

علم الكيمياء
الكتاب السادس

الكيمياء الصناعية الجزء الأول

تكنولوجيا الصناعات الكيميائية اللاعضوية

إعداد الكيميائي

طارق إسماعيل كاخيا

- الفصل الأول: مدخل إلى تكنولوجيا الصناعات الكيميائية اللاعضوية.
- الفصل الثاني: الماء ومعالجته للصناعة والشرب.
- الفصل الثالث: الحموض اللاعضوية.
- الفصل الرابع: الأسمدة اللاعضوية.
- الفصل الخامس: الاسمنت.
- الفصل السادس: الزجاج.
- الفصل السابع: الخزف.
- الفصل الثامن: عود الثقاب.
- الفصل التاسع: مركبات الصوديوم.
- الفصل العاشر: طلي المعادن.
- الفصل الحادي عشر: المدخرات الحمضية والقلوية.

الفصل الأول

مدخل إلى تكنولوجيا الصناعات الكيماوية اللاعضوية

- 1- مقدمة عن الصناعات الكيماوية.
- 2- حركة السوائل والغازات.
- 3- تنقية السوائل والغازات بعملية الفصل (فصل الشوائب).
 - 1-3 الفصل في الغازات.
 - 2-3 الفصل في السوائل.
 - 4- العمليات الحرارية:
 - 1-4 انتقال الحرارة.
 - 2-4 مصادر الحرارة.
 - 3-4 المبادلات الحرارية.
 - 4-4 أجهزة التركيز.
 - 5- التقطير:
 - 1-5 التقطير البسيط ... DESTYLATION
 - 2-5 التقطير المجزأ ... RECTIFICATION
- 6- الامتصاص ... ABSORBING والادمصاص ... ADSORPTION
- 7- فصل السوائل (الاستخلاص) ... EXTRACTION
- 8- التبلور ... CRYSTALIZATION
- 9- التجفيف.
 - 1-9 طرق التجفيف.
 - 2-9 أنواع المجففات.

10- الطحن.

11- الطفو في الغازات والسوائل.

11-1 الطفو في الغازات ... FLUIDIZATION

11-2 الطفو في السوائل ... FLOTATION

مقدمة عن الصناعات الكيميائية

1-1- تكنولوجيا الصناعات الكيميائية:

التكنولوجيا علم يبحث في تحويل الخامات الطبيعية إلى مركبات ذات استعمال مفيد، ومن أهم المسائل التي تبحثها التكنولوجيا الكيميائية استخدام أفضل الطرق، وأقلها كلفة للحصول على النواتج المطلوبة.

يرافق مراحل الإنتاج سلسلة من العمليات التي تسمى العمليات المجزأة .. UNIT OPERATION التي منها التقطير، والتقطير للمجزأ والاستخلاص والتبلور والتجفيف والطحن، هذه العمليات لها صفات فيزيائية وتشكل إحدى فقرات الهندسة الكيميائية، لذا فإن التكنولوجيا الكيميائية تضم كل من العمليات الكيميائية والعمليات المجزأة بالإضافة إلى معرفة آلية عمل بعض الأجهزة المستخدمة في الصناعات الكيميائية.

1-2- تطور الصناعات الكيميائية:

دور التكنولوجيا الكيميائية في العصر الحديث غير محدود، فقد شملت جميع جوانب حياتنا المعيشية والعلاجية والكسائية.

المعيشية: إنتاج الأسمدة للمزروعات، والمناداة الخاصة بحماية هذه المزروعات.

العلاجية: إنتاج الأدوية.

الكسائية : الخيوط الصناعية، الجلود الصناعية، المطاط، الأصبغة، الخ...

بالإضافة للصناعات المتعلقة بالسكن والمفروشات والأدوات الكهربائية والصناعات المعدنية. يرافق ذلك تطور في صناعة الأجهزة الكيميائية التي لا تصدأ ولا تتأثر بالحموض والقلويات، وغاز الكلور وأكثر المركبات التي تتلف المعادن، وتحتمل درجات عالية من الحرارة والضغط. وتطوير العمليات الأتوماتيكية للأجهزة، بالإضافة لاستخدام الوسائط التي تسرع عمليات التفاعل ولا تتأثر بالسموم وذات مردود عال.

هذا وبفضل هذا التطور تم بناء أجهزة تتحمل الضغوط المنخفضة حتى 0.001 مم زئبق، والمرتفعة حتى (1000) ضغط جوي كما في صناعة الأمونيوم و(2000) ضغط جوي كما في صناعة البولي ايتلين، وحرارة مرتفعة حتى (3000) كما في أفران الكريبد، وحرارة منخفضة حتى 185 م كما في تقطير الهواء السائل.

1-3- الأسس التكنولوجية في الصناعة:

للقيام بمشروع كيميائي يجب:

أولاً: معرفة طبيعة العمليات الجارية أو بالأحرى التفاعلات الممكنة لإنتاج المركب المستهدف، ودراسة الظروف المحيطة لدفع التفاعل باتجاه الناتج والاستفادة من المواد الداخلة في التفاعل إلى أقصى الحدود واختيار أفضل الاحتمالات للوصول للناتج بأقل كلفة. وكمثال ذلك:

لإنتاج ماءات الصوديوم . هناك احتمالان:

- الأول: بالطريقة الكيميائية باستخدام كربونات الصوديوم.

- الثاني: بالطريقة الكهروكيميائية باستخدام كلور الصوديوم.
 ثانياً: دراسة أفضل السبل للحصول على مردود أعظمي للمواد واختيار الوسيط المناسب والاستفادة من المركبات الناتجة.
 ثالثاً: دراسة إمكانية استخدام الأجهزة التي تسهل عمل الآلات كأجهزة التوقيت (للتعبئة والتفريغ والخلط) ومنظمات الحرارة والضغط وبعض أجهزة الأمان.
 رابعاً: دراسة إمكانية توفير الماء الصالح لهذه الصناعات ودراسة توفير الطاقة وطريق الاقتصاد بها.

هذا بالإضافة للدراسات الاقتصادية التي تسبق الدراسات السابقة.

واحدات القياس المستخدمة في الحسابات التكنولوجية

واحدات (SYSTEMS INTERNATIONAL) SI ...

الرمز	اسم الوحدة القياسية	واحدة القياس
A	الكتلة الذرية	KG KILOATIOM
B	الكثافة المولية	K NOL /M ³
C	الحرارة النوعية	J/K. MOL , DEG
E	الطاقة	(J)
F	القوة	N
L	الطول	M
M	الكتلة الجزئية	KG / K MOL
M	الكتلة	KG

P	الضغط	N / m^3	(نيوتن / م ³)
Q	الحرارة	J	(جول)
T	درجة الحرارة	Deg	(درجة مئوية)
T	الزمن	S	(ثانية)
V	الحجم	M^3	(م ³)
η	اللزوجة	$N.S / m^3$	(نيوتن، ثانية/م ³)
ρ	الكثافة	KG / m^3	(كغ / م ³)

2- حركة السوائل والغازات:

يحدث انتقال السائل أو الغاز في الأنابيب نتيجة فروق في الضغط في مقاطع مختلفة لتتأثر السائل أو الغاز في الأنبوب، فرق الضغط يمكن إحداثها بتأثير المضخات - أو غيرها من الآلات - أو فروق في المستوى أو في الكثافة.

تتحرك جزيئات الغاز أو السائل بحركة مستقيمة ومتوازية وغير متساوية وتتراوح بين الصفر بجانب الجدار وحدها الأقصى في وسط الأنبوب.

وترسم بحركتها خطأ اهليلجياً . شكل (رقم 1)

شكل رقم (1)

وتتغير سرعة الغازات والسوائل بتغير مقطع الأنبوب الذي تسير فيه، فتزداد السرعة إذا نقص المقص.

مقاطع الأنبوب S_1, S_2

السرعة في هذه المقاطع W_1, W_2

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{W_1}{W_2}$$

أي أن هناك علاقة عكسية بين بين مساحة المقطع والسرعة فيه. هذا وأن الغازات والسوائل تواجه في حركتها مقاومة ناتجة عن الاحتكاك بجدار الأنابيب وتتعلق هذه المقاومة بعدة عوامل يمكن ملاحظتها من المعادلة:

$$Z = \lambda \cdot \frac{\rho}{Z} \cdot w^2 \cdot s$$

Z - المقاومة لجسم الأنبوب

λ - ثابت متعلق بمقاومة الجسم

f - كثافة السائل

W - سرعة السائل في الأنبوب

S - مساحة الأنبوب الداخلي (مقطع الأنبوب)

3- تنقية السوائل والغازات بعملية الفصل (فصل الشوائب):

عند تحضير الخامات أو خلال العمليات التكنولوجية غالباً ما نحصل

على خلائط (غاز مع معلقات صلبة أو سائل مع معلقات صلبة).

3-1 الفصل في الغازات:

أن تنقية الغازات مسألة مهمة في الصناعة قبل طرحها، أو قبل

استخدامها في المراحل التكنولوجية المتعاقبة. لذا تستخدم طرق متعددة لفصل

هذه الشوائب:

3-1-1 التنقية بتأثير النقل النوعي للمعلقات:

باستخدام جهاز يسمى (خلية التنقية) شكل رقم (2) الذي يحتوي على رفوف ذات أبعاد معينة ومتساوية يمر من خلالها الغاز، أبعاد الرفوف مصممة بشكل تعطي أقصى حد من الترسيب.

فإذا فرضنا أن حركة الغاز في الخلية W_1 وحركة تساقط المعلقة الصلبة

W_0 وإذا اعتبرنا أن ارتفاع الخلية H فيكون زمن تساقط الجسيمات المعلقة τ

$$\tau = \frac{H}{W_0} [s]$$

وطول الخلية:

$$\tau \geq W_1 \cdot \tau [m]$$

أي أنه ضمن هذه الأبعاد يمكن أن يتم الترسيب.

تعتبر هذه الطريقة من الطرق الكلاسيكية للتنقية ولا يتجاوز المردود

40-60 % لذا تستخدم الآن للتنقية الأولية - أي إزالة المعلقات كبيرة الحجم. ولزيادة المردود عن 40-60 يجب الإكثار من عدد الرفوف وتطويل المسافة التي يمر بها الغاز، ويفقد بذلك قيمته من الناحية الاقتصادية.

3-1-2 التنقية بتأثير القوة النابذة:

باستخدام جهاز يسمى السيكلون الذي يعتمد على الحركة الدائرية للغاز

ضمن الجهاز. شكل رقم (3) والحركة الدائرية للغاز تنتج القوة المؤثرة على

$$F = \frac{m \cdot w^2}{r}$$

m كتلة المعلقة w سرعة دورانها r نصف قطر السيكلون

ومن العلاقة يتضح أن الترسيب يتزايد بتزايد القوة النابذة واقترب

المعلقات من الجدار ويتناقص قطر السيكلون، وللتنقية الجيدة يمكن بناء

سلسلة من السيكلونات الصغيرة (القطر 300مم) حيث يصل مردود التنقية فيها إلى 90%.

شكل رقم (3)

3-1-3 التنقية الكهربائية:

تعتمد هذه الطريقة على تشتت الغاز بتأثير حقل كهربائي، واتحاد الشوارد الغازية مع جزيئات الغبار التي تتجه بدورها إلى المهبط أو المصعد وذلك حسب شحنتها وترسب عليهم.

تزداد ناقلية الغاز (المتشرد) بترطيب الغاز قبل التنقية، وبذا تزداد سرعة الترسيب، لذا يستخدم جهاز يسمى سكروبر دوره هو ترطيب الغاز بإمراره في تيار من الماء.

وهناك طرق أخرى للتنقية كإمرار الغازات في أجهزة يمر فيها تيار مائي فتبقى العوالق في الماء ويخرج الغاز نقي /أرجيلة صناعية/ شكل رقم (4)

1- الغازات الملوثة. 2- الغازات الناتجة. 3- ماء يتجدد باستمرار.

3-2 الفصل في السوائل:

كثيراً ما تصادف في الصناعة سوائل تحوي معلقات صلبة مختلفة الحجم، والكتل يجب التخلص منها ويتم بصورة عامة التخلص من هذه المعلقات بطريقتين:

3-2-1 الترسيب SEDIMENTATION

الترسيب هو تساقط جزيئات الأجسام الصلبة تحت تأثير ثقلها وتزداد

سرعة الترسيب بتزايد الفرق بين كثافة الجسم الصلب والسائل $\Delta\rho = \rho_s - \rho_f$

ويعتمد كذلك على حجم الجزيئات وشكلها

كثافة الجسم الصلب ρ_s كثافة الجسم السائل ρ_f

ويتم الترسيب في أحواض تسمى بالمرآقد (أحواض الترسيب) يقاس

المردود بالسرعة الحجمية للسائل بعد التفتية ويقدر $R [m^3/s]$

فإذا أخذنا على سبيل المثال حوض تشكل فيه راسب وفوقه سائل نقي

على ارتفاع $h(m)$ وزمن الترسيب τ مقدراً بالثواني وإن مقطع الحوض $S [m]$

$$R = \frac{S \cdot h}{\tau} [m^3/\tau]$$

ومنه:

$$\tau = \frac{h}{w} \text{ حيث أن } w \text{ سرعة تساقط الحبيبات المعلقة.}$$

أي:

ومن المعادلة يتضح أن المردود لا يعتمد على ارتفاع الحوض وإنما

يعتمد على المقطع وسرعة تساقط الجزيئات، لذا أغلب الأحواض تبنى على

شكل قاعدة واسعة وارتفاع منخفض.

الظواهر التي تلاحظ في الترسيب هي تشكل فاصل بين الراسب والرائق

للمعلقات كبيرة الحجم، بينما في المعلقات الصغيرة الحجم لا يشاهد هذا

الفاصل واضحاً بل يلاحظ تزايد تركيز الراسب باتجاه العمق، وتزداد لزوجيته

ويمكن نقله إلى خارج الحوض، بضخه في الأنابيب.

- حوض الترقيد DOORR شكل رقم (5) عمليات الترسيب تتم في

أحواض ذات نظام عمل مستمر أو دوري، وتتطور التكنولوجيا باتجاه بناء

أحواض تعمل بشكل مستمر لا تتوقف عن العمل إلا أثناء الصيانة العامة.

نموذج لهذا النوع هو حوض (دور) ذو قعر مخروطي مجهز بخلاط ينتهي بفراش يحتوي على صفائح مطاطية لدفع الراسب باتجاه الداخل.

شكل رقم (5)

جهاز دور للترقيد

يسحب الراسب المتجمع في أسفل الحوض، بينما يصب الرائق من الأعلى في قناة جانبية تحيط به.

للتقية الجيدة تبنى سلسلة من أحواض الترسيب ذات نظام تعاكس التيارات للرائق والراسب.

شكل رقم (6)

2-2-3 التصفية: FILTRATION

التصفية هي فصل المعلقات الصلبة من السوائل أو الغازات باستخدام حاجز يسمح بمرور السائل أو الغاز لا يسمح بمرور الجزيئات الصلبة. حاجز التصفية مصنوع من مواد راشحة (FOKOUS) حجم الفجوات فيه تختلف حسب المادة المصنوع منها، والفرق من استعماله، يتناقص مردود التصفية بتناقص حجم الفجوات (الممرات) نتيجة تشكل الراسب داخلها وبشكل طبقة الراسب على سطح حاجز التصفية ومعه تزداد المقاومة لمرور السائل، وتتناقص سرعة تدفقه، لذا تظهر ضرورة زيادة الضغط داخل المصافي ببناء مصاف مغلقة بشكل عام تتزايد سرعة التصفية بتزايد الضغط.

$$V = \frac{\Delta\rho}{R} \tau \quad [m^3]$$

حيث R مقاومة حاجز التصفية وطبقة الراسب وهي متغيرة مع الزمن. $\Delta\rho$ الزيادة في الضغط.

- أجهزة التصفية متعددة وتقسم حسب استعمالها إلى:

(1) مصافي عملها مستمر

(2) مصافي عملها دوري

- أو تقسم حسب الضغط:

(1) مصافي تعمل تحت الضغط

(2) مصافي تعمل بالتفريغ

(3) مصافي تعمل تحت ضغط منسوب الماء فوق حاجز التصفية

- أو حسب المادة المصنوع منها حاجز التصفية:

(1) مصافي رملية

(2) مصافي سيراميكية (فخارية)

(3) مصافي نسيجية

وتعتبر المصافي الرملية من أبسط الطرق للتصفية وأوسعها استعمالاً في تنقية مياه الشرب، والماء الملوث في الصناعة.

- أو حسب طريقة عملها:

(1) مصافي أسطوانية دوارة مثقبة يمر السائل من خلالها وموضوعة

بشكل مائل تسمح بإبعاد الراسب من الداخل.

(2) مصافي أسطوانية دوارة عمودية مثقبة تعمل على مبدأ القوة النابذة،

يتجمع الراسب على السطح الداخلي للأسطوانة.

4- العمليات الحرارية:

إن الخسارة الناتجة عن فقدان الحرارة للمواد المنقولة في الأنابيب لا

يستهان بها، لذا اتجهت الدراسات المعدنية باتجاه إيجاد أفضل المواد التي

تمنع تسرب الحرارة (عزل جزئي) كالجبس والقطن والألياف الزجاجية وغيرها.

تتم التفاعلات الكيميائية في درجات حرارة مختلفة وثابتة لكل تفاعل،

وللوصول إلى درجة معينة نقوم بالتبريد أو التسخين.

4-1 انتقال الحرارة:

ويتم انتقال الحرارة بوجود فروق في درجة الحرارة بين المصدر والمستقبل

$$\Delta t = \tau_1 \cdot \tau_2$$

ويكون الانتقال بثلاثة طرق:

آ- بالإشعاع:

بشكل عام كل جسم حرارته أكثر من الصفر المطلق (OK) قابل للإشعاع وينتقل الإشعاع من جسم درجة حرارته أعلى إلى جسم درجة حرارته أدنى فقسم من طاقة الإشعاع يجري امتصاصها (الأجسام قاتمة اللون) وقسم ينعكس (من الأجسام فاتحة اللون)، وقسم يحترق (الأجسام الشفافة).

ب- بالانتقال:

يعني انتقال الطاقة الساكنة لجزئيات جسم ما ذات درجات حرارة أعلى إلى جزئيات مجاورة ذات حرارة أدنى ولكي يتم الانتقال يجب توفر فروق في الحرارة بين نقطتان من أي جسم Δt وكمية الحرارة المنتقلة تعتمد على زمن الانتقال q والبعد Δx ومساحة السطح S

$$Q = \lambda \cdot S \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x} \cdot q$$

حيث λ عامل انتقال الحرارة (يقدر عددياً بكمية الحرارة المنقولة في

واحدة الزمن بجدار سماكته 1م ومساحته 1م²)

ج- بالتأثير:

هو انتقال الحرارة من الجدران الصلبة إلى السوائل أو الغازات المجاورة لها أو بالعكس وتحدد هذه الكمية بالمعادلة التالية:

$$Q = \infty s (t_1 - t_2) , \tau$$

t_1 درجة حرارة الجدار

t_2 درجة حرارة السائل

S سطح التماس

τ زمن الانتقال

q عامل انتقال الحرارة بالتأثير (يقدر عددياً بكمية الحرارة المنتقلة بوحدة

الزمن من واحدة السطح بفروق حرارية درجة واحدة)

2-4 مصادر الحرارة

وهي مختلفة ومتعددة منها المباشر كالغازات المحترقة والتيار الكهربائي، والغير مباشر كالبخار والماء الساخن التي تعتبر وسيط لنق الحرارة بين المصدر الحروري والمستقبل.

مصدر الحرارة لا يمكن أن يكون مرجل أو مولد كهربائي أو فرن حراري أو ذري، أما مستقبلات الحرارة فلا يمكن حصرها في الصناعة لكثرتها.

3-4 المبادلات الحرارية:

تستخدم المبادلات الحرارية بشكل واسع في الصناعة وهدفها نقل الحرارة من سائل إلى سائل، أو من بخار إلى سائل، أو من سائل إلى بخار (أي من جسم مسخن إلى جسم مسخن).

وبصورة عامة فإن أجهزة التبريد أو التسخين تعتمد على التبادل الحراري بين طورين متجانسين أو مختلفين يفصلهما جدار صلب ناقل للحرارة.

أما كيفية الحركة لكلا الطورين فهي على الشكل التالي:

(1) الحركة في نفس الاتجاه

(2) الحركة في اتجاهين متعاكسين

(3) الحركة في اتجاهين متقاطعين

(4) الحركة في اتجاهات مختلفة

4-4 أجهزة التركيز :

هي مبادلات حرارية هدفها زيادة تركيز المحاليل الملحية أو غيرها بتبخير الماء منها. ويتم التسخين بإمرار البخار الساخن في أنابيب حلزونية مغمورة في السائل المراد تركيزه وينكثف البخار بعد التسخين، ويخرج بشكل ماء مقطر في نهاية الأنبوب. ويمكن لزيادة التبخير وخفض درجة الحرارة استخدام ضغط منخفض داخل الجهاز بالتفريغ.

5- التقطير :

5-1 التقطير البسيط DESTYIATION شكل رقم (7)

يستخدم التقطير لفصل السوائل الأكثر تطايراً من السوائل الأقل تطايراً في المزيد، ويمكن أن تتم عملية التقطير بشكل دوري أو مستمر. في التقطير المستمر يعني استمرارية تدفق المزيج المراد فصل مركباته بتبخير المركب الأكثر تطايراً ثم تكثيف البخار في المبردات ثم يرسل إلى أوعية التجميع، بينما المركب الأقل تطايراً يؤخذ من فتحة جانبية في المرجل، ويعتبر هذا النوع من التقطير المستمر تقطيراً بسيطاً ويستعمل عادة لفصل مركبات درجة غليانها متباعدة (أي مركب سهل التطاير وآخر صعب التطاير). أو لتخليص المركبات الطيارة من الشوائب الغير طيارة.

5-2 التقطير المجزأ شكل رقم (8)

عندما تكون السوائل المراد فصلها ذات درجات غليان متقاربة يصبح التقطير البسيط غير كاف لفصلها، لذا تستخدم عملية تقطير أكثر تعقيداً (التقطير المجزأ) والتي تتم في أجهزة خاصة تسمى أبراج التقطير. تحتوي أبراج التقطير على رفوف ذات أبعاد معينة، يلعب كل منها دور جهاز التقطير البسيط يقابل رقم كل رف تركيز معين للمركبات المراد فصلها فإذا فرضنا أن الأبخرة تحتوي على نفس النسب الموجودة في السائل للمركبات.

- فعلى الرفوف تحدث عملية مزدوجة من انتقال الكتلة والحرارة فالمركب الأقل تطايراً يتكثف وينتقل إلى الطور المائل ويصدر حرارة (حرارة التكثيف) التي تساعد على تطاير المركب الأكثر تطايراً، لذا يتحول إلى بخار وهكذا يتزايد على الرفوف من الأسفل إلى الأعلى تركيز المركب الأكثر تطايراً بينما يتناقص من تركيز المركب الأقل تطايراً.

بالنتيجة في الطبقة الدنيا نحصل على المركب الأقل تطايراً نقياً تقريباً، بينما في الطبقة العليا نحصل على المركب الأكثر تطايراً نقياً أيضاً تقريباً. تزداد نقاوة المركبات بزيادة عدد الرفوف. لذا بالإستناد إلى نسبة كلا المركبين ودرجة غليانها وحجم المزيج والمردود ودرجة النقاوة، يحسب حجم البرج وعدد الرفوف بازدياد عدد المركبات في المزيج المراد فصلها يزداد عدد الأبراج.

شكل رقم (7)

التقطير البسيط

شكل رقم (8)

برج تقطير مجزأ

6- الامتصاص والادمصاص

نسمي عملية انحلال الغاز في السائل بعملية الامتصاص، فعند احتكاك مزيج غازي بسائل ما يحدث الامتصاص لبعض الغازات دون الأخرى أو يحدث امتصاص بدرجات متفاوتة وهذا ما يسمى "بالامتصاص العوجه".

واعتماداً على التمايز في الامتصاص لمختلف الغازات يمكن فصلها

عن بعضها في الصناعة، وتؤثر على عملية الامتصاص العوامل التالية:

آ- درجة الحرارة: بارتفاعها يتناقص انحلال الغاز في السائل

وبانخفاضها يتزايد.

ب- الضغط: يزداد الامتصاص بزيادة الضغط ويتناقص بتناقصه.

ج- التفاعلات الكيميائية: كثيراً ما يرافق الامتصاص تفاعل ما بين

السائل والغاز وهذا يسرع من عملية الامتصاص.

وبشكل عام لزيادة مردود الامتصاص يتم في درجات حرارة منخفضة

وضغط مرتفع.

- أجهزة الامتصاص :

تكون أجهزة الامتصاص مصممة بشكل يعطي مجالاً واسعاً للاحتكاك

بين الغاز والسائل عن طريق زيادة سطح التماس وإطالة مرور الغاز في

السائل المتحرك.

للحصول على الشروط السابقة أمكن بناء أجهزة متنوعة تبعاً للحاجة

إليها:

آ- أحواض مائية مغلقة يمر الماء فيها ملامساً للسطح أو دفعه من الأسفل بشكل فقاعات غازية، وهي أبسط أجهزة الامتصاص وأقلها كلفة. شكل رقم (9).

ب- باستخدام أبراج فيها رشاش مائي من الأعلى، بينما يدفع الغاز من الأسفل ملامساً رزاز الماء. شكل رقم (6) (5).

ج- أبراج تحتوي على طبقة من الحلقات الفخارية أو الخشبية أو الحص متوضعة فوق بعضها يمر من خلالها الماء الهابط من الأعلى والغاز المدفوع من الأسفل. شكل رقم (10)

د- أبراج تحتوي على رفوف فيها السائل، ويمر الغاز من الرفوف الدنيا إلى الرفوف العليا، وحركة السائل بعكس حركة الغاز. شكل رقم (11).
وتستخدم أبراج الامتصاص في الصناعة بكثرة، كصناعة حمض الكبريت وحمض الآزوت وحمض كلور الماء، و في تنقية الغازات، وفي كثير من الصناعات الكيميائية.

الادمصاص:

ويعني امتصاص الغاز أو البخار أو المواد المحلول على سطح جسم صلب.

شكل رقم (10) (11) (12)

7- فصل السوائل (الاستخلاص):

تسمى عملية فصل المزيج أو الخليطة إلى مركباتها بواسطة محلات تصطفى بعض المركبات وتحلها بعملية الاستخلاص، وتستخدم هذه الطريقة بشكل واسع في الصناعات الكيميائية خصوصاً عندما يتعذر فصل المركبات

في السوائل بالطرق السابقة كالتقطير والتقطير المجزأ، أو عندما يراد الاقتصاد بالطاقة، أو يخشى تحلل المركبات بالحرارة المرتفعة. فإذا أخذنا على سبيل المثال مزيج مؤلف من مركبات A+B واستخدمنا محل عضوي C لفصل أحد المركبين على اعتبار أن أحد المركبين له قابلية الانحلال، أما الآخر غير قابل أو ينحل بشكل جزئي فتتشكل طبقتان غير متداخلتان يمكن فصلهما بسهولة في وعاء للفصل له قعر مخروطي ومجهز بأنبوب لأخذ السائل الأثقل.

ثم يكرر السائلان ويستخرج منهما المحل العضوي الذي يكون غالباً أكثر تطايراً بتأثير الحرارة. شكل

8- التبلور:

تستخدم هذه الطريقة لتنقية المواد الصلبة من الشوائب (كالأملاح) يذاب الجسم الصلب في سائل ما (وليكن الماء كأرخص المذيبات) حتى الإشباع ثم تفصل منه الشوائب الغير ذائبة بالترسيب أو التصفية ثم يعاد تبلور المادة بطريقة التبخير للماء أو التبريد.

9- التجفيف:

وبعني إزالة الرطوبة من الأجسام الصلبة أو السائلة أو الغازية.

9-1 طرق التجفيف:

أ- تجفيف طبيعي: ويتم في الهواء بدون تسخين وهو بطيء وغير

منتظم ويندر استعماله في الصناعات الكيميائية.

ب- تجفيف صناعي: ويحدث بتأثير الهواء المسخن أو الغازات الناتجة عن الاحتراق في مجففات مجهزة بأجهزة شفت الهواء المحمل بالرطوبة بعد التجفيف (تزداد قدرة الهواء على التجفيف كلما زادت نسبة الرطوبة).
تعتبر مرحلة التجفيف في الصناعة من العمليات المكلفة نظراً للطاقة المصروفة في تسخين الهواء، لذا للاقتصاد بمصروف الطاقة يزال قسم من الماء بالطرق الميكانيكية. وبعدها يزال القسم المتبقي بالتجفيف.
تقاس درجة الرطوبة بواحدات الرطوبة المطلقة أو النسبية، ومعرفتها ضرورية لقياس فاعلية الهواء المستخدم في التجفيف.
الرطوبة المطلقة: هي كمية بخار الماء الموجود في 1 م³ هواء مقدراً بالغرام.

الرطوبة النسبية: هي العلاقة بين كمية بخار الماء الموجود في الهواء في درجة معينة من الحرارة إلى كمية بخار الماء في نفس درجة الحرارة في حالة الإشباع.

$$\text{كمية البخار في الهواء } \varphi_{H_2O} \text{ الرطوبة المطلقة}$$

$$\varphi = \frac{\varphi_{H_2O}}{\varphi} \quad \text{كمية البخار في حالة الإشباع } \varphi$$

2-9 أنواع المجففات:

تعتمد على نوع المادة المراد تجفيفها وعلى الغاز المستخدم للتجفيف وطريقة العمل (مستمرة أو دورية) وآلية التجفيف (الاتجاه في حركة غازات التجفيف وحركة المواد تجفيفها).

- آ- مجففات تعمل تحت ضغط منخفض (بالتفريغ) وتستخدم للمواد التي تتأثر بالحرارة والهواء وخصوصاً في صناعة الأدوية وبعض المواد الغذائية.
- ب- مجففات تعمل تحت ضغط مرتفع، وتتم بدفع الهواء الساخن فوق المواد المراد تجفيفها، وهي واسعة الاستعمال في الصناعة منها:
- خلايا التجفيف، وتستخدم الهواء الساخن المضغوط وتكون المواد فيها متوضعة على رفوف أو عربات منقولة.
 - المجففات النفقية: ويكون تجفيف المواد فيها على حزام ناقل بطول النفق.
 - المجففات الأسطوانية: وتكون مائلة بزاوية صغيرة تستخدم فيها الغازات المحترقة للتجفيف، وتكون حركة الغازات بعكس حركة المواد، تستخدم لتجفيف الكثير من الفلزات في الصناعة.
 - التجفيف بالطفو شكل رقم (12): وهي أحدث الطرق وأكثرها استعمالاً في الصناعة، تعتمد على امرار الغازات الساخنة من أسفل المجفف التي تحدد سرعتها حجم الحبيبات وأبعاد المجفف، ويعتبر التجفيف هنا كاملاً ومتجانساً.
- 10- الطحن:

إن سرعة التفاعلات الكيميائية وزيادة المردود يعتمد بشكل أساسي على اتساع السطح (كلما صغر حجم الحبيبات زاد اتساع السطح) وكمثال من الحياة اليومية نرى أن السكر الناعم يذوب بأسرع من السكر الخشن في الماء. كما أن حجم الحبيبات يؤثر على نوعية المنتج النهائي وعلى مواصفاته الفيزيائية والكيميائية، وهي ظاهرة معروفة في الصناعة.

تقاس درجة الطحن بالعلاقة بين قطر الحبيبات قبل الطحن وبعده (على افتراض أن الحبيبات شكلها كروي).

11- الطفو في الغازات والسوائل:

1-11 الطفو في الغازات:

يعتمد الطفو على خلخلة حبيبات الجسم الصلب المطحون/ تشكل المعلمات/ في تيار من الغاز المدفوع من الغاز المدفوع من الأسفل ويزداد التباعد بين المعلمات بزيادة سرعة مرور الغاز.

الهدف من عملية الطفو هذه توزع الحرارة بشكل متساوي بين الجسم الصلب والغاز في التفاعلات الناشئة للحرارة أو الماصة لها، وتوزيع التفاعل وتسريعه.

ويزداد دور الطفو في العمليات التي يلعب فيها الجسم الصلب دور الوسيط هذا ويزيادة درجة الطحن يتزايد سطح التماس وسرعة التفاعل.

11-2 الطفو في السوائل FLATHTION

تعتمد هذه الطريقة على الفروق بالتوتر السطحي (الابتلال بالماء). وتستعمل هذه الطريقة لفصل المعادن أو المركبات من خاماتها، فالخليطة المطحونة جيداً تغمر بالماء ويضاف إليه كمية من المواد المشكلة للزرغوة (مثل الفينولات - الكريزول - الكحوليات الثقيلة - الأمينات) لتسهيل عملية الفصل.

يدفع الهواء من أسفل أوعية الطفو، وبنتيجة اختلاف الابتلال بالماء للمواد المختلفة، وبوجود المواد المشكلة للزرغوة يرسب قسم ويطفو قسم على السطح بمساعدة الفقاعات المشكلة حوله وبذلك يمكن فصله.

يسحب المركب الأول من الأعلى، والثاني من الأسفل كراسب. تضاف المواد المشكلة للرغوة بالنسبة 1% من الخامات يضاف إليها كذلك مواد منشطة كالأحماض الزيتية.

((الفصل الثاني))

2- الماء في الصناعة:

1-2 مقدمة:

2-2 الماء في الطبيعة.

2-3 المصاعب الناتجة عن استعمال الماء الطبيعي في الصناعة.

2-4 طرق تنقية المياه حسب استخدامها في الصناعة.

2-4-1 التنقية الآلية

2-4-2 التنقية الأولية

2-4-3 التنقية الكيميائية

2-4-3-1 الوحدات المستخدمة في حساب القساوة

2-4-3-2 حساب القساوة المائية

2-4-3-3 طرق التنقية الكيميائية

2-4-4 طرد الغازات المنحلة

2-4-5 التعقيم

1-2 مقدمة:

تستخدم الماء لأغراض متعددة في الصناعة أهمها:

آ- في المراجل البخارية.

ب- في التبريد.

ج- استعماله كمادة أولية في الصناعة الكيميائية.

د- بعض الاستعمالات المدنية الأخرى.

2-2 الماء في الطبيعة:

آ- الماء الطري أو الماء الناتج عن ذوبان الثلوج وهو غني بالغازات

المنحلة فيه كالأوكسجين وثنائي أوكسيد الكربون وبعض الأتربة.

ب- المياه السطحية كمياه الأنهار والبحيرات وهي غنية بالأملاح

والبكتريات والمركبات العضوية والغازات المنحلة.

ج- المياه الجوفية: وهي غنية بالأملاح، وتقل فيها نسبة البكتريات عن

المياه السطحية.

د- مياه البحار: وهي غنية جداً بالأملاح وتتراوح نسبة الأملاح فيها من

1% في بحر البلطيق إلى 23% في البحر الميت.

أغلب الماء المستخدم في الصناعة هي مياه الأنهار والماء الجوفي

وتكثر فيها الأملاح التالية:

أملاح الكالسيوم: كربونات وبيكربونات الكالسيوم، كبريتات الكالسيوم،

كلورات الكالسيوم.

أملاح المغنزيوم: كربونات وبيكربونات المغنزيوم ، كلورات المغنزيوم.

كمية قليلة من أملاح النشادر كالكلور والنترت والنترات، وكمية من

الغازات المنحلة كالهواء وثنائي أكسيد الكربون بالإضافة إلى نسبة قليلة من

أملاح الحديدي.

2-3 المصاعب الناتجة عن استعمال الماء الطبيعي في الصناعة:

2-3-1 في المراجل:

نظراً لأن الماء الطبيعي يحتوي على كميات كبيرة من الأملاح المنحلة والتي تترسب بالتسخين وتشكل طبقة سميكة من أملاح الكالسيوم والمغنزيوم تغلف السطح الداخلي للمرجل وتسمى الصخر المرجلي /وهي رديئة النقل للحرارة، وهذا يؤدي إلى استهلاك كميات كبيرة من الوقود بالإضافة للمخاطر الناجمة عن تشقق تلك الطبقة نتيجة لاختلاف في التمدد الحراري بين غلاف المرجل والصخر المرجلي مما يؤدي إلى وصول الماء لجدار المرجل الساخن الذي قد يتشقق بدوره نتيجة الاختلاف - بالحرارة بين الماء والمعدن، ويوجد الضغط العالي الذي قد يصل إلى 25 ضغط جوي يحدث الانفجار، بالإضافة للمحاذير الناتجة عن وجود ثاني أكسيد الكربون والأوكسجين والكلورات التي تسبب تآكل الطبقة الداخلية للمرجل وتقلل من مقاومته للضغط.

2-3-2 في المبردات: إن وجود الشوائب في الماء يؤدي إلى ترسبات في الأنابيب فتخفف من مردود التبريد ويؤدي أحياناً إلى انسداد الأنابيب بالإضافة إلى الأضرار الأخرى.

2-3-3 في المحاليل المائية:

- في الصباغة: الشوارد في الماء تؤدي إلى ترسيب بعض الأصبغة وتغير لونها.

- في السكر: نؤخر تبلور السكر وتزيد من نسبة الميلاس فيه.

- في التخمير: ترسب الأملاح المواد الزلالية.

- في الدباغة: لأملاح الحديد التأثير الأكبر لتفاعله مع المواد الدابغة.

- في التفاعلات الكيميائية: الشوارد المعدنية تبطيء التفاعل، وقد توقفه وتؤثر على توازن المعقدات، وهذا ما يحسب له حساب كبير في صناعة الصابون والصناعات البلاستيكية.

2-4 طرق تنقية المياه حسب استخدامها في الصناعة:

2-4-1 التنقية الآلية

2-4-2 التنقية الأولية

2-4-3 التنقية الكيميائية

2-4-4 طرد الغازات المنحلة

2-4-5 التعقيم

2-4-1 التنقية الآلية:

الهدف منها إزالة العوالق كبيرة الحجم وتستعمل فقط لمياه الأنهار، وتتم باستخدام مصافي شبكية ثابتة على مقطع مجرى الماء أو متحركة، ويتم تنظيفها آلياً بالماء أو بفرشاة دوارة.

