاعلة غاز الكلور مع غاز الاثيلين لانتاج (ثنائي كلوريد الاثيلين) وعند درجة حرارة 25 - 50م° وتستهمل بعض الكلوريدات المعدنية مثل كلوريد الحديدك لتحفيز التفاعل ومنع تكون نواتج عرضية .

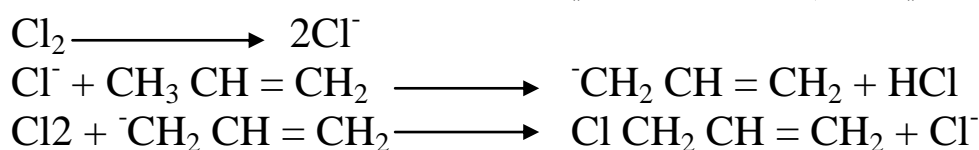
بعد ذلك تجري عملية الكلورة المباشرة عن طريق معاملة الناتج حراريا عند درجة حرارة 500 - 550م° وضغط 24 جو .



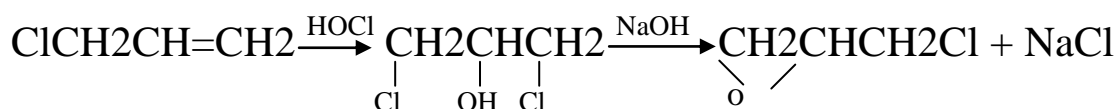
ولغرض الاستفادة من HCl المتكون كنتاج عرضي يفاعل كلوريد الهيدروجين مع كمية جديدة من الاثيلين وبوجود الاوكسجين ليتكون لدينا الداى كلورواثيلين الذي يسخ إلى فرن المعالجة الحرارية لتحويله إلى كلوريد الفايينيل وتسمى هذه الطريقة (طريقة الكلورة الاوكسجينية) وكما في المعادلة :



د- كلوريد الأليل $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$: يصنع من تفاعل البروبين مع الكلور عند درجة حرارة 300م° حيث نتيجة الحرارة العالية تنشطر جزيئة الكلور لتكوين الجذور الحرة للكلور التي تهاجم البروبين وكما يلي :



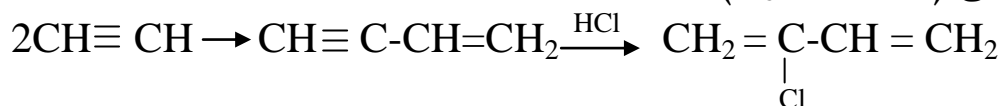
يستخدم كلوريد الآليل في انتاج الايبي كلوروهيدرين وذلك عن طريق مفاعلة كلوريد الآليل مع الهايبوكلوريد للحصول على (ثنائي كلورهيدين) ويعامل الناتج مع NaOH لنحصل على الايبي كلوروهيدرين وكما يلي :



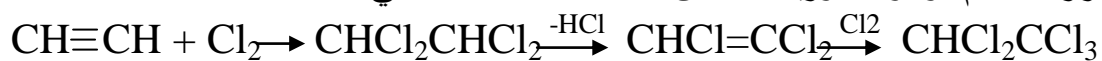
ويستخدم هذا المركب في صناعة الايبوكسيدات وكذلك يستخدم كلوريد الآليل في صناعة الكحول الآليلي وكذلك امين الآليل وذو الاستخدامات الواسعة .



يتفاعل الاستيلين بوجود كلوريد الامونيوم النحاسوزي كعامل مساعد ليعطي الفايثيل استيلين الذي يعامل مع حامض الهيدروكلوريك ليعطي (2- كلورورور-1 , 3- بيوتاديين) أو ما يسمى بالكلوروبرين الذي يستخدم في انتاج انواع من المطاط والذي يسمى (مطاط النيوبرين)



و- بايروكلورداثيلين $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$: ينتج من اضافة الكلور إلى الاستيلين عند حرارة 300م° بوجود كلوريد النحاس كعامل مساعد كما في المعادلات :

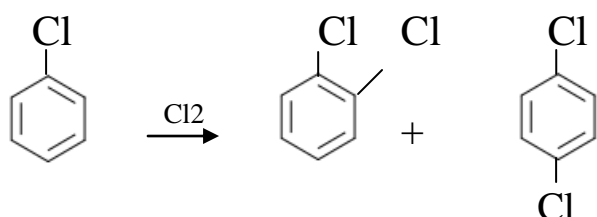


يستخدم البايروكلورو اثيلين كمذيب في التنظيف الجاف وكماة اولية لأنتاج عدد من المركبات الفلورينية .

ز- كلورة البنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: يستخدم الكلوروبنزين في انتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الفينول والانيلين وكذلك الكلورونايتروروبنزين والكلوروثنائي نايتروروبنزين

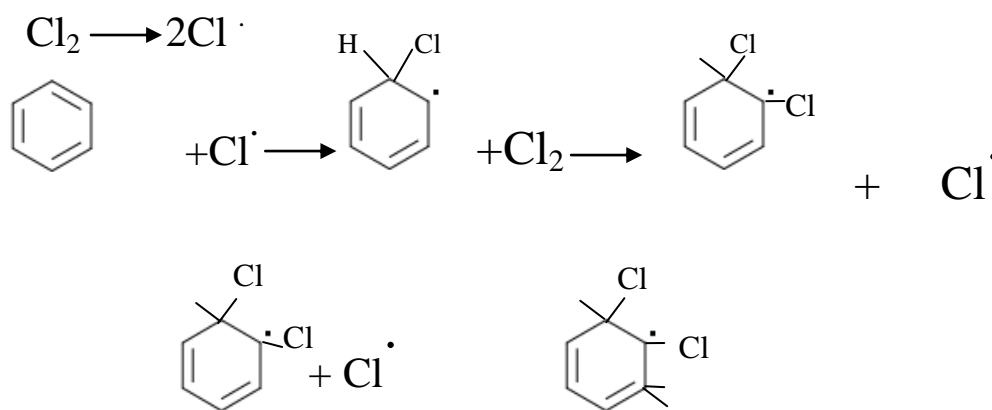
وثنائي كلوروبنزين ومادة (د.د.ت) الذي يستخدم كمبيد حشري وغيرها من المواد الأولية .

يؤدي ارتباط ذرة الكلور بالحلقة الاروماتية إلى تقليل فعالية الحلقة تجاه الارتباط بذرة كلور جديدة وبالرغم من ذلك فإنه يتم أيضا إضافة ذرة كلور أخرى باستخدام ظروف اقصى وكما يلي :

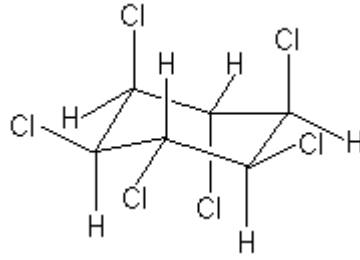


حيث يكون مشتق الباراكلميات كبيرة ويستخدم كمادة مكافحة لعثة الملابس وكمزيج للروائح اما الاورثو فيستخدم كمركب وسطي لانتاج العديد من المركبات الوسطية المستخدمة في صناعة الصبغات النسيجية وفي صناعة المبيدات الحشرية.

ح- هكساكلوريد البنزين أو (سداسي كلوروسايكلوهكسان) : حيث يصنع من مفاعلة الكلور إلى البنزين بوجود ضوء الشمس حيث تتكون جذور الكلور الحرة التي تهاجم جزيئة البنزين وكما في المعادلات :



ويستمر التفاعل المتسلسل إلى أن نحصل على الهكساكلوروسايكلوهكسان وتتكون ثماني ايزومرات لهذا المركب وقد وجد ان سداسي كلوروسايكلوهكسان هو الايزومر الذي يمتلك خواص مبيد حشري ويمكن الحصول على هذا الايزومر عن طريق التفاعل وتغيير كمية الكلور المضافة .



ويعد هذا المركب من المبيدات الحشرية المهمة والجيدة والواسع الاستخدام ويسمى تجاريا (اللندين) $C_6H_6Cl_6$.

ط - ثنائي كلوروثنائي فنييل ثلاثي كلوروايثان (داي كلورو داي فنييل تري كلوروايثان) **D.D.T** : يصنع من تكثيف الكلوروبنزين مع الكلورال بوجود حامض الكبريتيك المركز أو الاوليوم كعامل مساعد كما في المعادلة :



(D.D.T) Dichlor Diphenyl Trichloroethane

وهو من المبيدات الحشرية التي اكتسبت شهرة كبيرة خلال فترة ما بعد الحرب العالمية الثانية ويمتاز بفعالية السمية القوية تجاه طائفة كبيرة من الحشرات ولكونه من المركبات الكيماوية الثابتة الغير قابلة للتحلل ومما يؤدي إلى اعتباره احد المركبات المسببة للسرطان في الانسان ولذلك تم الاستغناء عنه في الوقت الحاضر.

((الفصل السادس))

عمليات الاكسدة في الصناعات البتروكيمياوية

عمليات الاكسدة أما ان تكون اكسدة جزئية او عمليات اكسدة كلية

إن عملية الاكسدة الكلية تؤدي إلى تحول المركب الهيدروكربوني إلى ماء وثنائي اوكسيد الكربون . اما عملية الاكسدة الجزئية فهي من العمليات التحويلية في التفاعلات البتروكيمياوية والتي تتضمن كسر اواصر كاربون - كاربون واواصر C-H وتشكل اواصر الكاربون اوكسجين جديدة .

عمليات الاكسدة الكلية تستخدم لتوليد الطاقة اما تفاعلات الاكسدة الجزئية فهي عملية تحول الهيدروكربونات إلى مشتقات مفيدة في مختلف الاستخدامات مثل الكحولات والالديهيدات والكيتونات والحوامض العضوية وبصورة عامة تفاعلات الاكسدة تكون باعثة للحرارة لذلك يجب السيطرة على الحرارة لمنع حدوث اكسدة كلية ومن ثم تكون ثنائي اوكسيد الكربون والماء .

انواع عمليات الاكسدة الجزئية : تقسم العمليات حسب وجود العامل المساعد والطور المستخدم في التفاعل وكما يلي :

1. عمليات الاكسدة غير المحفزة في الطور السائل .
2. عمليات الاكسدة المحفزة في الطور السائل .
3. عمليات الاكسدة غير المحفزة في الطور البخاري .
4. عمليات الاكسدة المحفزة في الطور البخاري .

عمليات الاكسدة الغير محفزة ان كانت في الطور السائل أو البخاري فتجري من خلال ميكانيكية الجذور الحرة وهذا يؤدي إلى مركبات اوكسجينية مختلفة .

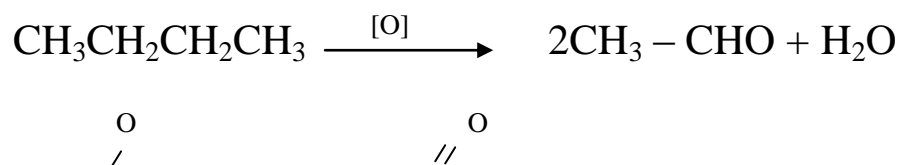
أما عمليات الأكسدة بوجود العامل المساعد فإنها تميل إلى أن تكون أكثر انتقائية وأسرع اكتمالا مما يؤدي إلى زيادة كمية الانتاج المطلوب مع التقليل من شدة الظروف المستخدمة . تستخدم عوامل مؤكسدة مناسبة لكل نوع من انواع الأكسدة حسب طورها (سائل أو بخار) وتستخدم مواد مؤكسدة عندما يكون المطلوب منتجات كيميائية محدودة الانتاج اما في حالة انتاج كميات كبيرة صناعيا يفضل استخدام عوامل مؤكسدة رخيصة مثل الهواء والاكسجين النقي .

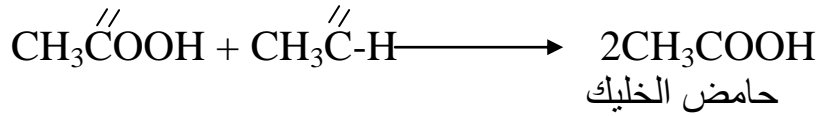
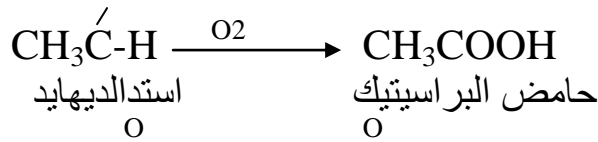
أولاً: عمليات الأكسدة الغير محفزة في الطور السائل : يستخدم الهواء بامراره على المادة الهيدروكاربونية المسخنة إلى درجات حرارة مرتفعة نسبيا ولكونها تجري حسب ميكانيكية الجذور الحرة فإنها تنتج مواد عرضية كثيرة لذلك تكون غير مرغوب بها صناعيا . ويمكن السيطرة عليها من خلال تقليل كمية الاوكسجين المستخدم وقد تؤدي إلى نواتج حامضية ذات اعداد كاربون اصغر من ذرات الكاربون للجزيئة الاصلية .

من التطبيقات المهمة على هذا النوع من الأكسدة :

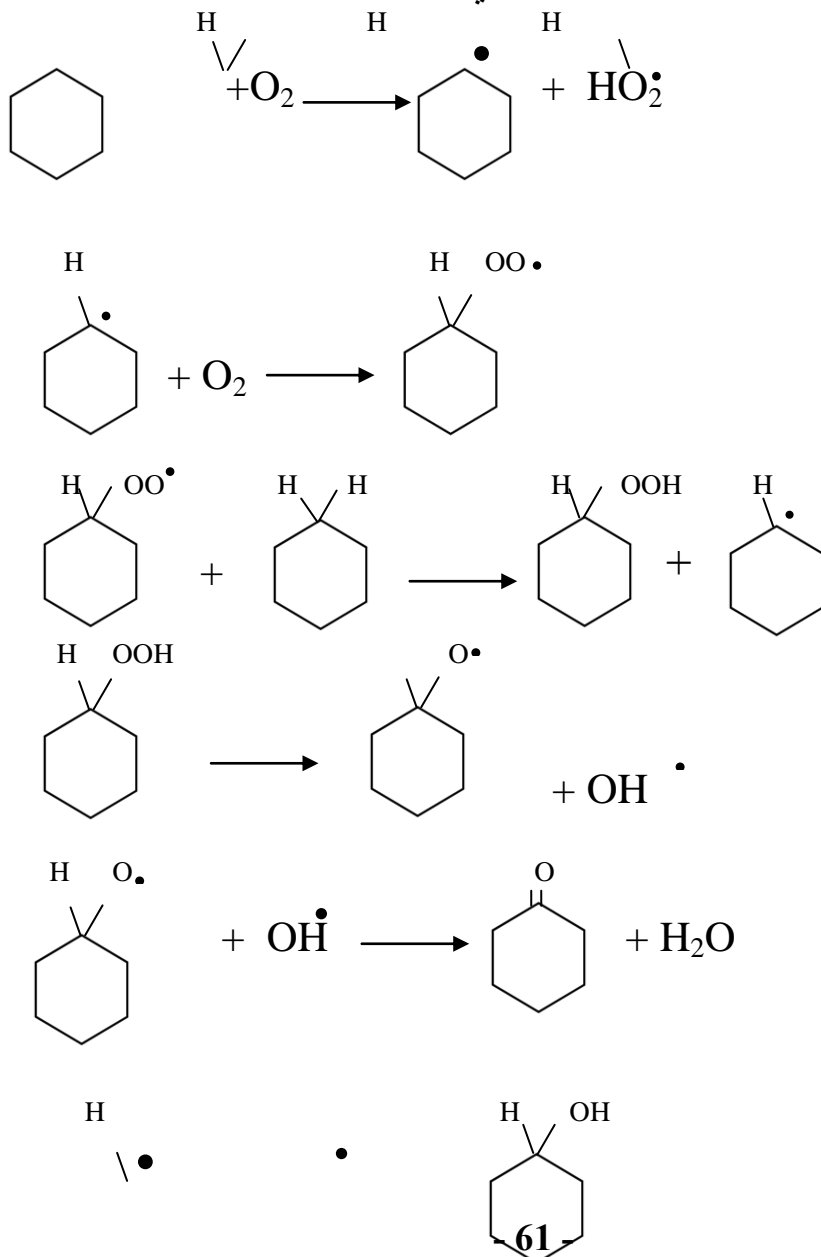
أ- أكسدة الكيومين لانتاج الفينول والاسيتون : (شرت سابقا)