2-4-2 التنقية الأولية:

2-4-2-1 التنقية بالترسيب:

وتستخدم لهذا الغرض أحواض كبيرة الحجم يجمع فيها الماء ويترك لعدة أيام فتتساقط العوالق الترابية بتأثير ثقلها إلى أسفل الحوض ثم تنقل الرواسب بمضخات إلى خارج الحوض أو من فتحة في أسفله.

كثيراً ما نصادف إلى الماء مواد كيميائية تساعد على الترسيب، كأملح

الألمنيوم والحديد $AL_2(SO)_2$ ، $F_2(SO_4)_2$ ، FeU_2 مهمتها الإسراع في

الترسيب، وترسيب المعلقات الصعبة الترسيب بالاتحاد معها كيميائياً أو بالتجاذب الكهربائي، حيث يزداد حجمها وترسب بسرعة أكبر.

2-2-4-2 التنقية بالتصفية:

وتتم في أحواض فيها طبقة رملية ومجهزة بأقنية لورود الماء للحوض وتصريف الماء بعد التصفية، وكذلك بأقنية خاصة لغسل الرمل الملوث.

مردود التصفية ودرجة النقاوة يعتمد على ما يلي:

- حجم حبات الرمل وشكلها

- سماكة الطبقة الرملية

- منسوب الماء فوق الطبقة

- حجم القاعدة الرملية

وتتم التصفية في أحواض مفتوحة أو مغلقة تحت الضغط وبشكل عام

للتنقية الجيدة تستعمل حبيبات رملية صغيرة تحت الضغط.

شكل رقم (13) حوض التصفية

2-4-3 التنقية الكيميائية:

القساوة المائية أو العسر المائي: تسمى الخاصية التي تعطيها شوارد

الكالسيوم والمغنزيوم للماء بالقساوة المائية وتقسم إلى:

آ- قساوة كربونية (متغيرة) وتسببها وجود بيكربونات الكالسيوم

والمغنزيوم.



هذه الأملاح تتحول بالتسخين إلى كربونات وتترسب:



ب- قساوة لا كربونية (ثابتة) وتسببها نترات وكبريتات وكلورات الكالسيوم والمغنزيوم وهي لا تترسب بالحرارة.

القساوة الكلية = القساوة المتغيرة + القساوة الثابتة

2-4-3-1 الوحدات المستخدمة في حساب القساوة :

واحدة القساوة هي اصطلاح القيمة التي يعطيها تواجد 1 ميلي وكافيء

غرامي لشوارد الكالسيوم والمغنزيوم في ليتر واحد من الماء (mUHL).

1 ميلي مكافيء غرامي = 20.04 ملغ Cn^{2+} / ليتر

1 ميلي مكافيء غرامي = 12.16 ملغ H^{2+} / ليتر

وتختلف واحداث القساوة من بلد إلى آخر.

الواحدة الألمانية = 10 ملغ CaO / ليتر

الواحدة الفرنسية = 10 ملغ $CaCO_3$ / ليتر

الواحدة الأميركية = 1 ملغ $CaCO_2$ / ليتر

الواحدة الانكليزية = 0.7 ملغ $CaCO_3$ / ليتر

والدرجة الألمانية = 0.357 ميلي مكافيء غرامي mUAL ويعتبر الماء

حوالي القساوة في درجة القساوة صفر.

وبين 0-8 درجة ألمانية ماء لين

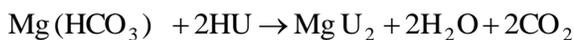
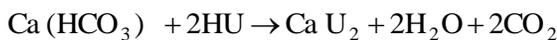
8-12 درجة ألمانية ماء وسط القساوة

12-25 درجة ألمانية ماء قاسي

أكثر من 25 درجة ألمانية ماء قاسي جداً

2-3-4-2 حساب القساوة المائية:

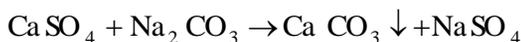
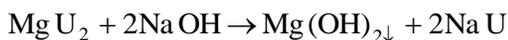
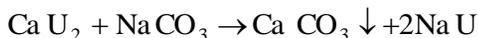
أ) بالمعايرة باستخدام خليطة فارث - بفايفر (VARTH - BFEFER) وذلك على مرحلتين: الأولى: بتحويل بيكربونات الكالسيوم والمغنزيوم (المسببة للقساوة المتغيرة) إلى كلور الكالسيوم والمغنزيوم بإضافة حمض كلور الماء.



وبذلك تتحول القساوة المتغيرة إلى قساوة ثابتة، وبوجود كاشف نتمكن من حساب القساوة الكربونية.

والمرحلة الثانية: بترسيب جميع الكلورات والكبريتات بإضافة كمية من خليطة () المؤلفة من محلول عشر نظامي لماءات وكربونات الصوديوم ()

ومن وزن الراسب يمكن حساب القساوة الكلية.



والراسب المتكون هو عبارة عن كربونات الكالسيوم والمغنزيوم وماءات المغنزيوم.

ب) بالمعايرة بـحمض E.D.T.A بوجود كاشف ERIOCHRONE ويمكن حساب كمية شوارد الكالسيوم والمغنزيوم بسهولة وهو طريقة أسرع بكثير من سابقتها.

ج) بإضافة محلول نخلات البوتاسيوم في الكحول والغليسرين يمكن أيضاً حساب كمية الشوارد المسببة للقساوة لأن نخلات الكالسيوم والمغنزيوم المتشكلة صعبة الذوبان في الماء بعكس نخلات البوتاسيوم.

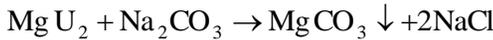
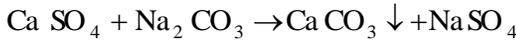
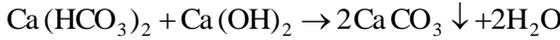
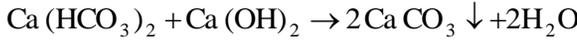
معادلة

ومن وزن الراسب يمكن حساب القساوة الكلية.

(د) وهي أبسط الطرق لمعرفة القساوة وذلك باستخدام محلول صابوني (صابون سائل) وبحساب الكمية اللازمة لتشكل رغوة وباستخدام عينة قياسية من الماء المقطر. وهي طريقة يمكن استخدامها في فحص ليونة الماء حين لا يتطلب دقة في الحساب أو كمنبه على تغير القساوة في عمل المبادلات الأيونية.

2-4-3 طرق التنقية الكيميائية:

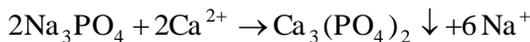
آ- التنقية باستخدام الصودا والكلس: وهي أكثر الطرق شيوعاً في الصناعة وأقلها كلفة، نتيجة التفاعل تترسب كربونات وماءات الكالسيوم والمغنيزيوم.



والماء الناتج عن هذه التنقية يحتوي على بعض الشوارد الكلسية والمغنيزية الناتجة عن ذوبان الأملاح بشكل جزئي (15 ملغ / ليتر كربونات الكالسيوم، 6 ملغ / ليتر ماءات المغنيزيوم، 2 غ / ليتر كربونات المغنيزيوم) ولكن هذا الماء كافي لأغلب الأغراض التكنولوجية وحين يطلب ليونة أعلى تستخدم الطريقة التالية:

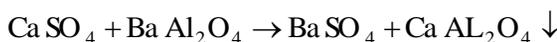
(ب) التنقية باستعمال فوسفات الصوديوم الثلاثية: فنحصل على راسب من فوسفات الكالسيوم الثلاثية، وهي أقل انحلالاً من الكربونات ونحصل بذلك

على ليونة عالية (بمساواة 0.1 درجة أمانية) وتعد هذه الطريقة مكتملة للطريقة السابقة.



فوسفات الكالسيوم لا تشكل بترسبها طبقة عازلة على سطح المرجل، لذا تضاف مباشرة إلى ماء المراجل لإزالة بقايا الشوارد الكلسية والمغنيزية.

(ج) التنقية بواسطة ألومينات الباريوم: $\text{Ba Al}_2\text{O}_4$ التي ترسب شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم وتشكل أملاحاً أقل انحلالاً بالماء من الكربونات.



(د) هناك طريقة أخرى أحدث من سابقتها: وذلك بإضافة البولي فوسفات ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4$) وتعطي درجة عالية من الليونة المائية، ويضاف بكميات قليلة حوالي 200 غ في المتر المكعب. أو بإضافة ملح الصوديوم للحمض E.D.T.H مباشرة إلى المحاليل الكيميائية فيقوم هذا الملح بدور العزل لشوارد الكالسيوم والمغنيزيوم والحديد وإبطال مفعولها:

معادلة

(هـ) إزالة شوارد الحديد: تتم في الصناعة بأكسدة الحديد الثنائي إلى الثلاثي بالأوكسجين وذلك بإمرار تيار من الهواء من أسفل جهاز يجري فيه الماء وسيترسب بشكل ماءات الحديد.

(و) التنقية التبادلية (الشاردية): باستخدام مبادلات يونية (شاردية) التي هي مواد طبيعية أو صناعية صفاتها حبيبية غير قابلة للذوبان في الماء، لها قدرة تبادل للشوارد مع المحلول اكتشفها لأول مرة العالم (أدمز هولمز).

قديماً كان يستعمل للتنقية البرموتيته الطبيعي (الزيوليت) وبعده البرموتيت الصناعي وغيره من الزيولات الصناعية، وتغزو الأسواق العالمية حالياً، أنواع لا يمكن حصرها من المبادلات الراتنجية (REKH) لبولميرات (الفينول - فورم الدهيد) و(بولي ستيرين ثنائي فينيل بنزن المسلفن).

تميز المبادلات عن بعضها بقدرتها على نزع الشوارد التي تسبب العسر للماء واستبدالها بشوارد لا تسبب هذا العسر، كالشوارد القلوية أو الشاردة الهيدروجينية، أي أن المبادل يجب أن يحتوي على زمر نشيطة كشوارد (H^+, Na^+, K^+) وهذا يسمى بالمبادل الكاثيوني ويرمز له KNa أو KH .

مثال للمبادلات الشاردية الكاتيونية البرمونية () فإذا رمزنا للمبادل

المذكور () يمكن كتابة معادلة التبادل على الشكل التالي:

معادلة

هذا وبعد مدة من العمل تتحول كل شوارد الصوديوم في المبادل إلى

شوارد كلسية ويتوقف المبادل عن العمل، لذا يجب إعادة تنشيطه () بإمرار

محلول ملحي NaH في المبادل.

معادلة

وبذا نعيد للمبادل نشاطه.

شكل رقم (14) المبادل الشاردي

مردود المبادل الشاردي يعادل 10 م³ ماء لكل 1 م³ برمونات في الساعة والملح المستعمل في التنشيط يعادل 60 غ/ لكل م³ ماء. وبشكل عام فإن معادلة التبادل يمكن كتابتها على الشكل التالي للمبادل الكاتيوني.

معادلة

لتخليص الماء من جميع الشوارد الموجودة فيه، يمكن استخدام على التوالي مبادل كاتيوني KH ثم مبادل أنيوني ROH فالمبادل الأول يخلص الماء من جميع الشوارد المعدنية، أما الثاني فيخلصه من جميع الشوارد السالبة.

هذه المبادلات هي عبارة عن زيوليت صناعي يسمى RATAX يكون عمله على الشكل التالي:

1- المبادل الكاتيوني:

معادلة

2- المبادل الأنونيوني:

معادلة

وهذا ينطبق على بقية الشوارد السالبة.

أما التنشيط لهذه المبادلات فيتم بإضافة حمض كلور الماء للمبادل الأول لإعادة شاردة الهيدروجين، وأما الثاني فبإضافة ماءات الصوديوم لإعادة شاردة الهيدروكسيل.

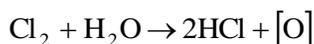
2-4-4 طرد الغازات المنحلة:

لإزاحة الغازات من الماء يتم ذلك كيميائياً أو حرارياً في الصناعة، يستعمل الطريقة الثانية لأنها أقل كلفة مستفيدين من تناقص انحلال الغاز في الماء بارتفاع درجة الحرارة، لذا يتم تخليص الماء بتسخينه بالبخر إلى درجة حرارة 90م. في أبراج خاصة، يتساقط فيها الماء من أعلى البرج بشكل رزاز بينما يندفع البخار الساخن من الأسفل.

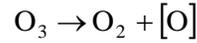
2-4-5 التعقيم:

ويتم بإضافة مواد كيميائية مؤكسدة أو استعمال الأشعة فوق البنفسجية والموجات فوق الصوتية، كل هذه تقوم بعملية تفكيك المواد العضوية للبكتريات وبالتالي إبطال مفعولها.

أ- التعقيم بالكلور: ويتم بإضافة هيبوكلوريت الصوديوم (ماء جافيل) 1-2 ملغ كلور نشيط/ ليتر، وزمن 3-6 ساعات يصبح الماء صالحاً للاستعمال أو التعقيم بواسطة الكلور الحر وتكفي كمية ضئيلة منه 0.05-0.1 ملغ / ليتر للتعقيم خلال دقائق. أما آلية التعقيم فتكون نتيجة تشكل الأوكسجين الوليد:

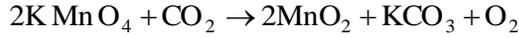


ب- التعقيم بالآزون: وهو أوكسجين ثلاثي تكفي منه كمية لا تتجاوز 12-15 غ/م 3 لتعقيم الماء خلال 4 دقائق.



ج- التعقيم باستخدام برمنغنات البوتاسيوم أو الكالسيوم:

وهي أجسام مؤكسدة قوية تتحل وتطلق الأوكسجين



يضاف 2-3 غ/م

د- التعقيم بالأشعة البنفسجية: المنطقة من مصباح يعمل على بخار الزئبق تحت ضغط منخفض، تبيد هذه الأشعة الجراثيم الناقلة للأمراض في دقيقة، وعلى مسافة 30 سم من السطح وذلك عندما تسلط على مياه صافية لا لون لها. لذا فإن هذه الطريقة غير مستعملة كثيراً لأنها تطبق فقط على مياه صافية وغير حاوية على مواد غروية، وهذه الشروط قلما توجد في المياه المراد تعقيمها فضلاً من أنها في التطبيقات هي أكثر تعقيداً من استعمال الكلور الحر.

((الفصل الثالث))

3- الحموض اللاعضوية

3-1 حمض الكبريت

3-2 حمض الآزوت

3-3 حمض كلور الماء

3-4 حمض الفوسفور

3-1 صناعة حمض الكبريت

3-1-1 مقدمة

3-1-2 صناعة حمض الكبريت

- 1-2-1-3 تحضير ثاني أكسيد الكبريت
 1-1-2-1-3 من الكبريت الحر
 2-1-2-1-3 من البيريت
 3-1-2-1-3 من الكبريدات والكبريتات
 4-1-2-1-3 من كبريت الهيدروجين
 5-1-2-1-3 تنقية وتحفيف ثاني أكسيد الكبريت
 2-2-1-3 أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت
 1-2-2-1-3 طريقة النترزة (الغرف الرصاصية)
 2-2-2-1-3 طريقة التماس
 3-2-2-1-3 المقارنة بين طريقتي النترزة والتماس
 3-2-1-3 حل ثالث أكسيد الكبريت في حمض الكبريت الممدد
 3-1-3 المياه في صناعة حمض الكبريت
 1-3 صناعة حمض الكبريت
 1-1-3 مقدمة:

يعتبر حمض الكبريت من أهم الحموض اللاعضوية وتزداد الحاجة إليه مع تطور الصناعات الكيميائية، وزيادة إنتاجها كماً ونوعاً وقد بلغ الإنتاج العالمي 75 مليون طن.

ويوزع استهلاكه في الصناعات المختلفة على النحو التالي:

39.6 %	- في صناعة الأسمدة
21.2 %	- صناعة المواد الكيميائية

10.0 %	- في تصنيع البترول
7.3 %	- في صناعة الخيوط الصناعية
6.6 %	- في الدهانات والأصبغة والديباغة
6.8 %	- في تصنيع الفحم
4.7 %	في الحديد وال فولاذ
3.0 %	- في التعدين

ويستهلك الباقي في صناعة المتفجرات والمطاط وغيرها من الصناعات التي تطورت مؤخراً وزاد طلبها على حمض الكبريت.

3-1-2 صناعة حمض الكبريت:

تعتمد صناعة حمض الكبريت على المراحل الثلاث التالية:

3-1-2-1 تحضير ثاني أكسيد الكبريت من مصادره المختلفة

ثم تنقيته وتجفيفه.

3-1-2-1-1 تحضير ثاني أكسيد الكبريت الحر.

3-1-2-1-2 تحضير ثاني أكسيد الكبريت من البيريت FeS .

3-1-2-1-3 تحضير ثاني أكسيد الكبريت من كبريتيدات

التوتياء والرصاص والنحاس وكبريتات الكالسيوم اللامائية الانهدريت

$(CaSO_4)$.

3-1-2-1-4 تحضير ثاني أكسيد الكبريت من كبريت

الهيدروجين H_2S الطبيعي المنطلق مع الغازات الطبيعية أو الصناعي

الناتج من مصافي البترول.

3-1-2-1-5 تنظيف وتجفيف ثاني أكسيد الكبريت.

دور كل من المصادر السابقة في الإنتاج العالمي هو كما يلي:

من الكبريت 53% من البيريت 30% ومن باقي المصادر 17%

3-2-1-2 أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد

الكبريت:

3-2-2-1-1 طريقة النترزة (الغرف الرصاصية).

3-2-2-1-2 طريقة التماس.

3-2-2-1-3 المقارنة بين طريقتي النترزة والتماس.

3-2-1-3 حل ثالث أكسيد الكبريت في حمض الكبريت الممدد:

وفيما يلي شرحاً للمراحل الثلاث بالتفصيل.

3-2-1-1 تحضير ثاني أكسيد الكبريت:

3-1-2-1-1 من الكبريت الحر

أ- استحضر الكبريت

ب- تحضير ثاني أكسيد الكبريت

أ- استحضر الكبريت:

تختلف نسبة الكبريت الحر في خاماته حسب المنشأ وتتراوح بين

8-60% وأهم الطرق حالياً لاستخراجه الطريقة المسماة باسم مبتكرها

العالم فراش (1884) وخاصة للخامات الموجودة في أعماق الأرض.

تعتمد هذه الطريقة على صهر الكبريت في مكانه ببخار الماء

الساخن ودفعه إلى السطح بواسطة الهواء المضغوط، مستعملاً لذلك

جهازاً يتألف من ثلاث أنابيب متداخلة حسب الشكل رقم (15).

- يحفر في باطن الأرض حتى طبقات حجر الكبريت بعمق يتراوح بين 250-450 متر، ثم يدخل في العمق جهاز فراش المؤلف من ثلاثة أنابيب معدنية متداخلة، يبلغ قطر الأنبوب الخارجي 15-20 سم، يرسل فيه بخار الماء المسخن حتى درجة 160-180°م، (وهي درجة أعلى من درجة انصهار الكبريت 112.8م) ويضغط قدره 10-19 ضغط جوي، ينصهر الكبريت من مجارته ويتجمع حيث يبدأ بالصعود في الأنبوب المتوسط المجهز بمصفاة كما ويرسل في الأنبوب الداخلي هواء مضغوط ليساعد على تدفق الكبريت السائل والماء في الأنبوب المتوسط حيث يجمع على سطح القشرة الأرضية.

- يتطلب لاستخراج طن كبريت بهذه الطريقة 15 طن من بخار الماء.

تصل نقاوة الكبريت المستخرج بهذه الطريقة حوالي 99% ولا يتطلب تنقية إضافية أما إذا أريد كبريتاً ذو نقاوة أعلى فيمكن تكريره بواسطة التقطير وهناك طرق أخرى لاستخراج الكبريت الحر من خاماته وخاصة إذا كانت هذه الخامات قريبة من سطح الأرض، كما ويمكن الحصول على الكبريت من البيريت والكبريتات، وكبريتيد الهيدروجين وغيرها.

شكل رقم (15) جهاز فراش

ب- تحضير ثاني أكسيد الكبريت من الكبريت الحر:

قبل نقل الكبريت إلى أفران الاحتراق يسخن للدرجة 140-150 م للتخلص من الرطوبة ثم يمرر على مصافي KELLE التي تعمل تحت الضغط للتخلص من الشوائب، وبذا نحصل على كبريت ذو نقاوة تصل حتى 99.5% وإذا أريد زيادة نقاوته عن ذلك تستخدم مصافي شركة () المكونة من طبقة من التراب السيلييسي المتوضع على شبك معدني. يستعمل لحرق الكبريت المنقى أفران الاحتراق وأحدثها حالياً ما يسمى (بالفرن البخاخ). شكل رقم (16) وذلك للحصول على ثاني أكسيد الكبريت.

شكل رقم (16) الفرن البخاخ

وتعتمد العملية على صهر الكبريت أولاً في أوعية مجهزة بتمديدات لمرور البخاخ، ثم ينتقل الكبريت المنصهر بمضخة إلى الصنبور الرزاز المثبت في مقدمة الفرن، حيث يلتقي مع الهواء المضغوط (تحت ضغط 1000 م زئبق) ويمرر الهواء على حمض الكبريت قبل دخوله الفرن لتخليصه من الرطوبة، ويأخذ الصنبور شكلاً مخروطياً ليوزع في اتجاهات متعددة.

والفرن مبطن عادة من الداخل بالآجر الحراري وغلافه الخارجي من الفولاذ، وتبلغ درجة الحرارة داخل الفرن (1250) م.

وتجري عملية الاحتراق حسب المعادلة التالية:

معادلة

ويستخدم الهواء بكميات أكثر من الحاجة النظرية لتلافي أي نقص في الأوكسجين الذي ينتج عند نقص في الاحتراق وانخفاض في درجة حرارة الفرن.

تبلغ درجة حرارة الغازات الناتجة عن الاحتراق 800-1100م. لذا يستخدم في توليد البخار الذي بدوره يستعمل في صهر الكبريت وتبلغ نسبة ثاني أكسيد الكبريت في الغازات المنطلقة من الفرن 8-12%.

3-1-2-1 يحضر ثاني أكسيد الكبريت من البيريت:

تصل نسبة الكبريت في البيريت النقي 53.4% أما في المناجم فلا يكون نقياً بل يحتوي على بعض الكباريت والسليكات والمواد الأخرى مثل الزرنيخ.

يحمى البيريت في أفران خاصة على مرحلتين:

في الأولى يتحلل البيريت إلى كبريت الحديدي، وكبريت حر في الدرجة 700 م تقريباً.

معادلة

وفي الثانية يجرى أكسدة كبريت الحديدي وأبخرة الكبريت.

معادلة

وتكون المعادلة الجامعة للمعادلات السابقة:

معادلة

وتؤثر مساحة سطح حبيبات البيريت على سرعة التفاعل لذا يطحن البيريت جيداً قبل ادخاله إلى الفرن.

وتكون الغازات الناتجة عن حرق البيريت على الشكل التالي:

- الآزوت 80% من مجموع الغازات المنطلقة من الفرن.

- الأوكسجين 6-7% المتبقي من التفاعل.

- () 8-14%

- () 0.5%

- بخار الماء 2-3%

أفران حرق البيريت:

آ- الفرن الآلي ب- الفرن الدوار ج- فرن المعلقات

آ- الفرن الآلي: ويتألف م غلاف أسطواني من الفولاذ قطره 3.3-

8.3 متر ومبطن من الداخل بالآجر الحراري، يحتوي على 8 رفوف يتوضع عليها البيريت، يتساقط البيريت من الرفوف العليا إلى الدنيا بحركة آلية وتكون حركته بعكس حركة الهواء المدفوع من أسفل الفرن إلى أعلاه.

يبقى البيريت داخل الفرن وسطياً 12-14 ساعة، وتبلغ درجة

حرارة الفرن 850 م، وحرارة الغازات المنطلقة 220م.

ب- الفرن الدوار: يشبه الأفران الفولاذية المبطنة المستخدمة في

صناعة الاسمنت يبلغ طوله 40 متر وقطره 3.5 متر، يدور بزواوية 4

درجات ليسهل انطلاق الخامات من الفتحة العلوية إلى الفتحة السفلية

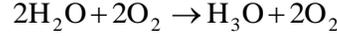
بينما تكون حركة الهواء بعكس حركة البيريت وتعرض العمل في هذا

النوع من الأفران.

بعض الصعوبات أهمها:

- صعوبة إيصال الهواء إلى جميع أجزاء الفرن.
- الصعوبة في تلقيم الفرن.
- ويتمتع بميزات أهمها:
- يبقى البيريت مدة أقصر في الفرن من الفرن السابق (4-6) ساعات.
- تركيبه أقل تعقيداً وصيانة أسهل.
- استهلاكه من الطاقة أقل بكثير من الفرن الآلي.
- استمرار في سير العمل والغازات الناتجة، حيث تبقى نسبة SO في الغازات الناتجة ثابتة تقريباً.
- ج- فرن المعلقات: وهي أكثر الأفران استعمالاً وأحدثها شكل رقم (17) يبلغ قطر الفرن 4 أمتار وارتفاعها 10 أمتار ويجري تلقيم الفرن من الأعلى بسرعة ثابتة بالفلز المطحن الوارد من المطحنة والمدفوع بالهواء المضغوط.
- ترفع دقائق البيريت داخل الفرن بالهواء المضغوط وتنظم حركته بحيث يبقى مستوى المعلقات تحت سوية فتحة خروج الغاز.
- تصل حرارة الفرن إلى 700-800 م يخرج ثاني أكسيد الكبريت من الفتحة العلوية إلى خلية التبريد بينما يهبط من الفرن بقايا التفاعل التي هي عبارة عن كرات من أكاسيد الحديد.
- الشكل رقم (17) فرن المعلقات
- 3-1-2-1-3 تحضير ثاني أكسيد الكبريت من كبريتات التوتياء والرصاص والنحاس وكبريتات الكالسيوم اللامائية (الانهدريت $CaSO_4$).

يحضر ثاني أكسيد الكبريت من كبريدات المعادن بأكسدتها في أفران مجهزة لذلك فمثلاً يجري أكسدة كبريتيد الرصاص حسب المعادلة:



ومن كبريتات الكالسيوم اللامائية (الجبس) بتفاعله مع الفحم في

فرن خاص:

معادلة

حيث يشكل 6-7% من الغازات المنطلقة، وقد استعمل هذا المصدر في الحرب الثانية في ألمانيا بكثرة.

4-1-2-1-3 تحضير ثاني أكسيد الكبريت من كبريتيد

الهيدروجين:

تصل نسبة كبريتيد الهيدروجين في الغازات الطبيعية إلى 10% وفي الغازات الناتجة عن تكرير البترول إلى 6% ويمكن الحصول على SO_2 منه مباشرة بحرقه.

5-1-2-1-3 تنظيف وتجفيف ثاني أكسيد الكبريت:

آ- من الغبار: الذي يمكن أن يكون الوسيط طبقة عازلة (طريقة التماس) تجري عملية إزالة الغبار في منظفات كهربائية جدرانها من الحديد أو السيراميك، تعمل بدرجة حرارة (300) م تخرج غازات الاحتراق من منظفات الغبار بنقاوة قدرها 99%.

ب- من مركبات الزرنيخ: وخاصة H_2B ترسل الغازات إلى أنابيب طويلة 100 متر قطرها 1-2 متر مبنية من الرصاص المصقول بحيث تبرد ببطيء معاً يضطر () للتبلور.

ج- من بخار الماء: يخلص بإمرار الغازات في محلول حمض الكبريت المركز (93-95%) ومن ثم ترسل الغازات إلى مصافي من الفحم أو السيراميك لإزالة آثار حمض الكبريت المجفف لبخار الماء.

3-2-1-2 أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد

الكريت:

ويتم ذلك بإحدى الطريقتين:

3-2-1-2-1 طريقة النترزة (الغرف الرصاصية)

3-2-1-2-2 طريقة التماس

3-2-1-2-3 المقارنة بين الطريقتين

3-2-1-2-1-3 طريقة النترزة (الغرف الرصاصية):

يتشكل حمض الكبريت وفق المعادلة التالية:

إن الوسيط الذي يحمل الأوكسجين هو:

التفاعل عكوس وناشر للحرارة.

أغلب مصانع حمض الكبريت التي تستعمل هذه الطريقة تقوم بحرق الكبريت للحصول على حمض الكبريت، حيث تدخل الغازات الناتجة عن الحرق إلى برج يدعى برج جلوفر، وذلك بعد تنقيتها ومزجها بأكاسيد الآزوت (أو حمض الآزوت) والهواء برج جلوفر عبارة عن بناء من الأجر قطره يتراوح بين 4-5 متر وارتفاع 8-10 متر، محشو من الداخل بقطع أسطوانية صغيرة من السيراميك، وتلتقي مجموعة الغازات

وهي صاعدة في البرج في البرج تيارين من حمض الكبريت متساقطين من أعلى البرج أحدهما قادم من الغرف الرصاصية ويكون بتركيز من 50-52 بوميه، والآخر قادم من برج غاي لوساك، ويكون غنياً بأكاسيد الآزوت، يتجمع في أسفل برج جلوفر حمض كبريت بتركيز 60-65 بوميه الذي يصدر القسم الأكبر منه، أما القسم الباقي فينصب من أعلى البرج غاي لوساك، لأن حمض الكبريت عند هذا التركيز يذوب أكبر نسبة من أكاسيد الآزوت.

تخرج الغازات المتبقية من برج جلوفر وتدخل إلى الغرف الرصاصية الذي يتراوح عددها من 3-12 غرفة، وكل غرفة عبارة عن حجرة من الحديد أبعادها 3×5×8 متر ومبطنة من الداخل بالرصاص وسمك طبقة الرصاص يزداد من الأعلى إلى الأسفل وذلك لمقاومة تآكل الجدران الرصاصية نتيجة تشكل حمض الآزوت في داخل الغرف الرصاصية ولو بنسبة ضئيلة إلى جانب حمض الكبريت يصب من أعلى الغرف الرصاصية رزاز من الماء البارد فيتفاعل مع الغازات معطياً حمض كبريت بتركيز 50-52 بوميه، الذي يرسل القسم الأكبر منه لصناعة السوبر فوسفات والقسم الآخر إلى برج جلوفر.

شكل رقم (8) مخطط صناعة حمض الكبريت بطريقة النترزة والغازات الباقية من غرف الرصاص تدخل إلى برج جاي لوساك وهو مشابه تماماً لبرج جلوفر إلا أنه أطول منه، يصب في أعلاه حمض الكبريت تركيز 60-65 بوميه القادم من برج جلوفر فيذيب هذا الحمض أكاسيد الآزوت ويعود إلى برج جلوفر لاستعادة أكاسيد الآزوت

والإستفادة منها، أما بقية الغازات وأهمها الآزوت والأوكسجين فإنها تتطلق من أعلى برج جاي لوساك إلى الجو.

وأهم التفاعلات التي تحدث أثناء تصنيع حمض الكبريت بطريقة غرف الرصاص.

معادلات

وأما أن يتأكسد متحولاً إلى حمض الكبريت النتروزيلى:

معادلة

ويتفكك الحمض النتروزيلى كالاتي:

معادلة

وظائف برج جلوفر وفوائده:

1- يقوم بإزابة () وتحويله إلى حمض الكبريتي حسب المعادلة.

2- تحويل أول أوكسيد الآزوت إلى ثاني أوكسيد الآزوت.

3- إجراء التفاعل بين حمض الكبريتي وثاني أوكسيد الآزوت لإنتاج الحمض البنفسجي.

4- إنتاج حمض الكبريت من تفكك الحمض البنفسجي والحمض النتروزيلى حسب المعادلة.

5- تحويل الحمض البنفسجي إلى الحمض النتروزيلى حسب المعادلة.

6- رفع تركيز حمض الغرف الرصاصية من 50-52 بوميه، وإنتاج حمض الكبريت بتركيز 60-65 بوميه.

7- بتبريد الغازات قبل دخولها إلى الغرف الرصاصية إلى درجة حرارة أقل من 110 م.

8- التخلص من أكاسيد الزرنيخ وبقية الأكاسيد والأتربة المتطايرة.

9- تخليص الحمض النتروزيلي القادم من برج جاي لوساك من أكاسيد الآزوت.

10- وأهم خاصة وصفة لبرج جلوفر هي إنتاج حمض الكبريت، ولذا يعتبر برج جلوفر حجر الأساس والجهاز الرئيسي في صناعة حمض الكبريت بطريقة غرف الرصاص.

11- إرجاع حمض الآزوت في حالة استعمال حمض الآزوت بدلاً من أكاسيد الآزوت كعامل وسيط حسب المعادلة:

معادلة

الغرف الرصاصية:

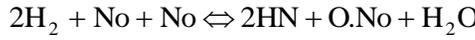
يتراوح عددها 3-12 غرفة حسب تصميم المصنع، وهي سميقة الجدران الرصاصية في الأسفل لمقاومة التآكل وخاصة حين تشكل حمض الآزوت، حسب المعادلة التالية:

معادلة

وقد وجد أنه عند زيادة الماء في الغرف الرصاصية لا تكون الظروف مواتية في هذه الحالة لتشكل حمض الآزوت، إلا أن حمض الكبريت الناتج يكون ممدداً، وبالعكس في حالة جعل كمية الماء المضافة إلى الغرف الرصاصية قليلة، فإن حمض الكبريت الناتج يكون مركزاً، إلا أنه ينتج في هذه الحالة حمض الآزوت أيضاً، لذا يتم تعيير

كمية الماء بحيث ينتج أعلى تركيز ممكن لحمض الكبريت مع تشكل أقل كمية ممكنة لحمض الآزوت، وهذا التركيز كما نعلم لحمض الكبريت الناتج من الغرف الرصاصية 50-52 بوميه. برج جاي لوساك:

يشابه هذا البرج برك جلوفر في البناء والتصميم، إلا أنه أطول منه، حيث يبلغ طوله حوالي ضعف برج جلوفر، وأهم وظيفة لهذا البرج هي استعادة أكاسيد الآزوت وفصلها عن بقية الغازات، وذلك بإذابتها بحمض الكبريت البارد تركيز 60-65 بوميه لأن حمض الكبريت عند هذه الشروط يكون مذيّباً جيداً لأكاسيد الآزوت، ويتشكل الحمض النتروزيلي الذي ينقل إلى برج جلوفر حيث يتفكك هناك.



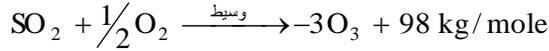
تصميم الأجهزة: تصنع الأبراج من مواد مقاومة لتأثير الحمض محاطة من الخارج بألواح فولاذية ومن الداخل بالبيتون والسيراميك وأما قواعد الأبراج فمغطاة بالرصاص، تعبأ بالأبراج بحلقات السيراميك لزيادة سطح التماس بين الغازات والسوائل.

الأنابيب المستخدمة لنقل حمض الكبريت مصنوعة من الرصاص لحمض تركيزه حتى 75%، ومن الفولاذ الكربوني لحمض تركيزه يزيد عن 75%، وأغلب الفولاذ المستخدم هو فولاذ النيكل - كروم أما الفولاذ المغطى بطبقة من البلاتين أو السيليكون المقاوم لتأثير الحموض المركزة. وأكثر المواد استعمالاً في بناء الأجهزة هي الرصاص والحديد الصب والفولاذ، وكذلك البلاستيك والمطاط ومواد السيراميك.

3-1-2-2-2 تحضير حمض الكبريت بطريقة التماس:

يستعمل هذه الطريقة إذا كان المراد الحصول على حمض الكبريت المركز أو المعرض لأن طريقة الغرف الرصاصية لا تعطي حمضاً أعلى من تركيز 87%، 65 بومييه، أو إذا كان المراد الحصول على حمض كبريت نقي خال من أكاسيد الزرنيخ والمعادن الثقيلة (الرصاص) وتعتمد هذه الطريقة على ادخال مزيج بنسبة معينة من غاز الكبريتي والهواء وفي درجة حرارة معينة على وسيط من البلاتين أو غيره "أكاسيد الحديد، خامس أكسيد الفاناديوم" حيث يتحول ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت، ويحل ثالث أكسيد الكبريت هذا بحمض الكبريت الممدد ينتج حمص الكبريت المركز، وبإذابته بحمض الكبريت المركز ينتج حمض الكبريت المدخن .

والمعادلة التالية توضح لنا تتحول SO_2 إلى SO_3 .



من هذه المعادلة نجد أنه لتوجيه التفاعل نحو تشكيل يجب :

1- زيادة الضغط: لأنّ هناك تناقص في حجم الغاز الناتج عن حجم الغازات المتفاعلة .

2- زيادة كمية المواد المتفاعلة كلها أو أحدها، ولكن لما كانت كمية SO_2 ثابتة فإننا نفضل فقط زيادة كمية الأوكسجين أو الهواء .

3- التفاعل السابق ناشر للحرارة، لذا يجب اختيار درجة من الحرارة ليبدأ التفاعل عندها ولا نتعدها إلى أعلى منها، كي لا يتجه التفاعل ثانياً نحو الطرف الأول .

4- وقد وجد أنه باستعمال بعض الوسطاء، ووجد أنه معدن البلاتين أفضل أنواع الوسيط، وقد استعمل على شكل مسحوق لزيادة سطح التماس، أو على شكل مرسب على السيليس الطبيعي أو على هلا السيلكا، ولكن نظراً لغلاء ثمنه وتشمعه بسرعة فقد استعمل بدلاً عنه أكاسيد الحديد كوسيط وإن كان مردود- التفاعل منها أقل، وفي السنوات الأخيرة بدء باستعمال خامس أكسيد الفاناديوم كوسيط حيث أنه أقل تشمعاً من البلاتين، ويقف في وساطته حداً وسطاً بين البلاتين وأكاسيد الحديد .