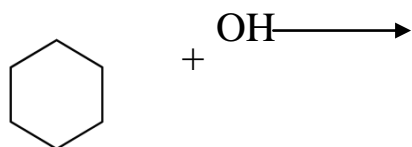
ب- انتاج حامض الخليك : من اهم الطرق القديمة لانتاج حمض الخليك هو أكسدة الاستالديهيد وكذلك طريقة انتاجه من تفاعل الميثانول مع CO بوجود عامل مساعد مثل الكوبلت . حاليا يستخدم البيوتان او النفثا (C₅ - C₇) كمواد اولية موجودة في الغاز الطبيعي والنفط الخام وعن طريق الأكسدة الغير محفزة في الطور السائل تستخدم درجة حرارة بين 150 - 200 م وضغط 29 - 87 جو وبوجود الهواء أو الاوكسجين في عملية الأكسدة . ونتيجة لهذه الحرارة والضغط تنتج مواد أخرى مثل حامض الفورميك وحامض البروبيونك وعدد من الاسترات والكيتونات تفصل بالتقطير أو طرق الفصل الأخرى . عند استخدام البيوتان كمادة اولية ينتج أولا مادة الاستالديهيد ثم تتأكسد هذه المادة إلى حمض البراسيتيك



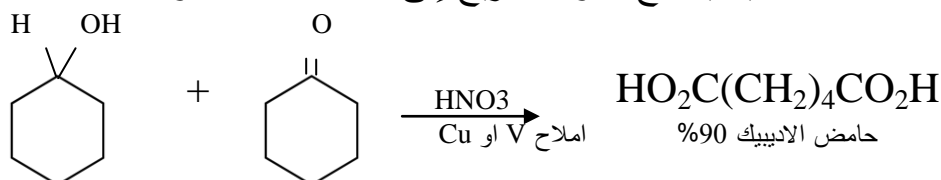


ج- انتاج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول : تتم العملية باكسدة السايكلوهكسان عن طريق الاكسدة الغير محفزة في الطور السائل حيث تنتج مادتي السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول وتستخدم ظروف اقصى مما استخدم في اكسدة البيوتان والكيومين وتجري العملية حسب ميكانيكية الجذور الحرة ويمكن تلخيصها كما يأتي : اكسدة السايكلوهكسان بالهواء الجوي

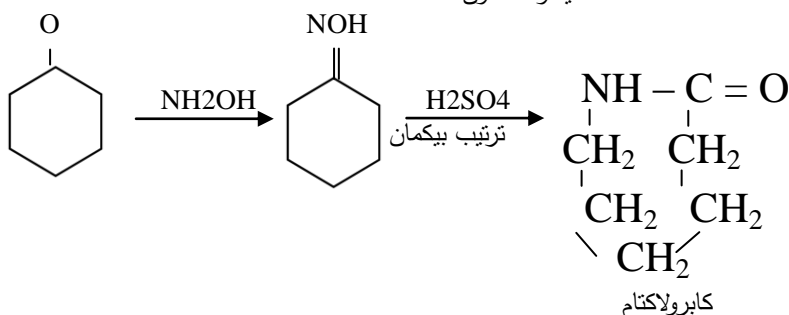
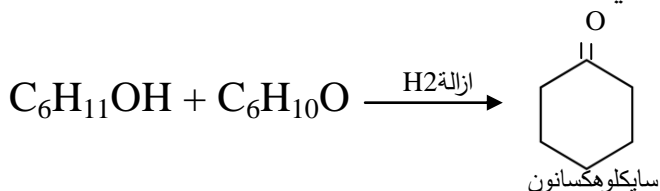




يستخدم مزيج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول في صناعة حامض الاديبيك المستخدم في صناعة النايلون ، وفي صناعة الكابرولاكتام المستخدم في النايلون ، وفي المعادلات الآتية يتضح تحول المزيج إلى المنتجات المطلوبة :

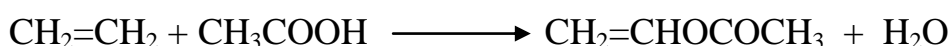


اما الكابرولاكتام فيمكن انتاجه كما يأتي :-



ثانيا: عمليات الاكسدة المحفزة في الطور السائل من اهم التطبيقات الصناعية لهذا النوع من الاكسدة ما يأتي :

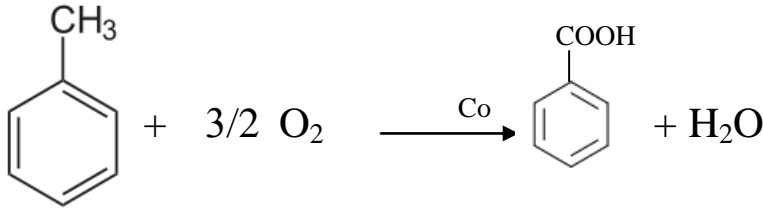
أ- انتاج خلات الفايثيل : تتم عن طريق تفاعل الاثيلين مع حامض الخليك بوجود خلات الصوديوم وكلوريد النحاس .



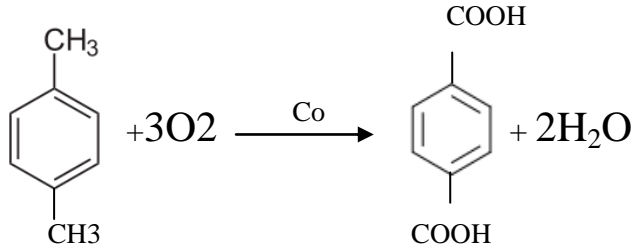
يؤدي وجود الماء إلى تكون كمية من الاستالديهايد كنتاج عرضي الذي يمكن استغلاله لانتاج حامض الخليك ولكون هذه المواد ذات طبيعة حامضية والتي تسبب

تآكلا للمعدات تم تجاوز هذه المشكلة عن طريق اجراء عملية الاكسدة بالحالة البخارية وعند درجة حرارة 100 - 200 م° .

ب- انتاج حامض البنزويك : يحضر من اكسدة التولوين بوجود عامل مساعد وفي الطور السائل وعند درجة حرارة 150 - 250م° وضغط 50 جو مع وجود الكوبلت كعامل مساعد ويستخدم الحامض في انتاج الملدنات والمركبات الصناعية والدوائية .



ج- انتاج حامض التيرفثاليك: يحضر حامض التيرفثاليك من اكسدة البارازيلين في الطور السائل عند درجة حرارة 200م° وتحت ضغط 25جو والكوبلت كعامل مساعد ويستخدم حامض التيرفثاليك في صناعة الالياف الصناعية .



ثالثا: عمليات الاكسدة الغير محفزة في الطور البخاري : لايحظى هذا من عمليات الاكسدة بالاهمية كعمليات الاكسدة في الطور السائل وذلك للأسباب :

1. عشوائية هذه التفاعلات وانخفاض درجة انتقائيتها .
2. تحتاج لدرجات حرارة عالية .
3. اختلاف وتفاوت طبيعة نواتج الاكسدة بالطور الغازي باختلاف درجات الحرارة المستخدمة فدرجة الحرارة الواطئة تنتج كحولات والهديهيدات

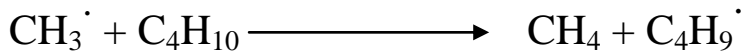
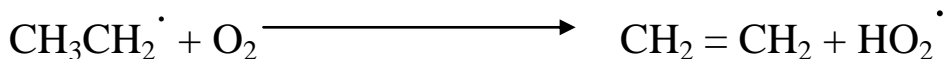
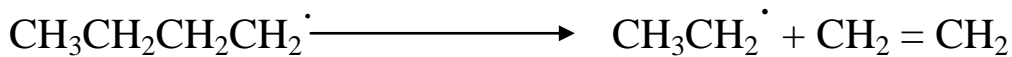
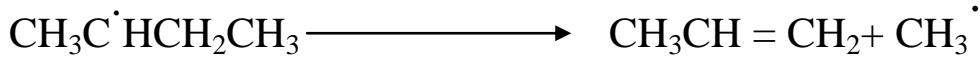
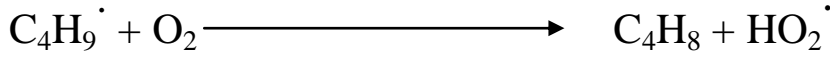
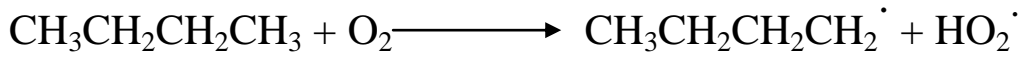
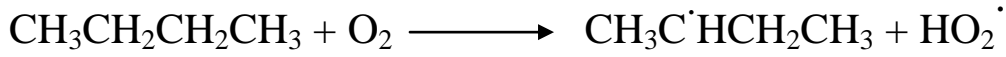
وكيبتونات أما عند ارتفاع درجة الحرارة فتكون النواتج مشابهة لنواتج التكسير الحراري للبارافينات .

أ- اكسدة غير محفزة في الطور البخاري في درجة حرارة واطئة :

وتجري وفق ميكانيكية الجذور الحرة وتنتج خلال جذور البيروكسيد الحرة .
ومن الامثلة على هذا النوع من الاكسدة هو اكسدة مزيج البروبان والبيوتان أي (LPG) حيث يتم اكسدتها إلى مواد كيميائية مفيدة كالفورمالديهايد والاستالديهايد والميثانول والبيوتانول والايذوبيوتانول وحامض الخليك .

ب- اكسدة غير محفزة في الطور البخاري في درجات حرارة عالية :

تشبه هذه العملية في ميكانيكية ونواتجها عمليات التكسير وازالة الهيدروجين حيث تتكون جذور البيروكسيد الحرة والتفاعل الآتي يوضح ذلك :



اما الجذور الحرة (HO_2) فيعتقد بانها تنكسر عند سطح المفاعل .
تعتبر عمليات الاكسدة الجزئية للميثان و النفتالين من الامثلة المهمة صناعيا على تفاعلات الاكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة العالية .

رابعاً: عمليات الأكسدة المحفزة في الطور الغازي : تستخدم في هذه العمليات عوامل مساعدة مكونة من المعادن أو بعض الأكاسيد المعدنية وتعتمد عملية التحفيز على طبيعة العامل المساعد المستخدم وظروف التفاعل وبشكل عام يمكننا أن نقول بأن دور العامل المساعد يقوم على توفير موقع يتم فيه اتزان كل من المادة الهيدروكربونية والأكسجين حيث يتم تفاعلها وتعاملها على سطحه وتحولها إلى النواتج المطلوبة .

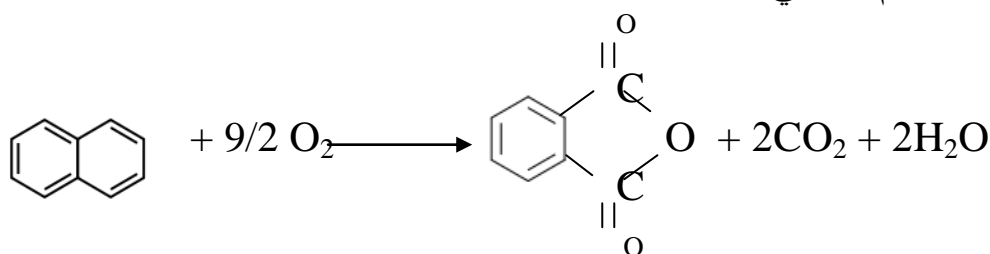
الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات ما يأتي :

أ- صناعة أكسيد الإثيلين : (شرحنا سابقاً) عن طريق الأكسدة المباشرة للإثيلين. حيث يستخدم العامل المساعد المتكون من الفضة المحمولة على الألومينا ويمكن تنشيط العامل المساعد عن إضافة بعض المركبات والعناصر القلوية مثل بيروكسيد الباريوم أو أكسيد الكالسيوم . ويجري التفاعل عند 250 - 300م° وتحت ضغط 50 جو ويكون CO₂ هو الناتج العرضي الرئيسي للتفاعل وقد يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى الأكسدة الكلية فتكون النواتج هي CO₂ والماء لذلك يجب السيطرة الدقيقة على درجة الحرارة من خلال وحدات التبريد الكفوءة وقد تضاف مواد مانعة للأكسدة التامة لغرض تقليل كمية CO₂ والماء المتكون ومن هذه المواد هاليدات الإثيلين والكحولات والأمينات وبعض المركبات العضوية المعدنية.

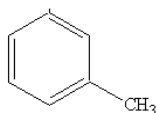
ب- صناعة انهدريد الفثاليك : ينتج من أكسدة النفثالين أو الأورثو- زيلين

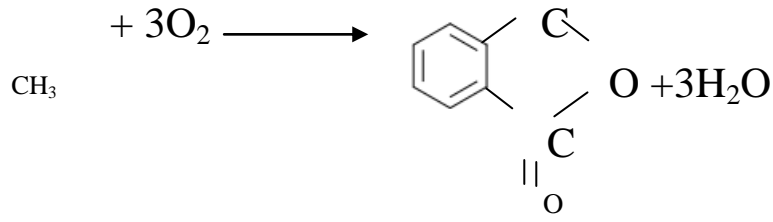
بالهواء وبوجود V₂O₅ (خماسي أو أكسيد النفاذيوم) وعند درجة حرارة 400 -

500م° كما في المعادلات :



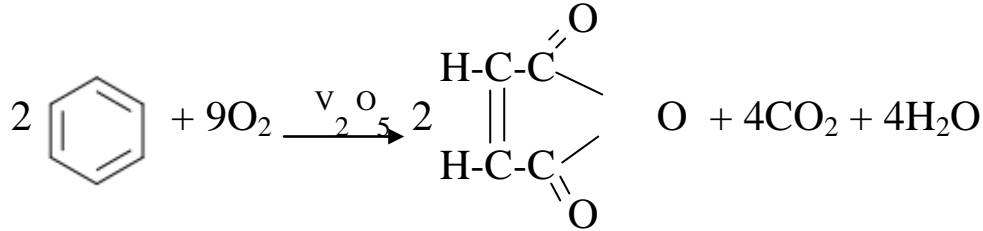
انهدريد الفثاليك





تفضل الطريقة الثانية ذلك لتوفر الاورثوزايلين كمادة اولية رخيصة كما ان كميته اقل من كمية النفثالين التي تستخدم لانتاج نفس الكمية من المادة المنتجة .

ج- صناعة انهدريد المالك : يتم الحصول صناعيا على هذه المادة من اكسدة البنزين باستخدام V_2O_5 وفي ظروف مشابهة إلى تلك الظروف المستخدمة في عملية انهدريد الفثالين وكما في المعادلة الآتية .



يستعمل انهدريد المالك في انتاج البوليستر ومبيدات الحشرات والراتنجات الالكيدية وغيرها .

((الفصل السابع))

صناعة الزجاج

يتم انتاج الزجاج بصورة عامة من خلط الرمل ،الحجر الجيري وكاربونات الصوديوم حيث يتم صهرها في افران خاصة ذات حرارة عالية (1500م) فتتحول هذه الخامات إلى عجينة يمكن تشكيلها حسب الرغبة . يتم تبريد المنصهر فترتفع لزوجته بشكل كبير ويتصلب ، لذلك فإن الزجاج هو عبارة عن سائل متصلب غير متبلور . من ناحية أخرى فان تبريد المنصهر بسرعة تصبح جزء السليكات متبلورة وهي تعمل على جعل الخليط سهل التكسر وليس زجاجا .

المواد الاولية :

1. الرمل إذ أن اجود الانواع هو الأبيض (الخالي من الاكاسيد المعدنية مثل اوكسيد الحديدك) ذات حبيبات دقيقة ومنتظمة إذ أن الحبيبات الكبيرة لا تتصهر بسهولة .

2. الكاربونات وهي تشتمل على كاربونات الصوديوم .

3. الحجر الجيري ومصدره حجر الكلس



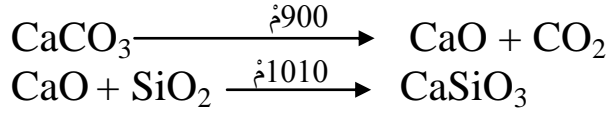
التركيب : إن الزجاج الاكثر انتاجا في الصناعة هو زجاج الصودا ، الكلس والسليكا كما في زجاج النوافذ ، الصفائح والالواح ، زجاج القناني والاقداح والمصابيح الكهربائية . الجدول التالي يوضح التركيب العام لهذا النوع :

المركب	%
السليكا	74 - 70
اوكسيد الكالسيوم	13 - 10
اوكسيد الصوديوم	16 - 13

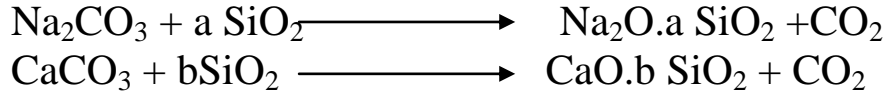
تحتوي السليكا عادة على نسب من اوكسيد الحديدك تعطي الزجاج لونا ، لذلك يجب ان تكون نسبتها واطنة في هذه الصناعة ، مثال ذلك :

1. الزجاج البصري يجب ان تكون النسبة المئوية اقل من 1% .
2. زجاج المائدة حيث تكون النسبة المئوية اقل من 0.035 من اوكسيد الحديدك .

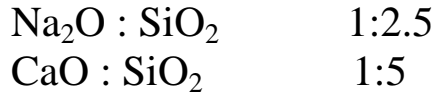
التفاعلات الكيماوية



بما ان النسب الجزئية للسليكات الناتجة عن هذه التفاعلات غير محددة فان يمكن التعبير عن تفاعل رماد الصودا والكلس مع السليكا على الصورة التالية :



حيث ان كل من a , b اعداد تتوقف مقاديرها على نوعية الزجاج . ومن المعلوم بان التناسب بين الاكاسيد المكونة للزجاج لا يكون على اساس جزئي دقيق ومحدد كما ان الاكاسيد لا ترتبط فيما بينها باواصر كيماوية حيث ان الزجاج مركب غير متبلور كما اسلفنا سابقا . تكون نسب الاكاسيد في الزجاج الاعتيادي (على سبيل المثال) كما يأتي



وقد تتباين هذه النسب كثيرا في انواع الزجاج الاخرى .

انواع الزجاج : يتم انتاج انواع متعددة من الزجاج ذات خواص واستخدامات معينة باضافة اكاسيد إلى تراكيبها الاساس من الكلس ، الصودا والرمل وينسب مختلفة حسب نوع الزجاج وطبيعة استخدامه ، من هذه الانواع :

1.زجاج الرصاص : وهو ينتج من اوكسيد الرصاص ، السليكا وأوكسيد الصوديوم ، له اهمية كبيرة في الاستخدامات البصرية نظرا لارتفاع معامل الانكسار فيه وشدة انتشار الضوء به ، إضافة إلى المقاومة الكهربائية العالية ، كما ويستخدم في انتاج المصابيح الكهربائية وانابيب النيون ، ان ما يعرف بزجاج الكريستال يتألف من اوكسيد الرصاص (نسبة عالية مقارنة بالنسبة الاعتيادية 15%) ، السليكا واوكسيد البوتاسيوم .

2.زجاج البورون (البوروسليكات) : وهو من انواع الزجاج البصري والزجاج واطى التممد ، ذات مقاومة كيماوية كبيرة ومقاومة عالية للصدمة ويسمى زجاج البايريكس (زجاج سليكات البورون) وهو يحتوي على نسبة كبيرة من اوكسيد البوريك B_2O_3 الذي يضاف على شكل بوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ يستخدم على نطاق واسع لصناعة الاواني المستخدمة في الافران ، الزجاجيات المختبرية ، زجاج مكائن الغسيل وكذلك العدسات والمرايا العاكسة وفي التلسكوبات والميكروسكوبات .

3. الزجاج الليفي (الفايبركلاس) : يتم سحب الزجاج المنصهر (من نوع سليكات البورون) بطريقة ميكانيكية فيتحول إلى شعيرات ذات اقطار صغيرة جدا يتم تحويلها إلى الياف ثم تغزل وتبرم . يتم استخدامه على نطاق واسع في العزل الحراري وهو كذلك عديم الاحتراق .

4. الزجاج الملون : يحضر من اذابة عدد من اكاسيد المعادن الانتقالية في الزجاج مثل اكاسيد Cu,Co,Mn,Cr,V,Ti والحديد ، حيث يظهر اللون نتيجة تأثر هذه المركبات بالضوء المرئي بسبب ظاهرة انتقالات $d - d$ في ذرة المعدن الانتقالي . يتم استخدام هذا النوع في الديكورات والمصابيح الملونة وكذلك النظارات الملونة.

5. زجاج السلامة : يتم استخدام P_2O_5 للتعويض جزئيا او كليا عن السليكا في خلطة المواد الاولية ويتم الحصول على زجاج ذي صفات مهمة في الاستعمالات التالية :

a. امكانية استخدام اجهزة زجاجية عند التعامل مع حامض الهيدروفلوريك إذ أنها لا تتأثر بهذا الحامض عكس الاجهزة العادية التي تحتوي على السليكا إذ أن الحامض المذكور يعمل على إذابة السليكا .

b. لايسمح هذا النوع من الزجاج باختراق الاسعاعات الضارة لذلك فهو يستخدم في الاقنعة الواقية الخاصة بالعاملين في المجالات المشعة واعداد خامات اليورانيوم في المنشآت النووية .

6. زجاج السليكا النقية (زجاج الكوارتز) : إذ يتكون من سليكا فقط ويستعمل للاغراض العلمية نظرا لصفاته التالية :

أ- ذات تمدد قليل جدا بتأثير الحرارة .

ب- يقاوم درجات الحرارة العالية نسبيا نظرا لأرتفاع درجة ليونته .

ج- ذات مقاومة كيميائية عالية جدا (غير انه يتأثر بحامض الهيدروفلوريك) .

د- يسمح للاشعاع في مجال اللون البنفسجي باختراقه مما يكسبه صفة علمية وصناعية مهمة .

((الفصل الثامن))

التآكل في الصناعات الكيميائية

من السمات الأساسية للصناعة الكيماوية هو التباين الكبير لظروف التفاعلات الكيماوية (درجات الحرارة ، ضغط ، واستعمال العوامل المساعدة لبعض التفاعلات) هذا بالإضافة إلى أن معظم العمليات في هذه الصناعة يضم العديد من العوامل المسببة للتآكل مثل الماء ، الاوكسجين والحوامض ، علماً بأن المواد البنائية للمفاعلات والانابيب والخزانات ومعدات الفصل والتقية هي عبارة عن معادن أو سبائك قابلة للتآكل وبالتالي فإن هذه الظاهرة تعتبر إحدى أهم اسباب التوقفات في الصناعة وما يعني ذلك من خسارة اقتصادية قبل اصلاح الخلل واعادة خطوط الانتاج إلى حالتها الطبيعية .

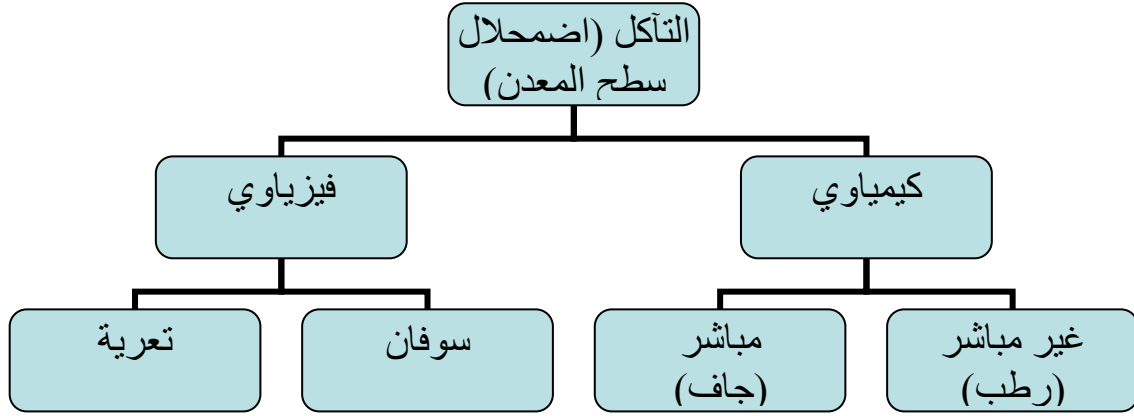
التآكل هو تحول المعادن وسبائكها ذات المواصفات الخاصة لظروف استخدام معين إلى مواد هشة نتيجة لتحويلات كيميائية تبدأ من السطح وإلى الداخل إذ يكون السطح الخارجي معرضاً إلى الظروف الجوية التي تحتوي على مواد مسببة للتآكل مثل الاوكسجين ، والرطوبة أو المطر الحامضي ، أما السطح الداخلي فهو يتعرض إلى مسببات التآكل الناتجة عن ظروف التفاعل الكيماوي مثل الحوامض، القواعد ، الاملاح والتأثيرات الكهروكيميائية . تحصل ظاهرة التآكل بسبب حدوث تفاعلات كيميائية أو كهروكيميائية تنشأ في جميع الظروف وبدرجات متفاوتة ويعتمد حدوثها على عاملين اساسيين :

- ❖ الصفات الكيماوية للمعدن او السبيكة المعدنية .
- ❖ العوامل الخارجية المحيطة بالمعدن مثل ظروف تعتمد على المحيط الذي يوجد فيه المعدن أو ظروف تتعلق بالتفاعل الكيماوي .

نظريات التآكل الكيماوي : هناك عمليتان اساسيتان تؤديان إلى اضمحلال المعدن أو تبدل مواصفاته بشكل غير مقبول احدهما عبارة عن عملية فيزيائية ناتجة بفعل عوامل التعرية وتؤثر بشكل مباشر على السطوح الخارجية للمعدات أو بسبب الاحتكاك الذي تتعرض إليه السطوح الداخلية بالدرجة الرئيسية أو الاجزاء الميكانيكية ضمن المعدات الصناعية والذي يؤدي إلى سوفان هذه الاجزاء .

أما العملية الرئيسية الثانية المهمة من الناحية الكيماوية فهي ظاهرة اضمحلال السطح المعدني وتحوله إلى مادة هشة أو انتقاله بشكل مركب كيميائي للمعدن إلى المحاليل المحيطة به والذي يتم بفعل تأثيرات كيميائية مباشرة او غير مباشرة .

المخطط التالي يوضح هذه الاصناف من العمليات

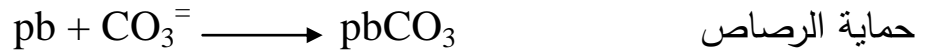
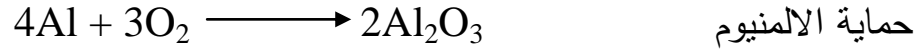


التآكل المباشر: وهو يحدث نتيجة لتلامس مباشر بين المعدن ومسببات التآكل مثل الغازات ، الحوامض أو الاملاح التي يتعرض لها سطح المعدن .

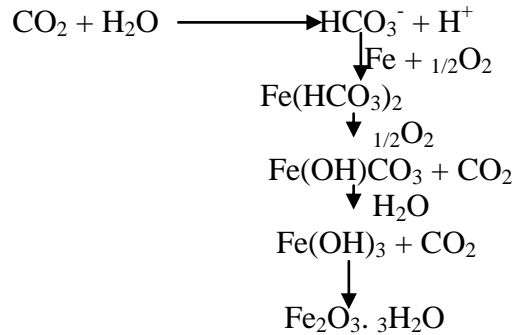
نواتج التفاعل	مسببات التآكل	سطح المعدن
اوكسيد المعدن	O ₂	
هاليد المعدن	هالوجينات X ⁻	
كبريتيد او كبريتات المعدن	الكبريت (SO ₂ ,H ₂ S)	
املاح المعدن	الحوامض (H ⁺)	

تفاعلات مباشرة بين المسببات و سطح المعدن

يحصل في بعض الاحيان ان تكون نواتج التآكل ، في بداية حصولها ، بشكل طبقة رقيقة واقية لبقية سطح المعدن من التآكل وبذلك يمكن استغلال مثل هذه الظاهرة لحماية المعدن من التآكل بواسطة تسريع تكوين مثل هذا الغشاء الواقي ، من امثلتها :



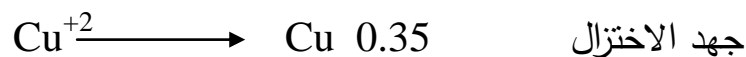
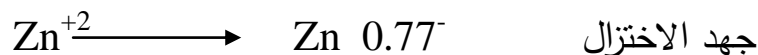
يعتبر تأكسد المعادن من أهم انواع التآكل المباشر ، ومن امثلته المألوفة في الصناعة الكيماوية تأكسد الحديد وكذلك سبائكها لكونه من اكثر المعادن استخداما في تصنيع معدات هذه الصناعة . في ادناه ميكانيكية تاكسد الحديد في الجو والتي توضح أن لغاز ثاني اوكسيد الكربون دورا في عملية التاكسد نظرا لتكوين بيكاربونات كل من الحديدوز والحديديك :



التآكل غير المباشر

وهو يحدث عند وجود وسط ناقل للتأثيرات الكيماوية بين المعدن والمواد المسببة للتآكل (الاتصال غير مباشر بين المعدن والمسببات) والتي تعني بصورة محددة الماء (الرطوبة). ومن الواضح بأن حصول هذا النوع من التآكل من الناحية الكيماوية وهو حدوث تفاعلات كهروكيماوية بسبب تكوين خلايا كهربائية في نقاط التقاء وتقارب المعادن المختلفة في احدى الصفات الكهربائية المعروفة بفرق الجهد أو السالبية الكهربائية ،

وعلى سبيل المثال عند اتصال النحاس (فرق جهد = 0.35 فولت) مع الزنك (فرق جهد -0.77 فولت) فان الاخير سوف يعاني تاكسدا (عملية تآكل) بينما يعاني النحاس من الاختزال



لذلك فان المعدن الذي له جهد اختزال اوطأ (جهد تأكسد أعلى) سوف يتأكسد بسهولة أكبر من الآخر . وبصورة عاملة يسلك المعدن الذي يتآكل بمثابة القطب الموجب كما موضح في خلية التآكل أعلاه .

من ناحية اخرى يمكن لخلايا التآكل ان تتكون من المعدن نفسه ، إذ عند تاكسد السطح الخارجي للمعدن مثل الحديد متحولا إلى اوكسيد الحديد وعند وجود الرطوبة وكذلك وجود تشقق في طبقة الاوكسيد تنشأ خلية تآكل يكون الاوكسيد فيها هو القطب السالب والحديد هو القطب الموجب . ولذلك يستمر تآكل الحديد في الظروف الرطبة على الرغم من وجود الطبقة الواقية (الطبقة الاوكسيدية) .

العوامل المؤثرة على التآكل : يتأثر التآكل بالعوامل التالية :

أولاً: وهو مايتعلق بتركيب المعدن والذي تحددده العوامل التالية :

أ- **جهد التاكسد :** إن فعالية معدن معين يتعرض إلى التآكل (على الاخص حينما يكون قطبا موجبا) يحدده جهد التأكسد ، والذي يمكن قياسه عد ربطه مع قطب قياسي لتكوين خلية وبصورة عامة فان شدة التآكل تعتمد بشكل كبير على فرق الجهد بين القطبين ، ولذلك عند تصميم المعدات الصناعية والمواد المعرضة للتآكل من الواجب تجنب تلامس معدنين مختلفين في جهد التاكسد وبخلاف ذلك تتكون خلية تآكل وبالتالي حصول ظاهرة التآكل.

ب- **ظاهرة فوق الجهد :** ان نقصان هذه القيمة يعمل على زيادة وتعجيل عمليات التآكل وهي تمثل الفرق بين الجهد العملي والمحسوب نظريا بسبب تحرر غازات عند الاقطاب تحتاج إلى جهد إضافي يعرف بفرق الجهد .

ج- نقاوة المعدن : توجد علاقة كبيرة بين نقاوة المعدن ومقدار مقاومته للتآكل إذ أن وجود شوائب من ترسبات نحاسية او بلاتينية تزيد من شدة التآكل لأنها تشكل اقطابا كاثودية وبالتالي تتكون خلايا تآكلية ، ولذلك تصنف المعادن النقية جدا (99.9999) باعتبارها مواد غير قابلة للتآكل .

د- التركيب الفيزيائي للمعدن .

هـ المساحة النسبية للقطبين .

و - الحجم النسبي لذرات المعدن .

ز - قابلية ذوبان نواتج التآكل .

ثانيا: العوامل الخارجية

وهي بالاضافة إلى ما ذكر سابقا ذات اهمية كبيرة عند دراسة الطرق التي تتم بها وقاية المعادن من التآكل ومن هذه العوامل :

أ- الرطوبة : يعود السبب في زيادة التآكل بفعل الرطوبة أما بتأثير تفاعل اكاسيد المعادن المتكونة على سطح المعدن مع الماء أو أن الرطوبة قد تسلك بمثابة مذيب للاكسجين والمواد الاخرى المسببة للتآكل (مثل الغازات والمعادن) مكونة بذلك محلول الكتروليتي لخلية التآكل . الشكل التالي يوضح تاثير نسبة الرطوبة على سرعة تآكل الحديد بوجود 100 ppm من ثاني اوكسيد الكبريت .

حيث تشير الارقام إلى الرطوبة النسبية .