والجدول التالي يبين لنا مردود التفاعل من تشكل من نسب

مختلفة من غاز الكبريتي والهواء عند درجات الحرارة المختلفة :

النسب المئوية للتحويل إلى عند درجات الحرارة المختلفة						تحليل الغازات		
900 م	800 م	700 م	600 م	500 م	400 م	7		
16.0	30.1	51.5	76.3	91.3	98.1	0	33.3	66.7
8.4	18.3	35.2	62.2	84.7	96.3	9	77.0	14.0
16.7	24.2	48.1	78.3	94.9	99.4	81.4	14.6	4

ويمكن تلخيص هذه الطريقة في الصناعة بالشكل التالي :

يتم حرق الكبريت في فرن حرق الكبريت (لايفضل في هذه تحضير غاز الكبريتي من بيريت الحديد لاحتوائه على نسبة عالية من الأوكاسيد المتطايرة وأهمها أكسيد الزرنيخ) .

يتم تبريد غاز الكبريتي الناتج من الفرن وذلك للمساعدة في تكثيف المواد الصلبة المتطايرة ثم تجري للغاز عملية تنقية شديدة للتخلص من

أي آثار للمركبات السامة والمتطايرة حتى لا تتسمم الوسيط تدخل الغازات بعد مزجها بالهواء إلى المبادل الحراري حتى تخرج منه بدرجة حرارة التفاعل المناسبة للوسيط (400م في حالة وسيط البلاتين) .
تدخل الغازات إلى المحول الأول ثم إلى المحول الثاني، وذلك للتأكد من تحول كافة SO_2 إلى SO_3 ، وفي المحولات ونظراً لأن التفاعل ناشر للحرارة نقوم بعملية تبريد المحول بواسطة الهواء للمحافظة على درجة حرارة التفاعل .

غاز SO_3 الناتج من المحول الثاني يدخل إلى برج الامتصاص وهو برج يشبه برج جلوفر أو غاي لوساك من حيث البناء والتصميم، ويصب من أعلاه تيار من حمض الكبريت المركز التي يمتص SO_2 فيتحول إلى حمض الكبريت المدخن (الأوليوم) الذي يستعمل لبعض الصناعات كما هو في شكله المدخن أو أنه يخرج بالماء لإنتاج حمض الكبريت الكثيف، وحمض الكبريت الكثيف هذا أما أن يستعمل للتصدير لبعض الصناعات الكيميائية أو يعود إلى برج الامتصاص لامتناس

. SO_3

3-2-2-1-3 مقارنة بين الطريقتين لصنع حمض الكبريت:

طريقة التماس	طريقة النترزة
1- غالباً ما يستعمل الكبريت لإنتاج الحمض	1- غالباً ما يستعمل البيريت لإنتاج الحمض
2- تستعمل الغازات نسبة SO_2 فيها أكثر من 8%	2- تستعمل الغازات نسبة SO_2 فيها 1.5-8%
3- تركيز الحمض الناتج تتراوح بين 93-99%	3- تركيز الحمض 74-78 % .
4- أهم استعمالاته صناعة الأصبغة، الخيوط الأدوية	4- يستخدم غالباً في صناعة الأسمدة .
5- نقل فيه الشوائب .	5- تكثر فيه الشوائب .

3-2-1-3 حل ثالث أو أكسيد الكبريت في حمض الكبريت الممدد:

يتم امتصاص غاز SO_3 في حمض الكبريت الممدد لأن امتصاصه في الماء يواجه عملياً صعوبات كبيرة بسبب تشكل أبخرة حمض الكبريت التي يصعب تكثيفها وتخرج مع الغازات المطروحة من برج الامتصاص دون الاستفادة منها .

وإن زيادة تركيز غاز في حمض الكبريت يدعى الأوليوم وإذا زاد تركيز حمض الكبريت من 97-99% نستحسن تمديده بالماء .

3-1-3 المياه في صناعة حمض الكبريت :

الماء الناتج عن العمليات التكنولوجية لتصنيع الحمض ويحوي على بقايا حمض الكبريت وتكون كمية حوالي 5 غ/ليتر وتلوث الماء بهذه النسبة يجعله غير صالح للأغراض الزراعية. لذا يجب معالجته قبل طرحه في المجاري العامة أو الأنهار وذلك بمعادلته بمواد قلوية مثل الحجر الكلسي في أحواض التعادل المخصصة لهذا الغرض .

- ماء التبريد : يستخدم الماء بكميات كبيرة في عمليات التبريد وللاقتصاد في استهلاك الماء، يمكن استعمالها من جديد لنفس الغرض بعد تبريدها في مبردات برجية يستخدم الهواء فيها للتبريد. يتدفق الماء الساخن من أعلى البرج بينما يندفع الهواء البارد من الأسفل، لذا يبرد الماء بالتبادل الحراري مع الهواء البارد ويتجمّع في أسفل البرج، ويعاد استعماله وهناك طريقة أسهل، وذلك بأن يؤخذ الماء خلال أنابيب وتساقط على شكل من ارتفاع مردود التبريد يقاس بالفروق الحرارية بين درجة حرارة الماء فهل التبريد وبعده .

2-3 صناعة حمض الآزوت :

1-2-3 مقدمة

2-2-3 صناعة حمض الآزوت من نترات الصوديوم

3-2-3 صناعة حمض الآزوت من النشادر (الأمونيوم) .

1-3-2-3 إنتاج غاز النشادر من الهيدروجين والآزوت

1-1-3-2-3 تحضير الهيدروجين

2-1-3-2-3 تحضير الآزوت

2-3-2-3 الأسس النظرية لصناعة حمض الآزوت من النشادر

1-2-3-2-3 أكسدة النشادر

2-2-3-2-3 أكسدة الناتج وامتصاصه في الماء

3-3-2-3 لصنع حمض الآزوت من النشادر

4-3-2-3 إنتاج حمض الآزوت المركز

5-3-2-3 الأمن الصناعي وحماية البيئة في إنتاج حمض

الآزوت .

2-3 صناعة حمض الآزوت

1-2-3 مقدّمة

يعتبر حمض الآزوت من الحموض المهمة في الصناعة بعد حمض الكبريت، ويستخدم في كثير من الصناعات الكيميائية، وتستهلك صناعة الأسمدة قسماً كبيراً منه لا يتجاوز 50% ويوزع الباقي على صناعة المتفجرات والأصبغة والأدوية . الخ .

2-2-3 صناعة حمض الآزوت من نترات الصوديوم :

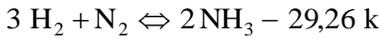
يتفاعل نترات الصوديوم بكميات زائدة من حمض الكبريت المركز 92-95%، ويجري التفاعل في وعاء من الحديد والصب.

3-2-3 صناعة حمض الآزوت من النشادر (الأمونيوم) :

وهذه الطريقة هي الآن أهم الطرق الصناعية لتحضير الحمض وتساهم بأكثر من 90% من إنتاج حمض الآزوت في العالم، وقد أزاحت الطريقة الأولى (النترات) منذ عام 1930 .

3-2-3-1 إنتاج غاز النشادر من الهيدروجين والآزوت :

يتم إنتاج النشادر بالتفاعل المباشر بين الهيدروجين والآزوت، ناشراً قدرًا من الحرارة تقدر بـ وهو تفاعل عكوس :



ويتطلب تصنيع غاز النشادر كما نرى وجود هذين الغازين نقيين وتقدر تكاليف الحصول عليهما بـ 57% من مجمل تكاليف إنتاج النشادر .

يستحصل على الآزوت مباشرة من الهواء، أما الهيدروجين فينتج بعدة طرق منها :

أ- من الماء بالتحليل الكهربائي .

ب- من غاز الماء .

ج- من غازات أفران الكوك .

د- من الغاز الطبيعي .

وهناك مصادر أخرى ثانوية .

والتفاعل (I) تفاعل عكوس وناشر للحرارة وحجم الغازات الناتجة عن التفاعل أقل من حجم الغازات الداخلة في التفاعل، لذا وحسب قواعد "لوشاتيليه" يتجه التفاعل باتجاه انتاج النشادر بتخفيض الحرارة وزيادة الضغط .

تصنيع الأمونيا : من التفاعل المباشر ب يجب الآزوت والهيدروجين حسب المعادلة I في الصفحة 7 . والعوامل المؤثرة على سير التفاعل (I) هي :

1- الضغط والحرارة .

2- الوسيط .

3- السرعة الحجمية .

4- نسبة كلا الغازين في المزيج .

1- تأثير الضغط والحرارة : (يتناقص المردود بزيادة درجة الحرارة ويمكن الوصول إلى حالة التوازن في الدرجة 200م، والضغط 1000 جوي حيث يعطي مردود 98%) كما في الشكل رقم (19) .

الخط عند الضغط 50 جوي

الخط عند الضغط 200 جوي

الخط عند الضغط 600 جوي

الخط عند الضغط 1000 جوي

2- تأثير الوسيط: (يستعمل وسيط التماس للوصول لحالة التوازن

بسرعة معقولة، وأغلب الوسائط المستخدمة في الصناعة لهذه الغاية لا تُنشط إلا في درجات حرارة أعلى من 400م وأقل من 550م لأن ارتفاع

درجة الحرارة أكثر من 550م يؤدي إلى تغيير في البنية الشبكية مما يؤدي إلى تخريب المراكز النشيطة، لذا يتم انتاج الأمونيوم عادة في درجة الحرارة 400-500م، ويوجد عدة مواد يمكن استعمالها كوسيط ويعتبر الحديد المنشط بإضافة $(Al_2O_3 K_2P_3)$ أنسبها لإنتاج النشادر وللحصول على هذا الوسيط يحرق الحديد في تيار من الأوكسجين فيتشكل أوكسيد الحديد المغناطيسي HO_2 ثم يخلط مع أكاسيد الألمنيوم والبوتاسيوم بنسبة 3-7% (يصهر في فرن كهربائي فتتشكل شبكة بشكل كرات قطرها 3-8مم وهي تشكل الوسيط).

يتم إرجاع أكسيد الحديد المغناطيسي إلى الحديد خلال عمل المفاعل مسمعات الوسيط هي :

- الكبريت- الفحم الهيدروجينية باستثناء الميثان- أكاسيد الكربون .
- 3- تأثير السرعة الحجمية : تؤثر السرعة الحجمية للغاز (وهي عبارة عن حجم الغاز الذي يمر في وحدة الزمن من طبقة الوسيط) .
- على المردود .

بتزايد السرعة الحجمية تتناقص كمية النشادر في الغازات- الناتجة عن التفاعل)، لذا يجب ضبط السرعة الحجمية التي تعني مردود للوسيط، ولكن يزيد من مردود الوسيط ويعتبر السرعة الحجمية مؤشراً لدرجة استغلال أجهزة الإنتاج إلى حد لا يمكن تجاوزه وذلك لتناقص كمية النشادر في الغازات الناتجة وإعادة معالجتها من جديد .

لذا تبين عملياً أنّ أفضل سرعة حجمية يمكن اعتمادها لوسيط

الحديد هي :

4- تأثير نسبة كلا الغازين في المزيج : يتأثر المردود بشكل كبير

- كلا الغازين $\frac{H_2}{N_2}$ لبعضهما في مزيج التفاعل .

وقد تبين عملياً أن أفضل نسبة حجمية للهيدروجين والآزوت هي

3 : 1 وهي تتفق مع النسبة المحسوبة من علاقة التفاعل الأساسية للوصول إلى أعلى مردود .

وهناك طرق عديدة لإنتاج النشادر وذلك حسب الضغط المستعمل

:

- تحت ضغط مرتفع 500-1000 ضغط جوي وتشكل 21%

من الانتاج العالمي .

- تحت ضغط متوسط 280-320 ضغط جوي وتشكل 74% من

الانتاج العالمي .

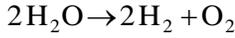
- تحت ضغط منخفض 75-160 ضغط جوي وتشكل 5% من

الانتاج العالمي .

3-2-3-1-1 تحضير الهيدروجين :

آ- من الماء :

يقود تفكك الماء كهربائياً للحصول على الهيدروجين نقياً :



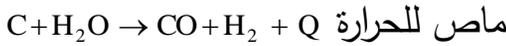
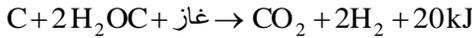
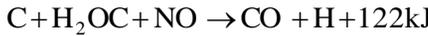
وتعتبر هذه الطريقة غير مكلفة صناعياً للدول التي تتوفر فيها

المساقط المائية بكثرة.

ب- تحضير الهيدروجين من غاز الماء CO_2H_2 :

الخامات اللازمة لذلك هي: الفحم وبخار الماء لذا تبني أغلب

الأفران التي تنتج الهيدروجين بهذه الطريقة قريباً من مناجم الفحم .



ينفخ الهواء من أسفل الفرن الذي يحوي الفحم، فترتفع نتيجة

للاحتراق (فحم + أوكسجين) درجة الحرارة، وتصل إلى 1000-1100م

، ويتوهج الفحم (التفاعل وينتج غاز ICO) يقطع تيار الهواء ويمرر بعده

تيار من بخار الماء من أنبوب بجانب أنبوب الهواء فتنخفض درجة

الحرارة للفرن لأن هذا التفاعل ماص للحرارة وتهبط إلى 900م ويتفاعل

بخار الماء مع الفحم، يوقف تيار البخار من جديد بوجود منظم لكلا-

الغازين الهواء وبخار الماء ودرجة الحرارة داخل الفرن.

زمن مرور الهواء يعادل دقيقتان، أما بخار الماء فيمرر لعدة خمسة دقائق أو ستة دقائق، وتعديل كمية المزيج الغازي بشكل دقيق حتى تصبح نسبة كلا الغازين الآزوت والهيدروجين إلى بعضهما 3 حجم هيدروجين إلى حجم واحد آزوت ($3H+N_2$) وهي النسبة المقبولة في صناعة النشادر .

تؤخذ الغازات الناتجة عن الفرن للاستفادة من حرارتها بإمرارها لتوليد البخار المستخدم في التفاعل .

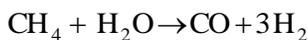
ج- تحضير الهيدروجين من غازات أفران الكوك :

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في أوروبا، يحتوي الغاز الناتج عن تحويل الفحم إلى كوك حراري 50% من الهيدروجين، يمكن تخليص الغاز من مركبات الكبريت والنشادر وثاني أكسيد الكربون بواسطة الماء تحت الضغط .

تمرر الغازات المنقاة والمجففة في سلسلة من أجهزة الامتصاص المخصصة لامتصاص جميع الغازات المرافقة للهيدروجين .

د- تحضير الهيدروجين من الغاز الطبيعي أو الصناعي :

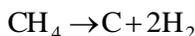
1- يتفاعل الميثان الموجود في الغاز الطبيعي مع بخار الماء .



ويتم بتمرير الغاز الطبيعي أو الغازات المنطلقة من مصانع تكرير البترول مع 50% بخار الماء خلال طبقة من الوسيط الموجود في أنابيب فولاذية مسخنة من الخارج حتى الدرجة 900م، أما الوسيط المستخدم فهو النيكل أو الكوبالت المنشط، يضاف للغازات كمية إضافة

من بخار الماء لكي تتخفض درجة الحرارة إلى 300م، ثم تمر الغازات فوق الوسيط (أكسيد الحديدي) في الدرجة 450م لتحويل CO إلى CO₂

2- يتفكك الميثان بتأثير الحرارة :



يتم التفاعل في فرن من الفولاذ المبطن بالآجر الحراري، يسخن الفرن حتى الدرجة 1100م ثم يمر فيه الغاز الطبيعي فقط وتتابع عملية تكسيه حتى تتخفض درجة الحرارة إلى 900م وتصبح سرعة التفاعل في هذه الدرجة منخفضة جداً .

يترسب قسم من الكربون الناتج عن عملية التكسير على الآجر، لذلك تجري عملية حرقه في الهواء وبهذا ترتفع درجة حرارته ثانية إلى الدرجة 1100م، يمر الغاز الذي يحتوي على 70% هيدروجين خلال الماء حيث يمكن التخلص من الكربون والقطران وبعض الشوائب الأخرى، وبعد تخليص الغاز من الأبخرة المرافقة له يمرر في جهاز التميع حيث يتميع كل الغازات باستثناء الهيدروجين .

ويمكن الحصول على الهيدروجين كنواتج ثانوي في عدد من الصناعات الكيميائية، كإنتاج ماءات الصوديوم بالطريقة الكهروكيميائية، كما ينتج أثناء تخمير بعض الحبوب للحصول على الأستون والبيوتانول

ه- تنقية الغازات :

من الضروري تنقية الغازات من الشوائب والغازات الضارة المرافقة

لها كمركبات الكبريت (H_2S) أو أكاسيد الكبريت (CO, CO_2) قبل استعمالها في الصناعة لأن هذه الشوائب والغازات تسبب تآكل الأجهزة وتسمم الوسيط .

1- التنقية من الغبار ويتم بإمرار الغازات في أبراج التنقية المائية

2- التنقية من كبريتيد الهيدروجين ويتم بإحدى الطرق التالية :



- بالأكسدة بالأوكسجين :
يتم استخلاص الكبريت الناتج بإمرار الغازات في مصافي من الكربون النشط .

- بإمرار الغازات في فوسفات أو فينولات الصوديوم أو في الايتانول أمين حيث يتم امتصاص H_2S فيه، وبعد ذلك بالتسخين يمكن استخلاصه والاستفادة منه .

3- التنقية من أكاسيد الكربون، ويتم بامتصاصهم في ماء يحتوي على كربونات البوتاسيوم منحلة فيه تحت ضغط مرتفع، أو بالتفاعل معه باستخدام محلول نشادري مع فورمات أو كربونات النحاس .

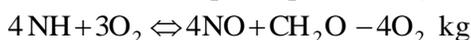
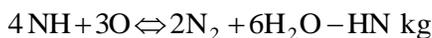
3-2-1-3-2 تحضير الآزوت

يمكن الحصول على غاز الآزوت نقياً من تسييل الهواء في الدرجة 193م، ثم تقطير الهواء تقطيراً مجزئاً، حيث يتبخر الآزوت في الدرجة 196م. ونحصل بذلك على آزوت ذو نقاوة تصل إلى 99% .

3-2-3-2 الأسس النظرية لصناعة حمض الآزوت من النشادر

:

3-2-3-2-1 أكسدة النشادر : المركبات الرئيسية الناتجة عن أكسدة النشادر في الآزوت وأوكسيد الآزوت وبخار الماء ويمكن تلخيص التفاعلات بمعادلتان :



هذه المعاملات لا تعطي وصفاً حقيقياً عن سير التفاعلات داخل الأجهزة لأن احتمال التقاء 7 أو 9 جزئيات تعتبر أو أشبه مستحيل ولكن على الأغلب تحدث سلسلة من التفاعلات الوسيطة البسيطة التي تؤدي إلى تشكل المركبات الثلاثة (آزوت- أوكسيد الآزوت- بخار الماء) ويلاحظ من المعادلتين السابقتين أن إنتاج أوكسيد الآزوت يرافقه تشكل الآزوت، لذا يجب العمل على اختيار الشروط المناسبة والوسيط المناسب لتوجيه التفاعل باتجاه إنتاج أوكسيد الآزوت وإبطاء التفاعلات المؤدية إلى إنتاج الآزوت .

- الوسيط : ويستخدم البلاتين بشكل واسع لأكسدة النشادر إلى أوكسيد الآزوت والذي عبارة عن سبيكة من البلاتين والروديوم ($\text{H}_2 / \text{Rt} + \text{FR}$) مصنعة بشكل شبك قطر أسلاكها 0.07مم وكثافة الفتحات في الشبكية 1024 فتحة/سم² .

الوسيط مؤلف من 2-3 شبك قطرهما 1 متر موضوعة في جهاز التماس بشكل عمودي على اتجاه سير الغازات .

ويتأثر الوسيط بالعوامل التالية :

- ارتفاع درجة الحرارة داخل الجهاز .
- سرعة مرور الغازات خلال الوسيط .

- زيادة الضغط

بازدياد درجة الحرارة وتزايد سرعة الغازات وزيادة الضغط يتزايد تآكل الوسيط وبالتالي استهلاكه بسرعة، ومن الممكن جمع 50% من البلاتين المستخدم في الوسيط والمفقود خلال العمل باستعمال مصافي خاصة لجمع البلاتين .

والشوائب التي ترافق الغازات (النشادر - الهواء) وتؤدي إلى تسمم

الوسيط هي :

مركبات الكبريت - الاستيلين - قطران الزيت - والغبار وغيرها ..
ولذا تتقى الغازات قبل تفاعلها .

- العوامل التي تؤثر على سير التفاعل هي :

- 1- الحرارة
 - 2- زمن التماس
 - 3- نسبة الغازين في المزيج .
- 1- الحرارة :

الشكل رقم (20) يبين العلاقة بين المردود ودرجة الحرارة بوجود وسيط البلاتين، ويلاحظ من المنحني البياني أن المردود يتزايد بارتفاع درجة الحرارة ويصبح أعظمها في درجة الحرارة 800م حيث يصبح 97-98% من النشادر يتأكسد إلى أكسيد الآزوت و2-3% نشادر فقط يتأكسد إلى آزوت فيتناقص المردود وبعد ذلك بارتفاع درجة الحرارة، وفي الدرجة 1000م كامل كمية النشادر تتأكسد إلى الآزوت وينعدم تشكل أكسيد الآزوت .

الشكل رقم (20)

يبين العلاقة بين المردود ودرجة الحرارة بوجود وسيط البلاتين .

. التفاعل $NH_2 \rightarrow NO$

2- زمن التماس :

زمن تماس المزيج الغازي (نشادر - هواء) على سطح الوسيط المناسب يتراوح بين 10-1003 ثانية وفيه أكثر من 90% من النشادر يتأكسد إلى NO ويتناقص المردود بازدياد الزمن ويزداد إنتاج N_2 دائماً في أكسدة الأمونيوم يتم اختيار درجة الحرارة وزمن التماس معاً فإذا كان زمن التماس قصيراً يعني أنه من الضروري رفع درجة الحرارة وعلى العكس يزيادة الزمن نخفض الحرارة .

وعادة تعتمد الصناعة درجة حرارة بين 800-900م وزمن

0.0003 ثانية .

3- نسبة الغازات في المزيج : للوصول إلى مردود أعظمي يجب

أن تكون نسبة الغازين (نشادر - هواء) على الشكل التالي :

ويمكن اختصار الشروط التي يجب توفرها لأكسدة النشادر إلى

أوكسيد الآزوت على الشكل التالي:

- التفاعل لا يتأثر بارتفاع الضغط، لذا يتم تحت الضغط الجوي .

- درجة حرارة الوسيط 750-850 م .

- زمن التماس على سطح الوسيط 0.0003 ثانية .

- نسبة النشادر في المزيج الغازي 10 - 11 % .

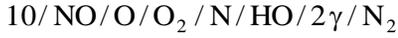
وهذه الشروط كفيلة لأكسدة 97-98 % من النشادر إلى أوكسيد

الأزوت .

3-2-3-2 أكسدة أكسيد الآزوت الناتج وامتصاصه في الماء

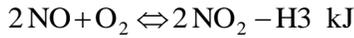
:

الغازات المنطلقة من جهاز التماس تحتوي على مايلي :



ولكي نحصل على حمض الآزوت يجب أكسدة أكسيد الآزوت

إلى ثاني أكسيد الآزوت ثم امتصاص الأخير في الماء .



يلاحظ من المعادلة أنّ التفاعل عكوس وناشر للحرارة، وحجم

الغاز الناتج عن التفاعل أقل من حجم الغازات الداخلة في التفاعل. لذا

وحسب قواعد "لوشاتليه" بزيادة الضغط وانخفاض درجة الحرارة يتجه

التفاعل باتجاه اليمين (اتجاه انتج ثاني أكسيد الآزوت) لذا تبرد

الغازات الناتجة عن أكسدة النشادر قبل أكسدتها مرة ثانية، وعملها كل

غاز NO يتأكسد بالدرجة العادية إلى NO₂ . إن تفاعل NO مع الماء

أيضاً عكوس .



وتنطبق عليه الشروط السابقة، لذا تتم أكسدة أكسيد الآزوت

وامتصاصه في الماء معاً لتشابه شروط التفاعلين .

3-3-2-3 تصنيع حمض الآزوت من النشادر : إن إنتاج

حمض الآزوت تحت الضغط الجوي له محاسنه ومساؤه لأن أكسدة

النشادر تحت ضغط مرتفع يتطلب استعمال عدداً أكثر من الشباك

البلاتينية كوسيط ودرجة حرارة أعلى، عندما فقط يمكن الحصول على

مردود يعادل مردود انتاج NO تحت الضغط الجوي. زيادة الضغط يقابله

من جهة أخرى تزايد سرعة أكسدة $Ne \leftarrow NO$ وامتصاص الأخير في الماء، كما أن زيادة الضغط يقلص في حجم الأجهزة المستعملة في الامتصاص وعنصر التكاليف الإنشائية .

يتم إنتاج حمض الآزوت بثلاث طرق تختلف فيما بينها بكيفية أكسدة الأمونيوم وامتصاص أكاسيد الآزوت من جهة الضغط المستعمل لذلك .

آ- الأكسدة والامتصاص تحت الضغط الجوي

ب- الأكسدة والامتصاص = ضغط مرتفع (8 ضغط

جوي)

ج- الأكسدة تحت الضغط الجوي، أما الامتصاص تحت ضغط

مرتفع .

الطريقة الثالثة تجمع محاسن الطريقة الأولى (الاقتصاد بالوسيط باستعمال ضغط 1 جوي) ومحاسن الطريقة الثانية (حجم أجهزة الامتصاص أقل، مما يوفر في كلفة الانشاءات .

وفيمايلي نستعرض انتاج حمض الآزوت حسب الطريقة آ وهي

يجري تحت الضغط الحوي العادي في كلا المرحلتين :

1- أكسدة النشادر في جهاز التماس :

يمر الهواء اللازم لاحتراق النشادر خلال مصافي وذلك لإزالة

الغبار، ومنها إلى جهاز التسخين (لدرجة 100 م) ومنها إلى وعاء

المخرج وفي نفس الوقت يدفع النشادر إلى وعاء المزج بكمية لا تتجاوز

10-12% من حجم المزيج (هواء- نشادر) ثم تمر الغازات المخروجة

بأنابيب من مواد سيراميكية نفوذة لتخليص المزيج من بقايا الغبار وقطرات الزيت وتكون مرحلة المزج الأخيرة في طبقة حلقات راسيك (RH₂ - H10) .

ينقل المزيج إلى شباك الوسيط التي تجرى عليها عملية الأكسدة بدرجة حرارة 800م وتتشكل أكاسيد الآزوت NO₂NO₂ ويخرج الغاز من جهاز التماس إلى المبادل الحراري الذي يتم فيه تسخين الهواء ومرجل التبخير (مولد بخار الماء) وبعد المرحلة الأخيرة من التبريد إلى درجة 30-35م في المبرد المائي، تكثف الأبخرة التي تحتوي على قليل من NO₂ بشكل حمض تركيزه 10% والذي بدوره يرسل إلى أحد أبراج الامتصاص .

2- امتصاص NO₂ في الأبراج :

نرسل أكاسيد الآزوت بعد التبريد إلى أبراج الامتصاص وتدخل كمية إضافية من الهواء إلى أكاسيد الآزوت لزيادة كمية الأوكسجين وتحسين ظروف أكسدة في أبراج الامتصاص يحدث أكسدة NO → NO₂ وامتصاص NO₂ في الماء فيتشكل حمض الآزوت .

ويجب أن يكون زمن تلامس أكسيد الآزوت NO مع الأوكسجين ما أمكن طويلاً، لذا تستخدم لهذا الغرض أبراج ذات أحجام كبيرة وتحتوي على حلقات راستيك .

كل برج مرفق به مبرد ومجمع للحمص ومضخة مركزية، المضخة المركزية تضخ الحمص وترسل أما إلى دارة البرج أو إلى مجمع الحمص .

3- حركة الغازات والحمص : أبراج الامتصاص تعمل بنظام التيارات المتعكسة للغاز والحمص، فالماء المستخدمة في البرج يلتقي مع الغاز الذي يحوي أكاسيد الآزوت فيتشكل HNO_2 ويزداد تركيزه تدريجياً بإمراره في دارات ومجمعات الأبراج، والحمص الناتج في المجمع النهائي يحتوي على تركيزه 50% من الحمص. كمية غازات أكاسيد الآزوت ($NO-NO_2$) تتناقص في تيار الغازات خلال مرورها بالأبراج من 10% من مدخل البرج إلى 0.5-1% عند مخرج البرج .

حمص الآزوت بتركيز 50% في المجمع النهائي يشكل النتج النهائي ويجب إزالة ثاني أكسيد الآزوت منه (الذي يسبب تعكره) قبل إرساله إلى التخزين، لذا يرسل الحمص إلى جهاز تسخين لتسخينه إلى الدرجة 60م، ثم إرساله إلى برج التنقية، وفي هذا البرج يتم دفع الهواء من أسفل البرج حيث يلتقي مع الحمص المتساقط من الأعلى وينزع منه ثاني أكسيد الآزوت مع كميات قليلة من الحمص وتؤخذ الغازات المنطلقة من برج التنقية إلى أبراج الامتصاص .

الحمص المنتج بعد التنقية يصل تركيزه 50-65% ويكون صافياً ولونه أصفر فاتح وهو منتج تجاري .

خلال سير عمل الأجهزة يجب ضبط الأمور التالية :

- نسبة النشادر في المزيج الغازي .
- درجة حرارة شبك الوسيط .
- مردود برج الأكسدة (كمية NH_2 المؤكسدة خلال ساعة) .

- درجات الحرارة والضغط وكمية الحمض وتركيزه في جميع الأجهزة .

3-2-4 إنتاج حمض الآزوت المركز :

إنتاج حمض الآزوت المركز يتم مباشرة من رباعي أكسيد الآزوت والماء والأوكسجين .



يتم إنتاج رباعي أكسيد الآزوت بعد عملية تسمى التضاعف

(Divar/2FH pv) بتبريد N_2O_2 إلى الدرجة -10م (سائل) $2\text{NO}_2 = \leq \text{N}_2\text{O}$

إنتاج الحمض المركز من رباعي أكسيد الآزوت يتم في الدرجة 70م و50 ضغط جوي وزمن 4 ساعات ونسبة رباعي أكسيد الآزوت إلى الماء تعادل :

والحمض الناتج يحتوي على 25% N_2O_3 غير متقابلة، لذا يمرر

الحمض في أبراج خاصة لفصل N_2O_4 عن الحمض بدرجة حرارة -85-

86م يصل تركيز الحمض بهذه الطريقة إلى 99% HNO_3 .

3-2-5 الأمن الصناعي وحماية البيئة في إنتاج حمض الآزوت :

في مصانع إنتاج حمض الآزوت يجب تذكر الأمور التالية وأخذ

الاحتياطات لتجنب حدوثها.

- أكاسيد الآزوت سامة وكميتها في الهواء يجب أن لا تتجاوز 0.005 مع/دسم³، وكذلك أبخرة الحمض والنشادر لها تأثير سام أيضاً على الصحة العامة .

- الحمض والغازات لها تأثير محرق .

- التأكد باستمرار من أنّ نسبة غاز النشادر في الهواء لا تصل إلى الحجم الحرج (النسبة التي تشكل مزيجاً متفجراً هي 15.5-26.6% نشادر)، وتجنب استخدام مسببات الانفجار كالنار والشرارة الكهربائية .

ومن الضروري كذلك تنقية الغازات قبل طرحها في الجو لأنها تحتوي على بعض الغازات الضارة بالصحة العامة والمزروعات كأكاسيد الآزوت، لذا تمرر هذه الغازات قبل خروجها للجو في أوعية امتصاص قلوية تحتوي على محلول NO_2CO وبالتفاعل معها يمكن تخليص الغازات من أكاسيد الآزوت، أو بإرجاع هذه الأكاسيد بالغازات الطبيعية (الميتان) بوجود وسيط.



3-3 حمض كلور الماء

1-3-3 مقدمة

2-3-3 طرق إنتاج كلور الماء

1-2-3-3 من التفاعل المباشر بين عنصري الكلور والهيدروجين

1-1-2-3-3 آلية التفاعل

3-3-2-1-2 طريقة العمل

3-3-2-2 من التفاعل بين حمض الكبريت وملح الطعام

3-3-2-3 مركب جانبي في الكلورة للمركبات العضوية

3-3-3 امتصاص غاز كلور الهيدروجين

3-3-3 إنتاج حمض كلور الماء

3-3-1 مقدمة

يحتل حمض كلور الماء المركز الثالث في إنتاج الحموض بعد حمض الكبريت وحمض الآزوت، ويستعمل في صناعة الأصبغة العضوية، الفينول، الكربون النشط وكلورات الألكيل وكثيراً من الصناعات الكيميائية الخفيفة كالدباغة وغيرها .

كما ويستعمل في الصناعات المعدنية لتنظيف السطوح المعدنية قبل عملية الغلفنة، حمض كلور الماء التجاري يحتوي على 27-33 % HCl .

3-3-2 طرق إنتاج حمض كلور الماء :

3-3-2-1 من التفاعل المباشر بين عنصري الكلور والهيدروجين .

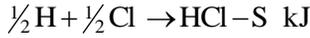
3-3-2-2 من التفاعل بين حمض الكبريت وملح الطعام .

3-3-2-3 مركب جانبي في الكلورة للمركبات العضوية .

3-3-2-1 آلية التفاعل :

التفاعل بين الكلور والهيدروجين لإنتاج غاز كلور الهيدروجين يتم

كمايلي :



هذا التفاعل يمكن أن يتم بالطاقة الحرارية أو الطاقة الضوئية (بتأثير كوانت الطاقة). جزئيات الكلور تتحلل إلى ذرات، وذا يبدأ التفاعل المتسلسل ويستمر حتى نضوب أحد الغازين، بدون الضوء وفي الدرجة الحرارة العادية عملها لا يتم التفاعل .

إنتاج HCl بالتفاعل المباشر بين الكلور والهيدروجين واجهت صعوبات كبيرة بسبب تشكل المزيج المتفجر لبعض نسب الغازين في المزيج لذا لتجنب هذا المزيج يجري التفاعل بنسب محددة لكلا الغازين (بعيدة عن نسب الانفجار) تزيد قليلاً عن النسب المحسوبة من معادلة التفاعل 3-5% لغاز الهيدروجين .

أما غازي الكلور والهيدروجين فنستحصل عليهما بطرق مختلفة لكن الطريقة الأقل كلفة هي من تحلل كلور الصوديوم في الخلايا الكهروليتيية .

3-3-2-1-2 طريقة العمل :

المفاعلات المستخدمة لإنتاج غاز HCl متنوعة ومصنوعة من مواد مقاومة لتأثير الكلور والهيدروجين كسبائك الفولاذ والكوارتن والفوليت، ويتألف غالباً من هيكل وحراق والرسم في الشكل (رقم 21) يبين جهازاً مؤلفاً من فرن وبرج لامتصاص الغاز في الماء .

فالفرن المستعمل لحرق الهيدروجين مع الكلور عبارة عن أنبوب عمودي من الفولاذ مزود بموقد خاص في أسفله مؤلف من أنبوبين متمركزين من الفولاذ يدخل الكلور الجاف من الأسفل خلال الأنبوب

الداخلي (2) بينما يمر الهيدروجين الجاف خلال الأنبوب الخارجي (3) وبعد إشعالها يستمر المزيج بالاحتراق بهدوء ويشعلة كبيرة مشكلاً كلور الهيدروجين، وبعدها يمر كلور الهيدروجين الناتج في أعمدة الامتصاص

ويدخل الغازان الكلور والهيدروجين إلى الحراق تحت الضغط، ويكون الأنبوب الداخلي في الحراق أقصر من الخارجي لتأمين التفاعل التام وعدم تشكل الخليطة المتفجرة في خلية التفاعل، وكما ذكرنا يجب أن يتم التفاعل بزيادة في كمية الهيدروجين .

يمكن التحقق من نسبة كلا الغازين في المزيج من لون اللهب، أو بأخذ عينة مأخوذة من فتحة مخصصة لأخذ العينات، ويدل اللون الأزرق (على زيادة في نسبة الهيدروجين) واللون الأخضر (على زيادة في نسبة الكلور) ويتم بعد ذلك امتصاص كلور الهيدروجين في الماء .

3-3-3 امتصاص غاز كلور الهيدروجين :

ينحل غاز HCl بشكل جيد في الماء، ويصدر حرارة عند امتصاصه (تبلغ لكل واحد مول HCl 7 كيلو جول) .

في الصناعة تستخدم الطريقة الأديابانية (وهي طريقة تعتمد على امتصاص غاز HCl والاستفادة من حرارة الامتصاص في تبخير الماء وزيادة تركيز المحلول (الحمضي) .

يتم الامتصاص في التيارات المتعكسة للغاز والماء، يتساقط الماء من أعلى البرج ماراً بحشوة البرج (وتكون إمّا من الحسا أو الحلقات

السيراميكية أو غير ذلك) ويدفع غاز HCl من الأسفل ويتم اللقاء على سطح الحشوة .

يزداد تركيز الحمض من الأعلى إلى الأسفل ويخرج حمض كلور الماء الناتج من أسفل البرج بتركيز حوالي 32% ودرجة حرارة 60م .

3-4 حمض الفوسفور

3-4-1 مقدمة

3-4-2 طرق انتاج حمض الفوسفور

3-4-2-1 الطريقة الرطبة لاستحضار حمض الفوسفور

3-4-2-2 الطريقة الجافة لصناعة حمض الفوسفور .

3-4 حمض الفوسفور

3-4-1 مقدمة

هذا الحمض ثلاثي التكافؤ، لذا فهو يشكل ثلاثة أنواع من الأملاح عند استبدال الهيدروجين الحمضي بمعدن قلوي أحادي، فمثلاً مع الصودا تتم التفاعلات التالية :

فوسفات أحادية الصوديوم :

فوسفات ثنائية الصوديوم :

فوسفات ثلاثية الصوديوم :

والمصدر الرئيسي لحمض الفوسفور هو الفوسفات الخام التي هي بقايا عظام الكائنات البحرية القديمة، ولذلك نجد في مناجم الفوسفات

الأصداف والحلزونات والقواقع البحرية بالإضافة إلى كلور الصوديوم والأملاح التي نتجت عن تبخر ماء البحر. بالإضافة إلى الرمال، وأغلب الفوسفات الخام تكون بشكل فلور أباتيت ذو الصيغة () أو () .

3-4-2 طرق انتاج حمض الفوسفور

ويحضر حمض الفوسفور من الفوسفات الخام بطريقتين :

1-2-4-3 الطريقة الرطبة لاستحضار حمض الفوسفور من
الفوسفات الخام :

تعتمد هذه الطريقة على معالجة الفوسفات الخام بحمض الكبريت
ذو التركيز 50-52 بوميه أي ما يقارب 67% وحسب المعادلتين
التاليتين :

والمخطط التالي يوضح مراحل صناعة حمض الفوسفور وبالطريقة
الرطبة :

شرح الطريقة : تتلخص هذه الطريقة بالخطوات التالية :

1- تجري على الفوسفات الخام عملية طحن لتحويلها إلى مسحوق
ناعم لتسهيل عملية التفاعل مع حمض الكبريت، ويستعمل للطحن عادة
الطاحنة الأسطوانية الدوارة ذات الكرات .

2- نضيف مسحوق الفوسفات إلى الخلاط (2) و(3) ، أما
محلول حمض الكبريت فيمدد برشاحة غسل الراسب الطيني ويضاف
هذا المحلول إلى الخلاط (1) و(2) مع العلم أن خلاط الحمض
والخلاطات من (1) إلى (3) والمازجات كلها ذات تصميم واحد وهي
عبارة عن وعاء أسطواني مخروطي القاعدة في داخله قلابات للتحريك .
والمساعدة في حسن سير عملية الترشيح نوجه التفاعل نحو تشكيل
حبيبات كبيرة من كبريتات الكالسيوم المتبلورة المائية .

وهذا يتم بإعادة قسم من الراسب الطيني إلى الخلاط (1) حيث
تصبح دقائق وجزيئات هذا الراسب نوى للتبلور .

3- حتى يتم التفاعل بشكل جيد بين الفوسفات ومحلول حمض الكبريت ينقل هذا المزيج بالتسلسل من مازج إلى آخر، ويختلف عدد أجهزة المزج هذه من مصنع إلى آخر، والمهم أن يكون التفاعل في المازج الأخير كاملاً تماماً .

4- يتم على المزيج عملية الترشيح بشكل مستمر، أما بالمرشح ذو البساط الدائر أو بالمرشح الأسطواني الدوار شكل رقم (23) .

1- اسطوانة مسامية دوارة .

2- الراسب .

3- سائل مترشح .

4- سكين قاشط .

المرشح الأسطواني الدوار / مقطع عمودي .

1- جسم الأسطوانة

2- السائل المترشح .

المرشح الأسطواني الدوار (مقطع أفقي)

5- محلول الحمض الناتج من الترشيح يكون بتركيز من 15-

20% لذا تجري عليه عملية تبخير لرفع تركيز إلى النسبة المطلوبة

وأعلى تركيز لحمض الفوسفور التجاري هو 52%، وخوفاً من تفكك

حمض الفوسفور أثناء تخليصه من الماء لرفع تركيزه، تجري عملية

التبخير تحت ضغط منخفض لخفض درجة الغليان ومنع تحليل حمض

الفوسفور شكل رقم (24) .

3-4-2 الطريقة الجافة لصناعة حمض الفوسفور :

تعتمد هذه الطريقة على معالجة الفوسفات الخام بأوكسيد السيلكون (الرمل) بوجود جسم مرجع كالكرتون في درجة حرارة القوس الكهربائي حيث يتم التفاعل التالي :

يمرر غاز أول أوكسيد الكربون الناتج مع بخار الفوسفور على مبرد حيث يتكاثف الفوسفور على شكل صلب ويبقى أول أوكسيد الكربون بالصورة الغازية، وتم يبخر الفوسفور ويحرق لتحويله إلى خاص أوكسيد الفوسفور وذلك بالاستفادة من الطاقة الناتجة من حرق أول أوكسيد الكربون عند تحويله إلى ثاني أوكسيد الكربون :

وخامس أوكسيد الفوسفور الناتج أمّا أن يذاب في الماء أو في محلول مخفف لحمض الفوسفور.

والمخطط التالي يوضح لنا مراحل انتاج حمض الفوسفور بهذه الطريقة (الطريقة الجافة) .

شكل رقم (25)

وتتلخص مراحل هذه الطريقة بالخطوات التالية :

1- يدخل مزيج الفوسفات الخام المسحوق (الناعمة) مع الوصل والكرتون إلى الفرن الكهربائي حيث تتم فيه عملية الإرجاع، فينتج سيليكات الكالسيوم وفلور الكالسيوم بصورة مصهورة وفي أعلى الطبقة المصهورة يتجمع الخبث المعدني وأهمّه: الفوسفور الحديد الذي يستعمل

كسماد، بينما ينطلق من أعلى الفرن أبخرة الفوسفور وغاز أول أكسيد الكربون .

2- يدخل المزيج الغازي (غاز أول أكسيد الكربون وبخار الفوسفور إلى المكثف وذلك لتبريد المزيج حيث تتكاثف أبخرة الفوسفور بشكل صلب وينفصل غاز أول أكسيد الكربون .

3- يتم حرق أول أكسيد الكربون بعد مزجه بالكمية المناسبة من الهواء ويستفاد من الحرارة الناتجة من حرق أول أكسيد الكربون لتحويل الفوسفور ثنائية إلى صورة غاز .

4- يتم حرق بخار الفوسفور في حراقات خاصة حيث يتحول بتأثير الحرارة العالية إلى خامس أكسيد الفوسفور، حسب المعادلة التالية :

5- يضاف محلول حمض الفوسفور المخفف على خامس أكسيد الفوسفور وذلك في برج الامتصاص لإنتاج حمض الفوسفور بالتركيز المطلوب .

6- حمض الفوسفور الناتج يصدر للاستعمالات المتعددة، كما أن قسماً منه يمدد بالماء لاستعمال المحلول المدد ثنائية في برج الامتصاص .

الفصل الرابع

الأسمدة اللاعضوية

1-4 مقدمة

الأسمدة بصورة عامة في المواد التي تضاف إلى الأراضي الزراعية بقصد رفع قدرتها الانتاجية ومقدار غلة المحاصيل النامية عليها وذلك عن طريق زيادة العناصر بالأرض أو تنشيط العمليات البيوكيميائية أو تحسين خواصها، وهناك أسمدة عضوية وأسمدة لا عضوية، ونبحث هنا الأسمدة اللاعضوية فقط، وهي تحتوي عادة على عنصر سمادي واحد أو أكثر في صورة مركبات غير عضوية .

2-4 تقسيم الأسمدة اللاعضوية :

وتقسم في العادة إلى قسمين :

1-2-4 أسمدة غير عضوية بسيطة :

وهي التي تحتوي على عنصر سمادي واحد في صورة مركبات

غير عضوية، ويقسم هذا النوع من الأسمدة إلى خمسة أقسام رئيسية :

1-1-2-4 الأسمدة النتروجينية :

وهي التي تعد النبات بعنصر النتروجين وتقسم إلى أربعة فئات :

1-1-1-2-4 الأسمدة النتراتية

2-1-1-2-4 الأسمدة النشادرية

3-1-1-2-4 الأسمدة النتراتية النشادرية

4-1-1-2-4 الأسمدة الأميدية

2-1-2-4 الأسمدة الفوسفاتية :

وهي الأسمدة التي تعد النبات بعنصر الفوسفور .

4-2-1-3 الأسمدة البوتاسيومية :

وهي الأسمدة التي تعد النبات بعنصر البوتاسيوم .

4-3-1-4 الأسمدة الكالسيومية (الجيرية) : وهي الأسمدة التي

تضاف إلى الأرض بقصد إصلاحها أولاً، ومدها بالكالسيوم ثانياً .

4-2-1-5 أسمدة العناصر الأخرى (الصغرى) :

4-2-2 أسمدة غير عضوية مركبة :

وهي الأسمدة التي تحتوي على أكثر من عنصر واحد من

العناصر السمادية الكبرى على أن يكون أحدها النتروجين، وتقسم عادة

إلى (وكلها صناعية) :

4-2-2-1 أسمدة نتروجينية فوسفاتية :

وهي التي تحتوي على عنصري النتروجين والفوسفور وأهمها

مركب فوسفات ثنائية الأمونيوم، والذي يدعى تجارياً باسم داي أموفوس

.

4-2-2-2 أسمدة نتروجينية بوتاسيومية :

وهي التي تحتوي على عنصري النتروجين والبوتاسيوم وأهمها :

نترات البوتاسيوم الطبيعية أو الصناعية .

4-2-2-3 أسمدة نتروجينية فوسفاتية بوتاسيومية :

وهي التي تحتوي على عناصر النتروجية والفوسفور والبوتاسيوم

وهي عبارة عن مزيج من الأسمدة البسيطة أو المركبة السابقة مع العلم

أنه حين مزج الأسمدة البسيطة المركبة يجب مراعاة الأمور التالية :

1- لا يجوز مزج الأسمدة النشادرية مع الأسمدة التي تحتوي على كلس كما لا يجوز نثرها في وقت واحد، حتى لا يتطاير النشادري فيفقد .

فلا يخلط مثلاً السماد العضوي أو كبريتات النشادر أو نتروسلفات النشادر مع الكلس الحي أو المطفأ أو مع خبث المعادن أو مع سياناميد الكالسيوم .

2- لا يجوز خلط أسمدة تحتوي كالسيوم قابل للذوبان في الماء بأسمدة تحتوي على فوسفات ذائبة، حتى لا تتحول هذه الأسمدة إلى فوسفات قليلة أو عديمة الذوبان .

فلا يخلط مثلاً السوبر فوسفات مع الكلس أو سياناميد الكالسيوم، لأنه يصعب على النبات في هذه الحالة الحصول على الفوسفات منها .

3- لا يجوز خلط أسمدة ببعضها ينتج عنها أحماضاً ، فمثلاً لا يجوز خلط السوبر فوسفات مع نترات الصوديوم أو مع نترات الكالسيوم لأن حمض الآزوت الذي يتشكل يفقد من جهة ويسبب تآكل الأكياس المحفوظة من جهة أخرى .

4- لا يجوز خلط السماد العضوي وخاصة الغير ناضج منه مع النترات منعاً لفقد الآزوت بعملية عكس التآزت .

5- لا يجوز خلط الأسمدة التي تمتص الماء إلا قبيل النثر مباشرة إذا لزم الأمر خوفاً من أن تتميع أو تتكثف وتتجبر .

وبعد أن استعرضنا تقسيماً عاماً للأسمدة اللاعضوية، نستعرض فيمايلي الأسمدة اللاعضوية البسيطة بالتفصيل وحسب الترتيب السابق .

4-2-1-1 الأسمدة النتروجينية :

وهي التي تعد النبات بعنصر النتروجين وتقسم إلى أربعة فئات :

4-2-1-1-1 الأسمدة النتراية : وهي التي تحتوي على

النتروجين في صورة نترات ومنها:

أ- نترات شيلي

ب- نترات الصوديوم الصناعية

ج- نترات الكالسيوم

أ- نترات شيلي (نترات الصوديوم الطبيعية):

تؤخذ نترات الشيلي في عدة أماكن من العالم أهمها: الشيلي ومن هنا أخذت تسميتها، كما وتوجد في البيرو وبوليفيا ومصر ومناطق أخرى.

ويدعى الفلز الطبيعي كاليش والجدول التالي يعطينا فكرة عن

تركيبه الكيميائي:

النسبة المئوية	التركيب الكيميائي	النسبة المئوية	التركيب الكيميائي
3-0	6- كبريتات المغنيزيوم	25-12	1- نترات الصوديوم
3-1	7- فوق بورات الصوديوم	3-2	2- نترات البوتاسيوم
0.5-0.15	8- فوق كلورات الصوديوم	35-8	3- كلور الصوديوم
0.1-0.05	9- يودات الصوديوم	12-2	4- كبريتات الصوديوم
70-23	10- مواد صلبة	6-2	5- كبريتات الكالسيوم

وتتلخص طريقة إنتاج سعاد نترات الشيلي من الكاليش بجرف الطبقة السطحية الترابية، ثم طحن الفلز ثم إذابته بالماء الساخن حيث تتحل كافة المواد الذوابة، ويبقى الرمل والحصى والمواد غير الذوابة، أما السائل (المحلول) فيترك ليبرد، حيث تتبلور معظم نترات الصوديوم دون كلور الصوديوم وتسمى هذه الطريقة "الفصل بالتبلور" ثم تجفف النترات وتعبأ للتصدير بعد فصلها بالنايذلت.

وإليك التركيب الكيميائي لعينة من نترات الشيلي:

النسبة المئوية	المركب
95 %	نترات الصوديوم
2 %	كلور الصوديوم
0.6 %	كبريتات الصوديوم
0.1 %	كبريتات الصوديوم
0.1 %	مواد أخرى
2.3 %	رطوبة

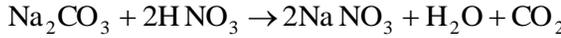
وهناك عدة آراء للعلماء لكيفية تشكل نترات شيلي منها:

- تأثير الشرارات الكهربائية الجوية تشكلت أكاسيد الآزوت والتي انحلت بماء البحر مكونة حمض الآزوت الذي تفاعل مع كلور الصوديوم مشكلاً نترات شيلي.

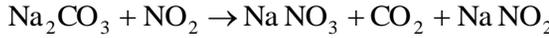
- من تأزت البقايا الحيوانية البحرية بتأثير بكتريا التآزت.

ب- نترات الصوديوم الصناعية...: ويستحصل عليها بإحدى الطريقتين:

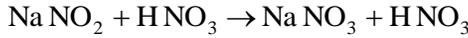
1- من تفاعل حمض الآزوت مع كربونات الصوديوم المنحلة، وذلك حسب المعادلة:



2- أو من تفاعل أكاسيد الآزوت مع محلول كربونات الصوديوم، حيث يتشكل مزيج من نترات الصوديوم و نترات الصوديوم حسب المعادلة:



يعالج هذا المزيج بعد ذلك بحمض الآزوت لتحويل نترات الصوديوم إلى نترات الصوديوم حسب المعادلة:



لرفع تركيز محلول نترات الصوديوم المتشكل تجرى عليه عملية تبخير تحت الضغط المنخفض، ثم يترك المحلول ليبرد، فتبلور نترات الصوديوم التي تفصل بواسطة الأجهزة النابذة، وتجفف وتعبأ. أما المحلول فيعاد استعماله من جديد لإذابة كميات أخرى من كربونات الصوديوم.

ج- نترات الكالسيوم:

1- يحضر هذا السماد من التفاعل كربونات الكالسيوم مع حمض الآزوت:

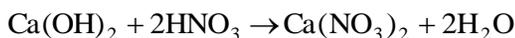


2- أو من امتصاص ثاني أكسيد الآزوت في أكسيد الكالسيوم:



ويمتاز هذا السماد بأنه شديد التميع، لذلك وجب نقله وحفظه في أكياس من البولي ايثيلين أو البولي بروبيلين لحمايته من الرطوبة الجوية.

ويمكن استخدام ماءات الكالسيوم بدلاً من أكسيد الكالسيوم:



ويخرج هذا السماد الآن بكبريتات الأمونيوم التي تمنع خطر تميجه

وتحجره لأن هذا المزيج عندما يمتص الرطوبة يحدث التفاعل التالي:



2-1-1-2-4 الأسمدة النشادرية:

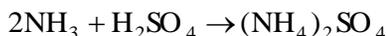
وهي التي تحتوي على النتروجين في صورة نشادر ومنها:

أ- كبريتات النشادر

ب- كلور النشادر

آ- كبريتات النشادر: أما من تفاعل:

1- غاز النشادر مع حمض الكبريت حسب المعادلة:



ومحلول كبريتات الأمونيوم الناتج تجرى عليه عملية تبخير تحت

الضغط المنخفض ثم يترك ليبرد، فتتبلور الكبريتات التي تفصل وتجفف وتعبأ.

2- أو من تفاعل غاز النشادر وغاز الكربون مع معلق كبريتات

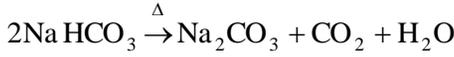
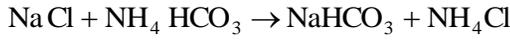
الكالسيوم الطبيعية.



ب- كلور الأمونيوم: من التفاعل المباشر بين:



يستعمل هذا السماد لتسميد الأراضي القلوية، لأن النبات يمتص جذر الأمونيوم، ويبقى جذر الكلور في التربة فيعدل من قلويتها، ويحضر هذا المركب كمنتج ثانوي في طريقه "صولفي" لتحضير كربونات الصوديوم كما نرى من المعادلات التالية:

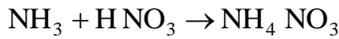


4-2-1-1-3 الأسمدة النترائية النشادرية:

وهي التي تحتوي على نصف النتروجين في صورة نترات،
والنصف الآخر على صورة نشادر ومنها:

- أ- نترات النشادر NH_4NO_3
 ب- نترتو سلفات النشادر $(NH_4)_2SO_4$, $2NH_4NO_3$
 ج- الكالنترو نترات النشادر + الدولوميت
 أ- نترات النشادر NH_4NO_3 :

وتحضر من التفاعل المباشر بين غاز النشادر وحمض الآزوت
حسب المعادلة التالية:



والمحلول الناتج يتبخر تحت ضغط منخفض ومن ثم نحصل عند
التبريد للمحلول الكثيف على بلورات نترات النشادر وهذه البلورات تصهر
عند الدرجة 140 م وتخرج بحدود 3-5 % بفوسفات خام أو كبريتات
الكالسيوم أو كربونات الكالسيوم، وتعبأ في أكياس مقاومة للرطوبة
ومتحملة للشحن مثل أكياس البولي ايتلين أو البولي بروبيلين "تايلون"
ونظراً لأن هذا السماد شديد التميع وقابل للانفجار فيجب الحذر الشديد
أثناء نقله وتخزينه بحيث لا يخزن بأكثر من ارتفاع خمسة أكياس فوق
بعضها، ويعتبر هذا السماد من أغنى الأسمدة الآزوتية بعد اليوريا
بالنتروجين، حيث تبلغ نسبة النتروجين فيه 35% نصفها في صورة
نترات ونصفها الآخر في صورة نشادر.

كما أن هذا السماد سهل الذوبان إذا قورن بالمركبات النتروجينية

التالية كما يبدو ذلك في الجدول التالي:

اليوريا	كبريتات النشادر	نترات الصوديوم	نترات النشادر
10.3.3 غ	75.4 غ	87.6 غ	287.4 غ

كما ويمتاز هذا السماد بأن النبات يمتصه بشقيه النشادري والنتراي ولا يبقى منه مخلفات في التربة مثل كلور الأمونيوم حيث يمتص النبات النشادر ويبقى الكلور في التربة.

ب- نترو سلفات النشادر $[(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3]$

يصنع هذا السماد من صهر نترات الأمونيوم عند الدرجة 140 م، ومزج هذا المصهور بمسحوق كبريتات الأمونيوم بنسبة جزيين من نترات الأمونيوم إلى جزء من كبريتات الأمونيوم، ويسمح لهذا بالخروج من ثقوب جهاز التحبب، حيث تبرد الحبيبات وتعبأ في أكياس مقاومة للرطوبة ومحكمة للشحن. والغاية من إضافة كبريتات الأمونيوم إلى نترات الأمونيوم في:

- 1- منع تمييع سماد نترات الأمونيوم.
- 2- منع انفجار سماد نترات الأمونيوم.
- 3- تخفيض نسبة الأزوت حيث تبلغ في سماد نترات الأمونيوم 35% إلى 28% في هذا السماد.

4- أغلب النباتات تحتاج إلى جذر الكبريتات، ونسبة الآزوت كما نرى من صيغة هذا السماد تلتها بشكل نترات وتلتها على صورة النشادر.

ج- الكالنترو () :

يصنع هذا السماد من إضافة الدولوميت (كربونات المغنزيوم والكالسيوم) إلى مصهور نترات الأمونيوم، والسماح لهذا المزيج بالخروج من ثقب جهاز التحبب وبعد تبريد الحبيبات السليمة والتي يبلغ قطرها من 1-2 ملم، تعبأ في أكياس من البولي اتيلين أو البولي بروبيلين المقاومة للرطوبة ومتحملة للشحن.

والغاية من إضافة الدولوميت هي أيضاً لمنع تمييع السماد ومنع انفجاره وتخفيض نسبة النتروجين فيه، كما أن النباتات تحتاج إلى عنصري المغنزيوم والكالسيوم.

4-2-1-1-4 الأسمدة الأميدية: وهي التي تحتوي على:

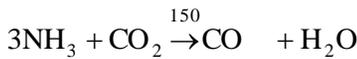
- معظم النتروجين الموجود بها على صورة أميد ومنها:
آ- اليوريا.

ب- سياناميد الكالسيوم.

آ- اليوريا:

أولاً: تصنع اليوريا من التفاعل المباشر بين غاز النشادر وغاز

الكربون تحت الضغط في درجة 150 م، حسب المعادلة التالية:



وقد تتشكل نسبة من كربامات الأمونيوم حسب التفاعل التالي:



والمخطط التالي يوضح لنا طريقة تصنيع اليوريا بدءاً من غاز الكربون والنشادر.

شكل رقم (26)

وتتلخص مراحل هذه الطريقة بالمراحل التالية:

1- يخلط النشادر مع غاز الكربون بنسبة 2 إلى 1 بدون حاجة إلى تجفيفهما، ويضغط المزيج إلى 100-120 كغ/سم²، فنتشكل مادة منصهرة تحت هذا الضغط هي عبارة عن كربامات النشادر التي تشكلت وفق المعادلة:



2- تنقل المادة المتكونة وتحت نفس الضغط إلى جهاز الأتوكلاف، وتسخن إلى الدرجة 150-160 م، حيث تتفكك كربامات النشادر إلى اليوريا وبخار الماء حسب التفاعل التالي:



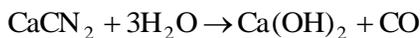
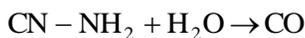
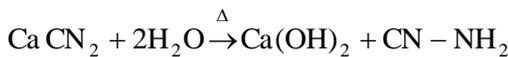
3- نخفف الضغط تدريجياً على المواد المتفاعلة حتى الضغط الجوي النظامي، وتنقل المزيج إلى جهاز التخلص من () وذلك بتسخين الكتلة الناتجة إلى درجة 70 م حيث تتفكك كربامات الأمونيوم التي لم تتحول في الأتوكلاف إلى يوريا، وتتفكك عند هذه الدرجة إلى النشادر وغاز الكربون اللذان يعادا إلى المفاعل حسب التفاعل التالي:

4- السائل المتبقي عبارة عن محلول مائي لليوريا، يبخر الماء ويركز المحلول كثيراً ويضغط خلال ثقب إلى صناديق يمر منها هواء

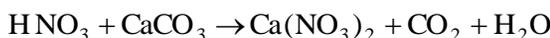
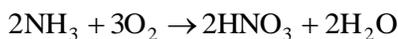
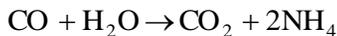
ساخن فنتبلور اليوريا على شكل حبيبات تشبه بلورات السكر وبأبعاد تتراوح بين 0.2-3 مل.

5- تجفف هذه البلورات وتعبأ وتخزن.

ثانياً: وذلك بدءاً من سياناميد الكالسيوم (CaCN₂) حيث يمر بخار الماء على سياناميد الكالسيوم فيتحول أولاً إلى مادة سيانو أميد CN-NH₂ وهذه المادة بتأثير بخار الماء أيضاً تتحول إلى اليوريا، كما يوضح ذلك المعادلتين التاليتين:



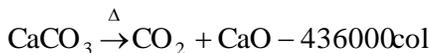
ورغم أن اليوريا مادة عضوية فإنها تعتبر من الوجه السمادية سماء غير عضوي، لأنها لا تترك أي مادة وبالية في التربة عند تحللها كما يبدو ذلك من التفاعلات التالية:



- سياناميد الكالسيوم: يصنع هذا المركب بدءاً من كربونات

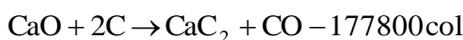
الكالسيوم والنتروجين الجوي والكربون في الفرن الكهربائي، ففي الدرجة

(1000) تتكلس كربونات الكالسيوم حسب التفاعل التالي:



وأوكسيد الكالسيوم المتشكل يتفاعل مع الكربون بدرجة القوس

الكهربائي معطياً كربيد الكالسيوم.

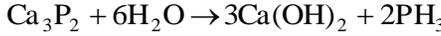


ويبرد كربيد الكالسيوم الناتج إلى الدرجة 1000م حيث يمرر عليه تيار من النتروجين الذي يفصل عن الهواء بطريقة تميع الهواء، فيتحول كربيد الكالسيوم بعد 24 ساعة إلى سياناميد الكالسيوم والكربون ويدعى هذا المسحوق الأسود "بالنتروليم" ويستعمل كما هو كسماد.

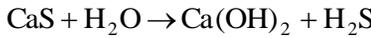


"النتروليم"

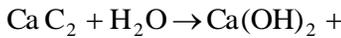
ونظراً لأن كربونات الكالسيوم الطبيعية يشوبها شيء من الفوسفات ونظراً لأن الكربون يشوبه شيء من الكبريت، لذلك فإن النتروليم الناتج يكون مشوباً بفوسفيد وكبريت وكربيد الكالسيوم وهذه المواد تعطينا بدورها بعض الغازات السامة عند انحلالها بالماء كما يبدو من التفاعلات التالية:



"الفوسفين"



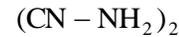
"كبريت الهيدروجين"



"الأسيتلين"

ولهذا السماد ثلاثة عيوب:

1- احتوائه على المادة السامة، ثنائي سيانو ثنائي أميد



2- مسحوق شديد النعومة، خفيف الوزن، يتطاير لذلك بسهولة،

مما يسبب تهيج الأغشية المخاطية لدى العمال الذين يقومون بنثره.

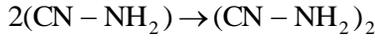
ولقد تم التغلب على هذه المشكلة بمزجه بـ 2-3% من وزنه
قطراناً.

3- يتأثر بالرطوبة وبغاز الكربون معطياً سيانو أميد حسب
التفاعل:



ويتحول السيانو أميد متضاعفاً إلى ثنائي السيانو ثنائي أميد السام

السابق الذكر:



واليوربا المتشكلة تتحلل في التربة، وسماد سياناميد الكالسيوم لا يترك دبالاً في التربة، لذا اعتبر سماداً لا عضوياً.

4-2-1-2 الأسمدة الفوسفاتية:

وهي الأسمدة التي تمد النبات بعنصر الفوسفور ومنها:
 أ- سوبر فوسفات الكالسيوم.

ب- تريبل سوبر فوسفات "السوبر فوسفات المضاعف".

أ- سوبر فوسفات الكالسيوم:

ويحضر هذا السماد من معالجة الفوسفات الخام بحمض الكبريت حسب المعادلة التالية:



والفوسفات الخام تحوي حوالي 95% من وزنها، فوسفات ثلاثية الكالسيوم $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ والباقي عبارة عن شوائب من أكسيد السيلكون SiO_2 ، أكسيد الحديد Fe_2O_3 ، أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ، كربونات الكالسيوم CaCO_3 ، لهذا تنشأ تفاعلات ثانوية أثناء تحضير هذا السماد.

حيث تتفاعل هذه الأكاسيد مع حمض الكبريت مشكلة "الكبريتات المعدنية" مثل كبريتات الحديد والألمنيوم والمغنزيوم والكالسيوم.

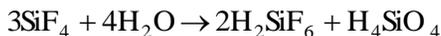
أما حمض فلور الماء الناتج فإنه يتفاعل مع أكسيد السيلكون

مشكلاً رابع فلور السيلكون حسب التفاعل:

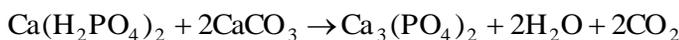


وقد يتفاعل رابع فلور السيلكون مع الماء مشكلاً حمض فلور

السيليس وحمض السيلكون.



والغاية من إنتاج هذا السماد تحويل الفوسفات ثلاثية الكالسيوم غير الذوابة إلى أحادية الكالسيوم الذوابة، إلا أنه عند وضع هذا السماد في التربة تتفاعل الفوسفات الذوابة مع كربونات الكالسيوم في التربة متحولة إلى الشكل غير الذواب ثنائية.



وهنا نتساءل مادامت الفوسفات قد تحولت في التربة إلى الشكل

غير الذواب، فلماذا لا نضيف الفوسفات الخام مباشرة للتربة؟

الغاية من ذلك هو توزيع الفوسفات في التربة توزيعاً جيداً منتظماً والحموض التي تفرزها جذور النبات، وأهمها حمض الستريك "الليمون" كقيلة بإذابة الفوسفات تدريجياً حسب حاجة النبات، كما لا يمنع إضافة الفوسفات الخام بدون معالجة بحمض الكبريت مباشرة إلى الأرض الحامضية، حيث تعمل على تعديل حموضة التربة، وتتحول هي إلى الصورة الذوابة.

والجدول التالي يعطينا فكرة عن مكونات عينة من السوبر

فوسفات"

التركيب الكيميائي لعينة من السوبر فوسفات:

النسبة المئوية	المركب	
26.6	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	ذواب
2.4	Ca HPO_4	غير ذواب
2.2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)$	غير ذواب

50.0	CaSO ₄	
7.0	SiO ₂	
4.0	كبريتات الحديد والألمنيوم	
1.5	فلور السيلكون	
6.0	ماء	
% 99.7		

وإذا كانت الأرض الزراعية تحوي نسبة لا بأس بها من الفوسفات الخام، فلا داعي لإضافة أي سماد فوسفاتي لها، كما في أراضي المغرب العربي.

والجدول التالي يوضح لنا مراحل تصنيع السوبر فوسفات من الفوسفات الخام وحمض الكبريت.

وتتلخص هذه الطريقة بالخطوات التالية:

- 1- قسم تجهيز الفوسفات الخام: ويشمل هذا القسم مرحلتين:
 - أ- مرحلة الطحن والغريلة للحصول على حبيبات ناعمة من الفوسفات الخام حتى يسهل التفاعل.
 - ب- مرحلة التكليس والتجفيف وذلك للتخلص من كربونات الكالسيوم، ولرفع تركيز في السماد.

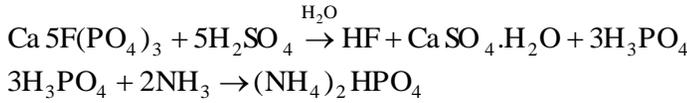


2- قسم تجهيز حمض الكبريت:

حمض الكبريت يجب أن يكون بتركيز حوالي 60%، ودرجة حرارة بحدود 40-80م، لذا إذا كان الحمض ذو تركيز أعلى من 605، فيمدد في الماء حتى التركيز المطلوب، ويسخن أثناء عملية التمديد هذه أما إذا كان الحمض ممدداً وبارداً فلا بد من تسخينه إلى الدرجة السابقة لنجاح التفاعل بصورة جيدة.

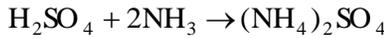
3- مرحلة التفاعل:

وهذه الخطوة تتم على مرحلتين أو أكثر لضمان جودة التفاعل بين حمض الكبريت والفوسفات الخام.



4- مرحلة تعديل حموضة السماد:

السماد الناتج يكون ذو أثر حمضي نظراً لوجود كمية من حمض الفوسفور الحر التي شكلت حسب التفاعل:



وتتم عملية تعديل حموضة السماد بإضافة غاز النشادر، أو ماءات النشادر إليه.

5- مرحلة تحسين السماد:

وذلك بإضافة بعض المواد الكيميائية إليه، التي ترفع من قيمته السمادية، ومن أهمها كبريتات النشادر، لأن النبات يمتص جذر النشادر

ويبقى جذر الكبريتات الحامضي الذي يعمل على إذابة الفوسفات ثنائية الكالسيوم (الموجودة في السماد).

6- مرحلة التجفيف والتحييب:

حيث تنتج السوبر فوسفات من هذه المرحلة بشكل حبيبات رمادية اللون. والسوبر فوسفات إذا خزنت لفترة طويلة، وفي جو حار، تحدث فيها بعض التحولات التي تدعى بظاهرة التحلل، نتيجة التفاعلات التي تحدث بين مكونات السماد.

ومن أهم هذه التفاعلات:

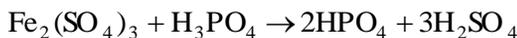
1- التفاعل بين الفوسفات الأحادية والفوسفات الثلاثية لتكوين الفوسفات الثنائية القليلة الذوبان:



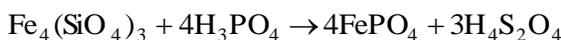
قليلة الذوبان

ذوابة غير ذوابة

2- تتفاعل كبريتات الحديد والألمنيوم مع الفوسفات الأحادية وتتكون كبريتات الكالسيوم وحمض الكبريت، وفوسفات الحديد العديمة الذوبان.



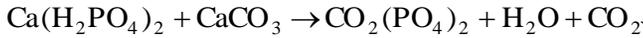
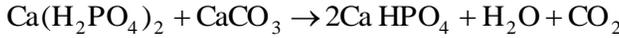
3- وقد يتفاعل حمض الفوسفور الحر مع كبريتات الحديد معطياً فوسفات الحديد، وحمض الكبريت.



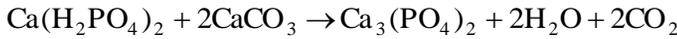
4- وقد يتفاعل حمض الفوسفور الحر مع سيليكات الحديد مشكلاً فوسفات الحديد غير ذوابة وحمض السيليس.

5- عند إضافة السوبر فوسفات إلى الأرض الزراعية وخاصة الغنية بكربونات الكالسيوم، تتحول الفوسفات أحادية الكالسيوم الذوابة إلى الفوسفات ثنائية وثلاثية الكالسيوم غير الذابتين.

ثنائية الكالسيوم غير الذوابة:



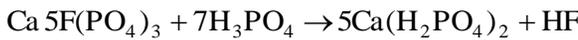
ثلاثية الكالسيوم غير الذوابة:



ولهذا يستحسن إضافة الأسمدة الحامضية مثل كبريتات النشادر إلى السوبر فوسفات عند استعمال الأخير في الأراضي القلوية لتخفيف أو لمنع تحول الفوسفات الذوابة إلى الفوسفات غير ذوابة.

ب- تربييل سوبر فوسفات:

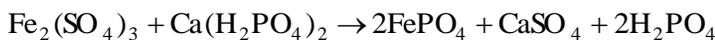
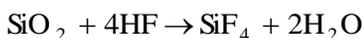
يصنع هذا المركب عام 1872، واستعمل لتكرير السكر ولم يستعمل كسماد، ولكن لما وجد أن نسبة خامس أكسيد الفوسفور فيه عالية تبلغ حوالي 52% استعمل كسماد فوسفاتي جيد خاصة في الأراضي الغنية بكبريتات الكالسيوم، ويفضل في هذه الحالة على السوبر فوسفات، ويحضر هذا السماد من التفاعل المباشر بين الفوسفات الخام وحمض الفوسفور.



فوسفات أحادية الكالسيوم.

ونظراً لأن الفوسفات الخام مشوبه بالأكاسيد المعدنية وخاصة أكاسيد الحديد والألمنيوم والسيلكون فإن السماد الناتج يكون مشوباً بكلور

السيلكون وفوسفات الحديد والألمنيوم التي تشكلت نتيجة التفاعلات التالية:



كما أنها تكون مشوية أيضاً بحمض الفوسفور والفوسفات الثنائية الكالسيوم، والثلاثية الكالسيوم، والجدول التالي يعطينا نسبة مكونات عينة من التريبل سوبر فوسفات:

النسبة المئوية	المركب
47.8	P_2O_5
1.5	حمض الفوسفور فوسفات ثنائية الكالسيوم
2.2	
3.4	رطوبة

والمخطط التالي يوضح لنا مراحل صناعة التريبل سوبر فوسفات من حمض الفوسفور والفوسفات الخام.

شكل رقم (28)

3-1-2-4 الأسمدة البوتاسيومية:

وهي الأسمدة التي تمد النبات بعنصر البوتاسيوم ومنها:

آ- كبريتات البوتاسيوم

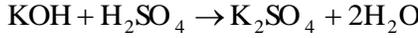
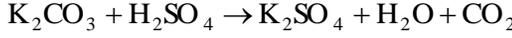
ب- كلور البوتاسيوم $\text{NH}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

ج- كبريتات البوتاسيوم والمغنزيوم

آ- كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4):

يحضر هذا السماد مخبرياً أو على نطاق صناعي ضيق من

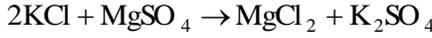
تفاعل كربونات أو ماءات أو نترات البوتاسيوم مع حمض الكبريت.



1- ويحضر صناعياً من تفاعل محلول كثيف ساخن لكلور

البوتاسيوم مع محلول كثيف ساخن لكبريتات المغنزيوم أو محلول كثيف

ساخن لكبريتات المغنزيوم والبوتاسيوم حسب التفاعلين التاليين:



إذا ترك المحلول الناتج ليبرد تتبلور كبريتات البوتاسيوم ويبقى

كلور المغنزيوم ذائباً في المحلول حيث يمكن الاستفادة منه لتحضير

معدن المغنزيوم بطريقة التحليل الكهربائي، والمخطط التالي يوضح لنا

مراحل تحضير كبريتات البوتاسيوم بهذه الطريقة:

شكل رقم (29)



2- وتحضر كبريتات البوتاسيوم على نطاق صناعي أيضاً من

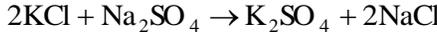
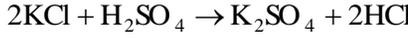
تفاعل محلول مشبع لفلز "الكامينيت" ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)

مع محلول مشبع لكلور البوتاسيوم، ثم يترك مزيج المحلول ليبرد فتتبلور

كبريتات البوتاسيوم، ويبقى كلور المغنزيوم ذائباً في المحلول.

3- وهناك طريقة ثالثة لتحضير كبريتات البوتاسيوم في الصناعة

وهي تفاعل كلور البوتاسيوم مع حمض الكبريت أو كبريتات الصوديوم.