ب- ال PH : تكون سرعة التآكل ثابتة عندما تكون هذه القيمة بين 5 - 10 ، اما عندما تساوي 4 سوف يتم تحفيز تفاعلات التاكل بتحويل الحديدوز إلى الحديديك (عند الانود) واختزال Fe^{+3} إلى Fe^{+2} عند الكانود . غير ان هناك بعض المعادن تزداد سرعة تآكلها بازدياد ال PH مثل Al, Sn, Pb.

د- تركيز الاوكسجين : ان سرعة التآكل تتناسب طرديا مع هذا المقدار بسبب ان طبقة الاوكسيد المتكونة على سطح المعدن تسلك كقطب كاثودي لمعظم المعادن .

هـ توصيلية الوسط المحيط بالمعدن : يعتبر هذا العامل ذات اهمية كبيرة بالنسبة للمعادن المغمورة تحت الارض ، إذ أن الارض الرملية الجافة قليلة التوصيلية بينما تكون الاراضي الطينية والحاوية على معادن ذات توصيلية اكبر ، ولذلك يكون التآكل اكثر . ويحصل نفس الشيء بالنسبة لماء البحر إذ انه يسبب تآكل اكثر من الماء العذب .

طرق الوقاية من التآكل : تشتمل هذه الطرق على ما يلي :

أولا : اكساء سطح المعدن وذلك بعزله عن مسببات التآكل المباشر (الرطوبة والاكسجين) حيث يتم ذلك باستخدام احد الاغشية التالية :

1. الاغشية الاوكسيدية .
2. الاغشية الفوسفاتية .
3. الاغشية المعدنية .
4. الطلاءات العضوية والاصباغ .

ثانيا: الوقاية بالطرق الكهروكيمياوية : وهي تعتمد على ميكانيكية حدوث تفاعلات التآكل وخاصة تلك العمليات التي تحدث في المحاليل المائية أي التآكل غير المباشر هناك نوعان من طرق الحماية :

أ- **الحماية الانودية (حماية القطب الموجب)** : وهي تشتمل على استخدام قطب انود اضافي (معدن فعال مثل Mg,Zn,Ca) حيث يتم ربطه بالتركيب المعدني المطلوب حمايته من التآكل وبذلك فهو يسلك انودا فعالا ويسلك الانود الاصلي (المعدن المطلوب حمايته) بمثابة قطب كاثودي ولذلك فان التآكل سوف يتركز في القطب الجديد . يلاحظ بان القطب الجديد يصبح مصدرا للتيار الكهربائي عوضا عن الانود الاصلي . ويتم التعويض في وقت مناسب عن الجزء المتآكل من القطب الجديد.تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع في حماية البواخر من التآكل.

يمكن اعتبارهما القطب السالب بالنسبة للخلية الاصلية غير انهما يمثلان خلية تآكل حيث يتآكل القطب الجديد بدلا عن القطب الاصلي المراد حمايته .

ب- الحماية الكاثودية (وقاية القطب السالب): وهي تعتمد على استخدام مصدر خارجي للتيار الكهربائي ، إذ يتحول الانود (المعرض للتآكل) إلى قطب كاثودي حيث يتم ربط القطب الانودي بقطب جديد مثل الحديد وهو يمثل انودا في خلية كهربائية . تستخدم هذه الطريقة لوقاية السفن ، الغواصات او الخزانات المدفونة تحت سطح الارض حيث يتم وضع اعمدة من الزنك او المغنيسيوم في الارض وربطها كهربائيا مع انايب الحديد المطلوب حمايتها ، حيث يسلك الحديد بمثابة كاثود والمعدن الآخر ذات جهد القطب الواطئ بمثابة انود . بعد ربطه بالجزء السالب من البطارية يصبح كاثودا وبالتالي سوف لن يكون معرضا للتآكل .

ثالثاً: الطرق الكيماوية : وهي تشتمل على استخدام مواد كيماوية مانعة للتآكل تعمل على تقليل سرعة التفاعلات الكيماوية او تمنع حدوثها كليا ، وهي على نوعين :

- أ- المانعات اللاعضوية : وهي تشتمل على السليكات ، الكرومات ، الفوسفات، والبورات حيث تسلك بمثابة انود للمعدن المراد حمايته لذلك فهي التي تتأثر ويجب التعويض عنها باستمرار نتيجة لتفاعلات الاكسدة التي تتعرض له .
- ب- المانعات العضوية : والتي تضاف بنسب قليلة إلى الاصبغ والطلاءات وبعد ذلك فانها تكون مساعدة لطريقة الاغشية الواقية حيث انها تمتاز بشكل غشاء رقيق على سطح المعدن . تستعمل هذه الطريقة لحماية سطح المعدن من الخارج أو الاجهزة المدفونة في التربة . من المواد المألوفة الاستخدام الامينات الثالثية ، البيريدين ، الكبريتيدات العضوية ، المركبتانات والكحولات حيث تعمل على اصطياد الجذور الحرة وبذلك تمنع تكون البيروكسيدات وكذلك الحوامض التي تعمل على تآكل المعدن .

((الفصل التاسع))

المياه والصناعة

تحتاج الصناعات الكيماوية والبتروكيماوية إلى كميات هائلة من المياه في مراحل التصنيع المختلفة ، ويعد البعد والقرب من مصادر المياه من العوامل المهمة في اختيار الموقع المناسب لقيام الصناعات بسبب الكميات الهائلة التي تستهلك فيها .

والجدول الآتي يوضح كميات المياه المستخدمة في بعض الصناعات

(كميات المياه المستخدمة في بعض الصناعات للطن الواحد من الانتاج)

الصناعة	كمية الماء المستخدم / غالون
الرايون	200000
البارود	200000
الورق	92000
السكر	20000
الصلب	20000
السمنت	750
الصابون	500
حامض الكبريتيك (طريقة التماس)	4000

خواص الماء : إن اهم الصفات التي يمتلكها الماء وتعتبر من الخواص المهمة صناعيا وهي :

1. يمتاز الماء بكبر حرارته الكامنة للانصهار والتبخر لذلك فانه يساعد في تنظيم الحرارة .
2. الثابت الحراري العالي . لكنه كبخار يتفكك إلى H_2 , O_2 في درجات الحرارة العالية جدا اكثر من 1000م .
3. يتأين الماء كما في المعادلة $H^+ + OH^-$ ويحتوي H_2O الماء النقي على نفس تركيز كل منهما (1×10^{-7})
4. للماء ثابت عزل عالي (78.5 عند 25م) لذلك يعتبر مديبا جيدا لكثير من المواد العضوية واللاعضوية .
5. الماء النقي موصل رديء للكهربائية ولكن تزداد توصيليته الكهربائية عند احتواءه على الاملاح المذابة فيه .

6. يوجد الماء بثلاث حالات هي صلبة وسائلة وغازية وكل منها استخدامها الخاص بها .

مصادر المياه : ان المصادر الطبيعية للماء المستخدم في الصناعة هي :

أ- المياه السطحية : وتشمل مياه المحيطات والبحار والبحيرات والانهار وتختلف فيما بينها في النوعية وكميات الاملاح المذابة فيها . وتعتمد نوعية الاملاح المذابة وكمياتها على طبيعة التربة وتعتبر مياه الامطار والثلوج هما المصدرتان الاساسيان للمياه السطحية .

ب- المياه الجوفية : وتشمل المياه التي تتجمع في باطن الارض وتخلص المياه الجوفية من المواد العالقة فيها نتيجة مرورها خلال طبقات الارض في حين تحتوي المياه السطحية على كميات متفاوتة من المواد العالقة وتتوقف نوعية وتراكيز الاملاح المذابة على طبيعة الطبقات الارضية التي تمر بها المياه الجوفية .

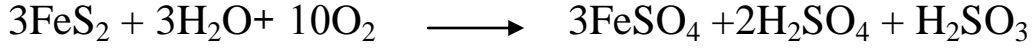
أهم المواد الموجودة في المياه :

أ- المواد العالقة في الماء : قد تكون هذه المواد عضوية أولا عضوية ومن اهم المواد العالقة العضوية انواع من الطحالب والفطريات وبعض الاحياء المائية . أما أهم المواد العالقة اللاعضوية فهي الرمل والسليكا والالومينا .

ب- الاملاح المذابة في الماء : يحتوي الماء على كميات متفاوتة من املاح ذائبة فيه مثل الكبريتات والبيكاربونات والنترات لعناصر (الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم وغيرها) تزداد قابلية ذوبان هذه الاملاح مع زيادة درجة الحرارة . وتحتوي المياه الجوفية على نسبة عالية من الاملاح الذائبة ويعزى ذلك إلى بقاء الماء على تماس مباشر مع التربة لفترات زمنية طويلة جدا .

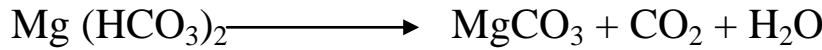
ح-الغازات الذائبة في الماء : تذيب الامطار كميات متفاوتة من الغازات اثناء مرورها خلال الغلاف الجوي مثل CO_2 الذي يساعد على اذابة بعض الاملاح في الماء .

وغاز الاوكسجين الذي يساعد في اذابة املاح الحديد وغيرها من الغازات (النتروجين واكاسيده ، كبريتيد الهيدروجين وثاني اوكسيد الكبريت) حيث ان وجود غاز الاوكسجين في مياه الامطار يساعد على اذابة بعض الاملاح عن طريق اكسبتها وتحويلها إلى املاح قابلة للذوبان في الماء وكما في المعادلة :



العسرة في الماء : ان سبب ارتفاع نسبة الملوحة في المياه الطبيعية هو وجود نسبة من CaCO_4 , NaCl ويعتبر الماء مالحة إذا احتوى اللتر الواحد منه على اكثر من جرام واحد من هذه الاملاح . يقصد بعسرة الماء هو احتواءه على كميات من الاملاح الذائبة مثل املاح الكالسيوم والمغنيسيوم ويعبر عن درجة العسرة في الماء بعدد الاجزاء المكافئة لكاربونات الكالسيوم في المليون جزء من الماء (ppm) ويمكن حساب درجة العسرة في الماء بطرق التحليل الكمية ولا يصلح الماء العسر في الاستخدامات الصناعية ويمكن تقسيم عسرة الماء إلى ثلاث انواع:

1. **العسرة المؤقتة :** وهي العسرة الناتجة عن وجود املاح الكالسيوم والمغنيسيوم مذابة في الماء على هيئة بيكربونات ويمكن التخلص منها عن طريق التسخين حيث تتحول البيكربونات إلى كاربونات راسبة يمكن فصلها بالترشيح والمعادلات الآتية توضح ذلك :

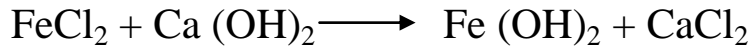
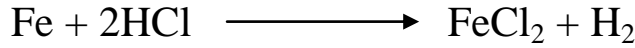
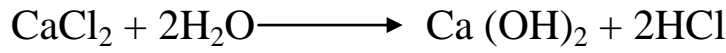


ب- **العسرة الدائمة :** هي تلك العسرة الناتجة عن وجود املاح الكالسيوم والمغنيسيوم على هيئة (كبريتات ، كلوريدات) ولايمكن التخلص منها بالتسخين ، لذلك يكون التخلص منها اصعب واكثر كلفة من التخلص من العسرة المؤقتة وذلك لانه تزداد قابلية ذوبان كبريتات المغنيسيوم بارتفاع درجة الحرارة في حين تقل قابلية ذوبان كبريتات الكالسيوم وتصبح عديمة الذوبان عند درجة حرارة 125م كما ان وجود كلوريد الكالسيوم مذابا في الماء يؤدي إلى حدوث التآكل الكيماوي.

ج- العسرة الشاملة (العامة) : هي العسرة الناتجة عن وجود املاح العسرة المؤقتة والدائمة معا في الماء بالاضافة إلى املاح اخرى غير املاح الكالسيوم والمغنيسيوم مثل املاح البوتاسيوم والصوديوم والحديد وغيرها .

تأثير وجود الاملاح في الماء على العمليات الصناعية : ان وجود الاملاح المذابة في الماء يسبب مشاكل صناعية كبيرة حيث تعد نسبة الف جزء من الاملاح في المليون نسبة غير مقبولة في الماء . ولذلك لايجوز ان تتجاوز كمية الاملاح المذابة في الماء الحد المسموح به حيث انها تسبب تأثيرات كبيرة اهمها :

*التآكل الكيميائي : حيث يحدث التآكل الكيميائي للمعدات والاجهزة بسبب وجود الاملاح في المياه الصناعية مما يسبب خسائر مادية كبيرة بالاضافة إلى الخطر على سلامة العاملين في المصنع . فمثلا يتكون حامض HCl من تفاعل $CaCl_2$ مع الماء ، حامض HCl المتكون يهاجم الحديد ليعطي كلوريد الحديدوز الذي يذوب في الماء . ثم يتفاعل كلوريد الحديدوز مع هيدروكسيد الكالسيوم ليعطي كلوريد الكالسيوم من جديد ، وبذلك تكون العملية مستمرة على شكل دائرة مغلقة وتكون حصيلتها ان يستهلك الحديد كما يأتي :



ان تفاعل غاز CO_2 مع الماء يؤدي إلى تكوين حامض الكربونيك H_2CO_3 وكذلك وجود نترات وكلوريد المغنيسيوم يؤدي إلى التآكل الكيميائي .

*الترسبات القشرية : حيث ان وجود كبريتات الكالسيوم والسليكا في المياه المستخدمة لتغذية المراجل او المبادلات الحرارية بسبب حدوث الترسبات القشرية، حيث يقدر مقدار الخسارة في الحرارة نتيجة وجود قشرة قدرها 50سم بحوالي (10 - 12 %) من الحرارة المستخدمة وقد يحدث احيانا تشقق في القشرات فيتولد بخار في تلك الاماكن ونتيجة للتفاوت في درجات الحرارة يحدث انفجار لتلك المراجل .

*في صناعة الورق : عملية التثبيت للصفحة الورقية تتم عن طريق استخدام الصابون الرزيني والشب حيث يكونان معا الراسب وهو رزينات الالومنيوم وهي المادة المستخدمة في التثبيت للصفحة .

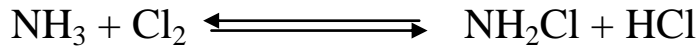
وعند وجود المركبات الكلسية في الماء المستخدم تتفاعل مع الصابون الرزيني فينتج عن ذلك تكون رزينات الكالسيوم وبيكاربونات الصوديوم ورزينات الكالسيوم لانتثبت فوق الالياف الورقية كما تفعل رزينات الالمنيوم .

* **في صناعة الريون** : ان سبب تصلب الناتج الريون ذلك لوجود املاح الكالسيوم والمغنسيوم في الماء المستخدم في هذه الصناعة .

* **في صناعة السكر** : إن وجود الكبريتات والكاربونات بشكل عسرة قلووية في المياه المستخدمة يؤثر كثيرا في عمليات البلورة والتجفيف والخرن .

* **في عمليات الصباغة** : يجب استخدام مياه قليلة العسرة وذلك لأن الاملاح الكالسيوم والمغنسيوم ومركبات الحديد تعطي رواسب تؤثر في اللون وتترك بقعا ملونة على القماش والريون . كما تترسب املاح الكالسيوم والمغنسيوم مع بعض الاصباغ على شكل مواد لاصقة تبقى على الالياف فلا يتجانس الصبغ .

تعقيم مياه الشرب : إن عملية تعقيم مياه الشرب غالبا ما تتم باستخدام غاز الكلور إلا انه من المفضل إضافة الامونيا لازالة تأثير الكلور الزائد على طعم الماء ولكون التفاعل عكسيا فان كلوريد الامين يعتبر الاحتياطي لتزويد الماء عند نفاذ الكلور في الوسط المائي وكما موضح في المعادلة الآتية :

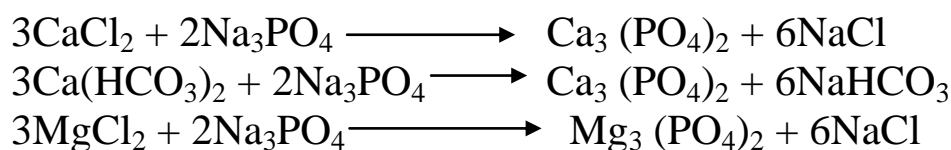


طرق ازالة العسرة والاملاح هناك طرق ثلاث لازالة العسرة والاملاح من الماء كي يصبح صالحا للاستخدام في الصناعة

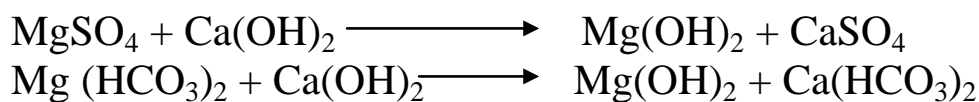
أولا: **الطرق الفيزيائية** : تستخدم محطات التحلية للتخلص من العسرة وذلك باجراء عمليات التقطير . أما الطرق الحديثة فتستخدم فيها الاغشية التناظرية حيث تستخدم اغشية لها القابلية على السماح للماء الحاوي على تراكيز واطئة من الاملاح بالمرور من خلالها . وبذلك يمكن التخلص من جزء كبير من الاملاح الذائبة في الماء .