ب- كلور البوتاسيوم: يوجد كلور البوتاسيوم بكثرة في الطبيعة

على شكل فلزات مضاعفة مثل الكرناليت والسيلفيت (KCl - NaCl).

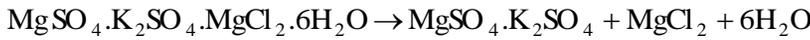
ويحضر بصورة نقية أما من فلز "الكرناليت" $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

وذلك بطحن هذا الفلز ثم إذابته بالماء الساخن ثم ترشيحه للتخلص من

الشوائب والرمال غير الذوابة، ثم يترك المحلول ليبرد فيتبلور كلور

المغنزيوم، ويبقى كلور البوتاسيوم ذائباً في المحلول، يرفع تركيز

المحلول ثانية، ويتترك ليبرد فيتبلور كلور البوتاسيوم.



أو يحضر من المياه المرة الغنية بأملاح البوتاسيوم كأملح البحر

الميت أو البحيرات المرة في الولايات المتحدة وذلك عن طريق فصل

مكونات هذه المياه من الأملاح بطريقة التبلور.

ج- كبريتات البوتاسيوم والمغنزيوم $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$:

نظراً لأن أملاح البوتاسيوم تستعمل بصورة خاصة للنباتات

السكرية والكربوهيدراتية مثل الحبوب والبطاطا والشمندر وقصب السكر

ومن المعلوم أن الكربوهيدرات تتكون من غاز الكربون الجوي بطريقة

التمثيل اليخضوري، ومن المعلوم أيضاً أن عنصر المغنزيوم يدخل في

تكوين مادة اليخضور من هنا كانت أهمية استعمال مركبات المغنزيوم

مع البوتاسيوم في تسميد الحبوب والدرانات.

ومن أهم هذه الأسمدة المزدوجة كبريتات البوتاسيوم والمغنزيوم:

1- ويحضر هذا السماد نقياً ببلورته من فلز "الكالسيوم" حيث تتبلور كبريتات البوتاسيوم والمغنسيوم ويبقى كلور المغنسيوم ذائباً في المحلول.

2- أو من تفاعل كبريتات المغنسيوم مع محلول مشبع ساخن لكلور البوتاسيوم، وترك المحلول ليبرد، فتتبلور كبريتات المغنسيوم والبوتاسيوم ويبقى كلور المغنسيوم ذائباً في المحلول:



محلول بلورات

4-1-2-4 (الأسمدة الكالسيومية) (الجبرية):

وهي الأسمدة التي تضاف إلى الأرض بقصد اصلاحها أولاً، ومد

النبات بالكالسيوم اللازم لها ثانية، ومنها:

أ- كبريتات الكالسيوم (الجبص).

ب- كربونات الكالسيوم.

ج- أكسيد الكالسيوم.

يعتبر عنصر الكالسيوم أحد العناصر الأساسية لتغذية النبات، فهو العنصر الرابع بعد (كالسيوم- النيتروجين- الفوسفور- والبوتاسيوم). كما أن مركبات الكالسيوم تضاف الآن إلى الأراضي الزراعية بقصد تحسين التربة، وقد عرف هذا النوع من التسميد منذ آلاف السنين، فقد كان الرومان يضيفون الجبس (كبريتات الكالسيوم الطبيعية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) إلى الأراضي الزراعية، وقد وجد أن كثيراً من المحاصيل الزراعية قد ازداد إنتاجها عندما سمدت بمركبات الكالسيوم إلى جانب

الأسمدة الأخرى النتروجينية، والفوسفاتية، وشاردة الكالسيوم تحفظ في التربة بخاصية التبادل الشاردي "الأيوني" بينما الفوسفور يحفظ في التربة بالترسيب.

آ- كبريتات الكالسيوم (الجص) CaSO_4

يستعمل هذا المركب لإصلاح الأراضي الزراعية وخاصة الرملية منها ولهذا فإن كثيراً من الدول تفضل سماد السوبر فوسفات على سماد التربيل سوبر فوسفات لاحتواء الأول على كبريتات الكالسيوم، ويحضر كبريتات الكالسيوم على شكل مسحوق أبيض يستعمل لأغراض عديدة في البناء وصناعة التماثيل بالإضافة إلى محسن في التربة، وذلك بشي حجار الجص الطبيعية، حيث تفقد ماء التبلور وتتحول إلى مسحوق أبيض ناعم، هذا المسحوق يتجمد مرة ثانية إذا مزج بالماء لامتناسه ثانية ماء للتبلور.

ب- كاربونات الكالسيوم CaCO_3 :

توجد كاربونات الكالسيوم في الطبيعة بصورتين:

- 1- صورة متبلورة: مثل الرخام والمرمر التي تنتشر مناجمه في كثير من بلاد العالم وخاصة في إيطاليا كما يوجد في الأردن والسعودية.
- 2- صورة غير متبلورة: وهي المجارة البيضاء الموزعة في أنحاء عديدة من العالم.

ونستعمل كاربونات الكالسيوم في عمليات البناء، كما تستعمل بشكل مسحوق لإصلاح التربة الحامضية حيث تعمل على تعديل

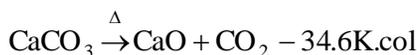
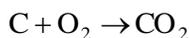
حموضة التربة وتعتبر كربونات الكالسيوم المادة الأولية لتحضير أكسيد الكالسيوم.

ج- أكسيد الكالسيوم:

يحضر أكسيد الكالسيوم بطريقتين: طريقة قديمة وطريقة حديثة ويستعمل أكسيد الكالسيوم في صناعات كثيرة لا تعد ولا تحصى لأنه أكسيد قلوي رخيص فيستعمل في تكرير البترول وفي صناعة التخمرات، وفي تعديل حموضة الأرض الشديدة الحامضية.

1- الطريقة القديمة:

توضع كتل الحجارة الكلسية على شكل كوم ضخمة مع مزجها بمواد قابلة للاحتراق كالأخشاب والكربون والقش، وتغطي هذه الكومة بطبقة من الطين، ويترك لها فتحتان، فتحة جانبية لدخول الهواء اللازم لحرق المواد المحترقة، وفتحة علوية لخروج غازات الاحتراق.



2- الطريقة الحديثة وتدعى بالطريقة المستمرة:

حيث يتم إنتاج الكلس من كربونات الكالسيوم في هذه الطريقة بنوعين من الأفران:

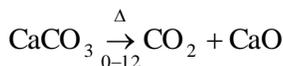
1- الفرن العمودي الثابت: يتألف هذا الفرن من أسطوانة من الحديد قطرها 2-3 متر وارتفاعها من 20-25 متر، ومبطنة من الداخل بالآجر ولها فتحات جانبية للمراقبة ودخول الهواء ويوضع في هذا الفرن طبقات متتالية من الكربون ثم كربونات الكالسيوم بنسبة 10%

كربون لوزن كربونات الكالسيوم، وتدخل الكربونات والكربون من أعلى الفرن، ولا تصل الشحنة إلى ثلث الفرن السفلي إلا وتكون قد تحولت إلى أكسيد الكالسيوم، وهذا الأوكسيد يبرد بالهواء الداخل من أسفل الفرن، وبواسطة سير ناقل يفرغ الفرن تدريجياً من أكسيد الكالسيوم ونرسل من الأعلى باستمرار الكربون وكربونات الكالسيوم.

مع ملاحظة أن لا تقل أبعاد قطع الكربون والحجارة الكلسية عن خمسة خوفاً من انسداد الفرن وعدم اشتعاله جيداً لأن المسحوق الناعم من الكربون أو الكربونات لا يترك مجالاً للهواء والغازات أن تمر خلالها.

ب- الفرن الأفقي المائل الدوار:

يتألف هذا الفرن من أسطوانة من الحديد قطرها حوالي 3-4 متر وطولها 15-20 متر ومبطنة من الداخل بالآجر، وتدور حول محورها بشكل أفقي مائل لتساعد على سير الشحنة من القمة العليا إلى القمة الدنيا، ويوجد في ثلث الفرن الأمامي حراق رذاذ للمازوت أو الفيول أو الغاز الطبيعي تدخل كربونات الكالسيوم من الفتحة الأولى ويفضل أن تكون بشكل قطع صغيرة لتسهيل عملية تفككها فتسخن أثناء هبوطها ودورانها بالحرارة التي تحملها الغازات الناتجة عن الاحتراق وعندما تصل إلى منطقة اللهب، حيث تبلغ الحرارة حوالي 1200م، تتفكك معطية أكسيد الكالسيوم وغاز الكربون.



يتابع أكسيد الكالسيوم مسيره ملاقياً تيار الهواء اللازم للاحتراق، حيث يسخن هذا الهواء ويبرد أكسيد الكالسيوم، ويعمل هذا الفرن بصورة مستمرة، إلى أن يتصدع غلافه الأجرى الداخلي فيوقف عندئذٍ للترميم.

4-2-1-5 أسمدة العناصر الأخرى (الصغرى):

دعين هذه العناصر بالعناصر الصغرى لأن النبات يحتاجها بكمية قليلة جداً، وحتى أن بعضها يحتاجها نوع معين من النبات دون الآخر تميزاً لها عن عناصر النتروجين والفسفور والبوتاسيوم والكالسيوم التي يحتاجها النبات بكميات أكبر، ولهذا دعيت مركباتها بالأسمدة الكبرى، ومن أهم الأسمدة الصغرى.

المغنسيوم - الحديد - النحاس - الكوبالت - اليود - البور -
الكبريت - المنغنيز - التوتياء

5- الاسمنت

5-1 مقدمة عامة

5-2 أنواع الاسمنت:

5-2-1 اسمنت بورتلاند.

5-2-1-1 اسمنت بورتلاند العادي.

5-2-1-2 اسمنت بورتلاند سريع التجمد (التصلب).

5-2-1-3 اسمنت بورتلاند منخفض الحرارة.

- 4-1-2-5 اسمنت بورتلاند الأبيض.
- 5-1-2-5 اسمنت بورتلاند الملون.
- 6-1-2-5 اسمنت بورتلاند الاسفنجي (نو الهواء المحبوس).
- 7-1-2-5 اسمنت بورتلاند المقاوم للماء (غير النفوذ للماء).
- 8-1-2-5 اسمنت بورتلاند المقاوم للجراثيم.
- 9-1-2-5 اسمنت بورتلاند الخاص بآبار البترول.
- 10-1-2-5 اسمنت بورتلاند الحديدي (حيث الأفران العالية).
- 11-1-2-5 الاسمنت البوزولوني.
- 2-2-5 الاسمنت العالي والألمنيوم
- 3-2-5 الاسمنت الطبيعي
- 3-5 صناعة الاسمنت
- 4-5 مراحل صناعة الاسمنت
- 1-4-5 المواد الخام الأولية
- 1-1-4-5 انتقاء المواد الخام الأولية
- 2-1-4-5 المواد الخام الأولية الرئيسية والثانوية
- 1-2-1-4-5 الحجر الكلسي
- 2-2-1-4-5 الغضار أو الطين
- 3-3-4-5 الشوائب في المواد الخام وأثرها في الاسمنت
- 4-1-4-5 نسبة تركيب خلطة المواد الخام للاسمنت
- 2-4-5 تكسير الخامات
- 1-2-4-5 الكسارات الفكّية

2-2-4-5 الكسارات المطرقة

3-4-5 تجفيف أو إضافة الماء إلى المواد الخام الأولية

1-3-4-5 الطريقة الجافة

2-3-4-5 الطريقة الرطبة

4-4-5 طحن المواد الخام

1-4-4-5 الطحن في الدارة المفتوحة

2-4-4-5 الطحن في الدارة المغلقة

5-4-5 شي (حرق) المواد المطحونة في الأفران

6-4-5 طحن الاسمنت الخام (الكلنكر)

1-6-4-5 الشك والتجمد في الاسمنت

2-6-4-5 ميكانيكية عملية إبطاء الشك بالجبس

7-4-5 تعبئة الاسمنت

5- الاسمنت

1-5 مقدمة عامة:

اشتقت تسمية الاسمنت من الكلمة اللاتينية () التي تعني

المقطع الحجري ثم أصبحت كلمة الاسمنت تعني إضافة مادة أو أكثر

إلى الكلس ليتجمد مجموعة مع الماء.

كان أول استخدام عرف للاسمنت من قبل قدماء المصريين ثم

استعمل الاغريق والرومان الحجر الكلسي أو الجبري (كربونات

الكالسيوم) بعد تكليسها في بناء مجاري المياه تحت سطح الأرض وعرفوا

كثيراً من خواصه، ومنها مقاومته للماء / والمنعة ضده مع مرور الزمن

وكانوا يصنعونه من تربة كلسية غضارية تحتوي حوالي 50% كلس و27% غضار كمواد أساسية يجرق مزيجهما في أفران عادية ثم تستعمل في البناء بعد طحنها ومزجها بالماء، إلا أن صناعة الاسمنت عادت فشهدت تأخراً ورجوعاً في العصور الوسطى دام إلى منتصف القرن الخامس عشر حيث ظهرت تحسينات تدريجية واتجاهات نحو استعمال الاسمنت من جديد وتتابعت الدراسات والأبحاث حتى تمكن جوزيف اسبيدن (بناء انكليزي) عام 1825م من اكتشاف الاسمنت البورتلاندي (يرجع اسم بورتلاندي إلى تشابه صلابة الاسمنت البورتلاندي مع بعض أحجار البناء الطبيعية الموجودة في جزيرة بورتلاندي بانكترا) ومنذ ذلك الوقت توالى صناعة الاسمنت واستعماله بالانتشار والازدهار في كل بلاد العالم محتفظة للاسمنت الناتج بهذا الاسم.

5-2 أنواع الاسمنت:

- للاسمنت أنواع عديدة تختلف بعضها عن البعض الآخر بصورة أساسية بنسب المواد الداخلة في تركيبها وأهمها:
- 5-2-1 اسمنت بورتلاندي وله الأنواع التالية:
 - 5-2-1-1 اسمنت بورتلاندي العادي.
 - 5-2-1-2 اسمنت بورتلاندي سريع التجمد (التصلب).
 - 5-2-1-3 اسمنت بورتلاندي منخفض الحرارة.
 - 5-2-1-4 اسمنت بورتلاندي الأبيض.
 - 5-2-1-5 اسمنت بورتلاندي الملون.
 - 5-2-1-6 اسمنت بورتلاندي الاسفنجي (ذو الهواء المحبوس).

7-1-2-5 اسمنت بورتلاند المقاوم للماء (غير النفوذ للماء).

8-1-2-5 اسمنت بورتلاند المقاوم للجراثيم.

9-1-2-5 اسمنت بورتلاند الخاص بآبار البترول.

10-1-2-5 اسمنت بورتلاند الحديدي (حيث الأفران العالية).

11-1-2-5 الاسمنت البوزولوني.

2-2-5 الاسمنت عالي الألمنيوم.

3-2-5 الاسمنت الطبيعي.

3-5 صناعة الاسمنت:

تتبع في صناعة الاسمنت طريقتين رئيسيتين وهما:

الطريقة الجافة

الطريقة الرطبة

في الطريقة الجافة تكون المواد الكلسية والغضارية جافة في جميع مراحل صناعة الاسمنت، أو على الأقل بعد عملية التكسير وقبل الخلط.

أما الطريقة الرطبة: فتستعمل في حالة وجود خامات (مواد أولية) رخوة أو أنها تحتوي على بعض من الرطوبة وهي تتضمن أن تخلط المواد الأولية مع كمية مناسبة من الماء تتراوح ما بين 32-40% من تركيب الخليط.

هذا ومن الجدير بالذكر أن الاتجاه الحديث منذ عام 1927 يدعو إلى استعمال الطريقة الرطبة إلا أن تحديد أي من الطريقتين أفضل لصناعة الاسمنت يعتمد على مقارنة المعطيات التالية:

آ- نسبة الماء في المواد الخام الأولية:

إذا كانت المواد الخام الأولية رطبة تماماً، فإن الطريقة الرطبة هي المفضلة وذلك تجنباً لطرد الماء مرتين، إذ يطرد الماء مرة واحدة في فرن الاحتراق، أما إذا كانت المواد الخام الأولية تحتوي على طبقة سطحية رطبة فقط أو جافة فإن إضافة الماء إليها بغية استعمال الطريقة الرطبة هو تقدير خاطئ.

ب- موارد المياه:

تستعمل الطريقة الرطبة في حال وجود الماء بكمية وافرة (32%-40%) من فرن العجينة في منطقة المعمل، أما في حال عدم توفره بكميات مناسبة فمن الأفضل استعمال الطريقة الجافة.

ج- كلفة الوقود:

إن الوقود الغالي الثمن نسبياً يدعو إلى تفضيل استعمال الطريقة الجافة ذلك لأن الطريقة الجافة تستهلك وقوداً أقل مما تستهلكه الطريقة الرطبة.

د- فقدان الأتربة:

يغطي الطريقة الرطبة غباراً في التشغيل أقل مما تغطيه الطريقة الجافة.

هذا بالإضافة إلى أن هناك حالات تجبر القائمين على صناعة الاسمنت إلى تفضيل الطريقة الجافة وذلك عندما تكون المواد الأولية صلبة لدرجة يصعب تفتيتها بالماء، كما وتفضل الطريقة الجافة في

البلدان الباردة جداً، حيث يخشى على الماء من التجمد في الخليط، وكذلك في البلدان الجافة التي تعاني من قلة المياه وشحها.

وبصورة عامة يمكن تلخيص مراحل صناعة الاسمنت وفقاً للطريقتين على النحو التالي:

أولاً: استخراج الأحجار الكلسية والغضارية من المقالع.

ثانياً: تكسير الأحجار الكلسية والغضارية في الكسارات إلى قطع

صغيرة.

ثالثاً: تجفيف الأحجار المكسرة بواسطة محامص أسطوانية دوارة وخطها بنسب معينة (الطريقة الجافة) أو خلط المواد الخام مع الماء بنسبة معينة لتشكيل عجينة توضع في أحواض الوحل أو الطين (الطريقة الرطبة).

يتم التأكد من دقة نسب الخلط المطلوبة بالنسبة لكلتا الطريقتين عن طريق التحليل الكيميائي.

رابعاً: طحن مزيج المواد الخام في مطاحن أسطوانية دوارة تحتوي على مواد طاحنة قاسية تؤمن الطحن لدرجة عالية من النعومة.

خامساً: حرق وشي مزيج المواد الخام المطحونة للحصول على الاسمنت الخام (الكلنكر) داخل الأفران وتبريده بعدئذ.

سادساً: طحن الاسمنت الخام (الكلنكر) بعد إضافة النسبة اللازمة من الجبس لدرجة عالية من النعومة بواسطة مطاحن أسطوانية دوارة بداخلها مواد طاحنة ليصبح اسمنتاً والتأكد من تحقيقه للمواصفات المطلوبة.

سابعاً: تعبئة الاسمنت ضمن أكياس ورق خاصة أو ضمن أكياس خاصة بواسطة أجهزة آلية خاصة.

4-5 مراحل صناعة الاسمنت:

1-4-5 المواد الخام الأولية

1-1-4-5 انتقاء المواد الخام الأولية:

لدى التفكير بإنشاء مصنع لصناعة ما، تجرى في البدء دراسات عن إمكانية وطرق الحصول على الخامات اللازمة لهذه الصناعة وكمياتها وطبيعتها وتوفرها وغير ذلك من المعطيات، وفي صناعة الاسمنت تنحصر هذه الأبحاث والدراسات عن وجود أربع عناصر رئيسية هي: الكالسيوم - السيليسيوم - الألمنيوم - الحديد. ويشار إلى هذه العناصر بأكاسيدها، أما فيما يتعلق بالعناصر الأخرى اللازمة لصناعة الاسمنت فهي غير ضرورية لضالة نسبة وجودها، عند التأكد من تواجد هذه العناصر في الخامات الأولية تجرى عليها تجارب وتحاليل كيميائية وفيزيائية لتعيين كل من المعطيات التالية لها.

1-1-1-4-5 التركيب:

يجب أن تتوافر في تركيب الخامات الأولية ما يلي:

- تواجد العناصر الضرورية لصناعة الاسمنت وبالنسب المرغوب

فيها.

- عدم تواجد عناصر غير ضرورية وبنسب غير مرغوب فيها.

2-1-1-4-5 الانتظام في التركيب (التجانس والتناسق):

يجب أن تكون المواد الخام الأولية منتظمة التركيب (ذات تركيب واحد) لأن عدم الانتظام في تركيبها يتطلب إجراء عدد كبير من الاختبارات والتحاليل وبالتالي تغيير عمليات الخلط المختلفة التي يجب اجتنابها.

3-1-1-4-5 المميزات الفيزيائية:

تتوقف خطوات عملية التصنيع كثيراً على المميزات الفيزيائية للمادة الخام الأولية ومنها مقاومة المادة للسحق أو ما يطلق عليه اسم (قابلية السحق)، ودرجة تجانس المادة من حيث الصلابة والشكل، كما وتحدد درجة رطوبة المادة الخام الأولية، أي من الطريقتين أفضل.

4-1-1-4-5 الطبقات السطحية الكلسية للمقالع:

تزداد تكاليف القلع (استخراج المادة الخام الأولية) من المقالع بزيادة سمك الطبقة المتراكمة فوق المقلع.

5-1-1-4-5 الكمية:

لابد وأن تكون المواد الخام الأولية كافية. تحسب كفايتها على أساس الإنتاج السنوي للمعمل وعدد سنين التشغيل، ولذلك يجب أن تكون الكمية الموجودة فعلاً من المواد الخام الأولية بالمقلع زائدة من الحاجة التقديرية.

6-1-1-4-5 الموقع والنقل:

يحدد موقع المعمل تبعاً لموقع المواد الخام الأولية أو بالقوة من أماكن استهلاكه إلا أنه يفضل بناء المعمل بالقرب من مكامن المواد الخام الأولية لخفض التكاليف الصناعية للاسمنت الناتج.

5-4-1-2 المواد الخام الأولية الرئيسية والثانوية:

تؤلف المواد الخام الأولية الرئيسية ما يعادل 85% من وزن الكلنكر وتستعمل هذه المواد في معظم الحالات دون إضافة أي مواد أخرى.

أما المواد الخام الثانوية فهي المواد التي تؤلف ما يقل عن 15% من وزن الكلنكر وتستعمل لتعديل النسب المئوية لكل من السيليسيوم والألمنيوم والحديد في الكلنكر فيما إذا استعملت المواد الخام الأولية فقط للحصول عليه.

يبين الجدول التالي تصنيفاً لبعض المواد الخام الأولية:

المادة الخام	رئيسية أو ثانوية	عناصرها الرئيسية
الحجر الكلسي	مادة رئيسية	كالسيوم
الصخور الاسمنتية	مادة رئيسية	كالسيوم، سيليسيوم
	مادة رئيسية	ألمنيوم، حديد
الطباشير	مادة رئيسية	كالسيوم
فحمت الكالسيوم	مادة رئيسية	كالسيوم
الغضار	مادة رئيسية	سيليسيوم، ألمنيوم، حديد
حتالة الأفران العالية	مادة رئيسية	سيليسيوم، ألمنيوم، حديد
الرمل	مادة ثانوية	سيليسيوم
الحجر الرملي	مادة رئيسية	سيليسيوم
البوكسيت	مادة رئيسية	ألمنيوم

فلزات الحديد	مادة رئيسية	حديد
--------------	-------------	------

ويبين الجدول التالي التركيب النسبي للمواد الخام المذكورة آنفاً.

المادة الخام					
الحجر الكلسي	0.66	53.69	0.26	0.28	0.78
الصخور الاسمنتية	2.06	41.49	1.61	5.00	13.75
الطباشير	0.88	97.52	0.11	0.27	0.15
الغضار	-	6.75	5.72	49.12	54.24
حنثالة الأفران	2.75	45.50	0.65	11.81	37.37
فلز الحديد	1.17	4.76	72.30	4.76	9.02
البوكسيت	0.03	0.22	21.99	85.83	2.00
الرمال	2.72	5.22	4.82	18.46	61.35

يظهر الجدول السابق أن الاسمنت يصنع من خامتين رئيسيتين هما: الحجر الكلسي والغضار.

1-2-1-4-5 الحجر الكلسي

تختلف خواص الحجر الكلسي باختلاف نسبة الشوائب المرافقة لكاربونات الكالسيوم وتتدرج درجة صلابته من الدرجة الهشة (الحجر الكلسي النقي) إلى أقصى درجات الصلابة (الحجر الكلسي السيلييسي)، كما ويتدرج لونه من الأبيض الناصع إلى الأبيض المصفر إلى اللون البني، ويرجع ذلك إلى اختلاف الشوائب المرافقة ونسبها، ويظهر

الجدول السابق أن الحجر الكلسي يتكون أساساً من كربونات الكالسيوم بالإضافة إلى نسبة تختلف من نوع إلى آخر من كربونات المغنيزيوم وأكاسيد الحديد والألمنيوم والمنغنيز والمغنزيوم والسيليسيوم.

يتم استخراج الحجر الكلسي من المقالع بإحدى الطرق التالية:

أ- طريقة النسف: وتتم بإحداث عدة ثقوب على مسافات متساوية (3-5) م في الصخر ويقطر 15 مم، ثم توضع شحنت من الديناميت في هذه الثقوب ثم تفجر هذه الشحنت، فيتشقق سطح الصخر وتتطاير أجزاؤه إلى مسافات بعيدة.

ب- طريقة الخابور (الأسافين): تدق أسافين في طبقات الحجر الكسي وتطرق هذه الأسافين بطريقة منتظمة حتى يتشقق الحجر وترفع كتله.

ج- طريقة النشر: لا تتبع هذه الطريقة إلا إذا كانت طبقات الحجر الكلسي غير صلبة.

د- طريقة الآلات والأجهزة الميكانيكية: تعتبر هذه الطريقة إنتاجية وتستخدم فيها الجرافات والتركسات والضواغط الهوائية والبلدوزرات وغيرها.

5-4-1-2-2-4-5 الغضار أو الطين:

يقوم الغضار في صناعة الاسمنت بدور العامل الحمضي الذي يتحد مع الحجر الكلسي لتكوين المركب النهائي، وللغضار عديدة تختلف عن بعضها في خواصها الطبيعية، إلا أن لها هيكلًا كيميائيًا

وإحدى وهو سيليكات الألمنيوم المائية $Al_2O_3 \times SiO_2 \times H_2O$ يرافق ببعض الشوائب وأهمها: مركبات الحديد والمغنزيوم والقلويات والكلس.

3-1-4-5 الشوائب في المواد الخام وأثرها في الاسمنت:

وعند اختيار المواد الخام الأولية يجب الأخذ بعين الاعتبار طبيعة الشوائب ونسب وجودها في المواد الخام الأولية. فمثلاً:

1-3-1-4-5 كربونات المغنزيوم $MgCO_3$: يجب أن لا تزيد كميتها عن 5% لكونها ذات أثر سيء في صناعة الاسمنت حيث تؤدي إلى تفتت الاسمنت.

2-3-1-4-5 القلويات: تعتبر القلويات (3-6) بالألف حد أعظمي) ضارة وخاصة إذا كانت نسبتها عالية سواءً في المواد الخام الأولية أو في الاسمنت الناتج، لتشكيلها مركبات ثانوية تؤدي إلى انهيار المصبوبات الاسمنتية.

3-3-1-4-5 أكسيد المغنزيوم MgO : إن وجود أكسيد المغنزيوم بنسبة 1-3% في المواد الخام يعطي الاسمنت الناتج لون بني أما إذا زادت نسبته عن 5% فإنه يؤثر على قوة تحمل الاسمنت، لذا تجري على الأحجار الكلسية التي تحتوي على نسبة عالية منه عملية الطفو حتى تصبح نسبة أكسيد المغنزيوم فيها أقل من 5%.

4-3-1-4-5 خامس أكسيد الفوسفور P_2O_5 : إن وجود خامس أكسيد الفوسفور في المواد الخام الأولية يسبب صعوبات أثناء عملية الشوي وتكون نوعية الاسمنت الناتج غير جيدة حيث يكفي أن يوجد في المواد الخام الأولية بنسبة 1% حتى يؤدي إلى خفض نسبة سيليكات

ثلاثية الكلس C_3S بمقدار 9.9% ورفع نسبة سيليكات ثنائية الكلس C_2S بمقدار 10.9% وهذا بالتالي يؤدي إلى اضعاف قوة الاسمنت.

5-4-3-1-5 الكلوريدات: إن وجود (1) بالألف من الكلوريدات فأكثر سواء في المواد الخام الأولية أو في الاسمنت الناتج يضعف من قوة تحمل الاسمنت بنسبة كبيرة.

6-3-1-4-5 أوكسيد الكالسيوم الحر CaO : إن انخفاض نسبة أوكسيد الكالسيوم الحر في الكلنكر الناتج يؤدي إلى خفض نسبة سيليكات ثلاثية الكلس C_3S وبالتالي تصبح مقاومة الاسمنت غير كافية أما إذا كانت نسبة أوكسيد الكالسيوم الحر في المواد الخام مرتفعة فإن الكلنكر الناتج يكون غنياً بأوكسيد الكالسيوم الحر وهذا ما يؤدي إلى زيادة تمدد الاسمنت عند تجمده (نسبة الحر في اسمنت بورتلاند 2% بالوزن).

7-3-1-4-5 أكاسيد الحديد والألمنيوم: إن وجود أكاسيد الحديد والألمنيوم في المواد الخام الأولية ضرورية. (0.66 في اسمنت بورتلاند).

لأنها تشكل مواد سائلة في الفرن تساعد على تسريح التفاعلات الكيميائية.

4-1-4-5 نسبة تركيب خلطة المواد الخام للاسمنت: ينبغي أن يحتوي مخلوط المواد الخام الجافة للاسمنت على النسب التالية:

حجر كلسي 75-77%

غضار 23-25%

هذا ويلاحظ أنه في حالة احتواء الغضار على نسبة من كربونات الكالسيوم فإنه تضاف كميات أقل من الحجر الكلسي لتحقيق النسبة الآتفة الذكر، كما أنه في حالة عدم احتواء الغضار والحجر الكلسي على النسبة اللازمة من السيليس (5 %) فإن تركيب مخلوط المواد الخام للاسمنت يكون على النحو التالي:

حجر كلسي	75-70 %
غضار	25-20 %
رمل سيليسي	5 %

وبما أن الاسمنت ينبغي أن يكون محققاً لمواصفات معينة لذا فإن المواد الخام الأولية ينبغي أن تكون واقعة ضمن الشروط التالية:

1-4-1-4-5 حدد العالم ميكائيل نسبة المواد الخام الأولية لتحضير اسمنت بورتلاند العلاقة التالية:

$$\text{—} = \text{مودول هيدروليكي}$$

إن قيمة هذا المعامل من أجل الاسمنت الطبيعي هي بحدود (1.7-2.4) ومن أجل الاسمنت عالي الألمنيوم هي بحدود (0.5-0.65).

2-4-1-4-5 اختصر العالم كول العلاقة السابقة بعلاقة أبسط منها هي:

$$\text{—} = \text{مودول سيليس}$$

إن قيمة هذا المعامل من أجل الاسمنت يتراوح وسطياً ما بين (2.4-2.7) لقد وجد أنه إذا كانت قيمة مودول هيدروليكي عالية، فإن

الاسمنت الناتج يتصف بأنه يتمدد كثيراً وأن المصبوبات الاسمنتية تكون سهلة التشقق، أما عندما تكون قيمته منخفضة فإن الاسمنت الناتج يكون سهل التقطت، وبما أن الاسمنت الحاوي على نسبة عالية من الكلس أقوى من الاسمنت الحاوي على نسبة منخفضة من الكلس، لذا يجب الاحتفاظ دوماً بقيمة عالية للكلس في الاسمنت ولكن ضمن حدود ثابتة وقد عبر كول عن علاقة بضبط كمية الكلس في الاسمنت أسماها درجة الإشباع الكلسي.

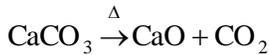
درجة الإشباع الكلسي = —

وتكون قيمته من أجل الاسمنت العادي بحدود 90-95 % ومن أجل الاسمنت سريع التجمد بحدود 95-98 % وبصورة عامة يجب أن لا تزيد درجة الإشباع الكلسي على 1.02 ولا تقل عن 0.66.
3-4-1-4-5 أمثلة:

بفرض أن التحليل الكيميائي قد بين أن التركيب الكيميائي لكل من الحجر الكلسي والغضار المراد استخدامهما هو كما يلي:

المادة الخام					
حجر كلسي	0.3	52.9	0.8	1.2	2.9
غضار	2.1	4.3	8.5	22.2	50.4

احسب النسبة اللازمة من كل منهما لتشكيل اسمنت نسبة كربونات الكالسيوم فيه 76 %.
الحل:



100 65

52.9 حجر كلسي س

4.3 غضار ع

س = $\frac{100 \times 52.9}{100} = 94.5$ وزن كربونات كاربونات الكالسيوم في

الحجر الكلسي.

56

ع = $\frac{100 \times 4.3}{100} = 7.7$ وزن كربونات الكالسيوم في الغضار.

56

وبما أن المطلوب هو اسمنت نسبة كربونات الكالسيوم فيه 76 %

فيكون:

$18.5 = 76 - 94.5$ مقدار زيادة كربونات الكالسيوم بالحجر

الكلسي.

$68.3 = 7.7 - 76$ مقدار نقص كربونات الكالسيوم بالغضار.

وبذا تكون نسبة الكلس إلى الغضار هي:

$\frac{68.3}{3.69} = \frac{68.3}{18.5} = \frac{3.69}{1}$

غضار 18.5 1

احسب نسبة المواد الخام اللازمة لتشكيل اسمنت قيمة المودول -

هيدروليك له هي (2) ؟

الحل:

نطبق من أجل ذلك علاقة ميكائيل:

$\frac{كلس}{ن} = (س - هـ)$

$$\text{غضار} = \text{ه}_1 - (\text{ن} \cdot \text{س}_1)$$

حيث ن = قيمة المودول هيدروليكي المطلوبة.

$$\text{س} = \text{مقدار} \quad \text{في الغضار}.$$

$$\text{ه} = \text{مقدار} \quad \text{في الغضار}.$$

$$\text{ه}_1 = \text{مقدار} \quad \text{في الحجر الكلسي}.$$

$$\text{س}_1 = \text{مقدار} \quad \text{في الحجر الكلسي}.$$

وباستبدال قيم المواد (المذكورة في التحليل السابق) في العلاقة

السابقة نحصل على:

$$\frac{3.65}{1} = \frac{(81.1 - 4.3) \cdot 2}{(4.9 \times 2) - 52.9} = \frac{\text{كلس}}{\text{غضار}}$$

2-4-5 تكسير الخامات: تكون الأحجار الكلسية المستخدمة من

المقالع كبيرة نسبياً، لذلك يعتمد إلى تكسيرها إلى قطع صغيرة وتستهمل

في عملية التكسير نوعان من الكسارات وهما:

1-2-4-5 الكسارات الفكّية () :

وتستخدم في تكسير كتل الأحجار الكبيرة الصلبة التي قد يصل

قطرها إلى 90 سم وتحولها إلى أحجار صغيرة يصل قطرها إلى حوالي

20 سم.

تتألف الكسارة الفكّية من فكين أحدهما ثابت والآخر متحرك يأخذ

حركته بواسطة دوران لا مركزي () ويصنع الفكان من الحديد

الصلب المتحمل لقوة صدم الأحجار الكبيرة أثناء تنزيلها من عربات

النقل ولقوة ضغطها أثناء عملية التكسير.

5-4-22 الكسارات المطرقة () :

من مميزاتا أنها تكسر الأحجار الكبيرة والمتوسطة إلى قطع صغيرة يمكن ادخالها إلى المطاحن مباشرة.

هذا وقد يعتمد المعمل على نوع واحد من الكسارات أو كليهما تبعاً لقياس الأحجار المستخرجة من المقالع.

بعد عملية التكسير تنقل الأحجار المكسرة إلى قسمها في مستودعات المواد الخام لتخزينها فيها لحين اجراء عملية عملية الطحن عليها.

5-4-3 تجفيف أو إضافة الماء إلى المواد الخام الأولية:

لما كانت كل من الطريقتين المتبعتين في صناعة الاسمنت تختلف كل واحدة عن الأخرى بنسبة الماء في مخلوط المواد الخام قبل الطحن. لذا نميز في هذه المرحلة فيما بينهما:

5-4-3-1 الطريقة الجافة: يعمد إلى إزالة ماء الرطوبة من الغضار وذلك بتسخينه لدرجة 350 م داخل محامص أسطوانية دوارة، والغضار الناتج يتصف بأنه لا يقاوم فعل الماء.

5-4-3-2 الطريقة الرطبة: يضاف الماء إلى الغضار وفق النسبة التي تتراوح ما بين 32-40% في أحواض خاصة مزودة بأذرع دائرية متحركة تتدلى منها أذرع على هيئة سلاسل رأسية تصل إلى قاع الحوض حتى لا يترسب الغضار بقاعه ويخرج الخليط أثناء التحريك من فتحات جانبية مغطاة بشبك معدني يسمح فقط للخليط دون قطع الطين بالمرور خلالها ثم يضغط المحلول إلى أحواض الوحل أو الطين (

(لتخزينه قبل الطحن ويمكن التحكم في نسبة الماء بعمل اختبارات متكررة لقياس اللزوجة.

في نهاية المرحلة بالنسبة لكلتا الطريقتين تخلط المواد الخام بالنسبة المقررة ويتم التأكد من النسب عن طريق التحليل الكيميائي في المخبر.

4-4-5 طحن المواد الخام:

تستعمل في عملية طحن المواد الخام الطواحين الدوارة التي هي عبارة عن اسطوانات أفقية كبيرة من الحديد القاسي السميك التي يصل قطرها إلى 2.5 م وطولها إلى 14م، ويغطي السطح الداخلي للطاحون مجموعة من البلاكات المعدنية القاسية وذلك من أجل حماية جسم الطاحون، تقسم هذه الأسطوانات داخياً إلى عدد من الغرف (اثنتان فأكثر) تفصل فيما بينها حواجز ناقصة المركز مثقبة بالتناوي، ولكل غرفة نافذة علوية متينة لها غطاء يسمح بتفريغ أو إضافة مواد الطحن أو بالكشف الميداني عند الحاجة، وهذه الغرف ليست متساوية الأبعاد فأكبرها الغرفة رقم (3) تليها الغرفة رقم (1) ثم الغرفة رقم (2) وهي مزودة بمجموعة من الكرات المعدنية الصلبة ذات الأحجام المختلفة، ولكل طاحون فتحتان الأولى في بدايتها وهي فوهة التغذية (دخول المواد الخام) إلى داخل الطاحون وفتحة في مؤخرتها وهي فوهة التصريف وتكون مزودة بمنخل يسمح بمرور المواد المطحونة دون غيرها، هذا ويدور الطاحونة محرك كهربائي ضخم.

تتم تغذية الطواحين بالمواد الخام الأولية بواسطة أجهزة التغذية التي هي عبارة عن موازين آلية مؤلفة من صينية دوارة مركبة في أسفل خزانات المواد الخام الجافة ومزودة بذراع عرضي يمكن تقريبه داخلياً أو تبعيده خارجياً لتحديد كمية المواد النازلة إلى فوهة التغذية للطاحون.

أما عملية الطحن فتحصل بهرس المواد الخام التي تنحصر بين الكرات المعدنية الصلبة عند تصادمها ببعضها وكذلك من جراء سقوطها من أعلى ارتفاع تصله نتيجة لدوران الطاحونة إلى الأسفل، وتجري عملية الطحن بالتدرج في كل غرفة على حدة بحيث نحصل في كل واحدة منها على درجة نعومة معينة، تنتقل بعدها المادة الخام إلى الغرفة التالية خلال ثقب الحواجز الناقصة التي تسمح بمقاسات خاصة بالمرور، وحين تصل المواد الخام إلى الغرفة الأخيرة للطاحون تكون في درجة النعومة المطلوبة.

من الملاحظ أن كرات الطحن المعدنية يقل حجمها في الغرف التالية عنها في الغرف التي تسبقها حتى إذا وصلت إلى الغرفة الأخيرة فتستبدل كرات الطحن المعدنية بأسطوانات معدنية صلبة صغيرة تسمح بتنعيم المواد الخام إلى الدرجة المطلوبة.

تتم عملية الطحن بإحدى الطريقتين التاليتين:

1-4-4-5 الطحن في الدارة المفتوحة:

في هذه الطريقة يتم إدخال شحنة الطحن دفعة واحدة تساوي حمولة الطاحونة من المواد الخام وتغلق منافذ الطاحونة حتى يتم اكتمال الطحن إلى درجة النعومة المطلوبة (تغذية متقطعة).

5-4-4-2 الطحن في الدارة المغلقة:

هي هذه الطريقة يتم تغذية الطاحونة بالمواد الخام بصورة مستمرة وبدون انقطاع، وتخرج المواد الخام من الطاحونة حالما يتم طحنها حيث تنقل إلى غربال لفصل المواد المطحونة الخشنة عن الناعمة والتي تعاد إلى الطاحونة من جديد مع المواد الخام الملقمة، وبهذه الطريقة يحدث استمرار في التغذية والتصريف من الطاحونة.

إن لكل من الطريقتين ميزات ومساوئ نذكر منها:

1- إن كمية الإنتاج في الدارة المغلقة هي أعلى من الدارة المفتوحة.

2- إن المواد المطحونة في الدارة المفتوحة ذات درجة عالية من النعومة أكثر من نعومة المواد المطحونة في الدارة المغلقة، وبهذا يكون الاسمنت الناتج بطريقة الطحن في الدارة المفتوحة ذو نوعية أجود.

3- إن المواد المطحونة في الدارة المفتوحة متجانساً كلياً في حين أن المطحونة بالدارة المغلقة غير متجانسة كلياً.

يجرى على ناتج المواد الخام من الطواحين الاختبارات والتحليل

التالية:

1- تحليل كيميائي دقيق كل (30-60) دقيقة لمعرفة نسبة كربونات الكالسيوم.

2- تعيين درجة نعومة المواد المطحونة لما لها أثر كبير أثناء عملية الشوي والتي تتوقف على حالة الكرات المعدنية الموجودة في الطواحين، إذ أن الكرات المعدنية المتآكلة يلزم تغييرها كلما لزم الأمر.

3- مراقبة نسبة الماء في المواد الخام المطحونة (الطريقة الرطبة) إذ تؤثر هذه النسبة على كمية الوقود اللازم لعملية الشوي داخل الفرن وفي خواص الكنكر الناتج.

4- مراقبة اللزوجة في خليط المواد الخام المطحونة (الطريقة الرطبة) وذلك لعمل حساب قابليتها للحركة في الأنابيب والمواسير حتى لا يحدث اجهاد لمضخات الضغط.

5-4-5 شي (حرق) المواد المطحونة في الأفران:

إن عملية الشوي للمواد المطحونة تتم حالياً في الفرن الدوار، ويتكون الفرن الدوار من أسطوانة معدنية مائلة (4% عن الأفق) ومصنوعة من الصلب المبطن بالآجر الحراري الذي يفصله عن الأسطوانة المعدنية طبقة من مادة عازلة للحرارة ويتراوح طول الفرن من 30-150م، وقطره 1.8-4.80م، وذلك حسب الإنتاج المطلوب. والفرن محمول على أربعة أو خمسة حلقات تدور على عجلاته ضخمة بواقع دوره / الدقيقة. تدخل المواد الخام المطحونة سواء منها الرطبة أو الجافة حسب الطريقة المتبعة في الصناعة باستمرار من الناحية العليا للفرن وتنتقل بالجاذبية إلى الناحية الأخرى للفرن، وتتم عملية الشوي باستخدام الغاز أو الفيول أو بل أو الفحم الحجري وذلك بوجود الهواء وتبلغ درجة حرارة الشوي الأعظمية 1400-1500م.

أما عملية الشوي في الفرن فتتم على النحو التالي:

الطريقة الجافة: يرسل اللقيم (المواد المساقة إلى الفرن) إلى حلزون ناقل ومنه يوزع خلال أنبوب معقوف خاص إلى الطرف العلوي للفرن

الدوار وفي حال كون إحدى المواد الخام ذات نعومة فإنه يعمد إلى إضافة كمية ضئيلة نسبياً من الماء إلى اللقيم وبذلك يمكن انقاص ما تحمله غازات الاحتراق من الغبار.

الطريقة الرطبة: ينقل اللقيم إلى الفرن بواسطة دولاب فيريس الذي يتألف من دولاب يدور حول محور أفقي ويحمل في طرف محيط دائرته سلسلة من الدلاء (ج دلو) التي تملأ أثناء دوران الدولاب من مستودع الوحل أو الطين المملوء دوماً إلى حد ثابت، ثم تفرغ ما تحمله في أنبوب تلقيم الفرن .

وعند دخول المواد للفرن فإن أول عملية تتم هي: تبخر ماء الرطوبة من المواد بواسطة الغازات الساخنة (100م) و ثم تسخن المواد حتى درجة الاحمرار (800-900 م) عند اقترابها من منطقة التكليس حيث تحترق المواد العضوية وتفقد غاز ثاني أكسيد الكربون ويتفكك قسم من الكبريتات الموجودة فيها محررة ثالث أكسيد الكبريت ويحدث تطاير جزئي للأملاح كالكلوريدات والقلويات وتتبخر وتتصعد جزئياً، وفي هذه المرحلة تفقد المواد الجافة ثلث وزنها الأصلي .

أما في منطقة الشوى (المناطق الساخنة من الفرن 1400-1500م) فيتحول ما بين 20-30% من كتلة المواد الجافة إلى سائل (صهارة مائعة) وفي هذا السائل المنصهر تجري غالبية التفاعلات الكيميائية المكونة للإسمنت الخام (الكلنكر) الذي يختلف في خواصه عن خواص المواد الخام المطحونة، حيث تتحد الأكاسيد مع بعضها البعض مكونة عدة مركبات أهمها:

1- سيليكات ثلاثية الكلس $3CaO.SCO_2$ ورمزها (C_3S) وهي المادة الرئيسية التي تلعب الدور الهام في تماسك الإسمنت وقساوته وتدعى بعلم المعدنيات آليت .

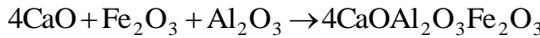
2- سيليكات ثنائية الكلس $2CaO.SCO_2$ ورمزها (C_3A) وتدعى بعلم المعدنيات بيليت .

3- ألومينات ثلاثية الكلس $3CaO.N_2O_3$ ورمزها (C_3A) وتدعى بعلم سيليت .

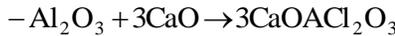
4- ألومينو حديد رباعي الكلس $4CaO.Al_2O_3Fe_2O_3$ ورمزها (C_4AF) وتدعى بعلم المعدنيات ديليت.

إن مقدار كل من هذه المركبات الأربع يتم حسابه بحسب قوة التفاعلات بين الأكاسيد التي تتم على النحو التالي :

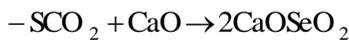
1- يتحد أوكسيد الحديد الموجود في مخلوط المواد الخام مع مقدار من أوكسيد الألمنيوم وأوكسيد الكالسيوم لتكوين مركب ألومينو حديد رباعي الكلس .



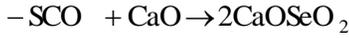
2- يتفاعل ما بقي من أوكسيد الألمنيوم مع ما يكافؤه من أوكسيد الكالسيوم لتكوين مركب ألومينات ثلاثية الكلس :



2- يتحد أوكسيد السيليس مع ما يكافؤه من أوكسيد الكالسيوم لتكوين مركب سيليكات ثنائية الكلس.



3- يتحد أكسيد السيليوس مع ما يكافؤه من أكسيد الكالسيوم لتكوين مركب سيليكات ثنائية الكس.



4- يتحد الكمية المتبقية من أكسيد الكالسيوم مع المقدار اللازم من سيليكات ثنائية الكلس لتكوين مركب سيليكات ثلاثية الكلس الحقيقية .



إن الكمية المتبقية من سيليكات ثنائية الكلس بنتيجة التفاعل تشكل النسبة الحقيقية لها في الاسمنت الناتج .

- بعد أن يخرج الكلنكر من الفرن يعمد إلى تبريده في اسطوانات التبريد (المبردات) فتتخفض درجة حرارته مباشرة، ويستفاد من الحرارة الناتجة عن عملية تبريد الكلنكر في توفير منبع حراري لسد احتياجات التسخين وذلك إما لتسخين المياه من أجل الاستعمالات الخاصة والتدفئة أو لتسخين الهواء المطلوب تسخينه لتغذية الفرن حيث يقلل من كمية الوقود المستهلك في الفرن، أو من أجل التسخين الأولي للمواد قبل دخولها للفرن .

تتكون أحياناً داخل الفرن حلقات () تعيق عملية الشوي وإنتاج الكلنكر الجيد يمكن تصنيفها وفق مايلي :

آ- حلقات منطقة التجفيف :

تتكون هذه الحلقات من :

1- تطاير غبار الكلس مع الهواء، إلى نهاية الفرن وتراكمه في منطقة السلاسل .

2- عدم ضبط لزوجة العجينة وتغيرها باستمرار .

3- عدم كفاية الهواء اللازم لحرق الوقود .

ب- حلقات منطقة التكلس :

يصعب رؤية هذه الحلقات إلا إذا أوقف الفرن، ويلاحظ تكونها عند الشعور بأن إنتاج الفرن قد انخفض أو بنتيجة ضغط الغازات داخل الفرن وتتكون هذه الحلقات من :

1- تطاير غبار الكلنكر مع الهواء المتكون من عدم كفاية الحريق

2- ادخال كمية كبيرة من المواد مرة واحدة إلى الفرن .

3- زيادة معامل اليليكا .

4- إهمال التحكم في نسبة الكربونات .

ج- حلقات منطقة الشوى أو الحرق :

تتكون هذه الحلقات من :

1- عدم كفاية الهواء المستعمل لحرق المواد .

2- صغر قطر منطقة الحزن .

3- استعمال فيول ذي قدرة حرارية منخفضة .

4- تركيب المواد الأولية غير صحيح .

5- ارتفاع عامل الإشباع الكلسي .

6- عدم نعومة المواد الأولية المطحونة .

7- تراكم الكلنكر العنصر بالقرب من نهاية الفرن .

5-4-6 طحن الاسمنت الخام (الكلنكر) :

يعطي الكلنكر المطحون لوحده مع الماء عجينة تتجمد بسرعة زائدة لا توافق الإستعمال التجاري أو العادي .

لذا يحتاج الأمر إلى تبطأة زمن شكة (تجمده) فيضاف إليه مادة مؤخرة للتجمد غالباً ما يطلق عليها اسم الوسيط السالب، تلك المادة التي تجعل التحكم بالتجمد والتماسك يسيراً. هذا ويمكن استعمال مواد عديدة لهذا الغرض، إلا أن المادة الوحيدة الشائعة التي عرفت منذ سنين عديدة وحتى الآن هي الحبس (كبريتات الكالسيوم المائية) أو الحبس المكلس () التي تطحن مع الاسمنت الخام (الكلنكر) للاستفادة منها في تبطأة زمن الشك .

هذا ومن جهة ثانية فإنه لا يصح الاعتقاد أنه كلما زادت نسبة الجبس كلما بطأ زمن الشك، لأنه عند إضافة الجبس بنسبة أكثر من المحدد لها تتحد كبريتات الكالسيوم مع ألومينات ثلاثة الكلس وبذلك يزول تأثير الجبس كعامل مبطيء للتجمد ويصبح الاسمنت سريع الشك لفترة ما.

يلجأ لتحديد نسبة الجبس المطلوب إضافتها إلى الكلنكر إلى

القانون التالي :

$$ك = \frac{100 (ج - س)}{ج - ر}$$

حيث :

ك = وزن الكلنكر اللازم للحصول على 100 كغ من الاسمنت .
ج = نسبة ثالث أكسيد الكبريت () المئوية في الجبس

س = نسبة ثالث أكسيد الكبريت () المئوية في الاسمنت .

ر = نسبة ثالث أكسيد الكبريت () المئوية في الكلنكر

ملاحظة : يعبر عن جميع الأحرف التي تمثل النسب المئوية بكسور عشرية تتراوح نسبة الجبس الممكن إضافته إلى الكلنكر ما بين 2-6 % بالوزن وذلك حسب نقاء الجبس والتركيب الكيميائي للكلنكر .
أما عملية طحن الكلنكر والجبس فتتم باستخدام مطاحن اسطوانية دوارة تشبه الطواحين الدوارة المستخدمة في طحن المواد الخام الأولية ويتم الطحن فيها وفق إحدى الطريقتين (دائرة مفتوحة- دائرة مغلقة) .
هذا ويجب أن تعمل المطاحن بحيث تكون درجة حرارة الاسمنت في داخلها منخفضة قدر الإمكان إذ ينبغي أن تكون درجة حرارته أقل من 120م وذلك لأنه من الممكن أن يتصف الاسمنت الذي يتعرض لدرجة حرارة تزيد عن 120م بصات تجميدية غير نظامية (تجمد كاذب)، وغالباً ما يعزى هذا التغيير الطارىء في الصفات التجمدية إلى وجود الكربونات القلوية أو لفقد الجبس بعض ماء التبلور، إلا أن هذه الملاحظات لا تزال بحاجة إلى إثبات كاف، ولتأمين الشروط المتعلق بدرجة حرارة الاسمنت داخل المطحنة يعمد إلى عمل رذاذ رشاش من

الماء داخل الطاحونة في الغرفة النهائية عند خروج الاسمنت، وقد وجد أنّ هذا الماء لا يؤثر في الاسمنت أو في درجة شكه أو في خواصه. وتجري مراقبة درجة حرارة الاسمنت في الطاحونة بواسطة مقياس حرارة مسجل مركب على المطاحن النهائية .

مثال : يحوي كلنكر 0.5% من ثالث أكسيد الكبريت ويحوي الجبس المراد استعماله معه 43% من ثالث أكسيد الكبريت، فكم كلغ يلزمنا من الكلنكر المذكور لصنع (100) كغ من اسمنت يحوي 1.5% من ثالث أكسيد الكبريت، ووزن الجبس اللازم إضافته .

$$ك = \frac{100 (ج - س)}{ج - ر}$$

$$ك = \frac{(0.015-0.43) 100}{0.005 - 0.43} = 97.65 \text{ كغ وزن الكلنكر اللازم}$$

$$100 - 97.65 = 2.35 \text{ كغ وزن الجبس اللازم إضافته .}$$

ملاحظات :

1- إن وجود ثالث أكسيد الكبريت في الكلنكر بنسبة لا تتجاوز بضعة أعشار بالمئة يؤثر بنسبة ضئيلة جداً كمؤخر للتجمد، إما إذا احتوى اللقيم والوقود (الفيول أويل) المستعملان لإنتاج الكلنكر على كمية عالية نسبياً من الكبريت بحيث تجعل نسبة ثالث أكسيد الكبريت في الكلنكر الناتج مساوية إلى 1% فأكثر، فإن ذلك يتطلب إنقاص كمية الجبس المراد طحنها مع الكلنكر .

2- ينبغي أن يكون الجبس المستعمل خالياً من الرطوبة السطحية، ولهذا فإنه يخزن في مكان جاف.

3- يفضل أن تكون حجم جزئيات الجبس المستعمل مماثلاً نوعاً ما لحجم جزئيات الكلنكر .

4- يجب أن يدخل الكلنكر إلى المطاحن جافاً ولهذا يجفف عندما يكون مخزناً في مكان مكشوف بمزجه مع الكلنكر الذي لا يزال محتفظاً بقليل من حرارة الفرن أو يجفف بأي وسيلة أخرى إذا وجدت بعض الصعوبات التي تمنع تجفيف الكلنكر بمزجه مع الكلنكر الساخن، إنما يجب أن لا تكون درجة حرارة الكلنكر الداخل إلى المطحنة مرتفعة كثيراً بالنسبة للدرجة العادية.

5-4-6-1 الشك والتجمد في الاسمنت :

عندما خلط الاسمنت بالماء ليكون عجينة، فإنه العجينة تقل لدونتها تدريجياً بمضي الوقت حتى يصل إلى درجة التجمد، وعندما تفقد العجينة لدونتها وتصبح متعكسة تماماً بحيث تستطيع أن تتحمل ضغط معين ملحوظ يقال أنها قد شكت تماماً، والتفاعلات الكيميائية التي تحدث عندما يشك الاسمنت ويتجمد يصحبها دائماً ارتفاع في درجة الحرارة يطلق عليها اسم حرارة الاماهة.

ينقسم زمن الشك إلى قسمين: الشك الابتدائي والشك النهائي تكون عجينة الاسمنت قد تماسكت وأصبحت * * مقاومة ووصلت إلى دور التجمد. هذا ويجب أن لا يكون شك الاسمنت سريعاً أو بطيئاً إذ أنه في حالة الشك السريع لن يكون هناك وقت كاف لنقل عجينة الاسمنت إلى موقع الصب قبل فقد لدونتها، وفي الحالة الثانية يحتاك الشك إلى وقت طويل مما يعمل على تعطيل العمل، أما التفسير طبيعية عملية الشك والتجمد في عجينة الاسمنت وإن كانت لا تزال مجال بحث، إلا أن هناك بعض الايضاحات والتفسيرات نذكر منها :

بعد أن تبدأ كمية الماء اللازمة لعملية الخلط في مباشرة التفاعل مع المواد الموجودة على سطح حبيبات الاسمنت، يتكون معلق جلاتيني وبالتدرج يتزايد في الحجم وفي القوام في جميع أنحاء الخليط وتأخذ عملية الإماهة مكانها وتتكون بعدئذٍ بعض البلوريات لتفاعل الجبس مع الألومين، ومن الممكن أن يعزى الشك الابتدائي لتكون بعض هذه البلورات بين حبيبات الإسمنت الفردية فتسبب سرعة التجمد التي يمكن صلاحيتها في عجينة الاسمنت التي تحتوي على نسبة الماء المكونة للقوام النموذجي، وبالنسبة للشك النهائي فيبدو عدم تميزه ببعض الظواهر الطبيعية فيما عدا ما نلاحظ من تحمل عجينة الاسمنت للضغط.

وبينما تتقدم عملية الاماهة مع حبيبات الاسمنت فإنه تتكون بعض المعلقات الجلاتينية ويغظ قوام هذه المعلقات وتتجدد حاصلة على هيكلها البلوري، كما وتتكون بعض بللورات حرة في العجينة ولكن من المعروف أن التبلور لا يلعب دوراً مهماً في عملية التجمد الأولى .

العوامل المؤثرة على خواص الشك في الاسمنت :

هناك عدة عوامل تؤثر على سرعة أو بطء تجمد الاسمنت تعود إما لتركيب المزيج أو عملية الشوي أو الطحن أو الجو المحيط بالمزيج نذكر منها:

1- إذا استعمل الاسمنت الناتج مباشرة من طحن الكلنكر فإن زمن الشك يحدث سريعاً. لذا تضاف إليه نسبة -1 % من الجبس، فتعمل هذه الأظفة كعامل مبطيء لعملية الشك.

2- إن عجينة الاسمنت المعرضة لجو مشبع ببخار الماء تشك أبطأ مما لو كانت معرفة لجو جاف.

3- كلما ازدادت درجة حرارة الماء والاسمنت عند الخلط كلما كانت عملية شك الاسمنت أسرع.

4- إن النسبة المئوية للماء المستعمل في تحضير عجينة الاسمنت تؤثر بدرجة كبيرة على زمن الشك، فالعجينة ذات النسبة العالية من الماء تشك أبطأ من العجينة الجافة نسبياً وعلى ذلك تحدد نسبة الماء لعمل العجينة ذات القوام النموذجي عند عمل اختبار زمن الشك.

5- كلما زادت نعومة الاسمنت كلما كان زمن الشك أسرع وذلك بسبب النشاط الكيميائي الفعال.

ملاحظة :

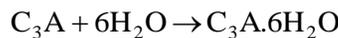
يمكن الحصول على قياس لزمن الشك في الاسمنت بعمل عجينة ذات قوام قياسي بمقاييس وظروف معينة وباستخدام جهاز شيكات، واشترطت المواصفات القياسية للاسمنت البورتلاندي العادي والسريع التجمد ألا يحدث الشك الابتدائي قبل مضي 45 دقيقة وألا يتأخر الشك النهائي عن عشر ساعات.

5-4-6-2 ميكانيكية عملية إبطاء الشك بالجبس:

تعتبر عملية التحكم في زمن الشك من العمليات الهامة في صناعة الاسمنت الذي لا يحتوي على مبطيء للشك - مثل الجبس- يشك بسرعة كبيرة قد لا تمكن من إتاحة وقت كاف لاتمام عملية الخلط

مع المكونات الأخرى أثناء تحضير عجينة الاسمنت (مونة الاسمنت) على الوجه الأكمل ثم عملية نقل هذه العجينة إلى مكان الصب.

تزداد سرعة شك الاسمنت بازدياد نسبة الألومين والحديد فيه، أو ازدياد نسبة المركبات المحتوية على هذه العناصر في الاسمنت وهي ألومينات ثلاثية الكلس ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot C_3A$) ألومينات حديد ورباعي الكلس ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot C_4AF$) وهذان المركبان هما المسؤولان عن الشك الوميضي (تجمد خاطيء) حيث أن ألومينات ثلاثية الكلس تتميز بأعلى معدل للإماهة بين المكونات الرئيسية الأربع للاسمنت ويليهما ألومينات حديد رباعي الكلس ثم سيليكات ثلاثية الكلس وأخيراً سيليكات ثنائية الكلس، ولذلك فعند إضافة الماء (في حالة عدم وجود الجبس كمادة مبطنة داخل الاسمنت) يبدأ بسرعة المركب الأول في الإماهة يليه المركب الثاني وينتج عن هذا انفصال بلورات من ألومينات ثلاثية الكلس المائية بكمية قد تكون كافية لتماسك الخلط وحدوث الشك الوميضي (تجمد خاطيء) ويكون ذلك مصحوباً بارتفاع درجة الحرارة ويفسر التفاعلان التاليان إماهة هذين المركبين:



أما في حالة وجود الجبس كمادة مبطنة للشك، فإن الجبس يتفاعل

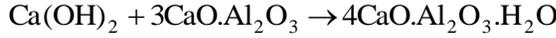
مع ألومينات ثلاثية الكلس مكوناً كبريتات ألومينات الكلس المائية:



وهناك تفسير آخر وهو أن الجبس يتفاعل مع المواد القلوية التي

قد تكون موجودة بالاسمنت معطياً ماءات الكالسيوم الذي يتفاعل بدوره

مع ألومينات ثلاثي الكلس مكوناً مركباً أكثر ثباتاً هو ألومينات رباعية الكلس المائية:

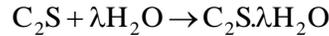


ويعزز هذا التفسير ظاهرة زيادة تبطيء الشك في حالة إضافة كمية كبيرة من الكلس إلى الاسمنت.

وفي جميع الأحوال فإنه ينتج عن إضافة الجبس كمادة مبطنة أن يقل تركيز ألومينات ثلاثية الكلس في المحلول إلى درجة لا تسمح بانفصال بلورات ألومينات ثلاثية الكلس المائية ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) متيحاً بذلك وقتاً كافياً لإمهاء سيليكات ثلاثية الكلس البطيئة، وينتج من هذه الإمهاء انفصال بلورات من ماءات الكالسيوم في وسط جلاتيني من سيليكات ثنائية الكلس المائية الذي يتم تبلور، ببطء بعد ذلك.



ويلاحظ أن هذه العملية تستمر حتى يتم استنفاد الجبس أو يتم استنفاد ألومينات ثلاثية الكلس بينما تستمر سيليكات الكلس في الإمهاء، فإذا ما تم استنفاد الجبس أولاً فإن ألومينات ثلاثية الكلس المتبقية تبدأ في الإمهاء ولكن تتبلور سيليكات ثنائية الكلس حسب التفاعل:



يتم ترسيب البلورات المائية المتكونة في وسط المنتجات المتكونة من إمهاء سيليكات ثلاثية الكلس التي سبق ذكرها ويزيد ذلك بالطبع من سرعة تماسك الخلطة وبالتالي من سرعة الشك الابتدائي.

7-4-5 تعبئة الاسمنت:

يساق الاسمنت الناتج بواسطة الهواء المضغوط بسرعة تتراوح ما بين 1.8-2.5 م/د إلى أجهزة التعبئة التي هي عبارة عن أنابيب تنقل الاسمنت إلى داخل الأكياس التي تكون عادة محمولة بمحامل خاصة تهتز باستمرار بغية طرد الهواء من بين جزئيات الاسمنت أثناء تعبئة الأكياس وتتصل بقبان آلي من شأنه أن يقطع تيار الاسمنت عن الكيس متى بلغ وزنه (50) كغ وينفك الكيس ويسقط فوق بساط ناقل يقوده إلى العربة أو إلى أماكن تخزينه.

إن الأكياس المستعملة في تعبئة الاسمنت هي عبارة عن أكياس من الورق الأسمر المقوى والمؤلف من عدة طبقات (3-6) ولها في قسمها العلوي فتحة ذات صمام من الورق يقفل تلقائياً عندما يمتلئ الكيس بالوزن المطلوب.

وفيما يلي مخطط تفصيلي لكل من:

1- سير الطريقة الجافة.

2- سير الطريقة الرطبة.

2-5 أنواع الاسمنت:

1-2-5 اسمنت بورتلاند

وله الأنواع التالية:

1-1-2-5 اسمنت بورتلاند العادي:

وهو الاسمنت العادي المستعمل في البناء، ويتكون من حرق مكونات الاسمنت الأساسية وهي الحجر الكلسي والغضار، والكلنكر

الناتج من عملية الحرق يحتوي على أربعة مركبات رئيسية تختلط مع بعضها بنسب مختلفة وهي:

- سيليكات ثلاثية الكلس (40-50%)

- سيليكات ثنائية الكلس (20-30%)

- ألومينات ثلاثية الكلس (9-11%)

- ألومينو حديد رباعي الكلس (9-11%)

سيليكات ثلاثية الكلس: عند إضافة الماء للاسمنت فإن سيليكات ثلاثية الكلس تتميه ببطء ناشرة كمية كبيرة من الحرارة وينتج من هذه الإماهة انفصال بلورات أبرية من ماءات الكالسيوم ومركب ومركب جلاتيني هو سيليكات ثنائية الكلس المائية له فضل المقاومة المبكرة للاسمنت وتساعد الحرارة.

إن مركب سيليكات ثلاثية الكلس يلعب دوراً كبيراً في مقاومة الاسمنت وتحمله للضغط خصوصاً في الأربعة عشر يوماً الأولى. سيليكات ثنائية الكلس: وهي المسؤولة عن ازدياد مقاومة الاسمنت ما بين 14-28 يوماً وفيما بعد. والاسمنت المحتوي على كميات عالية منه يتصف بمقاومة كبيرة للمؤثرات الكيميائية والتقلص بالجفاف ولذلك فهو من أهم عوامل ثبات الاسمنت.

ألومينات ثلاثية الكلس: يتميه بسرعة مع الماء خصوصاً في اليوم الأول ويصحب التفاعل انتشار حرارة عالية ويشك المزيج على الفور ويسبب التجمد، مقاومته للمؤثرات الكيميائية ضعيفة، خاصيته الاسمنتية ضعيفة.

ألومينو حديد رباعي الكلس: يتميه بسرعة بالماء، ليس له خاصية اسمنتية أو تأثير على المقاومة.

الخواص الطبيعية والميكانيكية لاسمنت بورتلاند العادي:
آ- النعومة:

يعد قياس حبيبات الاسمنت عاملاً هاماً يؤثر على مدى تفاعل الاسمنت مع الماء. وذلك لأن مجموع مساحة السطوح لوزن معين من عينة من الاسمنت ذي درجة نعومة معينة تكون أكبر من مجموع مساحة السطوح لنفس الوزن من الاسمنت ذي درجة نعومة أقل. فمن هذا نرى أن نعومة الاسمنت تؤثر على الخواص الطبيعية للاسمنت، فهي تؤثر على ثبات حجمه وعلى تماسك عجينة الاسمنت وقد نصت المواصفات الخاصة بالاسمنت البورتلاندي العادي بتحديد نسبة المتبقي من حبيبات الاسمنت فوق منخل رقم 170 (0.09) م بالألأ تزيد عن 10% (المواصفات البريطانية) وبالنسبة للمتبقي على منخل رقم 200 لا تتعدى نسبة 22% (المواصفات الأميركية) وحديثاً مع تقدم طرق الاختيار فقد أصبح بالإمكان معرفة درجة نعومة الاسمنت بواسطة المساحة النوعية للسطح وذلك بحساب مجموع السطوح للحبيبات بالسهم 2 لقوام الاسمنت، وكلما زادت درجة نعومة الاسمنت زادت نسبة المساحة النوعية للسطح هذا ويتبع في قياس المساحة النوعية السطحية للاسمنت إحدى الطريقتين التاليتين:

1- طريقة فاغندر

2- طريقة بلين

وتتراوح المساحة النوعية السطحية للاسمنت البورتلاندي العادي ما بين 2400-2800 سم²/غ (طريقة بلين).

يؤثر تخزين الاسمنت لحد ما على درجة نعومته، إلا أنه من المحتمل احتفاظ الاسمنت بدرجة نعومته بمضي الوقت بشرط عدم امتصاصه عند تعرضه للهواء للبخار الموجود فيه بسرعة وكذلك غاز ثنائي أكسيد الكربون.

كما ويؤثر على الكثافة النوعية للاسمنت البورتلاندي العادي (3.15) فيخفضها إلى (3.08) ويزداد هذا الانخفاض مع الزمن حتى يصل إلى 3.00.

ب- ثبات حجم الاسمنت:

ثبات حجم الاسمنت معناه غياب العناصر التي تعمل على الضرر بمقاومته وتحمله مع مرور الزمن، وهذه الخاصية تعتبر واحدة من الخواص اللازمة للاسمنت، وقد نتج عدم الثبات (بعد تمام عملية الشك) نتيجة لتمدد بعض المواد الداخلية في الاسمنت وهذا التمدد يصحبه تشققات ثم تفتت كتلة الاسمنت، ويرجع عدم الثبات في الاسمنت غالباً إلى تفاعل الكلس الحي الموجود في حبيبات الاسمنت مع الماء، ويمنع الغلاف الحافظ لحبيبة الاسمنت من تفاعل الكلس الحي مع الماء بسرعة إلا أن الرطوبة تصل في النهاية إلى الكلس الحي بعد أن يصل الاسمنت إلى مرحلة الشك. هذا ويتمدد الكلس الحي بقوة ملحوظة أثناء عملية إطفائه، وهذا الطفي المتأخر قد يسبب تفتت الكتلة، ومن هنا تظهر فائدة من فوائد إبطاء زمن الشك حيث يعمل ذلك على

إفساح الوقت أمام الكلس الحي حتى يتم اطفأؤه قبل تجمد عجينة الاسمنت.

ويوجد سبب آخر لعدم الثبات وهو وجود زيادة في نسبة أوكسيد المغنزيوم ولا يظهر عدم الثبات في هذه الحالة إلا بعد وقت أطول من حالة الكلس الحي.

كذلك يمكن أن تكون زيادة نسبة الكبريتات في الاسمنت عاملاً من عوامل عدم الثبات، والتمدد في هذه الحالة لا يرجع لتفاعل كبريتات الكالسيوم مع الماء ولكنه يعزى إلى تكون كبريتات الكالسيوم الألومينية التي تبين خطورتها عندما تكون موجودة بكميات كبيرة فقط وتحدد المواصفات القياسية نسبة وجود الكبريتات على هيئة ثالث أوكسيد الكبريت بحيث لا تزيد على 3%.

هذا ويعمل الطحن الجيد للمواد الخام على تقارب واندماج الحبيبات ببعضها أثناء عملية الحرق ولا تكون هناك فرصة لوجود الكلس الحي في الكلنكر وأخيراً فإن الطحن الجيد للكلنكر يعمل على ظهور الكلس الحي حتى يمكنه التفاعل بسهولة مع الماء، وبذلك يعمل على تقليل فرصة عدم ثبات الاسمنت.

5-2-1-2 اسمنت بورتلاند سريع التجمد (التصلب):

يصنع هذا النوع من الاسمنت بحرق المواد الخام الأولية الغنية بالكلس والتي تحرق ثم تطحن لدرجة عالية من النعومة، يحتوي هذا النوع من الاسمنت على نسبة عالية من سيليكات ثلاثية الكلس أكبر من تلك الموجودة في الاسمنت البورتلاندي العادي، وعلى ذلك نحصل على

المقاومة العالية المبكرة نتيجة للطحن الناعم وزيادة في سيليكات ثلاثية الكلس ونوعية المواد الخام الأولية المكونة له. زمن الشك لهذا النوع من الاسمنت هي نفسها في الاسمنت البورتلاندي العادي تقريباً، أما مقاومته العالية المبكرة فتكون في زمن أسرع مما في الاسمنت البورتلاندي العادي وتصاحب بارتفاع ملحوظ في درجة الحرارة، وهذه الخاصية ينتج عنها اجهادات داخلية في المصبوبات الاسمنتية مما تعمل على حدوث تشققات وعلى ذلك يحسن عدم استعمال هذا النوع من الاسمنت في السدود ودعامات واكتاف الجسور. إلا أنه من جهة ثانية تظهر لهذه الخاصية فائدة في استعماله في المناطق الباردة إذ أن الحرارة العالية المنبعثة من تفاعل الاسمنت مع الماء تساعد على الوصول إلى المقاومة المبكرة قبل حدوث أي تجمد لماء الخلط (الماء المضاف إلى عجينة الاسمنت)، كما ويستعمل في بناء الطرقات التي توضع في الخدمة في وقت مبكر.

يمكن الحصول على نوع خاص من هذا الاسمنت يتفوق عنه في سرعة حصوله على المقاومة المبكرة وذلك بإضافة 2% من كلور الكالسيوم إلا أن لهذا النوع مساوئ وهي زيادة معامل لانكماش (التقلص) بالإضافة إلى عدم إمكانية تخزينه لمدة تزيد عن (2-3) أسبوع على الأكثر وذلك لأن كلور الكالسيوم يزيد من معدل امتصاصه للرطوبة ويعمل بالتالي على سرعة لكف الاسمنت.

3-1-2-5 اسمنت بورتلاندي منخفض الحرارة:

يستعمل هذا النوع من الاسمنت في المصبوبات الاسمنتية الكتلية كالسدود وغيرها، إذ أن كمية حرارة الإماهة الناتجة عن تفاعل الاسمنت مع الماء أثناء عملية التجمد تكون منخفضة إلى حد ($\frac{1}{3}$ الحرارة المنبعثة من الاسمنت البورتلاندي العادي) وبذلك يكون معامل التمدد والتقلص ضئيلاً.

يحتوي هذا النوع من الاسمنت بالمقارنة مع الاسمنت البورتلاندي العادي على نسبة أقل من الحجر الكلسي وعلى نسبة أعلى من السيليس ومن مركبات الحديد.

يتصف هذا النوع من الاسمنت ببطء التجمد وذلك لاحتوائه على نسبة عالية من سيليكات ثنائية الكلس التي تعمل بدورها على خفض نسبة سيليكات ثلاثية الكلس. وتعتبر خاصية بطء التجمد التي يتمتع بها هذا النوع من الاسمنت ميزة وذات ضرورة في المصبوبات الاسمنتية الكتلية (السدود وغيرها) حيث تضطر ظروف العمل فيها إلى صب هذه الكتل الاسمنتية على دفعات وبذلك يكون تقلصها وتمددتها في النهاية ككتلة واحدة.