ثانيا: الطرق الكيماوية : تعتمد هذه الطرق على استخدام مواد كيميائية تتفاعل مع الاملاح الذائبة في الماء وتحولها إلى املاح عديمة الذوبان يسهل نصلها .ومن الامثلة على هذه المواد الكيماوية فوسفات الصوديوم ، ماء جيري ، صودا الغسيل وغيرها .

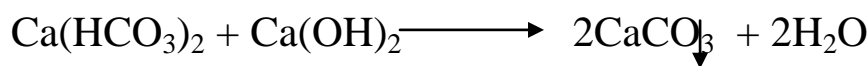
أ- طريقة استخدام فوسفات الصوديوم : تضافة مادة فوسفات الصوديوم إلى الماء الحاوي على املاح فتتفاعل معها مكونة فوسفات الكالسيوم والمغنسيوم التي تترسب بسهولة وتعتبر هذه الطريقة قليلة الاستعمال بسبب كلفتها العالية :



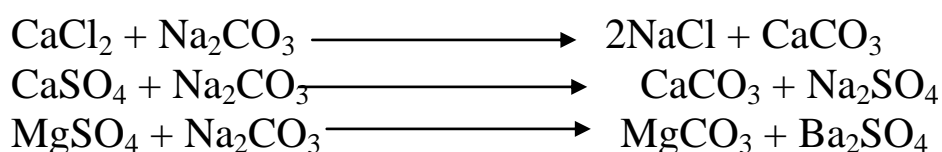
ب- طريقة الجير المطفاً وصودا الغسيل : تتم على مرحلتين الأولى يتم فيها اضافة هيدروكسيد الكالسيوم او هيدروكسيد الصوديوم او هيدروكسيد الامونيوم حيث تتفاعل مع كبريتات او بيكاربونات المغنسيوم ويحولها إلى هيدروكسيدات المغنسيوم التي تترسب وتفصل بسهولة :



كذلك يتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم او هيدروكسيد الصوديوم او هيدروكسيد الامونيوم مع بيكاربونات الكالسيوم ويحولها إلى كربونات الكالسيوم المترسبة والتي تفصل بالترشيح ايضا :



أما المرحلة الثانية فيتم فيها ترسيب جميع املاح الكالسيوم والمغنسيوم على هيئة كربونات بواسطة صودا الغسيل .



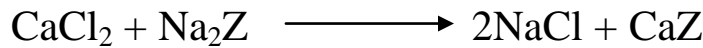
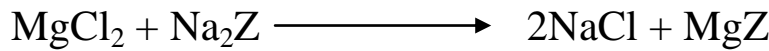
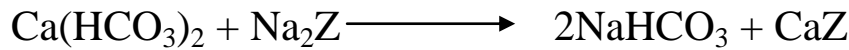
ولان كاربونات المغنسيوم ذائبة في الماء لذلك يتم التخلص من املاح المغنسيوم بواسطة الايم $[Ca(OH)_2]$ كما في المعادلة

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCO_3 \downarrow$$

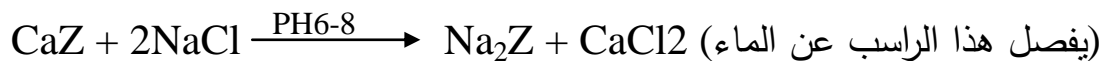
يجب ان تكون الحسابات دقيقة لهيدروكسيد الكالسيوم وصودا الغسيل المضاف وذلك لأن اي زيادة سوف تسبب عسرة الماء من جديد .

ثالثاً: **طريقة التبادل الايوني** : يقصد بالتبادل الايوني هو خاصية لبعض المواد التي يمكنها ان تتبادل ايوناتها مع ايونات المحلول الذي يمر خلالها ويتم بعد ذلك اعادة تنشيط مادة التبادل الايوني التي تشبعت بالايونات إلى حالتها الطبيعية على طريقها امرار محاليل قواعد أو حوامض خلالها . وتستخدم هذه الطريقة لازالة عسرة الماء والاملاح من الماء بصورة كلية . ومن اهم المبادلات الايونية المستخدمة لهذا الغرض هي :

أ- **طريقة التبادل الايوني باستخدام الزيولايت** : هي عبارة عن مركبات رملية توجد بالطبيعة والتي تكون عبارة عن مزيج من اكاسيد السيلكون والالمنيوم والصوديوم هو الايون الموجب والصيغة الكيميائية هي $Na_2O, Al_2O_3, xSiO_2, nH_2O$ ويرمز له Na_2Z ومن خلال امرار الماء خلال مرشحات تحوي على طبقة الزيولات فان ايونات الكالسيوم والمغنسيوم في الماء تحل محل ايونات الصوديوم الموجبة في الزيولات وهكذا تزول مركبات العسرة وكما في المعادلات الآتية :

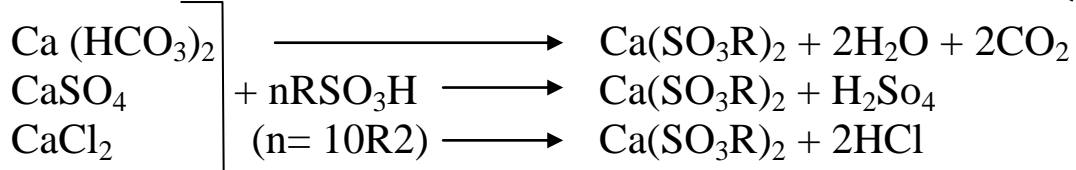


ولتنشيط الزيولات يتم امرار محلول من كلوريد الصوديوم 10% خلال الزيولات الحاوية على ايونات الكالسيوم والمغنسيوم فتحل ايونات الصوديوم مرة اخرى بدل ايونات الكالسيوم والمغنسيوم وكما في المعادلة :

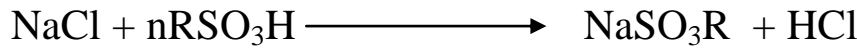


ب- المبادلات الراتنجية التركيبية: وهي عبارة عن بوليمرات لها القابلية على تبادل ايوناتها مع ايونات المحلول وهي نوعان :

1. المبادلات الكاتيونية العضوية (الراتنجات) : تحتوي هذه المواد على (H^+) قابلة للتبادل مع Ca^{2+} , Mg^{2+} وذلك بامرار الماء العسر على عمود يحتوي على الراتنج (فيه مجموعة السلفونيك RSO_3H) وتتم إزالة ايونات الكالسيوم بموجب المعادلات الآتية :

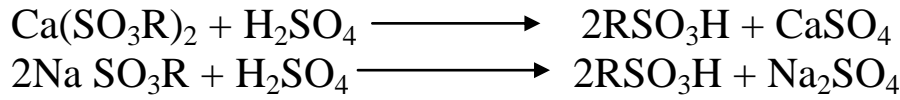


وعندما يحتوي الماء على NaCl وان كان لايسبب العسرة فانه يتحول بموجب المعادلة :



حيث تترسب الايونات المزالة جميعها على العمود .

يمكن استعادة فعالية العمود (بعد استنفاد اغلب H^+ الموجود في الراتنج) بواسطة امرار حامض الكبريتيك (تركيز متوسط) خلال عمود الراتنج وعلى اساس التفاعلات الآتية :



ان الراتنجات المستعملة في هذه الطريقة قد تكون حاوية على مجموعة $(-\text{SO}_3\text{H})$ السلفونيك او مجموعة الكاربوكسيل $(-\text{COOH})$ وكلاهما يحويان بروتونا قابلا للتبادل . والطرق الحديثة تعتمد على استخدام مبادلات بكفاءة عالية جدا عن طريق سلفنة مزيج البولي ستايرين - ثنائي فاينايل بنزين حيث يمكن تحقيق كفاءة تبادل تصل إلى $(7 \times 10^5 \text{ ppm})$ من العسرة محسوبة بشكل CaCO_3 لكل قدم³/الراتنج .

3. المبادلات الانايونية العضوية : ومن انواعها تلك العالية القاعدية والتي

تستخدم لازالة الحوامض الضعيفة مثل الاوكزاليك والسالبليك والكاربونيك وفي الوقت نفسه لازالة الحوامض القوية .

والتركيب الكيماوي لها يحوي الراتنج العضوي على مجموعة هيدروكسيل قابلة للتبادل بشكل هيدروكسيل امين R_4N-OH

$$2R_4N - OH + H_2SO_4 \longrightarrow (R_4N)_2 SO_4 + 2H_2O$$

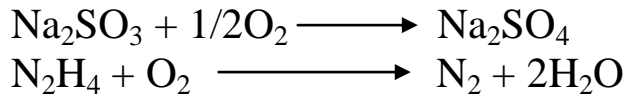
تتم عملية الاستعاد باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم

$$(R_4N)_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow R_4N - OH + Na_2SO_4$$

ويمكن بهذه الطريقة ازالة العسرة والاملاح بصورة كلية من خلال امرار الماء خلال مرشحات موجبة وسالبة وبصورة متوالية وتمتاز هذه الطريقة بما يلي :

1. يمكن الحصول بواسطتها على ماء عالي النقاوة .
2. بساطة الاجهزة المستخدمة في عملية التبادل الايوني .
3. عدم وجود حاجة لاستخدام الحرارة اي توفير في الطاقة .
4. سريعة وسهلة الانجاز والتحكم .
5. قلة كلفتها الاقتصادية .

طرق ازالة الغازات الذائبة في الماء : ان وجود الاوكسجين والنتروجين وثاني اوكسيد الكاربون الذائبة في الماء يؤدي إلى مشاكل كثيرة منها التآكل وهناك طرق لازالتها كلياً من الماء باستخدام بعض المواد الكيماوية مثل الهيدرازين او كبريتيت الصوديوم التي تتفاعل مع الاوكسجين كما في المعادلة :



استخدامات الماء في الصناعة

1. الماء كمادة اولية في الصناعة : يستخدم الماء كمادة اولية في عديد من الصناعات حيث يشترك الماء في الكثير من التفاعلات الصناعية كمركب كيماوي وكمادة اولية رئيسية او ثانوية . فمثلا يدخل الماء في انتاج الاستيلين بطريقة الكريد وكمادة اولية رئيسية مهمة . كذلك يستخدم في صناعة حامض الكبريتيك حيث يتفاعل ثالث اوكسيد الكبريت مع الماء لانتاج حامض الكبريتيك وغيرها من الصناعات كصناعة الحوامض والقواعد مثل الصودا الكاوية وتحضير المحاليل السكرية والملحية التي تضاف إلى الاغذية اثناء عملية التصنيع .

2. توليد الطاقة الكهربائية : ويتم ذلك عن طريق توليد بخاز الماء من الماء المعالج ومن الاستفادة من طاقة البخار في تحريك مولدات الطاقة الكهربائية ويمكن الاستفادة من البخار الناتج في وحدة انتاج الطاقة في عمليات التسخين والتدفئة يشترط في الماء المستخدم لهذا الغرض ان يكون على درجة عالية من النقاوة وذلك لتفادي تكون الاملاح في المراجل وهي عبارة عن اوعية ضغط مصممة لتوليد بخار الماء باستخدام الحرارة والضغط .

3. الاذابة : الماء مذيب جيد لكثير من المواد الكيماوية العضوية واللاعضوية بسبب كبر ثابت العزل وكونه مركبا مستقطبا ورخيص الثمن ويمكن الحصول عليه بسهولة .

4. التبادل الحراري : يعد الماء وسطا جيدا في عمليات التبادل الحراري لغرض التسخين او التبريد بشرط ان يكون نقيًا خاليا من الاملاح لاستخدامه في المبادلات الحرارية من اجل تجنب تكوين الترسبات القشرية .

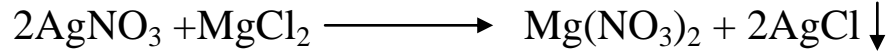
اختبارات الماء من اهم الفحوصات والاختبارات التي تجري على الماء وذلك باستخدام اجهزة حديثة وبطرق خاصة في الكيمياء التحليلية الحجمية والكمية ما يأتي :

1. قياس التوصيلية : ان توصيلية الماء تزداد مع زيادة وجود الاملاح فيه ويستخدم جهاز التوصيلية لذلك لمعرفة درجة نقاوة الماء وخلوه من الاملاح الذائبة وكميتها إن وجدت .

2. قياس الاس الهيدروجيني (PH) : ان قياس تركيز ايون الهيدروجين او ما يسمى الاس الهيدروجيني (PH) للماء من الامور المهمة لمعرفة مقدار القاعدية والحامضية والتعادل للماء المعالج وتستخدم لذلك طريقتان : الاولى لونية وهي غير دقيقة والثانية كهربائية وهي اكثر دقة وذلك عن طريق استخدام اقطاب كهربائية لمعرفة قيمة (PH) الماء المعالج .

3. حساب القاعدية : تحسب قاعدية الماء والتي تتمثل (الكاربونات , والبيكاربونات , والهيدروكسيدات) بالدرجة الاولى بطريقة التسحيح وباستخدام كواشف معينة مثل الفينونثالين او المثيل البرتقالي .

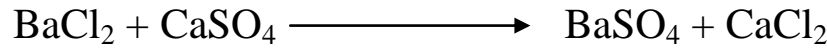
4. تعيين الكلوريدات : يتم تعيين نسبة الكلوريدات في الماء والتي تتمثل بـ (كلوريدات الكالسيوم والمغنسيوم والصوديوم وغيرها) عن طريق تسحيح الماء مع محلول نترات الفضة باستخدام كرومات البوتاسيوم ككاشف حيث يتكون راسباً بنياً من كرومات الفضة كما في المعادلات



وزيادة نترات الفضة سوف يؤدي إلى تكون كرومات الفضة التي تسببها الراسب البني .

5. حساب العسرة الكلية : تحسب العسرة الكلية في الماء المتمثلة بأملاح الماء الكالسيوم والمغنسيوم بالدرجة الأساس بطريقة التسحيح حيث يؤخذ حجم معين من الماء ويسحح مقابل الـ EDTA وبوجود كاشف مناسب .

6. تعيين نسبة الكبريتات : يتم تعيين نسبة الكبريتات في الماء باستخدام محلول كلوريد الباريوم التي يسبب ترسيب الكبريتات (كبريتات الكالسيوم والمغنسيوم والصوديوم وغيرها) بشكل كبريتات الباريوم (راسب ابيض) يؤدي إلى تعكر الماء ومن قياس تعكرية الماء يمكن تعيين نسبة الكبريتات الذائبة فيه



((الفصل العاشر))

صناعة الاسمنت وانواعه

تعتبر صناعة الاسمنت من الصناعات الاستراتيجية لانها ترتبط مباشرة باعمال البناء والتعمير ويستخدم الاسمنت كمادة رابطة هيدروليكية في مكونات المونة والخرسانة وهي مع ذلك صناعة بسيطة تعتمد على توفر المواد الخام اللازمة لذلك .

التركيب الكيميائي للاسمنت : الخليط الاساسي لصناعة الاسمنت يتكون غالبا من الطين وحجر الكلس والذي يسخن إلى درجة حرارة كافية لاحداث التفاعل بينهما لانتاج سليكات الكالسيوم او ما يدعى بالكلنكر الذي يضاف إليه فيما بعد الجبس (كبريتات الكالسيوم) لتتحول إلى الاسمنت . اهم اربع مركبات موجودة في الاسمنت هي :

1. سليكات ثلاثي الكالسيوم (Ca_3SiO_5) ورمزها صناعيا (C_3S)
 2. سليكات ثنائي الكالسيوم (Ca_2SiO_4) ورمزها صناعيا (C_2S)
 3. الومينات ثلاثي الكالسيوم ($Ca_3Al_2O_6$) ورمزها صناعيا (C_3A)
 4. الومينو حديدية رباعي الكالسيوم ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) ورمزها صناعيا (C_4AF)
- اما المركبات الثانوية الاخرى فهي نسبة قليلة من الجبس ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) شوائب من اوكسيد المغنسيوم وبعض الاكاسيد مثل K_2O, Na_2O, GO

انواع الاسمنت وخصائصها

أ- **الاسمنت البورتلاندي العادي :** يستخدم في اعمال الانشاءات بوجه عام وهناك اصناف مختلفة من هذا النوع مثل الاسمنت الابيض والذي يحتوي على نسبة اقل من اوكسيد الحديد مثل اسمنت آبار البترول المستخدم في تبطين آبار البترول ، والاسمنت سريع التصلب ، واصناف أخرى متعددة ذات استخدامات عامة .

ب- **الاسمنت البورتلاندي المتصلب في درجة الحرارة العالية والمقاومة**

للكبريتات : يستخدم في الحالات التي تتطلب حرارة تميؤ معتدلة أو في الانشاءات الخرسانية المعرضة لتأثيرات متوسطة من الكبريتات .

خ- الاسمنت سريع التصلب (المقاوم) : تختلف انواع هذا الاسمنت عن الاسمنت العادي بعدة نواحي منها 1. ان نسبة حجر الكلس إلى السيليكات وسيليكات ثلاثي الكالسيوم في الاسمنت سريع التصلب تكون اكبر من مثيلاتها في الاسمنت العادي. 2. يمتاز بنعومة اكبر مما يؤدي إلى سرعة تصلبه وتولد سريع للحرارة . يستخدم الاسمنت سريع التصلب في انشاء الطرق .

د- الاسمنت البورتلاندي منخفض الحرارة : يحتوي هذا النوع من الاسمنت على نسبة منخفضة من سليكات ثلاثي الكالسيوم (C_3S) والومينات ثلاثي الكالسيوم (C_3A) وهي المركبات المسؤله عن الحرارة العالية في التميؤ مما يؤدي إلى انخفاض في الحرارة المتولدة وبالتالي سترتفع نسبة رباعي الومينات الكالسيوم الحديدية (C_4AF) في هذا النوع من الاسمنت ويستخدم هذا النوع من الاسمنت في بناء السدود الضخمة وفي المواقع التي تحتاج إلى صب كتل ضخمة من الكونكريت.

هـ الاسمنت المقاوم للكبريتات : يحتوي هذا النوع من الاسمنت على نسبة منخفضة من الومينات ثلاثي الكالسيوم . ويتصف بقدرة اكبر على مقاومة الكبريتات بسبب مكوناته او بسبب العمليات المستخدمة في صناعته . لذلك فهو يستخدم في الحالات التي تتطلب مقاومة عالية للكبريتات .

و- الاسمنت البورتلاندي الابيض : يصنع من خلط الطين الخالي من مركبات الحديد مع حجر الكلس والرمل حيث ان وجود مركبات الحديد هو المسبب الرئيسي للون في الاسمنت العادي وتكون مواصفات هذا النوع مشابهة لمواصفات الاسمنت العادي .

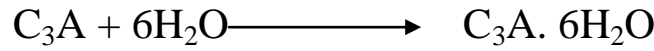
طرق انتاج الاسمنت : هناك ثلاث طرق لانتاج الاسمنت هي (الطريقة الرطبة ، الطريقة الجافة ، والطريقة شبة الجافة) وفيما يأتي تعريف بهذه الطرق الثلاث :

1. الطريقة الرطبة : تتم بوجبة واحدة ، تطحن المواد الاولية (حجر الكلس والسيليكات وطين واتربة) بواسطة كسارات خاصة ثم تتخل وتتنقل إلى طواحين خاصة حيث تخلط بالمياه ويستمر طحن المعلق المتكون حتى تصل درجة نعومته إلى الحد المطلوب ثم يدخل المعلق إلى افران دوارة وتتحرق العجينة المتكونة لمدة (1-3) ساعات .حيث يتم تبريد المزيج وهو الكلنكر وينتقل إلى طواحين خاصة ويضاف إليه الجبس ليتكون الاسمنت ثم يعبأ الناتج في اكياس ورقية .

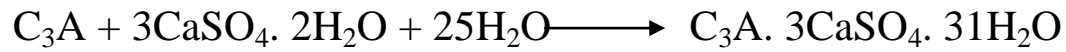
2. الطريقة الجافة : تتبع الطريقة المستخدمة حيث تكسر وتطحن المواد الاولية (حجر الكلس وسليكات وطين واثرية) بواسطة كسارات خاصة ثم تتخل وتنقل إلى محقن دوار حيث يتم تجفيفها بواسطة الهواء الساخن ثم تطحن في طواحين خاصة. تنتقل بعدها إلى فرن دوار ليتم حرقها لمدة (2 - 3) ساعة ثم بعدها تبريد المنتج النهائي من الكلنكر الذي يضاف له الجبس ويعبأ في اكياس ورقية .

3. الطريقة شبه الجافة : حيث تطحن المواد الاولية بواسطة كسارات خاصة ثم تتخل ونحصل على حبيبات صلبة هو (10 - 15 ملم) حيث يضاف اليها الماء بنسبة 13% من وزنها وتنقل إلى افران خاصة حيث يتم تجفيف الحبيبات وتسخينها ومن ثم تدفع إلى افران دوارة تحرقها ، بعدها يتم تبريد الناتج النهائي من الكلنكر الذي يضاف إليه الجبس ويعبأ بأكياس ورقية .

ميكانيكية عمل الاسمنت : تنشأ القوة الاولى لتجمد الاسمنت في الاسابيع الاربعة الاولى من مركب الومينات ثلاثي الكالسيوم (C_3A) بعد صب الكونكريت حيث يتفاعل هذا المركب مع الماء ليتمياً كما في المعادلة :



وفي حالة وجودالجبس فان التفاعل يكون كالآتي :



وبعد الاسابيع الاربعة الاولى تنشأ القوة الاكبر من سليكات ثنائي الكالسيوم ثم تليها سليكات ثلاثي الكالسيو ليمتد ذلك على مدى سنتين بعد الصب .

إن الومينات ثلاثي الكالسيوم وسليكات ثلاثي الكالسيوم تولدان حرارة كبيرة عند عملية التميأ وأن سليكات ثنائي الكالسيوم والومينات رباعي الحديدك الكالسيوم تولد حرارة صغيرة لذلك في الاسمنت المنخفض الحرارة تزداد فيه نسبة سليكات ثنائي الكالسيوم والومينات رباعي حديدك الكالسيوم وتقل فيه نسبة الومينات ثلاثي الكالسيوم وسليكات ثلاثي الكالسيوم .

((الفصل الحادي عشر))

التلوث

إن المفهوم العلمي للتلوث البيئي مرتبط بالدرجة الأولى بالنظام الطبيعي حيث ان كفاءة هذا النظام تقل بدرجة كبيرة وتصاب بشلل تام عند حدوث تغير في عناصره ، فالتغير الكمي أو النوعي الذي يطرأ على تركيب عناصر هذا النظام يؤدي إلى الخلل في هذا النظام ومن هنا نجد أن التلوث البيئي يعمل على اضافة عنصر غير موجود في النظام البيئي أو انه يزيد او يقلل وجود احد عناصره بشكل يؤدي إلى عدم استطاعة النظام البيئي على قبول هذا الامر الذي يؤدي إلى احداث خلل في هذا النظام . ويعتبر التلوث ظاهرة بيئية من الظواهر التي اخذت قسطاً كبيراً من اهتمام حكومات دول العالم منذ النصف الثاني من القرن العشرين . وتعتبر مشكلة التلوث احد اهم المشاكل البيئية الملحة التي بدأت تأخذ ابعاداً بيئية واقتصادية واجتماعية خطيرة وخصوصاً بعد الثورة الصناعية في اوربا والتوسع الصناعي الهائل والمدعوم بالتكنولوجيا الحديثة .

واخذت الصناعات في الآونة الاخيرة متمثلة في التنوع الكبير وظهور بعض الصناعات المعقدة والتي يصاحبها في كثير من الاحيان تلوث خطير يؤدي عادة إلى تدهور المحيط الحيوي والقضاء على البيئة العالمية .

درجات التلوث : إن تأثير الملوثات يعتمد على درجة تركيزها في البيئة وخصائصها الكيميائية والفيزيائية وطبيعة تفاعلها مع بعضها ومع البيئة فقد تحدث هذه الملوثات في بعض الاحيان خلافاً في النظم البيئية مثل الحد أو القضاء على بعض انواع النباتات والحيوانات وتكوين السلاسل الغذائية البرية والمائية التي يقف على رأسها الانسان . ونظراً لاهمية التلوث وشموليته يمكن تقسيم التلوث إلى ثلاث درجات متميزة هي :

1. **التلوث المقبول :** لا تخلو منطقة من مناطق الكرة الارضية من هذه الدرجة من التلوث ،

حيث لا توجد بيئة خالية تماما من التلوث نظرا لسهولة نقل التلوث بانواعه المختلفة من مكان إلى آخر سواء كان ذلك بواسطة العوامل المناخية أو البشرية ، والتلوث المقبول هو درجة من درجات التلوث التي لا يتأثر بها توازن النظام الطبيعي ولا يكون مصحوبا بأي أخطار أو مشاكل بيئية رئيسية .

2. **التلوث الخطر** : تعاني الكثير من الدول الصناعية من التلوث الخطر والناجم بالدرجة الاولى من النشاط الصناعي وزيادة النشاط التعديني والاعتماد بشكل رئيسي على الفحم والبتترول كمصدر للطاقة ، وهذه المرحلة تعتبر مرحلة متقدمة من مراحل التلوث حيث ان كمية ونوعية الملوثات تتعدى الحد الطبيعي الحرج والذي بدأ معه التأثير السلبي على العناصر البيئية الطبيعية والبشرية . وتتطلب هذه المرحلة اجراءات سريعة للحد من التأثيرات السلبية ويتم ذلك عن طريق معالجة التلوث الصناعي باستخدام وسائل تكنولوجية حديثة كأنشء وحدات معالجة كفيلة بتخفيض نسبة الملوثات لتصل إلى الحد المسموح به دوليا أو عن طريق سن قوانين وتشريعات وضرائب على المصانع التي تساهم في زيادة نسبة التلوث .

3. **التلوث المدمر** : يمثل التلوث المدمر المرحلة التي ينهار فيها النظام الطبيعي ويصبح غير قادر على العطاء نظرا لاختلاف مستوى الاتزان بشكل جذري . ولعل حادثة تشيرنوبل المدمر خير مثال للتلوث حيث ان النظام البيئي انهار كليا ويحتاج إلى سنوات طويلة لاعادة اتزانه بواسطة تدخل العنصر البشري وبتكلفة اقتصادية باهظة ويذكر تقدير لمجموعة من خبراء البيئية الروس بأن منطقة تشيرنوبل والمناطق المجاورة لها تحتاج إلى حوالي خمسين سنة لاعادة اتزانها البيئي وبشكل يسمح بوجود نمط من انماط الحياة .

اشكال التلوث البيئي

1. **التلوث الهوائي** : يحدث التلوث الهوائي عندما تتواجد جزيئات او جسيمات في الهواء وبكميات كبيرة عضوية او غير عضوية بحيث لاتستطيع الدخول إلى النظام البيئي وتشكل ضررا على العناصر البيئية .

والتلوث الهوائي يعتبر اكثر اشكال التلوث البيئي انتشارا نظرا لسهولة انتقاله وانتشاره من منطقة إلى أخرى ولفترة زمنية وجيزة نسبيا ويؤثر هذا النوع من التلوث على الانسان والحيوان والنبات تأثيرا مباشرا ويخلف آثارا بيئية وصحية واقتصادية واضحة متمثلة في التأثير على صحة الانسان وانخفاض كفاءته الانتاجية . كما ان التأثير ينتقل إلى الحيوانات ويصيبها بالامراض المختلفة ويقلل من قيمتها الاقتصادية . أما تأثيرها على النباتات فهي واضحة وجلية متمثلة بالدرجة الاولى في انخفاض الانتاجية الزراعية للمناطق التي تعاني من زيادة تركيز الملوثات الهوائية بالاضافة إلى ذلك هناك تأثيرات غير مباشرة متمثلة في التأثير على النظام المناخي العالمي حيث أن زيادة تركيز بعض الغازات مثل CO_2 يؤدي إلى انحباس حراري يزيد من حرارة الكرة الارضية وما يتبع ذلك من تغيرات طبيعية ومناخية قد تكون لها عواقب خطيرة على الكون .

ملوثات الهواء : تشمل ملوثات الهواء الآتي :

1. **الهيدروكربونات :** تنتج الهيدروكربونات على الاغلب من عمليات الاحتراق غير التام للنفط والفحم والخشب وعمليات التبخر للنفط والغاز الطبيعي ومن الصناعات التي تستخدم المذيبات الهيدروكربونية وفي الصناعات النفطية كالدائن والمطاط بالاضافة إلى وسائط النقل التي تعد المصدر الرئيسي لتلوث الهواء بالهيدروكربونات ، خطورة الهيدروكربونات تكمن في تفاعلها مع بعض الملوثات الموجودة في الجو وتتحول إلى ملوثات اكثر خطورة تسمى المؤكسدات الكيماوية الضوئية فمثلا بعض ذرات الاوكسجين أو جزيئات الاوزون لتكوين انواع مختلفة من الالديهايدات وهي مركبات مخدشة وذات رائحة كريهة كما تتفاعل الهيدروكربونات مع NO_2 بوجود O_2 لتكوين مركبات تسمى نترات البيروكسي اسيل وهذه تسبب الآم وحكة في العين وصعوبة التنفس . كما أن الهيدروكربونات تعتبر مواد مسرطنة للحيوان والانسان واهم هذه الهيدروكربونات هي المركبات الاروماتية المتعددة الحلقات .

السيطرة على التلوث بالهيدروكربونات : هناك عدة طرق للسيطرة على هذا النوع من التلوث اهمها :

أولاً: طرائق الحرق وتشمل الانواع الآتية :

* الحرق باللهب : وذلك بتعريض الغازات الملوثة ذات الرائحة الكريهة والقابلة للاشتعال إلى لهب عند درجة حرارة عالية (1370م) في جهاز خاص فنتحول إلى غازات غير سامة وعديمة الرائحة حيث تتحول إلى غاز CO₂ وبخار الماء .

* الحرق الجزئي والحل الحراري للملوثات الغازية عندما لا تحتوي على مواد كثيرة قابلة للاشتعال وعند درجة حرارة (680م) .

* الحق الجزئي والحل المحفز للملوثات عند احتوائها على هيدروكربونات وتتحول إلى ثاني اوكسيد الكربون وبخار الماء وكذلك عند احتواء الهواء على ملوثات غازية مثل الامونيا واكاسيد كل من النتروجين والكبريت التي تتحول إلى حامض النتريك والكبريتيك اللذان يجمعان وتتم الاستفادة منهما .

ثانياً: طرق الامتصاص : وتستعمل لازالة الملوثات القابلة للذوبان في الماء .

ثالثاً: طرق الامتزال : بامتزاز الملوثات على مواد مازة .

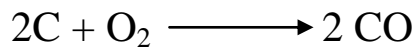
رابعاً: طرق التكتيف : وذلك بتكثيف الملوثات وتحويلها إلى سائل .

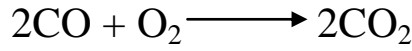
2. غاز اول اوكسيد الكربون : يعد هذا الغاز الملوث الرئيسي للهواء ويتكون الغاز من الاحتراق غير التام للمواد العضوية وتعد وسائل النقل مسؤولة عن 80% من الغاز الموجود في اجواء المدن فعادم السيارة يحتوي على (4—5%) من غاز اول اوكسيد الكربون ويعتبر هذا الغاز سام جدا .

حيث انه يقلل من قدرة الدم على نقل الاوكسجين إلى خلايا الجسم . إن التأثيرات الصحية للغاز تعتمد على عدة عوامل منها تركيز الغاز في الهواء ، فترة التعرض ودرجة الحرارة وطبيعة العمل والحالة الصحية للشخص .

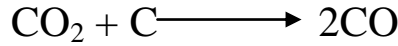
ومن اهم الطرق التي يمكن ان يتكون بها غاز CO في الجو هي :

* الحرق غير التام للمواد العضوية ان سرعة تكوين الغاز تزيد حوالي عشر مرات عن سرعة تكوين CO₂

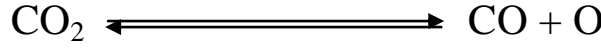




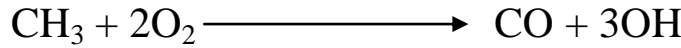
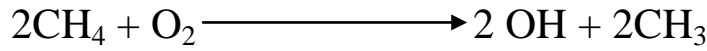
* تفاعل ثاني اوكسيد الكربون مع الوقود في درجات حرارة عالية :



التحلل الحراري لثاني اوكسيد الكربون في درجات الحرارة العالية حيث يوجد الغازين في حالة توازن



* اكسدة الميثان الناتج من تفسخ المواد العضوية في المستنقعات



يمكن السيطرة على التلوث باول اوكسيد الكربون من خلال ما يأتي :

1. تطوير مكائن الاحتراق .