4-1-2-5 اسمنت بورتلاندي الأبيض

يصنع هذا النوع من الاسمنت من الحجر الكلسي والغضار الأبيض (الكاولين) كما وينبغي ألا تزيد نسبة أكاسيد الحديد والمنغنيز فيه عن 0.5 % التي يرجع إليها اللون الرمادي الذي يتميز به الاسمنت، تتخذ أثناء مراحل صناعته (التي لا تختلف عن مراحل

صناعته الاسمنت البورتلاندي العادي) عناية وحرص فائق للمحافظة على لونه الأبيض، فتستبدل الكتل الحديدية المستخدمة في طحن الكلنكر بكرات مصنوعة من سبيكة من النيكل والمنغنيز والموليبيديوم. يستعمل للأغراض التالية:

- 1- البلاط والموزاييك بكافة أنواعه.
- 2- لصق الرخام والسيراميك والأدوات الصحية وغيرها.
- 3- ترميم الآثار وأعمال التماثيل والنافورات.
- 4- علامات المرور الأرضية الخاصة بالطرق والمطارات.
- 5-1-2-5 اسمنت بورتلاندي الملون:

يتشكل هذا الاسمنت من إضافة أصبغة غير فعالة إلى الاسمنت الأبيض أو الاسمنت البورتلاندي العادي ويشترط في هذه الأصبغة المضافة عدم تأثرها بالكلس وألا يتغير لونها بتعرضها المستمر للجو. كذلك ينبغي ألا تحتوي على أنواع من الجبس الضار بالمصبوبات الاسمنتية، والأصبغة المعدنية هي التي تقي بهذا الغرض حيث تضاف بنسبة لا تتعدى 10% (زيادة هذه النسبة تضعف من مقاومة الاسمنت وتزيد من معامل تقلصه) عند طحن الكلنكر.

يحصل على اللون الأحمر والأصفر والبني من إضافة أكاسيد الحديد واللون الأخضر الفاتح من إضافة أكسيد الكروم، أما اللون الرمادي فيمكن الحصول عليه من إضافة كمية قليلة من هباب الفحم الأسود.

5-2-1-6 اسمنت بورتلاند ذو الهواء المحبوس الاسفنجي:

يحصل على هذا النوع من الاسمنت من إضافة مواد معينة (0.01-0.05 %) إلى الكلنكر عند الطحن، وتتصف هذه المواد المضافة بأنها تطلق فقاعات غازية عند تحضير عجينة الاسمنت (مسحوق الألمنيوم أو الزنك الذي يتفاعل مع القلوبات الموجودة في الاسمنت منتجة غاز) () وكذلك مثل () الذي ينفصل من الأوكسجين أثناء التفاعل).

يستعمل هذا النوع من الاسمنت في المصبوبات الاسمنتية المتعرضة للتأثيرات الجوية (سطوح العمارات والأبنية) لما له فائدة في تقليل امتصاص الحرارة والبرودة على حد سواء.

5-2-1-7 اسمنت بورتلاند المقاوم للماء:

يمكن الحصول على هذا النوع من إضافة مواد غير نفوذة مثل سيترات الصوديوم أو البوتاسيوم أو الألمنيوم بنسبة 0.2 % عند طحن الكلنكر فعند استعمال سيترات الصوديوم الذوابة يحدث عند تحضير عجينة الاسمنت تفاعل تبادلي ما بين الكالسيوم الموجود في الماء والصوديوم الموجود في السيترات مكوناً سيترات الكالسيوم غير القابلة للذوبان في الماء والتي تعمل على طرد الماء وتعطي الاسمنت خاصية عدم نفاذية السوائل.

5-2-1-8 اسمنت بورتلاند المقاوم للجراثيم:

عند طحن الكلنكر وإضافة أي مادة إليه مقاومة للجراثيم يكتسب الاسمنت هذه الخاصية، ويفضل استعمال هذا النوع من الاسمنت في

أرضيات وجدران معامل الأغذية مثل معامل الألبان والمأكولات المحفوظة والمشروبات على اختلاف أنواعها وفي حمامات السباحة.

5-2-1-9 اسمنت بورتلاند الخاص بآبار البترول:

كان الاسمنت العادي يعوق استخراج البترول نتيجة انتظار تجمد الاسمنت لدرجة كافية إلا أنه أمكن الوصول عام 1907 إلى هذا النوع من الاسمنت عن طريق إضافة مواد معينة (الليفينين - الكازين) من شأنها أن تتحكم في زمن الشك بدلاً من الجبس.

هناك نوعان من اسمنت آبار البترول:

1- الاسمنت عادي الشك: ويستعمل في الآبار التي تصل إلى عمق 6000 قدم.

2- الاسمنت بطيء الشك: ويستعمل في الآبار التي تصل إلى أعماق ما بين 6000 - 16000 قدم. وذلك لأنه لو استعمل الاسمنت عادي الشك لهذه الأعماق الكبيرة فإنه سيتأثر بالضغط والحرارة ويشك بسرعة قبل أن يتم ضغطه إلى العمق المطلوب.

3- أما بالنسبة للآبار التي تزيد عن عمق 16000 قدم فيستعمل اسمنت لا يحتوي على مركب ألومينات ثلاثية الكلس (المسؤولة عن الشك والتجمد السريع في الاسمنت) ويتم الحصول عليه بإضافة كمية كافية من فلز الحديد الذي يتحد مع الألومين مكوناً مركب ألومينو حديد رباعي الكلس وأحياناً حديد ثنائي الكلس.

5-2-1-10 اسمنت بورتلاند الحديدي (حيث الأفران العالية):

كانت ألمانيا من أوائل الدول التي استعملت حيث الحديد في صناعة الاسمنت تجارياً وكان ذلك في عام 1865. يتميز الاسمنت البورتلاندي - الحديدي عن الاسمنت البورتلاندي العادي بالميزات التالية التي يتحدد على أساسها نواحي استعماله:

1- مقاوم لفعل مياه البحار والكيماويات لاحتوائه كمية أقل من أكسيد الكالسيوم ونسبة أعلى من السيليس لذا يفضل استعماله في الانشاءات البحرية والنهرية.

2- حرارة إماهته أقل من الحرارة الناتجة عن الاسمنت البورتلاندي العادي لذلك يمكن استعماله في المصبوبات الاسمنتية الكتلية.

3- زيادة معدل مقاومة المصبوبات الاسمنتية الحديدية بمضي الزمن عليها.

4- أرخص سعراً من الاسمنت البورتلاندي العادي.

5-2-1-11 الاسمنت البوزولوني:

يسمى أيضاً بالاسمنت الصخري السيليكو البركاني وذلك لأنه اكتشف في منطقة بوزولوني وهي تحوي على توضعات بركانية الأصل، تحوي مركبات السيليس والألومين وبعض المواد الأخرى. هذا ولا يعتبر الصخر السيليكوني البركاني اسمنت بعد مزجه بالكلس، أما الاسمنت البوزولوني الصناعي فيحضر من طحن مزيج 60-80 % من كلنكر اسمنت بورتلاندي مع 20-40 % من الصخر البركاني وبوجود كبريتات الكالسيوم (الجبس).

5-2-2 الاسمنت عالي الألمنيوم:

صنع هذا الاسمنت أول مرة في فرنسا تحت اسم (اسمنت فوندى) والمواد الخام التي يتكون منها هي: الأحجار الكلسية والفلزات الألومينية كالبوكسيت ويصنع هذا الاسمنت بصهر هذه المواد إلى درجة السيولة ثم يبرد الناتج ويطحن طحناً ناعماً ولا تضاف أي مادة أخرى بعد صهر المواد الخام سوى الماء.

تتراوح نسبة المركبات الألومينية في هذا الاسمنت ما بين 35-44% ويؤدي وجودها إلى تجمد الاسمنت وحصوله على مقاومته القصوى في مدة (24) ساعة في حين أن الاسمنت البورتلاندي العادي يحتاج للوصول إلى مقاومته القصوى إلى 28 يوماً، وتعود عمليتي الشك والتجمد في هذا الاسمنت إلى تكون أومينات أحادية الكلس () والتي يصحبها ارتفاع كبير وسريع في درجة الحرارة، إلا أنه إذا ارتفعت درجة الحرارة إلى أكثر من حوالي 30 م، فإنه يفقد جزء من مقاومته للضغط لهذا لا يستخدم هذا الاسمنت في البلدان الحارة أو في المصبوبات الاسمنتية الكتلية، إلا أنه من جهة ثانية قد يكون لهذه الحرارة فائدة في البلدان الباردة جداً حيث تساعد على استمرار عمليتي الشك والتجمد للاسمنت.

يتصف هذا النوع من الاسمنت بمقاومته العالية للكبريتات والأحماض المخففة وماء البحر ويشير التحليل الكيميائي له إلى التركيب الآتي:

8-3 % 1-0.75 %

18-14 % 41-31 %

39-37% 0.5-1.5%

أما خواصه الطبيعية فهي كالآتي:

النعومة : لا تزيد نسبة المتبقي على المنخل رقم 170 (0.09 م)

عن 8%.

المساحة النوعية السطحية: لا تقل عن 2250 سم²/غ.

الشك: لا يقل زمن الشك الابتدائي عن ساعتين ولا يزيد عن ستة

ساعات أما الشك النهائي فيجب أن لا يقل عن ساعتين بعد زمن الشك

الابتدائي.

الثبات في الحجم: لا يزيد التمدد عن 1 مم.

مقاومة الضغط: بعد يوم واحد لا تقل عن 420 كغ/سم².

بعد ثلاثة أيام لا تقل عن 490 كغ/سم².

3-2-5 الاسمنت الطبيعي:

يحضر هذا الاسمنت باستخدام المارل الكلسي أو أي مادة مشابهة

موجودة في الطبيعية تحتوي على نسبة كافية من الألومين والسيليس

والتي ينتج عنها بعد التكليس مادة سيليكات الكلس، وألومينات الكلس

التي لها قدرة على التجمد عند إضافة الماء معطية هذه المادة خواصها

الاسمنتية. نتيجة للمقاومة السريعة والعالية التي يتميز بها الاسمنت

البورتلاندي عن الاسمنت الطبيعي، لذا فقد تضاءل استعمال الاسمنت

الطبيعي واقتصر استعماله للاقتصاد في تكاليف المصبوبات الاسمنتية

التي لا تتطلب مقاومة عالية وفي لصق قطع الآجر والأحجار ببعضها.

جداول مقارنة تراكيب بعض أنواع الاسمنت:

1- التركيب الكيميائي للمواد الخام لبعض أنواع الاسمنت

النسب المئوية للأكاسيد الرئيسية

نوع الاسمنت	المواد الخام الرئيسية	طريقة الصناعة				
بورتلاندي عادي	حجر كلسي + غضار	حرق - كلنكر يطحن	64	21	6	3
بورتلاندي سريع التجمد	حجر كلسي + غضار	حرق - كلنكر يطحن	65	21	5	3
بورتلاندي منخفض الحرارة	حجر كلسي + غضار	حرق - كلنكر يطحن	62	25	5	2
بورتلاندي مقاوم للكبريتات	حجر كلسي + غضار	حرق - كلنكر يطحن	63	21	4	6
بورتلاندي حيث الأفران	كلنكر اسمنت عادي + خبث بنسبة 35% حد أعظمي	خلط الخبث أثناء الطحن	63	61	9	2
عالي الألمنيوم	حجر كلس + بوكسيت	صهر بالحرارة ثم طحن	38	5	38	17

2- التركيب النسبي لكلنكر بعض أنواع الاسمنت

نوع الاسمنت			
بورتلاندي عادي	40	30	11
بورتلاندي سريع التجمد	50	21	9
بورتلاندي منخفض الحرارة	25	45	6
مقاوم لكبريتات	40	40	5

3- الخواص الميكانيكية لبعض أنواع الاسمنت

نوع الاسمنت	معدل تحسين المقاومة	معدل انبعاث الحرارة	التقلص بالجفاف	مقاومة التشقق	المقاومة للمذيبات الكيميائية
بورتلاندي عادي	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	منخفض
بورتلاندي سريع التجمد	عالي	عالي	متوسط	منخفض	منخفض
بورتلاندي منخفض الحرارة	منخفض	منخفض	عالي	عالي	متوسط

بورتلاند مقاوم للكبريتات	منخفض يتوسط	منخفض يتوسط	متوسط	متوسط	عالي
بورتلاند خبث الأفران العالية	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط

6- الزجاج

1-6 مقدمة عامة :

بالرغم من أن صناعة الزجاج من الصناعات القديمة التي عرفها الفراعنة والفينيقيون منذ القرن الخامس قبل الميلاد حيث كانوا يضعون الحلي والجواهر من الزجاج، إلا أنها لم تظهر في أوروبا إلا في القرن السادس عشر.

بدأت صناعة الزجاج بالتطور منذ القرن السابع عشر حيث أدخلت عدة تعديلات على هذه الصناعة سواء من ناحية المواد الأولية أو من ناحية الآلات الحديثة وذلك من أجل الحصول على مواصفات أفضل وصفات فيزيائية وكيميائية تفي برغبات وحاجات الناس هذا والجدير بالذكر إن ما حدث في القرن العشرين من تطور في صناعة المنتجات الزجاجي يغطي على جميع التطورات السابقة، فقد أدخلت طريقة السحب المستمر لألواح الزجاج في بلجيكا، ومع تطور صناعة السيارات وغيرها وحاجة هذه الصناعة لزجاج متين فقد أصبح من الضروري إنتاج زجاج يختلف في مواصفاته عن الزجاج العادي وهذا مآدى إلى إنشاء مراكز أبحاث تعمل في إنتاج أنواع عديدة ذات مواصفات مختلفة يزيد عددها في الوقت الحاضر عن 500 نوع من الزجاج .

2-6 تعريف الزجاج :

الزجاج مادة لا عضوية، عديمة اللون أو ملونة، شفافة أو معتمة، صلبة لكنها سهلة الكسر، تصنع من صهر الرمل مع الصودا أو البوتاس أو كليهما مع مكونات أخرى .

2-6 الحالة الزجاجية :

من الخواص العامة للمواد أن لها ثلاث حالات وهي :

1- الحالة الصلبة 2- الحالة السائلة 3-

الحالة الغازية

ويمكن لأي مادة أن تتحول من حالة إلى أخرى تبعاً لشروط الحرارة والضغط التي تخضع لها، وتدعى نقاط التحول بالنقاط الحرجة، وتتميز كل مادة بنقطة حرجة تميزها عن سائر المواد الأخرى .

إن أفضل مثال على تلك التحولات هو الماء الذي يكون في الشروط العادية سائلاً، فإذا ما برد إلى الدرجة صفر ظهرت فيه بلورات صغيرة من الجليد ما تلبث أن تتشابه مشكلة قطعة صلبة من الجليد أما إذا سخن إلى الدرجة (100)م فإنه يتبخر متحولاً إلى الحالة الغازية .

إن معظم المواد في الطبيعة هي على غرار الماء يمكن أن توجد في حالة من الحالات الثلاثة السابقة تبعاً لشروط الضغط والحرارة السائدة، وإن ما يميز الحالة الصلبة عن الحالات الأخرى، هو أن الجسم الصلب يتشكل من تكون بلورات صغيرة ذات أشكال هندسية محددة وإن هذه البلورات تتلاشى عندما ينصهر الجسم الصلب ويتحول إلى جسم سائل متجانس ذو خواص ثابتة في جميع الاتجاهات، وإذا

مابرد الجسم السائل فإن البلورات تعود بالظهور مجدداً وكلما كانت سرعة التبريد بطيئة كلما أتيحت الفرصة لهذه البلورات بأن تتشابك بشكل منتظم حتى يعود الجسم إلى حالته الصلبة. إن هذه البلورات المنتظمة بشكل هندسي والتي تشكل الجسم الصلب تكسبه صفات معينة باتجاه آخر فمثلاً يمكن شطر جسم صلب ما بأحد الاتجاهات ويصعب شطره باتجاه آخر .

إذا نظرنا إلى الزجاج كواحد من الأجسام الصلبة، وجدنا أنه يختلف في سلوكه عن الأجسام الصلبة الأخرى فهو في حالته الصلبة لا يشتمل على أية بلورات وإذا حاولنا تجزئته فإنه ينكسر باتجاهات متعددة ولا يتميز باتجاه واحد للإنشطار، كما وأنه من الصعب تحديد نقطة انصهار معينة له فهو يتحول من حالته الصلبة إلى حالته السائلة ماراً بحالة عجيبة تتصف بدرجة لزوجة عالية تنخفض بازدياد حرارته .

إذا قارنا بين فتحتي تبريد الزجاج كواحد من الأجسام الصلبة وبين منحنى تبريد جسم صلب متبلور (كأحد المعادن) لوجدنا بأن منحنى تبريد الزجاج مستمر لا يحتوي على أية عقبة وهذا يعني أن صفات الزجاج تبقى مستمرة في حالتي السيولة والصلابة وفي كافة الاتجاهات مثله في ذلك مثل السوائل، وهذا يعني أن الزجاج وهو جسم صلب يحمل صفات المحاليل أو بعبارة أخرى يمكن القول أن الزجاج عبارة عن محلول متصلب لذا نطلق على حالته تلك اسم الحالة الزجاجية. بينما نلاحظ أنه منحنى تبريد الأجسام الصلبة المتبلورة يحتوي على عتبة تقابل درجة انصهار الجسم الصلب المتبلور .

شكل رقم (30)

6-4 التركيب الكيميائي للزجاج : تتركب معظم أنواع الزجاج من

مجموعة من الأكاسيد يمكن تقسيمها إلى ثلاث فئات رئيسية وهي:

6-4-1 الأكاسيد المكونة (الحمضية) وأهمها :

- أكسيد السيلييس .

- ثالث أكسيد البور .

- خامس أكسيد الفوسفور .

وتتراوح نسب دخولها في الزجاج بين 55-94% .

6-4-2 الأكاسيد الصاهرة (القلوية) وأهمها :

- أكسيد الصوديوم - أكسيد البوتاسيوم .

وتتراوح نسب دخولها في الزجاج بين 1.5-22% .

6-4-2 الأكاسيد المثبتة وأهمها :

- أكسيد الألمنيوم - أكسيد الباريوم

- أكسيد الكالسيوم - أكسيد الزنك

- أكسيد المغنزيوم - أكسيد الرصاص

وتتراوح نسب دخولها في الزجاج بين 2-30% .

6-4-4 المواد المساعدة والملونة :

بناءً على النسب السابقة فإنه يمكن نظرياً إعداد تراكيب مختلفة

لأنواع لا تحصى من الزجاج، إلا أن الزجاج التجاري الأكثر استعمالاً

وشيوماً يقع تركيبه في حدود ضيقة نسبياً، بحيث يجب أن يؤمن شروط

عديدة سواء من حيث سهولة انصهاره وملاءمته لطرق التشكيل ولزوجته أو من حيث تكاليفه الصناعية، وتتبدل هذه الشروط بحسب طريقة الصنع ونوع المنتج والأغراض التي يستعمل فيها.

5-6 خامات الزجاج :

1-5-6 الأكاسيد المكونة (الحمضية) :

1-1-5-6 أكسيد السيليس صيغته وزنه الجزئي : 60.3

يعتبر أكسيد السيليس (رمل، كوارتز) من أهم المواد التي تدخل في صناعة الزجاج، وهو منتشر في الطبيعة بشكل واسع، ويشكل 59% من وزن القشرة الأرضية .

يصنف الرمل في أربعة درجات وهي :

- رمل الدرجة الأولى :

وهو الرمل الذي يصلح لصناعة الزجاج الأبيض الشفاف والزجاج البلوري الكريستال- والنصف بلوري والزجاج الضوئي (العدسات) .

- رمل الدرجة الثانية:

وهو الرمل الذي يصلح لصناعة الأواني الزجاجية والقوارير كسلع تجارية استهلاكية. وبعض الألواح الزجاجية .

- رمل الدرجة الثالثة :

وهو الرمل الذي يصلح لصناعة الزجاج المسطح بشكل عام سواء المنقوش منه والسادة.

- رمل الدرجة الرابعة :

وهو الرمل الذي يصلح لصناعة الزجاج الملون بشكل عام .

والجدول التالي يبين أهم الصفات الكيميائية التي يجب أن تتوفر
في أنواع الرمل :

الدرجة	حد أدنى	حد أعلى	حد أعلى	حد أدنى
1	99.8	0.1	0.020	0.1
2	98.5	0.5	0.035	0.2
3	98.5	0.5	0.060	0.5
4	98.0	0.5	0.3	0.5

أما من الناحية الفيزيائية فإن التركيب الجيبي للرمل الذي يصلح
لصناعته الزجاج يشترط أن يكون متجانساً قدر الامكان ومحسوراً في
الحدود المتوسطة من مقاييس الحبات .

والجدول التالي يبين مقاييس حبات الرمل المناسبة لصناعة الزجاج

:

رقم المنخل 1	الفتحة (مم)	النسبة المئوية
16 +	1.168	0
30+ 16-	1.168 - 0.0589	20 - 0
60 + 30-	0.589 - 0.250	80-40
120 + 60-	0.250 - 0.125	50 - 15
120-	0.125	10 - 0

من دراسة الجدولين يمكن القول "أن الرمل الجيد ما كانت نسبة السيليس به أكثر من 69% ونسبة أكسيد الحديد به 02% فأقل (يلون الزجاج باللون الأخضر والأزرق) و قطر حبيباته ما بين 0.25-0.5 مم . يوجد السيليس في القطر العربي السوري من مناطق متعددة تتفاوت بدرجة تفاوته وصلابته للإستعمال في صناعة الزجاج ومن أهم هذه المناطق مكن الرمل في الرملة قرب بلدة القريتين، ولقد دلت الدراسات والتحليل التي أجريت عليه بأنه رمل من الدرجة الثالثة إذا لم يخضع لأية معالجة بغية تحسينه وبعد عمليات تحسينه يمكن تصنيفه كرمل درجة ثانية .

وفيما يلي نتائج التحاليل والاختبارات التي أجريت على الرمل

السوري.

أ- التحليل الكيميائي :

الفقد بالحرارة				
0.44	0.038	0.078	0.70	98.6

(1) وفق المواصفات الأميركية

ب- التحليل المنخلي :

رقم المنخل	الفتحة (مم)	النسبة المئوية
20+	0.833	1.31
30+	0.589	12.00
40+	0.417	28.15

25.70	0.295	50+
15.52	0.200	70+
7.60	0.147	100+
4.22	0.104	140+
4.00	0.074	200+
1.5	0.078	200-

يتبين مما سبق إمكانية استخدام الرمل السوري مباشرة لإنتاج الزجاج المسطح المنقوش أو السادة (بعد عملية غريلة بسيطة) ولكن يجب تحسينه وذلك بتخفيض نسبة أكسيد الحديد فيه كي يصبح صالحاً للإستعمال في صناعة الأواني الزجاجية والقوارير والألواح المسطحة الجيدة، وقد دلت الدراسات بأن أفضل طريقة لتحسينه كي يصبح صالحاً كرمل من الدرجة الثانية هو غسله بالماء بواسطة تجهيزات آلية (طريقة السيلكون) .

لا يتأثر أكسيد السيليس بالماء أو الحموض (فيما عدا حمض كلور الماء) ينصهر بدرجات عالية من الحرارة (1720-1780م) إذا كان نقياً إما بوجود بعض الأكاسيد فإنه ينصهر معها في درجات حرارة أقل.

إن ازدياد نسبة السيليس في الزجاج يؤدي بشكل عام إلى ارتفاع درجة الحرارة اللازمة لصهر الزجاج وإلى ازدياد لزوجته ومقاومته الكيميائية وإلى خض معامل تعدده الطولي، وبالمقابل فإن انخفاض

نسبة السيليس في الزجاج يؤدي إلى تبلوره وإلى ضعف مقاومة الزجاج الميكانيكية (يصبح قابلاً للكس بسهولة ويضعف تحمله الحراري) لذلك فإن مراقبة نسبة السيليس في الزجاج هي من الأهمية بمكان لأن كل تغيير في هذه النسبة مهما كان صغيراً يؤثر في صفات الزجاج الناتج .

2-1-5-6 ثالث أكسيد البور : صيغته وزنه الجزيئي

69.64 :

من أهم مصادره لإدخاله في تركيب الزجاج مايلي :

1-2-1-5-6 مركب البوراكس اللامائي ذو الصيغة والتي يمكن كتابتها أيضاً بالشكل التالي :

2-2-1-5-6 البوراكس المائي ذو الصيغة

ولا يمكن استعماله لأنه عندما يتعرض للحرارة داخل الفرن فإن ماء تبلوره يتطاير منه، الأمر الذي يؤدي إلى تطاير البوراكس نفسه.

3-2-1-5-6 حمض البور ذو الصيغة الذي لا يمكن استعماله أيضاً لنفس المحذور السابق وذلك عند، تحوله إلى ثالث أكسيد البور وماء في الفرن حسب التفاعل التالي:

لذلك يقتصر استعماله رنتاج أنواع خاصة من الزجاج تحتوي على نسبة صغيرة من أكسيد الصوديوم .

ثالث أكسيد البور عامل من عوامل تكوين الزجاج إذ يعمل على تحسين الخواص الحرارية للزجاج ويؤدي إلى خفض معامل التمدد الحراري له وهذا ما يجعل الزجاج مقاوماً للحرارة، والزجاج المسمى

بالبيركس يشتمل على نسبة 12% من ثالث أكسيد البور، وهو يستخدم للأغراض التي تتطلب زجاجاً مقاوماً للحرارة كالأدوات المخبرية الزجاجية وبعض أواني المطبخ وغيرها. كما وأنه يحسن الخواص الميكانيكية للزجاج بشكل عام والمرونة بشكل خاص، لذلك يدخل في صنع الألياف والأنسجة الزجاجية .

وفيمايلي مثال عن تركيب أحد أنواع الألياف الزجاجية :

0.5	14.5	22.00	8.5	54.5
-----	------	-------	-----	------

كما أنه يخفض أو يمنع من إمكانية حصول التبلور ويحسن من التحمل الكيميائي للزجاج، لذا فهو يستعمل للحصول على أنواع الزجاج المعتدلة والمستخدمة للأغراض الطبية والصيدلانية، وفيمايلي تركيب لأحد أنواع الزجاج المتعادل كيميائياً .

0.9	6.4	3.00	1.00	5.4	9.2	74.1
-----	-----	------	------	-----	-----	------

هذا بالإضافة إلى أنه يساعد على خفض درجة انصهار الزجاج ولذلك يستعمل في عملية تحسين الصهر وذلك للحصول على زجاج صافٍ وخالٍ من الفقاعات الغازية كزجاج العدسات الضوئية، هذا ويجب الحذر من استعماله بنسبة عالية لأن ذلك يجعل الزجاج الناتج عرضة لعدم الثبات الكيماوي .

وزنه الجزيئي 3-1-5-6 خامس أكسيد الفوسفور صيغته

142.04 :

من أهم مصادره لإدخاله في تركيب الزجاج مايلي :

فوسفات الكالسيوم- فوسفات الصوديوم- رماد العظام المحروقة -
خامس أكسيد الفوسفور/ قليل الاستعمال في الزجاج إلا في
بعض الحالات الخاصة بها زيادة معامل التمدد لبعض الأنواع الزجاجية
المستعملة لطلاء الأواني، ومنها استعماله حينما يكون بنسب كبيرة لإزالة
شفوفية الزجاج وصنع الزجاج ذو اللون الحليبي الأبيض .

2-5-6 الأكاسيد الصاهرة (القلوية) :

1-2-5-6 أكسيد الصوديوم صيغته وزنه الجزيئي

: 62.00 :

من أهم مصادره لإدخاله في تركيب الزجاج مايلي :

1-1-2-5-6 كربونات الصوديوم :

التي تتفكك تحت تأثير حرارة الفرن إلى أكسيد الصوديوم وغاز

ثاني أكسيد الكربون .

وعندئذ يتفاعل أكسيد الصوديوم مع السيليس مكوناً سيليكات

الصوديوم (الزجاج المائي) ومشكلاً مع بقية الأكاسيد مادة الزجاج .

تقوم المصانع بإنتاج كربونات الصوديوم بشكلين أحدهما بشكل

مسحوق ناعم لا يتجاوز وزنه الحجمي 1-0.8 غ/سم³ ، والآخر بشكل

حبات صغيرة أقطاها 1-1.5 مم ، ووزنها الحجمي 1-1.2 غ/سم³،

وهذا النوع الأخير أفضل من النوع الأول لصناعة الزجاج لأن تطايره

أقل بكثير من تطاير النوع الأول نظراً لزيادة وزنه الحجمي من جهة

ولكونه بشكل حبات من جهة ثانية.

2-1-2-5-6 كبريتات الصوديوم :

أرخص ثمناً من كربونات الصوديوم إلا أنّ الزجاج الناتج من إضافتها يكون أقل نقاوة وشفافية، تساعد على التخلص من الزيد الذي يطفو على وجه الزجاج المصهور في الفرن خلال عملية الصهر، وخاصة في أنواع الزجاج التي تشتمل على نسب عالية من أكسيد الكالسيوم، تتراوح نسبتها في حال استعمالها ما بين 2% من مجموع المواد الصاهرة في حالة الزجاج المشتمل على نسبة منخفضة من أكسيد الكالسيوم و 20% من مجموع المواد الصاهرة في حالة الزجاج المشتمل على نسبة عالية من أكسيد الكالسيوم، وفي حال استعمالها فإنه يلزم استعمال مسحوق الفحم معها بكمية مناسبة والذي يرجعها تحت تأثير الحرارة إلى كبريتيت الصوديوم المصهورة () التي تساعد على اجتذاب حبات السيليس الطافية على وجه المصهور الزجاجي والإسراع بصهرها وتكوين سيليكات الصوديوم () .

أما إذا كانت نسبة الفحم عالية، فإن عملية الإرجاع تسير إلى أبعد من ذلك وتؤدي إلى تكون مادة كبريت الصوديوم () التي تكسب الزجاج اللون الصفير - العنبري وتستخدم هذه الطريقة في الحصول على الزجاج الملون بهذا اللون .

6-5-2-1-3 نترات الصوديوم :

توجد نترات الصوديوم في الطبيعة (تشيلي) كما أنها تنتج صناعياً من تفاعل حمض الازوت مع أحد أملاح الصوديوم .

تستعمل هذه المادة نظراً لخواصها المؤكسدة في جميع أنواع الزجاج التي تتطلب جواً مؤكسداً كما وتساعد على إسراع عملية الصهر

وهي تدخل في صناعة الأواني والقوارير بنسبة 1-5% من مجموع المواد الصاهرة .

أوكسيد الصوديوم عامل مهم من عوامل صهر الزجاج إذ أنه يساعد على إسرار عملية صهر الزجاج، وتخفيض لزوجته إلا أنه يقلل من التحمل الكيميائي للزجاج ومن متانة الزجاج ومقاومته الميكانيكية، وعلى زيادة معامل التمدد الطولي للزجاج مما يؤدي إلى خفض التحمل الحراري للزجاج ولذلك يجب ألا تتجاوز نسبة وجوده في الزجاج عن الحدود المقررة كما ويجب مراقبة هذه النسبة بدقة لأن تغييرها زيادة أو نقصاناً يؤدي إلى تغيير أساسي في مواصفات الزجاج الناتج .

2-2-5-6 أوكسيد البوتاسيوم صيغته وزنه الجزيئي

94 /

من أهم مصادره لإدخاله في تركيب الزجاج مايلي :

1-2-2-5-6 كربونات البوتاسيوم () وهي تشبه إلى حد كبير مادة كربونات الصوديوم وتستخدم في صناعة الزجاج الحراري.

2-2-2-5-6 نترات البوتاسيوم ():

وتستخدم كعامل مؤكسد يعمل على تحسين اللون، إذ أن الأوكسجين المنطلق أثناء الصهر يعمل على تنقية وترويق الزجاج.

أو الخواص الأساسية لأوكسيد البوتاسيوم في الزجاج تشبه بشكل عام خواص أوكسيد الصوديوم إلا أنه يمتاز عنه بإكساب الزجاج مقاومة كهربائية أعلى ولمعاناً أو بريقاً واضحاً لذلك يستعمل بشكل خاص في صناعة الزجاج البلوري (الكريستال) المستعمل لأغراض الزينة، هذا ومن

جهة ثانية فإنه قد ثبت عملياً بأن الزجاج الذي يحتوي على الصوديوم والبولتاسيوم أفضل خواصاً من الزجاج الذي يحتوي على أحدهما دون الآخر.

3-5-6 الأكاسيد المثبتة:

1-3-5-6 أكسيد الكالسيوم: صيغته وزنه الجزيئي:

:56.7

من أهم مصادره لإدخاله في تركيب الزجاج ما يلي:

كربونات الكالسيوم

حيث تتحول بحرارة الفرن إلى أكسيد الكالسيوم وغاز ثاني أكسيد

الكربون.

يوجد في القطر العربي السوري مكامن كثيرة للحجر الكلسي منها

ما يتميز ببقاوة عالية تجعله صالحاً كمادة من المواد الأولية للزجاج

ومنها ما لا يصلح ويشترط في كربونات الكالسيوم الصالحة لصناعة

الزجاج ما يلي:

1- أن لا تزيد نسبة الرطوبة فيها عن 2%.

2- أن لا تزيد نسبة ما ينفذ منها خلال المنخل رقم 120 عن

25%.

هذا عن المواصفات الفيزيائية، أما عن المواصفات الكيميائية فهي

كما يلي:

-

يدخل أكسيد الكالسيوم في الزجاج العادي بنسبة تتراوح ما بين 5-12% وهو يحسن الخواص الفيزيائية والكيميائية للزجاج الناتج، تزداد درجة توصيله للحرارة وينقص معامل التمدد الحراري له كماي قل تأثره بالرطوبة أو الهواء ومن جهة ثانية فإن إضافة نسبة عالية من أكسيد الكالسيوم تجعل الزجاج الناتج قابلاً للتبلور.

2-3-5-6 أكسيد الألمنيوم صيغته: وزنه الجزيئي: 102

بالرغم من أن أكسيد الألمنيوم لا يدخل في تركيب الزجاج إلا بنسبة ضئيلة إلا أن له أهمية كبيرة نظراً للدور الذي يلعبه في رفع لزوجة الزجاج وفي زيادة مقاومته الكيميائية، بالإضافة إلى أنه يقلل من احتمال تشقق الزجاج أو تبلوره بعد خروجه من فره الصهر، وتتراوح نسبته في أنواع الزجاج المختلفة ما بين 1.5-5.5% ويحدد نوع المركب الذي يستخدم كمصدر لأكسيد الألمنيوم، نوع الزجاج المراد إنتاجه، ففي زجاج الأجهزة الضوئية والعدسات يفضل استعمال أكسيد الألمنيوم اللامائي أو المائي وفي الزجاج الذي لا يحتاج إلى درجة كبيرة من النقاوة فإنه يستخدم الفلدسبار ().

3-3-5-6 أكسيد المغنيزيوم صيغته وزنه الجزيئي: 40.3

إن المصدر الطبيعي لأكسيد المغنيزيوم هو حجر الدولوميت، وهو يتألف من كربونات الكالسيوم، وكربونات المغنيزيوم () وتوجد أحجار الدولوميت في القطر العربي السوري بكثرة مشوبة بأكاسيد الحديد والألمنيوم وغيرها والأنواع النقية منها نادرة.

ويشترط في أحجار الدوليت التي تصلح لصناعة الزجاج ما يلي:

-

لأوكسيد المغنزيوم أثر مماثل لأثر أوكسيد الكالسيوم على الزجاج، إلا أنه عندما يستعمل عوضاً عن جزء من أوكسيد الكالسيوم فإنه يخفف من أثر حادثة التبلور التي يسببها أوكسيد الكالسيوم، كما أنه بوجوده في الأنواع التجارية العادية من الزجاج بنسبة تتراوح ما بين 2-4% فإنه يزيد من درجة مقاومته للتأثيرات الكيميائية (التحمل الكيميائي) ويحسن خواصه الميكانيكية والحرارية ويزيد من درجة مرونته.

4-3-5-6 أوكسيد الباريوم صيغته : وزنه الجزيئي: 153.4 :
 من أهم مصادره لإدخاله في تركيب الزجاج مادة كربونات الباريوم
 () كما وتستعمل أحياناً للقرص نفسه مادة كبريتات الباريوم () أو
 مادة سيليكات الباريوم () .
 إن إضافة أوكسيد الباريوم إلى الزجاج تكسبه بعض الخواص
 الضوئية إذ ترفع من قرينة انكساره للضوء وتكسبه بريقاً جميلاً كما تزيد
 من الوزن النوعي ولذلك يستعمل هذا الأوكسيد بوجه خاص في الزجاج
 البلوري (الكريستال) مع أكاسيد الرصاص لأنه يقوم بدور شبيه بدور
 أوكسيد الرصاص.

عندما يستعمل بنسبة قليلة (0.5%) فإن كربونات أو كبريتات
 الباريوم تتفكك في درجات عالية من الحرارة مشكلة مع الزجاج المصهور
 فقاعات غازية تساعد على تجانس الزجاج وتخلصه من الفقاعات
 الغازية الصغيرة العالقة به، أي أنها تلحق دور مادة مساعدة على إتمام
 عملية الترويق.

5-3-5-6 أوكسيد الرصاص صيغته وزنه الجزيئي:
 223.2:

إن المادة الأولية المستعملة لإدخال أوكسيد الرصاص في الزجاج
 هي أوكسيد الرصاص الأحمر (). يستعمل أوكسيد الرصاص في
 صناعة الزجاج البلوري (الكريستال) وال الزجاج الضوئي (العدسات) لأنه
 يزيد من معامل انكساره، كما ويستعمل في صناعة بعض أنواع الزجاج
 المستعملة كعوازل كهربائية لأنه يزيد من المقاومة الكهربائية للزجاج،

وبصورة عامة فإنه ينتج عن وجود أكسيد الرصاص في الخلطة سيليكات الرصاص درجة انصهارها منخفضة تعمل على تحسين الانسكاب وزيادة الكثافة وتعطي حداً أول للزوجة مما يساعد على سهولة التشغيل هذا ويجب الانتباه عند استعمال هذا الأوكسيد إلى التسممات التي قد يسببها للعمال واتخاذ كافة الاحتياطات لمنع حدوثها.

6-3-5-6 أكسيد الزنك صيغته وزنه الجزيئي: 80.37:

يمثل أكسيد الكالسيوم في مفعوله تقريباً في الزجاج فيما عدا أنه يعمل على زيادة اللزوجة وتحسين الخواص الحرارية للزجاج وزيادة درجة مقاومته لتأثير المواد الكيميائية المختلفة (التحمل الكيميائي) والزجاج المحتوي على أكسيد الزنك يزيد معامل انكساره أكثر من الزجاج المحتوي على أكسيد الكالسيوم.