2. تطوير مفاعلات صغيرة مع العادم تؤدي إلى حرف CO إلى CO₂

3. تطوير وقود جيد للسيارات لايسبب تلوث مثل غاز H₂ والكحول

المثيلي او مزيج من الكازولين والكحول المثيلي وكذلك مزيج مكون

من كازولين خالي من الرصاص من (0.72) + كحول البيوتيل

الثالثي (0.25) + ماء (0.3) .

3. اكاسيد النتروجين : من اهمها NO₂ و NO وتتولد هذه الغازات من مصانع

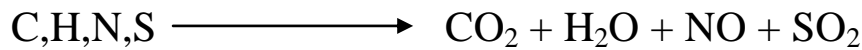
حامض النتريك او محطات توليد الطاقة الكهربائية وهي غازات سامة بإمكانها تكوين

حامض HNO₃ في الرئتين وتتحد هذه الغازات ايضا مع هيموغلوبين الدم وتمنع

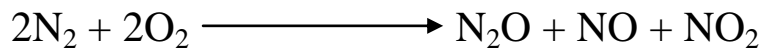
نقل الاوكسجين إلى الخلايا .

ويتم تكون اكاسيد النتروجين في الجو عن طريق :

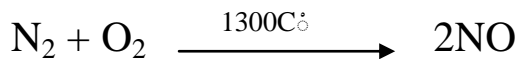
* من حرق الوقودالذي يحتوي على النتروجين



* بفعل الصواعق



* في مكائن الاحتراق الداخلي



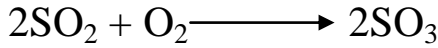
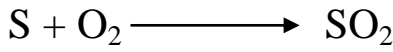
السيطرة على التلوث باكسيد النتروجين تعتمد معظم طرق السيطرة الحديثة على ما يلي :

أ- اما تحوير الحارقة وضبط ظروف الاحتراق .

ب- ازالة كل من NO و NO_2 من غازات الاحتراق

4. الغبار والدقائق : تكمن خطورة الدقائق في تركيبها الكيميائي وصغر حجمها وبالتالي كبر مساحتها السطحية التي تمكنها من امتزاز الغازات والمواد السامة ونقلها إلى الرئتين . وقد تكون هذه الانواع طبيعية أو صناعية كالدخان الذي تنفثه البراكين والسيارات والمناجم وحرق الفضلات والغبار الناتج عن تذيير المواد بفعل الرياح ودقائق الملح الناتجة من الرذاذ الذي ينشأ فوق البحار والمحيطات والذي يتجه نحو اليابسة ... وغيرها .

5. اكاسيد الكبريت : تنتج على نحور رئيسي من حرق الفحم والاجزاء الثقيلة من النفط ومحطات توليد الطاقة الكهربائية . إن تأثيرات اكاسيد الكبريت معروفة جيدا فمعظم الغابات والحقول المحيطة بمحطات توليد الطاقة الكهربائية ومصانع صهر الفلزات قد اختفت تماما وكذلك تأثيرها على الانسان . حيث ان اكاسيد الكبريت والحوامض التي تكونها تسبب تخدشات للشعب الهوائية في الرئتين وهذا يؤدي إلى انسداد بعض هذه الشعب مما يؤدي إلى تقليل الرئتين على التبادل الغازي . ويتم تكون اكاسيد الكبريت في الجو عن طريق حرق الوقود الذي يحتوي على الكبريت .



لايحدث التفاعل الثاني إلا بنسبة منخفضة لعدة اسباب اهمها النبوتية الضعيفة لغاز SO_3 في درجات الحرارة العالية والتي تحدث عادة عند حرق الوقود لذا فهو يتفكك إلى SO_2 بسرعة عند درجة حرارة 120م .

تأثيرات تلوث الهواء : يمكن تلخيص تأثيرات تلوث الهواء فيما يلي :

1. تأثير تلوث الهواء على طقس المدن : تشكل ملوثات الدخان والغبار قبة تعلق المدن وهذه تؤدي إلى حجب جزء من الاشعاع عن المدينة ولذلك يلاحظ ارتفاع معدلات الاصابة بمرض كساح الاطفال في تلك المدن بسبب نقص الاشعة التي تصل إلى المدينة.

2. تأثيره على الصحة : أوضحت الدراسات ان الموت بسبب النزلات الشعبية يزداد بحدود 70% بين الناس الذي يقطنون في مناطق شديدة التلوث باكاسيد الكبريت والدقائق العالقة . وتعد امراض الجهاز التنفسي من اخطر آثار التلوث الهوائي واكثرها شيوعا ولاسيما امراض الرئة والتهاب القصبة الهوائية وانتفاخ الرئة وصعوبة التنفس .

3. تأثير البيوت الزجاجية : إن ثاني اوكسيد الكاربون يوجد بتراكيز قليلة جدا ولوجوده اهمية اساسية بالنسبة لحياة النباتات لانه احد العناصر الاولية التي يحتاجها النبات في عميلة التركيب الضوئي . وتعد عمليات التنفس والتفسخ المصدر الرئيسي لغاز CO₂ في الجو . وعلى الرغم من تركيزه القليل جدا في الجو فان له دورا اساسا في درجة الحرارة على الارض . فجزئيات CO₂ تسمح لطاقة الشمس بالوصول إلى الارض ولكن تمنع تسرب بعض الاشعة من السطح إلى الفضاء الخارجي وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة البيوت الزجاجية . من خواص هذا الغاز أنه لايسمح لموجات الاشعة تحت الحمراء المشتتة للحرارة الزائدة الصادرة من سطح الارض جراء احتراقه وبذلك يزداد المعدل السنوي لدرجة حرارة الارض عند زيادة تركيز CO₂ في الجو . ونتيجة للتوسع في حرق الوقود وازالة مساحات من الغابات زاد تركيز CO₂ ولهذا سوف تزداد معدلات الحرارة بثلاث درجات مئوية وان لهذا الارتفاع مساوي كثيرة منها تأثيرها على الجبال الجليدية وزيادة مساحات الصحاري وتدهور الانتاج الزراعي .

4. طبقة الاوزون : الاوزون غاز ازرق داكن ينتشر في الغلاف الجوي وجوده بتراكيز قليل بالقرب سطح الارض يسبب تخدشات في العين والتراكيز العالية

منه تسبب تأثيرات حارقة على الرئتين وحالات من النزف وله تأثيرات اقتصادية فهو يسبب تصلب المطاط وتشققه ويؤدي إلى تقليل عمر الاطارات . أما وجوده في طبقات الجو العليا فضروري لحماية الكائنات الحية من الاشعة فوق البنفسجية القادمة من الشمس والتي تؤدي إلى اتلاف شبكة العين وتزيد من احتمال الاصابة بسرطان الجلد . ويقدر ان استنزاف 1% من الاوزون الموجود في طبقة الستراتوسفير يمكن ان يؤدي إلى زيادة كمية الاشعة فوق البنفسجية التي تصل إلى الارض بحدود 8% . أخطر الملوثات التي تهدد طبقة الاوزون هي مركبات كلوروفلوروكاربون والتي تستخدم كغازات دافعة في علب المستحضرات وسوائل في اجهزة التبريد والتكييف والتهديد الآخر يأتي من غاز NO الذي ينتج من الطائرات النفاثة ومن الانفجارات النووية .

السيطرة على ملوثات الهواء : يمكن السيطرة على ملوثات الهواء من خلال المحاور الآتية :

1. سن القوانين الخاصة بالمحافظة على نقاوة الهواء من الملوثات وتحديد استخدام الملوثات الهوائية .
2. تطوير تكنولوجيا متقدمة من اجل تصنيع اجهزة تنقية متطورة للحد من تأثير الملوثات الهوائية المنبعثة من المصانع .
3. التخطيط السليم للنشاطات الصناعية من خلال .
أ- اختيار مواقع الصناعة بعيدا عن المناطق السكنية .
ب- معالجة النفايات الصناعية المختلفة قبل رميها في البيئة .
ج- التخطيط لاستغلال مصادر الطاقة البديلة غير الملوثة مثل الطاقة الشمسية.

التلوث المائي

عندما نتحدث عن التلوث المائي من الناحية العلمية فاننا نقصد به احداث خلل او تلف في نوعية المياه ونظامها الطبيعي بحيث تصبح المياه غير صالحة لاستخداماتها الاساسية وغير قادرة على احتواء الجسيمات والكائنات الدقيقة والفضلات المختلفة فيها . وبالتالي يبدأ اتزان هذا النظام بالاختلال حتى يصل إلى الحد الحرج والذي تبدأ معه الآثار الضارة بالظهور على البيئة ولقد اصبح التلوث البحري ظاهرة او مشكلة كثيرة الحدوث في العالم نتيجة للنشاط البشري المتزايد وحاجة التنمية الاقتصادية المتزايدة للمواد الخام الاساسية والتي تتم عادة نقلها عبر المحيط المائي . اهم اسباب التلوث البحري

أ- التسمم بالفضلات اللاعضوية :

إن معظم الصناعات القائمة في الوقت الحاضر تطل على سواحل البحار او المحيطات ، إن رمي الفضلات في مياه الانهار يؤدي إلى زيادة تركيز ايونات العناصر الثقيلة كالزئبق والرصاص والكاديوم والبريليوم ولاسيما في المحيطات المائية المغلقة حيث عملية التخفيف محدودة فتصل نسب العناصر الثقيلة إلى تراكيز خطيرة جدا .

ب- التلوث الحراري :

وهو يحدث عندما تاخذ الحرارة الناجمة من أنشطة صناعية مختلفة طريقها الى المسطحات المائية وتؤدي الى رفع حرارتها بضع الدرجات المئوية , وتؤدي محطات توليد الطاقة الكهربائية التي تعمل بالطاقو النووية الى تلوث حراري اكبر ما التي تعمل بالوقود العادي , حيث ان هذا التلوث يؤثر على الاحياء المائية.

ج- التلوث البحار بالنفط:

ويعتبر النفط الملوث الاساسي على البيئة البحرية نتيجة لعمليات التنقيب واستخراج النفط والغاز الطبيعي في المناطق البحرية أو المحاذية لها . كما أن حوادث ناقلات النفط العملاقة قد تؤدي إلى تلوث الغلاف المائي بالاضافة إلى ما يسمى بمياه التوازن والتي تقوم ناقلات النفط بضخ مياه البحر في صهاريجها لكي تقوم هذه المياه بعملية توازن الناقله حتى تأتي إلى مصدر شحن النفط فتقوم بتفريغ هذه المياه

الملوثة في البحر مما يؤدي إلى تلوثها بمواد هيدروكربونية او كيميائية او حتى مشعة ويكون لهذا النوع من التلوث آثار بيئية ضارة وقاتله لمكونات النظام المائي حيث انها قد تقضي على الكائنات النباتية والحيوانية وتؤثر بشكل واضح على السلسلة الغذائية كما ان هذه الملوثات خصوصا العضوية منها تعمل على استهلاك جزء كبير من الاوكسجين الذائب في الماء كما ان البقع الزيتية الطافية على سطح الماء تعيق دخول الاوكسجين واشعة الشمس والتي تعتبر ضرورية لعمليات التمثيل الضوئي . ويمكن تلخيص الطرق المستعملة لمعالجة التلوث بالنفط :

1. استعمال المواد اللاصقة مثل رغوة البولي يوريثان حيث تجمع بعد التصاقها بالنفط وتعصر ويعاد استخدامها مرة اخرى .
 2. استعمال مساحيق التنظيف كمواد خافضة للشد السطحي تعمل على تشتت النفط
 3. تطويق النفط بحواجز عائمة .
 4. سحب النفط إلى القعر باستعمال الكبريت او رماد لاعضوي .
3. التلوث الارضي (التربة) :

وهو التلوث الذي يصيب الغلاف الصخري والقشرة العلوية للكرة الارضية والذي يعتبر اساس الحياة وسبب ديمومتها ويمكن ان تعزي اسبابه إلى :

1. التلوث بالمبيدات حيث ان اغلب المبيدات ذات تركيب ثابت لا تستهلك في البيئة إلا ببطء شديد لذلك يبقى تأثيرها لفترات طويلة .
2. تلوث البيئة باللدائن : معظم اللدائن هي عبارة عن جزيئات كيميائية ذات سلاسل طويلة مرتبطة ذرات الكربون فيها باواصر قوية لاتتأثر بعوامل التحلل المتعددة كالماء والضوء لفترات طويلة بالامكان التخلص من اللدائن بحرقها لكن ذلك يؤدي إلى تلوث الهواء فمثلا تحترق طارات السيارات بدخان كثيف ورائحة نتنه .
3. زيادة استخدام الاسمدة النيتروجينية لتعويض التربة عن فقدان خصوبتها . هذا يؤدي إلى نوع من السمية داخل التربة وبالتالي يؤدي إلى تلوثها .
4. زيادة النشاط الصناعي والتعديني أدى إلى زيادة الملوثات والنفائيات الصلبة سواء كانت كيميائية أو مشتقة وتقوم بعض الحكومات بالقاء هذه النفائيات

على الارض او دفنها في باطن الارض وفي كلتا الحالتين يكون التأثير
السلبي واضح وتؤثر على الانسان والحيوان والنبات على المدى البعيد .

((الفصل الثاني عشر))

الكبريت وحامض الكبريتيك

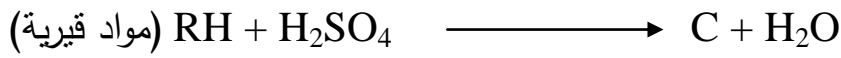
يوجد الكبريت في الطبيعة بصورة حرة على شكل ترسبات تحت سطح الارض كما في حقول المشراق قرب الموصل . كما يوجد بصورة مركبات منها الكبريتيدات والكبريتات . ويعتبر الكبريت ايضا احد العناصر التي تدخل في تركيب اجسام الكائنات الحية . يوجد الكبريت في العراق مصاحبا للغاز النفطي وعلى هيئة H_2S و RSH ، وهو اهم مصدر للكبريت في العراق .

1. كبريت الغاز الطبيعي : ويوجد مصاحبا للغاز النفطي ويكون على شكل كبريتيد الهيدروجين H_2S بشكل رئيسي ومركبتان RSH ويجري اختزال الكبريت في هذين المركبين الرئيسيين في محطة استخراج الكبريت قرب كركوك وهذه العملية تكون مريحة من جهتين الاولى تخليص الغاز من المركبات الكبريتية الغير مرغوبة في كافة استعمالات الغاز والثانية هي الحصول على الكبريت بشكله الحر والصالح للاستعمال في الصناعات المختلفة .

2. الكبريت الحر : ويوجد في خمسة عشر موقعا في العراق منها حقول حميرين ومكحول والمشراق وقلبان ولزাকে وتعد هذه المواقع مجدية اقتصاديا والمستثمر منها تجاريا هو حقل المشراق حيث عمق الكبريت لايتعدى المئتي متر في عمق الارض .

حقل المشراق : ان الحقل الوحيد المستثمر حاليا هو حقل المشراق وان الطريقة المتبعة في استخراج الكبريت هو طريقة فراش (Frasch) والتي تلخص بتحولية إلى سائل في باطن الارض ثم دفع السائل إلى السطح وتوجد ترسبات الكبريت في حقل المشراق في ثلاث طبقات وفي هذه الترسبات توجد نسب من مركبات هيدروكاربونية على شكل طبقات قيرية ولكن الكبريت بعد استخلاصه يفصل من المركبات الهيدروكاربونية وغيرها من الشوائب .

أما الكبريت المنتج بهذه الطريقة من هذا الحقل يحتوي على شوائب نفطية ثقيل (قيرية) تزيد احيانا على (1%) وذلك بسبب تداخل حقلي كبريت المشراق ونفط القيارة الثقيل . إن وجود الشائبة القيرية تقف حائلا دون استعمال الكبريت في العديد من الاغراض الصناعية الكيماوية كما يخفض من قيمته التجارية في السوق الامر الذي يتطلب ازالة هذه الشائبة . إن الطريقة الحالية المتبعة في المشراق تتضمن كربنة الشائبة القيرية هذه بواسطة حامض الكبريتيك المركز ومن ثم معادلة الحامض الزائد بواسطة اوكسيد الكالسيوم .



واضافة مواد مازة لازالة شوائب اخرى لاعضوية وترشيح المزيج للحصول على الكبريت النقي .

استخراج الكبريت بطريقة فراش (Frasch Process) :

يستخرج الكبريت الموجود حرا على شكل ترسبات تحت الارض بطريقة صناعية تدعى طريقة فراش وتتلخص هذه الطريقة بمد ثلاث انابيب حديدية الواحد منها داخل الآخر إلى المنطقة التي يوجد فيها ترسبات الكبريت حيث يمرر في الانبوب الخارجي بخار الماء المضغوط ومسخن إلى درجة حرارة اعلى من درجة الكبريت ويمرر في الانبوب الداخلي هواء حار مضغوط فيمتزج الكبريت المنصهر والهواء والماء حيث تتكون رغوة خفيفة يسهل رفعها إلى سطح الارض عن طريق الانبوب الوسطي بتأثير الماء والهواء المضغوط وعند السطح يضخ الكبريت المنصهر إلى احواض خشبية ليتصلب أو يصب على شكل قضبات حينها يسمى بالكبريت العمود .

صور الكبريت : ان وجود العنصر باشكال مختلفة في حالته الصلبة تسمى صور العنصر ويوجد الكبريت بصورة مختلفة اهمها :

أ- الكبريت المتبلور : ويكون بصورتين فالذي تشبه بلوراته المعين

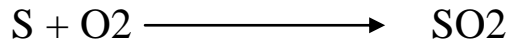
الهندسي يسمى الكبريت المعيني والذي تشبه بلوراته المنشور يدعى

الكبريت المنشوري .

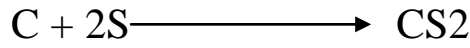
ب- الكبريت غير المتبلور : ويشبه المطاط في قوامه لذلك يسمى بالكبريت المطاط وبصورة اكثر وضوحا فان الكبريت يوجد باشكال مختلفة تشتمل على S_2 , S_4 , S_6 , S_8 بتراكيب حلقيه او مفتوح او بوليميرية والشكل المستقر في درجات الحرارة الاعتيادية هو S_8 المسمى بالشكل المعيني أو التاجي .

الخواص الكيميائية للكبريت : الكبريت عنصر غير فعال في درجات الحرارة الاعتيادية وتزداد فعاليته في درجات الحرارة العالية .

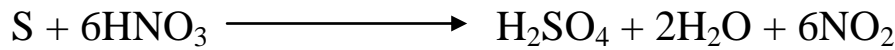
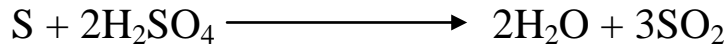
* يتفاعل الكبريت مع اوكسجين الهواء لتكوين غاز ثاني اوكسيد الكبريت



* يتفاعل بخار الكبريت مع الكربون المتوهج متحدا معه لتكوين ثنائي كبريتيد الكربون



* لا يتفاعل الكبريت مع الحوامض المخففة لكنه يتفاعل مع الحوامض المؤكسدة والمركزة كحامض الكبريتيك المركز الساخن وحامض النتريك الساخن



استخدامات الكبريت : يستخدم الكبريت في الكثير من المجالات خاصة الصناعية فيها والزراعية حيث يدخل في صناعة البارود الاسود ، والشخاط والالعاب النارية لأنه سهل الاحتراق .

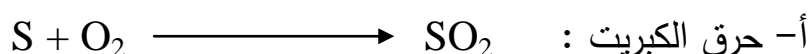
كما يستخدم في صناعة حامض الكبريتيك وسائل ثنائي كبريتيد الكربون وغاز SO_2 ويستخدم في عمليات تقسية المطاط الطبيعي . أما في الزراعة فيستخدم بهيئة مركبات في مكافحة بعض الآفات الزراعية التي تصيب النباتات .

حامض الكبريتيك : اطلق جابر بن حيان على هذا الحامض قديما زيت الزاج بسبب تحضيره من الزاج الاخضر .

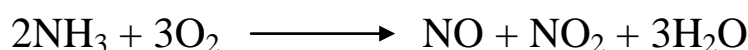
الخواص الفيزيائية لحمض الكبريتيك : حامض الكبريتيك سائل عديم اللون ، زيتي القوام لا رائحة له عندما يكون نقيا إلا انه يعطي احيانا رائحة غاز SO₃ عند وجود هذا الغاز بنسبة عالية اثناء تحضير الحامض كما يتميز حامض الكبريتيك المركز بانه موصل للتيار الكهربائي ، يغلي الحامض عند درجة حرارة 330م محمرا ثالث اوكسيد الكبريت وللحامض كثافة تبلغ 1.84 غم/لتر .

تحضير حامض الكبريتيك : ويصنع حامض الكبريتيك باحد الطرق الآتية:

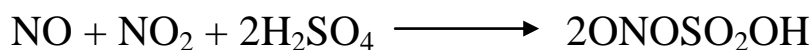
اولا: **طريقة الغرف الرصاصية :** تعتمد هذه الطريقة على غاز SO₂ الذي يمكن الحصول عليه باحدى الطرق الآتية :



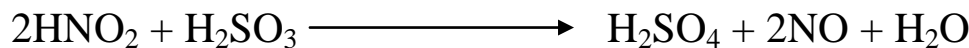
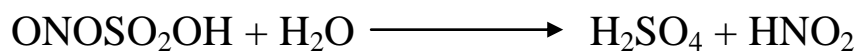
تجري عملية تحويل SO إلى SO₃ بوجود عوامل مساعدة غازية (NO,NO₂) والتي يتم الحصول عليها من حرق الامونيا .



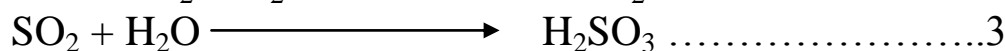
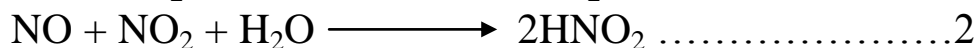
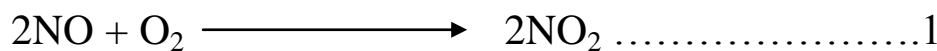
يجري امتصاص الاكاسيد الناتجة بواسطة جزء من حامض الكبريتيك المتكون



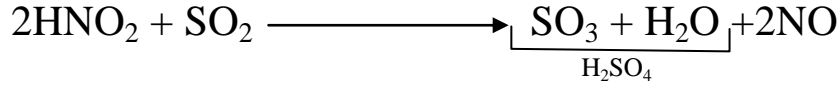
يتم اجراء التفاعل في مفاعلات (غرف) رصاصية مقاومة للتآكل الذي قد يسببه حامض الكبريتيك حيث تتكون طبقة من كبريتات الرصاص لعمل كغشاء واقى لحماية معدن المفاعل من التآكل . إن ناتج تفاعل المعادلة الاخيرة يكون له دور فعال في نقل اكاسيد النتروجين بين مراحل التفاعلات التي تجري .



تحدث في هذه الطريقة تفاعلات عديدة يمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :



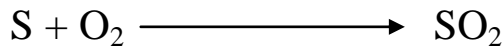
يتضح من هذه المعادلات ان العامل المساعد هو NO الذي يعمل على اكسدة SO₂ من خلال تاكسده إلى NO₂ . عند تفاعل هذه الاكاسيد بوجود الماء يتكون حامض النتروز الذي يؤكسد SO₂ إلى SO₃ كما في المعادلة



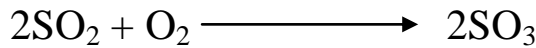
المعادلة الاخيرة تمثل جمع المعادلتين (3 ، 4)

ثانيا: طريقة التماس (التلامس) : تم اكتشاف هذه الطريقة عام 1831م ، ثم طورت حتى اصبحت في الوقت الحاضر اخص طرق تصنيع حامض الكبريتيك واكثرها انتشارا . تتم طريقة التماس من خلال عدة مراحل :

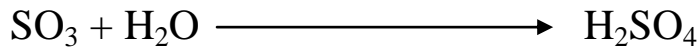
1. صهر عنصر الكبريت وترشيحه لفصل الاجزاء غير المنصهرة عنه .
2. ضخ المنصهر إلى وحدة حرق الكبريت للحصول على غاز ثاني اكسيد الكبريت الذي يمرر على سخان ثم إلى مرشح الغاز الحار لتنقيته من الشوائب وفقا للمعادلة التالية :



3. إدخال غاز ثاني اكسيد الكبريت إلى برج التحويل المحتوي على محفز مثل معدن البلاتين أو الفناديوم ليتأكسد ويتحول إلى ثالث اكسيد الكبريت في وجود الهواء عند درجة حرارة للحصول على اعلى مردود (97 - 98%) من الغاز الناتج وفقا للتفاعل التالي :

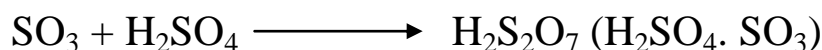


4. امتصاص غاز ثالث اكسيد الكبريت بواسطة الماء



5. تنقية حامض الكبريتيك وتركيزه ، وذلك بتبخير الحامض الناتج ، يختلف تركيز الحامض الناتج باختلاف درجة تبخير الحامض حيث يصل تركيزه إلى 96% عند درجة حرارة 300م ، بينما يصل تركيزه إلى 98.3% عند درجة حرارة 330م ، وللحصول على تراكيز معينة للحامض تستخدم مبخرات خاصة عند ضغوط معينة .

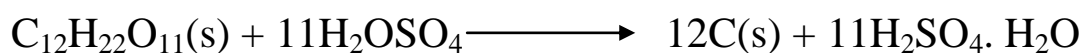
6. أخذ جزء من حامض الكبريتيك الناتج من أسفل البرج إلى مبرد الاوليوم ،
ويمرر عليه جزء محسوب من غاز ثالث اوكسيد الكبريت الناتج في الخطوة
(3) فيمتص الغاز بواسطة حامض الكبريتيك المركز مولدا حامض الكبريتيك
الداخن :



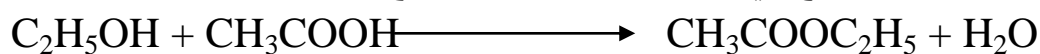
الخواص الكيميائية لحامض الكبريتيك :

أولاً: يتفكك حامض الكبريتيك كلياً عند درجة حرارة 430م متحولاً إلى بخار الماء
وثالث اوكسيد الكبريت الذي يتفكك بدوره إلى غاز ثاني اوكسيد الكبريت والاكسجين .
ثانياً: حامض الكبريتيك يمتزج مع الماء : لحامض الكبريتيك ميل كبير للماء وإذا
مزج معه انطلقت كمية كبيرة من الحرارة ، لذلك فمن الخطر عند تخفيف الحامض
أن يضاف الماء إليه لأن الحرارة الناتجة تعمل على تبخير الماء فيدفع البخار بعض
الحامض بقوة كبيرة ، لذلك يجب إضافة الحامض بالتدريج إلى وعاء كبير من
الماء مع التحريك المستمر لتوزيع الحرارة .

ثالثاً: حامض الكبريتيك عامل مجفف: يستطيع حامض الكبريتيك من انتزاع جزيئات
الماء من بعض المواد مثل كثير من المركبات كالكربوهيدرات حيث يحولها إلى كتلة
متفحمة من الكربون :

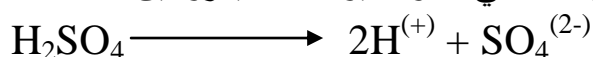


كما أن قدرة حامض الكبريتيك على إزالة الماء جعلته يستخدم في تفاعلات الاسترة
والنيطرة لإزالة الماء الناتج في هذه التفاعلات وبذلك يمنع انعكاس التفاعل:

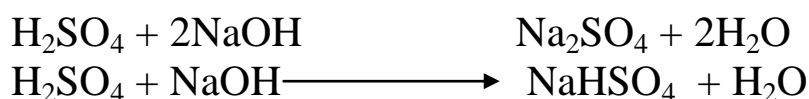


كما بسبب هذه الخاصية أيضاً ممكن استخدام حامض الكبريتيك كمجفف للغازات
التي لا تتفاعل معه .

رابعاً: يتأين حامض الكبريتيك في المحلول المائي مكوناً ايونات الهيدروجين :

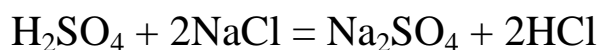


خامساً: يتفاعل حامض الكبريتيك مع القواعد والقلويات مكوناً الكبريتات العادية أو
الكبريتات الحمضية

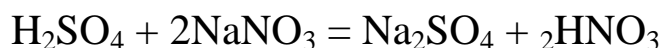


سادسا: ونظرا لارتفاع درجة غليان حامض الكبريتيك بالنسبة للأحماض العادية الأخرى فإنه أقل تطايرا منها ولذا يتفاعل الحامض المركز مع أملاح هذه الاحماض ويزيح أحماضها.

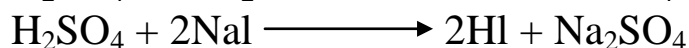
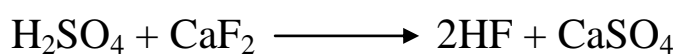
فمثلا : يتفاعل مثلا مع الكلوريدات مكونا كلوريد الهيدروجين :



ومع النترات مكونا حامض النتريك :

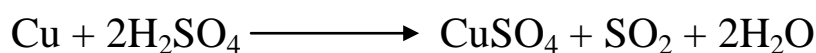


كما يمكن أن يتفاعل مع كلا من CaF_2 و NaI

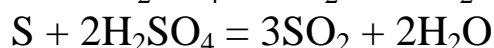


سابعاً: حامض الكبريتيك كعامل مؤكسد :

لحامض الكبريتيك المركز الساخن خواص مؤكسدة بالإضافة إلى خواصه الحامضية فيتفاعل مع كثير من الفلزات حيث يختزل إلى ثاني اوكسيد الكبريت كما في حالة النحاس مثلا :

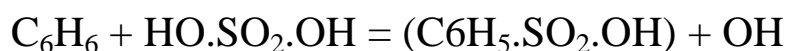


ويتفاعل الحامض المركز مع الخارصين وينتج بالإضافة إلى ثاني اوكسيد الكبريت بعض كبريتيد الهيدروجين والكبريت . ويؤكسد الحامض أيضا كثيرا من اللافلزات كالكاربون والكبريت :



ثامنا: تفاعل حامض الكبريتيك مع المركبات العضوية العطرية :

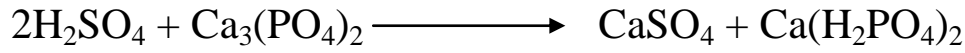
يتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع الكثير من المركبات العضوية العطرية حيث تستبدل ذرة من ذرات الهيدروجين بها بمجموعة حامض السلفونيك ، ولهذا التفاعل أهمية كبيرة في تحضير الكثير من المركبات كالفينول والسكرارين ، فيتفاعل مثلا مع البنزين مكونا حامض البنزين سلفونيك :



استخدامات حامض الكبريتيك :

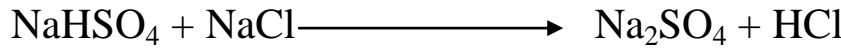
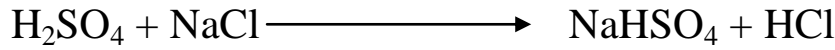
لحامض الكبريتيك استخدامات عديدة فهو يدخل بشكل ما في معظم المواد المصنوعة تقريبا ويعتبر مستوى انتاجه دليلا على القدرة الصناعية لأي بلد وتعود وفرة استخدامه إلى رخصه وتنوع تأثيره الكيميائي . يدخل حامض الكبريتيك في انتاج الاصباغ والكحولات والبلاستيك والمطاط وصناعة الصابون والمنظفات والمفرقات وحفظ بعض الاطعمة وفي صناعة الورق وصناعة الحديد والنحاس كما يدخل في منتجات صيدالية وبنظفية عديدة . ولعل اهم استخداماته تتمثل بصفة أساس فيما يلي :

1. مادة مؤكسدة ونازعة للماء . لذا يستخدم حامض الكبريتيك في تجفيف المركبات الكيميائية من الماء .
2. إنتاج الاسمدة الكيميائية مثل :
أ- سماد سوبر الفوسفات الاحادية : ذلك بتفاعل حامض الكبريتيك مع الصخور الفوسفاتية كما يلي :



- ب- سماد كبريتات الامونيوم : يحضر بتفاعل حامض الكبريتيك مع الامونيا على النحو التالي :
- $$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

3. تحضير الكبريتات : مثل الصوديوم (تستخدم في صناعة الورق والمنظفات والزجاج وتحلية المياه)، وكبريتات الالومنيوم (صناعة الزيوت وتكرير النفط) ، وكبريتات البوتاسيوم (صناعة الاسمدة والزجاج والشب والمواد الغذائية) مثال يوضح كيفية تحضيركبريتات الصوديوم بواسطة حامض الكبريتيك :



4. صناعة بطاريات السيارات ويسمى حامض الكبريتيك في هذه الحالة بماء النار أو الأسيد (Acid) ويصل تركيزه في البطارية إلى 33.33% حامض كبريتيك .