كما وأن أكسيد الزنك أهمية في تكييف قيمة معامل انكسار الزجاج وفي رفع درجة انصهار مواد الخلطة. تتراوح نسبة أكسيد الزنك في الخلط ما بين 1.5-4.5%.

6-5-4 المواد المساعدة والملونة:

6-5-4-1 المواد المساعدة:

لقد رأينا من خلال استعراضنا للمواد الأولية اللازمة لإدخال الأكاسيد المثبتة والأكاسيد الصاهرة بأن لبعض هذه المواد فوائد أخرى ثانوية منها مساعدتها على تحسين الزجاج الناتج وجعله أكثر صفاءً أو إخفاء صفة معينة منه من حيث الأكسدة والإرجاع، ومن هذه المواد نذكر:

كبريتات الصوديوم

كبريتات الكالسيوم

كبريتات الباريوم

كبريتات البوتاسيوم

التي تلعب دوراً هاماً في تحسين الانصهار وإزالة الرغوة الزبد الذي قد يطفو على سطح الزجاج المصهور، وللبوراكس تأثير مشابه بالإضافة إلى خفضه لدرجات انصهار الزجاج وما يتبع ذلك من الحصول على زجاج أكثر تجانساً وشفاء. ومنها أيضاً:

نترات الصوديوم

نترات البوتاسيوم

التي تساعد على تحسين الانصهار وكعامل مؤكسد باتحادها مع أوكسيد الزرنيخ وإزالة الفقاعات الغازية العالقة بمصهور الزجاج. ومنها كذلك:

كربونات الباريوم

كبريتات الباريوم

التي تساعد على التخلص من الفقاعات الغازية العالقة بمصهور الزجاج.

ومنها أيضاً:

ثالث أوكسيد الزرنيخ () وثالث أوكسيد الانتيموان ()

يعتبر هذان الأوكسيدات من أفضل عوامل التنقية (الترويق) تأثيرهما يكون بتوليد الأوكسجين عند درجات الحرارة العالية بحيث

يساعد على تخليص مصهور الزجاج من الفقاعات وإعادة أكسدتهما عند درجات الحرارة المنخفضة.

2-4-5-6 المواد الملونة:

وهي مواد أو أكاسيد تدخل في تركيب الزجاج بنسب ضئيلة فتلونه أو تغير من لونه الأصلي، وفيما يلي أهم هذه المواد وخواصها:

1- أكاسيد الحديد: وتوجد في كافة أنواع الزجاج بنسب متفاوتة وذلك كمواد شائبة وأحياناً كمواد ملونة باللون الأخضر أو الأصفر المخضر.

2- أكاسيد الكوبالت () : وتستعمل في تكوين الزجاج باللون الأزرق الغامق.

3- أكاسيد الكروم () : وتستعمل في تلوين الزجاج باللون الأخضر الزمردى.

4- أكاسيد النحاس () : وهي تلون الزجاج بلون أزرق مخضر في وسط مؤكسد أو معتدل أما في وسط مرجع فإنها تكون الزجاج باللون الأحمر.

5- أكاسيد المنغنيز () : يستعمل كمادة مزيل للون الزجاج وخاصة اللون الأخضر المصفر الناتج عن الشوائب الحديدية إذا كان بنسبة صغيرة ويلون الزجاج باللون البنفسجي إذا كان بنسبة كبيرة.

6- السيلينيوم () : ويستعمل بحالة مسحوق معدني، وهو يعطي مع الزجاج العادي لوناً أحمر برتقالي، أما إذا كان بنسبة ضئيلة فإنه

يؤدي إلى إزالة لون الزجاج الناتج عن شوائب الحديد وفي هذه الحالة يستعمل أوكسيد الزرنيخ معه لأنه يساعد على إزالة اللون.

7- الكبريت () : ويستعمل لإدخال اللون الأصفر وذلك لبعض أنواع الزجاج الصودي - الكلسي.

8- الفحم () : ويستعمل مسحوق الفحم للحصول على اللون الأصفر العنبري في الزجاج الصودي - الكلسي.

ويستعمل بحالة مركب كلور الذهب للحصول على زجاج بلون أحمر.

والجدول التالي يبين أهم الملونات المستعملة في صناعة الزجاج والألوان التي تعطىها في حالتها الأكسدة والإرجاع.

المادة	اللون بحالة الأكسدة	اللون بحالة الإرجاع
كبريت الكادميوم	-	أصفر
كبريت الكادميوم والسيلينيوم	-	أحمر
أوكسيد الكوبالت	أزرق بنفسجي	أزرق بنفسجي
أوكسيد النحاس	أخضر مزرق	أخضر مزرق
أوكسيد النحاسي	أخضر مزرق	أحمر
أوكسيد الكروم	أصفر مخضر	أخضر زمردى
أوكسيد الحديد	أصفر مخضر	أخضر مزرق
السيلينيوم	-	أحمر

الكبريت والكربون	-	أصفر عنبري
------------------	---	------------

6-6 حساب تركيب الخلطات الزجاجية:

من المعلوم أن خامات المواد تتحول بعد أن تصبح زجاجاً إلى أكاسيدها، أو بعبارة أخرى يمكن القول أن الزجاج يتكون من مجموعة من الأكاسيد، ولمعرفة أوزان هذه الأكاسيد بدءاً من أوزان معلومة لخامات موادها الأولية، أو أوزان خامات المواد الأولية بدءاً من أوزان معلومة لأكاسيدها، فإن الجدول التالي الذي يبين أهم المواد الأولية المستعملة في صناعة الزجاج وصيغتها وأوزانها الجزيئية والأكاسيد التي تعطىها وعامل تحويل هذه المواد الأولية إلى أكاسيدها وعامل تحويل الأكاسيد إلى موادها الأولية، يسهل حساب تركيب هذه الخلطات الزجاجية:

المادة الأولية	صيغتها	وزنها الجزيئي	أوكسيدها	نسبة الأوكسيد	عامل 1 تحويل الأوكسيد إلى المادة	عامل 2 تحويل المادة إلى الأوكسيد
الرمل		60.3	أوكسيد السيليكا	100	1.00	1.00
الألومين		102	أوكسيد الألومينا	100	1.00	1.00
البوراكس		201.3	أوكسيد البورون	69.2	1.445	0.692
اللامائي			أوكسيد الكالسيوم	30.8	3.247	0.308
كربونات الصوديوم		106	أوكسيد الصوديوم	58.5	1.710	0.585
كبريتات الصوديوم		142	أوكسيد الصوديوم	43.6	2.920	0.436

0.561	1.785	56.1		100.1		الحجر الكلسي
0.304 0.219	3.290 4.574	30.40 21.90		184.4		حجر الدولوميت
0.365	2.743	36.5		85		نترات الصوديوم
0.777	1.288	77.7		197.4		كربونات الباريوم
0.977	1.024	97.7		685.6		أوكسيد الرصاص الأحمر
0.169	5.910	16.9		556.7		الفلدسبار
0.183 0.648	5.460 1.544	18.3 64.8		18.3		البوتاسي

1- عامل تحويل الأوكسيد للمادة = الوزن الجزيئي للمادة

الوزن الجزيئي للأوكسيد الناتج

2- عامل تحويل المادة للأوكسيد = الوزن الجزيئي للأوكسيد

الناتج

الوزن الجزيئي للمادة

6-6-1 حساب تركيب خلطة زجاجية بدءاً من أوزان معلومة

لخامات مواد أولية:

قاعدة عامة:

يفترض أن لدينا خليطاً من مواد أولية، وزن كل مادة داخله فيه معلوم ونريد أن نستخرج التركيب النسبي للزجاج الذي ينتج من هذا الخليط.

من أجل ذلك نتبع المراحل التالية:

1- يضرب كل وزن من مكونات الخلطة بعامل تحويل المادة إلى أكاسيدها التي تنتج عنها.

2- تجمع أوزان الأكاسيد وحاصل جمع هذه الأوزان يعادل وزن الزجاج الناتج.

3- يجمع وزن كل أكسيد على حدة، ثم يقسم الوزن الإجمالي لكل أكسيد من هذه الأكاسيد على وزن الزجاج الناتج (مجموع أوزان الأكاسيد) ثم يضرب الناتج في (100) فنحصل على النسبة المئوية لكل أكسيد.

4- للتأكد من صحة النتائج التي حصلنا عليها يعتمد إلى جمع النسب المئوية للأكاسيد التي ينبغي أن تكون مساوية إلى (100) في حال صحة النتائج.

مثال عملي لحساب تركيب خلطة زجاجية بدءاً من أوزان معلومة لخامات مواد الأولية:

يفترض أن لدينا خليطاً من خامات مواد أولية أوزانه كالاتي:

رمل	100 كغ	بوراكس لامائي	5 كغ
كربونات الصوديوم	33.5 كغ	دولوميت	30 كغ

كبريتات الصوديوم	0.5 كغ	فلدسبار بوتاسي	15 كغ
------------------	--------	----------------	-------

المطلوب تعيين النسبة المئوية للأكاسيد المكونة لهذه الخلطة

الزجاجية:

الحل: من أجل الحصول على وزن الأكاسيد الناتجة وبالتالي على

وزن الزجاج الناتج يعمد إلى تنظيم الجدول التالي (المرحلة 1-2):

المادة الأولية	وزنها في الخليط	الأوكسيد الناتج	عامل التحويل	وزن الأكسجة الناتج (1)
الرمل	100		1.00	100
كربونات الصوديوم	33.5		0.585	19.6
كبريتات الصوديوم	0.5		0.436	0.22
بوراكس لامائي	5		0.308 0.692	1.54 3.46
دولوميت	30		0.304 0.219	9.12 6.57
فلدسبار بوتاسي	15		0.169 0.183 0.648	2.535 2.745 9.720
	184.00			155.51
	وزن خلطة المواد الأولية			مجموع أوزان الأكاسيد = وزن الزجاج الناتج

3- تجمع أوزان كل أكسيد على حدة:

2.745	2.535	6.57	9.12	3.46	19.60	100.00
					0.22	9.72
					1.54	

109.72	21.36	3.46	9.12	6.57	2.535	2.745
--------	-------	------	------	------	-------	-------

ثم تستخرج نسبها المئوية، وذلك بتقسيم مجموع وزن كل أكسيد على الوزن الإجمالي للزجاج الناتج وضرب الناتج بالعدد (100) فنحصل على التركيب النسبي للأكاسيد المكونة للزجاج والمتشكلة من هذا الخليط:

70.554

13.735

2.224

5.864

4.224

1.630

1.765

99.996

6-6-2 حساب تركيب أوزان خامات مواد أولية بدءاً من تركيب

معلوم للزجاج:

قاعدة عامة:

يفترض أن لدينا تركيباً معلوماً للزجاج أي أن النسب المئوية لكل أكسيد من الأكاسيد الداخلة فيه معلومة، ونريد أن نحضر خليطاً من المواد الأولية تعطي بعد انصهارها زجاجاً له نفس التركيب المعلوم من أجل ذلك تتبع المراحل التالية:

1- تعتبر النسب المئوية للأكاسيد الداخلة في الزجاج هي بحد

ذاتها أوزان هذه الأكاسيد التي تشكل مجموعها (100) وحدة من الزجاج.

2- ثمة مواد أولية تعطي أكثر من أوكسيد واحد (الفلدسبار) كما أن ثمة مواد متعددة تعطي نفس الأوكسيد (كربونات، كبريتات الصوديوم) لذلك يجب البدء بالمواد التي تعطي عدداً أكبر من الأوكسيد.

3- الفلدسبار: هي المادة الأكثر استعمالاً لإدخال الألومين في الزجاج ولذلك نبدأ عادة بنسبة الألومين فنضربها بعامل التحويل إلى فلدسبار (عامل تحويل الأوكسدة إلى المادة).

فحصل على كمية الفلدسبار اللازمة، تضرب كمية الفلدسبار المحسوبة بعامل التحويل إلى أوكسيد البوتاسيوم (في حالة الفلدسبار البوتاسي) ولذلك لمعرفة ما ينجم عن الفلدسبار من أوكسيد البوتاسيوم، تطرح كمية السيليس المحسوبة والناجمة عن الفلدسبار من نسبة السيليس المعلومة مسبقاً والمطلوبة في تركيب الزجاج، فنحصل على كمية الرمل اللازم إضافتها.

4- إذا كان الزجاج يحتوي على ثالث أوكسيد البور فإن البوراكس اللامائي هو المستعمل عادة لإدخال هذا الأوكسيد في تركيب الزجاج لذلك تضرب نسبة ثالث أوكسيد البور في الزجاج بعامل التحويل إلى بوراكس، هذا مع العلم بأن كمية البوراكس الناتجة تعطي بالإضافة إلى ثالث أوكسيد البور أوكسيد الصوديوم، لذلك تضرب كمية البوراكس المحسوبة بعامل التحويل إلى أوكسيد الصوديوم أيضاً.

5- يضاف إلى خليط المواد الغاية منها تحسين انصهار الخليط من هذه المواد كبريتات أو نترات الصوديوم، لذلك يقدر وزن كبريتات أو نترات الصوديوم المضافة ثم نضربه بعامل التحويل إلى أوكسيد

الصوديوم، نجمع بعد ذلك أوزان أكسيد الصوديوم التي حصلنا عليها من الكبريتات أو النترات والفلدسبار (في حالة الفلدسبار الصودي) والبوراكس ويطرح المجموع من القيمة المطلوبة لأوكسيد الصوديوم في الزجاج والذي يبقى علينا أن نضربه بعامل التحويل إلى كربونات الصوديوم، وبذلك نحصل على وزن كربونات الصوديوم كمادة أولية لازمة لخليط المواد الأولية.

6- إذا كان الزجاج مشتملاً على أكسيد المغنيزيوم بالإضافة إلى أكسيد الكالسيوم نقوم بتحويل أكسيد المغنيزيوم إلى الدولوميت ونستخرج قيمة أكسيد الكالسيوم الناتجة عن الدولوميت ثم نتم بقية الاحتياجات من أكسيد الكالسيوم بواسطة الحجر الكلسي.

مثال عملي على حساب تركيب أوزان خامات مواد أولية بدءاً من

تركيب معلوم للزجاج:

يفترض أن لدينا زجاجاً تركيبه كالاتي:

13.766	4.222	7.00	1.764	70.51
			1.11	1.627

المطلوب تعيين أوزان خليطة خامات المواد الأولية المكونة لهذا

الزجاج.

الحل:

آ- الفلدسبار:

إن نسبة الألومين المطلوبة هي 1.764 وعليه يكون:

$$9.63 = 5.460 \times 1.764$$

كغ كمية الفلدسبار المطلوبة

الفلدسبار .
 $6.24 = 0.648 \times 9.63$ كغ كمية أكسيد السيليس الناجمة عن

عن الفلدسيار .
 $1.627 = 0.169 \times 9.63$ كغ كمية أكسيد البوتاسيوم الناجمة

وعليه فإن كمية الرمل المتبقية هي :

$$64.27 = 6.24 - 70.51 \text{ كغ وزن الرمل اللازم .}$$

ب- البوراكس :

اللازم هو :
 إن نسبة أكسيد البور المطلوبة هي 1.11 وعليه فإن البوراكس

$$1.60 = 1.445 \times 1.11 \text{ كغ كمية البوراكس المطلوبة .}$$

البوراكس .
 $0.49 = 0.308 \times 1.6$ كغ = أكسيد الصوديوم الناجمة عن

ج- المواد المحسنة ، كربونات الصوديوم :

تضاف المواد المحسنة عادة بنسبة 0.5 % من وزن الرمل أي :

$$0.33 = \frac{0.5 \times 64.27}{100} \text{ كغ كبريتات الصوديوم (كمادة محسنة)}$$

وهذه الكمية تعطي أكسيد صوديوم وفقاً لمايلي :

عن كبريتات الصوديوم .
 $0.14 = 0.436 \times 0.33$ كغ كمية أكسيد الصوديوم الناجمة

وبذا يكون مجموع أكسيد الصوديوم الناتج عن البوراكس وكبريتات الصوديوم هو:

$$0.63 = 0.49 + 0.14 \text{ كغ}$$

في حين أننا نريد الحصول على زجاج نسبة أكسيد الصوديوم فيه 13.766 أي يلزم تأمين:

كغ كمية أكسيد الصوديوم اللازم تأمينها بواسطة كربونات الصوديوم .

$$22.46 = 1.710 \times 13.136 \text{ كغ كمية كربونات الصوديوم اللازمة .}$$

د- الدولوميت والكلس :

إن النسبة المطلوبة من أكسيد المغنيزيوم هي 4.222 وعليه يكون :

$$5.78 = 0.304 \times 4.222 \text{ كغ كمية أكسيد الكالسيوم الناجمة عن الدولوميت .}$$

إن النسبة المطلوبة من أكسيد الكالسيوم هي 7.00 فيكون الفرق :

$$1.13 = 5.87 - 7.00 \text{ كغ كمية أكسيد الكالسيوم اللازم تأمينها بواسطة الحجر الكلسي أي:}$$

$$2.01 = 1.785 \times 1.13 \text{ كغ كمية الحجر الكلسي المطلوبة .}$$

وبذلك يكون تركيب خليط خامات المواد الأولية كالاتي :

$$\text{رمل} \quad 64.26 \text{ كغ}$$

22.46 كغ	كربونات الصوديوم
0.32 كغ	كبريتات الصوديوم
1.6 كغ	البوراكس اللامائي
19.31 كغ	حجر الدولوميت
9.63 كغ	الفلدسبار
2.01 كغ	الحجر الكلسي

119.60 المجموع

هذا وقد جرت العادة بأن يكون الخليط محسوباً على أساس 100 كغ رمل وللحصول على ذلك تضرب الأوزان السابقة بـ (100) وتقسم على وزن الرمل فنحصل على التركيب الآتي:

100.00 كغ	رمل
34.94 كغ	كربونات الصوديوم
0.50 كغ	كبريتات الصوديوم
2.50 كغ	البوراكس اللامائي
30.00 كغ	حجر الدولوميت
15.00 كغ	الفلدسبار
3.12 كغ	الحجر الكلسي

186.06 المجموع

3-6-6 الأخطاء

من الملاحظ أن التركيب النظري الحسابي للزجاج (الفقرة آ)، يختلف اختلافاً ضئيلاً عن التحليل العملي له، أو بعبارة أخرى يجب

علينا أن لا نتوقع الدقة المبالغة في تقدير التركيب الكيميائي للزجاج من أوزان الخلطة لأن هناك أسباب عديدة للخطأ نذكر منها :

1- عدم نقاوة خامات المواد الأولية، وبالتالي فإن تركيبها لا يتفق تماماً مع التركيب النظري المشار إليه في الجدول.

2- تآكل مواد بناء الفرن وبالتالي إضافة هذه المواد المتآكلة من الفرن إلى تركيب الزجاج .

3- تبخر بعض المواد خلال عملية الصهر بنسب متفاوتة وكل ذلك يؤدي إلى نقص في النسب المئوية لهذه الأكاسيد.

4- تطاير بعض المواد خلال عملية الصهر نتيجة حركة الغازات واللهب داخل الفرن.

5- صعوبة تحديد نسب بعض المواد الملونة وخاصة منها التي تدخل بنسبة ضئيلة، بطريقة الحساب.

لهذه الأسباب نحصل بالحساب على تركيب للزجاج مختلف عن التركيب الحقيقي، إلا إذا استخدمنا التركيب الحقيقي للمواد الأولية وقدرنا نسبة التطاير والتبخر وتآكل مواد بناء الفرن والشوائب في خامات المواد الأولية وأخذناها بعين الاعتبار في حسابنا فيمكننا عندئذ الوصول إلى نتائج قريبة من الواقع .

6-7 تكنولوجيا الزجاج :

6-7-1 المواد الأولية :

في مطلع هذا القرن بدأت صناعة الزجاج تدخل مرحلة جديدة حيث ظهرت المصانع الضخمة ذات الطاقة الانتاجية الكبيرة وبالمقابل

ترافق تطور هذه المصانع بتطور طرق نقل ووزن ومزج المواد الأولية، ولم يكن هذا التطور لأن هذه المصانع بحاجة إلى كميات كبيرة من المواد الأولية فحسب بل لعامل آخر على جانب كبير من الأهمية، هو المحافظة على نوعية المنتجات وضرورة ثباتها عن طريق تحضير خلطة ذات تركيب ثابت تتلاءم مع وسائل الانتاج الآلية الحديثة. فاستعملت لهذه الغاية النواقل الحلزونية أو ذات الدلو أو البسط الناقلة.. الخ. وبغية المحافظة على نوعية المواد الأولية وحمايتها من التلوث والاختلاط والرطوبة.

فقد نشأت ضرورة لايجاد مستودعات تخزين بأشكال مختلفة (غرف عادية- سيلويات اسطوانية).

يراعى في تصميمها أن تكون سهلة التفريغ والتعبئة وألا تسمح للمواد بداخلها بالتجهيل مما يعيق انسيابها منها، مع تزويدها بوسائل لمنع انتشار الغبار للحفاظ على المواد من جهة، وللمحافظة على صحة العاملين في المصنع من جهة ثانية .

تتبع في وزن المواد الأولية إحدى الطرق التالية :

آ- الطريقة اليدوية :

حيث يتم وزن المواد الأولية باستخدام قبان توزن فيه المواد الأولية يدوياً وقد يكون القبان متحركاً حيث توضع فيه المواد واحدة بعد الأخرى بإمراره بجوار مستودعات المواد الأولية المختلفة، وبالمقابل قد يكون لكل مستودع من هذه المستودعات قبان خاص وتقوم عربة متحركة بجمع المواد الأولية الموزونة في هذه الموازين .

ب- الطريقة نصف الآلية:

حيث يتم وزن المواد الأولية باستخدام عدد من الموازين تشغل يدوياً وتفرغ على بساط ناقل يقودها إلى الجباله التي يجري فيها مزج المواد.

ج- الطريقة الآلية :

حيث يتم وزن المواد الأولية باستخدام عدد من الموازين تشغل آلياً من غرفة مراقبة يشرف عليها عامل مختص، ثم تفرغ بشكل تلقائي على بساط ناقل يقودها إلى الجباله.

يتم مزج المواد الأولية باستخدام جبالات خاصة وهي على نوعين

:

- الجبالات العمودية: وهي تشبه جبالات الاسمنت .

- الجبالات الأفقية: وهي أفضل من الأولى لأنها أسهل استخداماً

وصيانة.

بعد أن يتم مزج خليط المواد ينقل بإحدى وسائط النقل المستعملة

(بساط ناقل- ناقل لولبي- ناقل ذو دلو) إلى خزان خاص بجوار فوهة

تلقيم الفرن. هذا ويجب اتخاذ كافة الاحتياطات اللازمة لمنع اهتزاز

واسطة النقل المستعملة خلال عملية النقل حيث أن المواد المشكّلة

للخاطة، تتألف من حبات ذات كثافات وحجوم متفاوتة، الأمر الذي

يؤدي حين اهتزاز واسطة النقل إلى تجمع الحبات المتماثلة مع بعضها

وبالتالي فقدان الخليط لتجانسه.

2-7-6 الزجاج الكسر :

ينجم عن مختلف عمليات الانتاج كميات من الزجاج الكسر، أو الزجاج الرديء الذي يضاف إلى خليط المواد، لمساعدة صهر الخلطة من جهة ولأسباب اقتصادية من جهة ثانية، هذا ويشترط أن يكون الزجاج الكسر من نفس تركيب الخلطة المضاف إليها للمساعدة على تجانس الزجاج الناتج وعلى إزالة الخيوط والتموجات.

6-7-3 تلقيم الأفران :

تتبع في تلقيم الأفران إحدى الطريقتين التاليتين :

6-7-3-1 الطريقة اليدوية :

حيث تملأ أحواض الأفران يدوياً هذا ومن الصعب التحكم بسوية الزجاج في الفرن في هذه الطريقة.

6-7-3-2 الطريقة الميكانيكية :

تعتمد الطريقة الميكانيكية على استخدام الذراع الدافع أو على الدفع الحلزوني (اللوبي) ومن مميزات هذه الطريقة أنها تؤمن تغذية مستمرة للفرن تتناسب مع ما يسحب من الزجاج المصهور من الفرن بحيث يبقى مستوى الزجاج في الفرن ثابتاً دوماً .

هذا ومن الضروري أن يراعى لدى تلقيم الفرن بالمواد أن تمر هذه المواد من خلال فتحة عريضة تؤمن توزيع المواد على كافة سطح حوض الصهر وبحيث تتشكل فوق هذه المواد القابلة للتطاير بلهب الحراقات طبقة تبدأ بالانصهار قبل الوصول إلى منطقة لهب الحراقات، مما يخفف من إمكانية التطاير وتساعد الغبار داخل الفرن، وبالتالي

إلى عدم حدوث ضرر في بناء الفرن من جهة وتجانس المواد الملقمة من جهة ثانية.

4-7-6 صهر الزجاج :

1-4-7-6 طرق صهر الزجاج:

تختلف طرق صهر الزجاج باختلاف الفرن المستخدم للصهر من جهة وحسب نوع وكمية الزجاج المراد صهره من جهة ثانية. هذا ويتم صهر الزجاج بإحدى الطرق التالية :

1-1-4-7-6 الأفران ذات البواتق :

وهي أفران تشتمل على بواتق قد تكون مفتوحة أو مغلقة، تملأ بالمواد المراد صهرها، وتترك فترة كافية من الزمن حتى يتم صهرها وتصبح متجانسة، عندئذٍ يقوم العمال بصنع الزجاج منها حتى تفرغ البواتق من المواد المصهورة حيث يعاد ملئها من جديد وهكذا .

قد تشتمل الأفران على بوتقة واحدة أو على عدة بواتق (6-20) تستعمل هذه الأفران في صنع الزجاج الملون والبلوري والأنواع الخاصة من الزجاج .

2-1-4-7-6 الأفران اليومية :

سميت بهذا الاسم لأن صهر الزجاج يتم خلال الليل، بينما تصنع الكمية المصهورة في النهار ومثل هذه الأفران تكون عادة صغيرة وتستوعب (2-3) طن من الزجاج وتتألف من حوض مستطيل يتم صهر الزجاج فيه. تستعمل هذه الأفران في صهر بعض الأنواع الخاصة من الزجاج كزجاج البورسيليكات الذي يتطلب حرارة عالية

للصهر بحيث أنه من المتعذر استعمال أفران للبواتق لهذا الغرض، أو أن الزجاج المصهور له تأثير شديد ولسبب تآكل البواتق نظراً لأن هذه الأفران تبنى من مواد ذات مقاومة عالية للتآكل .

3-1-4-7-6 الأفران المستمرة ذات الأحواض:

يتم صهر الزجاج فيها بشكل مستمر، ذلك أن هذه الأحواض منقسمة إلى قسمين قسم توضع فيه مواد الخلطة والقسم الثاني للزجاج المنصهر، لذا فإن الطاقة الانتاجية لهذه الأفران كبيرة قد تصل إلى 1000 طن من الزجاج المصهور أو أكثر يومياً، هذا ويوجد منها ما هو ذو طاقة انتاجية صغيرة بحدود 5-10 طن يومياً ومبطن بالبلاتين يستعمل لصهر الزجاج الضوئي.

4-1-4-7-6 أفران الصهر الكهربائية:

وهي عبارة عن أحواض للصهر المستمر أيضاً ذات أبعاد غير كبيرة نسبياً ولكن طاقتها الانتاجية من الزجاج مرتفعة بالنسبة للأفران المستمرة ذات الأحواض، أي بعبارة أخرى لو أخذنا نسبة الزجاج المصهور يومياً إلى مساحة سطح حوض الصهر لكل من النوعين لوجدنا أن هذه النسبة أكبر في حالة أفران الصهر الكهربائية، وهذه الأفران تعمل على أساس أن خليط المواد الأولية يتجمع على سطح الزجاج المصهور مما يؤدي إلى وفر ملحوظ في المواد المتطايرة من الخليط وعلى الأخص حمض البور والقلويات.

3-4-7-6 مراحل صهر الزجاج :

تستعمل في توليد الطاقة اللازمة لصهر الزجاج طرق عديدة ومحروقات متنوعة غير أن أكثر هذه الطرق شيوعاً هي استعمال الوقود السائل (الفيول) كما أن ثمة وسائل مساعدة على الصهر منها توليد فقاعات هوائية من قاع الفرن ومنها المساعد الكهربائي، وقد تستعمل الطريقتان معاً لتسهيل عملية الصهر ومجانسة الزجاج المصهور بشكل سريع.

فمنذ دخول المواد للفرن يطرأ عليها تبدلات فيزيائية وكيميائية نوجزها بمايلي :

1- تفقد المواد رطوبتها سواء منها التي تدخل في تركيب البلورات أو الرطوبة العادية.

2- تتفكك بعض المواد كالكربونات والكبريتات محررة عدة أنواع من الغازات كغاز الكربون وغاز ثالث أوكسيد الكبريت، وغاز ثاني أوكسيد الكبريت، وبخار الماء المتحد مع المواد كيميائياً .

3- تبدأ بعض المواد بالانصهار مشكلة سائلة مصهوراً يذيب بدوره بعض المواد الأخرى من مواد الخليط، كالسيليس والألومين وتتشكل في هذه المرحلة عدة سوائل مصهورة ممتزجة ببعضها بشكل غير متجانس .

4- إن مجموعة هذه السوائل الناجمة عن انصهار المواد المختلفة تتابع عملية امتزاجها واتحادها، مشكلة مع بعضها سائلاً واحداً متجانساً تتلاشى فيه كافة الأجسام البلورية.

5- تتطاير بعض المواد وذلك طيلة بقاء الزجاج بحال مصهورة،

وهذه المواد المتطايرة بشكل خاص هي أكسيد الصوديوم- أكسيد البوتاسيوم- مركبات الفلور- حمض البور.

6- تتشكل خلال عملية الصهر فقاعات غازية تستغرق وقتاً طويلاً كي تنطلق من مصهور الزجاج، وفي الحقيقة فإن عملية ترويق الزجاج تتطلب وقتاً أطول من عملية صهر الزجاج حتى يصبح خالياً من المواد الأولية غير المصهورة .

إن كل اختصار في الوقت اللازم لعملية صهر الزجاج بحيث يصبح خالياً من المواد غير المصهورة، ولعملية الترويق بحيث يصبح خالياً من الفقاعات الغازية يؤدي إلى زيادة في الطاقة الانتاجية للفرن، لذلك فإن استخدام البوراكس مع خليط المواد الأولية يعتبر ذو فائدة كبيرة في تسريع عمليتي الصهر والترويق بالإضافة إلى المميزات الفيزيائية والكيميائية التي يضيفها على المنتجات الزجاجية هذا وقد دلت تجارب عديدة على أن زيادة 0.5-0.7% من ثالث أكسيد البور إلى خليط المواد الأولية يؤدي إلى تحسين صهر الزجاج بحيث يمكن تخفيض درجة حرارة الصهر بمقدار (50) درجة مئوية مما ينجم عنه وفر ملحوظ في المحروقات وفي تآكل الفرن من جهة، ويساعد على تسريع صعود الفقاعات الغازية من المصهور الزجاجي من جهة ثانية، وبالتالي يصبح الزجاج الناتج أفضل وأقل احتواءً للفقاعات

هذا ويمكن تلخيص مراحل صهر الزجاج بأربع مراحل هي :

1- مرحلة الصهر :

وتبدأ هذه المرحلة منذ دخول المواد الأولية إلى فرن الصهر،

وتنتهي في اللحظة التي تتلاشى فيها المواد، ويصبح المصهور خالياً منها ومن بلوراتها تماماً، ومن أهم العوامل التي تلعب دوراً هاماً في عملية الصهر هي:

- أ- تركيب الزجاج بما في ذلك المواد التي تدخل بكميات صغيرة .
- ب- حرارة الفرن في منطقة الصهر .
- ج- حجوم حبات المواد الأولية الداخلة في تركيب الخليط .
- د- نسبة وحجوم قطع الزجاج الكسر العضاف إلى الخليط .
- هـ- تركيب خليط المواد الأولية .
- و- تجانس خليط المواد الأولية .
- ب- مرحلة الترويق :

وهي المرحلة التي يتم خلالها تلخص الزجاج من كافة الفقاعات الغازية وتتوقف مدة الترويق اللازمة على المواصفات المطلوبة للزجاج. ويرتبط بذلك تلخص الزجاج من عدد من عيوب عدم التجانس التي قد يشتمل عليها الزجاج، هذا وتستخدم مواد عديدة مساعدة للترويق منها الكبريتات الوراكس- أو أكسيد الزرنيخ- مركبات الفلز- الفوسفات. وغيرها..

ج- مرحلة التجانس :

إن التجانس المطلق للزجاج المصهور يعني أنه لا فرق في صفات أي جزء من أجزائه كالكثافة وقرينة الانكسار والتركيب الكيميائي.. الخ. وعندما يكون الزجاج متجانساً يكون خالياً تماماً من الفقاعات أو الذرات غير المصهورة أو الخيوط الزجاجية أو حبات الرمل

أو البلورات

ويرتبط التجانس بعدد من العوامل أهمها :

الحرارة- الزمن- المواد الأولية المستعملة ونسبها- درجة تجانس خليط المواد-تركيب الزجاج.

4- مرحلة تنظيم الحرارة:

وهي المرحلة التي يتم خلالها تنظيم درجة حرارة المصهور الزجاجي وجعله في درجة متجانسة من الحرارة عند خروجه من فوهة تلقيم آلات التشكل وذلك لأن التشكيل الناجم للزجاج لا يمكن أن يتم إلا بالحفاظ على درجة حرارة معينة وثابتة، وتبدأ عملية تنظيم الحرارة هذه بعد وصول الزجاج المصهور إلى أعلى درجة حرارة في الفرن حيث يبدأ بعد ذلك بالتبريد بشكل بطيء حتى يصل إلى فوهة التلقيم بالدرجة المطلوبة من الحرارة ماراً خلال ذلك بقناة التشكيل التي تشتمل على تجهيزات لتعديل حرارته وضبطها بالشكل المطلوب .

والشكل التالي يبين المراحل الأربعة :

شكل رقم (31)

6-7-5 التغذية والتشكيل :

6-7-5-1 التشكيل اليدوي :

ويعتمد هذا النوع من صناعة الزجاج على براعة العامل وفنه في

تشكيل الزجاج، وتستعمل لهذه الغاية أدوات بسيطة أهمها :

أنبوبة النفخ - الملقط - المقص . الخ .

والأشكال التالية تبين مراحل تشكيل إبريق للماء :

- 1- أخذ العجينة من البوتقة .
- 2- تنظيم شكل القطعة .
- 3- نفخ قليل .
- 4- تشكيل عنق .
- 5- تشكيل قاعدة .
- 6- التثبيت من القاعدة .
- 7- قص الفوهة .
- 8- فتح الفوهة .
- 9- الصاق اليد وتشكيلها .
- 10-11 الصاق اليد من الطرفين .
- 12- فصل الابريق عن القضيب .

شكل رقم (32)

6-7-5-2 التغذية الآلية :

إن آلات التشكيل الحديثة تعتمد على التغذية الآلية بواسطة التجهيزات الميكانيكية، حيث يتم تشكيل قطع من الزجاج ذات شكل مناسب ووزن مناسب ودرجة حرارة مناسبة تتلقاها آلة التشكيل كي تحولها إلى أنية زجاجية.

تلعب عملية التغذية الآلية دوراً عاماً في نجاح عملية التشكيل لأن كل خلل في وزن أو شكل أو درجة حرارة القطعة الزجاجية أو في سرعة

تلقيم الآلة تؤدي بالتالي إلى خلل في الإنتاج، والأشكال التالية توضح مراحل تشكيل القطع الزجاجية في نهاية قناة التشكيل بواسطة المغذي الميكانيكي الذي يعمل حسب المراحل الأربعة التالية:

- 1- تبدأ قطعة الزجاج بالإستطالة.
 - 2- قطعة الزجاج تأخذ شكلها النهائي.
 - 3-يقوم مقص آلي بقصها.
 - 4- تسقط قطعة الزجاج في آلة التشكيل.
- هذا ويمكن تشكيل أكثر من قطعة واحدة في كل مرة (2-3) قطعة بحيث تسقط معاً، و تتشكل في نفس الوقت في آلة واحدة للتشكيل وتسمى هذه الطريقة بالتغذية المزدوجة أو الثلاثية.

6-7-5-3 التشكيل الآلي:

للتشكيل الآلي ثلاث أنواع:

أ- التشكيل بالكبس.

ب- التشكيل بالكبس والنفخ.

ج- التشكيل بالنفخ والنفخ.

يتم تشكيل الأدوات المنزلية كالكاسات والصحون بالكبس، بينما يتم تشكيل الأواني ذات الفوهات بواسطة (كالمرطبانات) بالكبس والنفخ، أما القرارير فيتم تشكيلها بالنفخ والنفخ.

6-7-5-3-1 التشكيل بالكبس:

يتم التشكيل في هذه الطريقة على النحو التالي:

تسقط قطعة الزجاج من المغذي في قالب آلة الكبس التي تتحرك

حركة دورانية متواقة مع حركة المغذي، وبعد أن ينتقل القالب مع قطعة الزجاج التي سقطت فيه يتحرك ضاغط معدني بحيث يضغط على قطعة الزجاج التي تأخذ شكل القالب من الجهة الخارجية وشكل الضاغط من الجهة الداخلية، ثم يعود الضاغط إلى وضعه وتنتقل الآلية الزجاجية المتشكلة. تتم هذه المراحل بشكل آلي ثم تبدأ دورة أخرى. وهكذا هذا وتشتمل المكابس الآلية عادة على عدد من القوالب يتراوح ما بين 6-24 قالباً، كما ويمكن لبعضها أن يعمل على تشكيل قطعتين معاً.

6-7-5-3-2 التشكيل بالكبس والنفخ:

يتم التشكيل في هذه الطريقة على مرحلتين، الأولى منهما هي مرحلة الكبس، ويتم فيها تشكيل أولي للقطع الزجاجية في مجموعة من القوالب تسمى القوالب البدائية ثم تنقل القطع المتشكلة في هذه المرحلة إلى المرحلة الثانية حيث توجد مجموعة أخرى من القوالب تسمى القوالب النهائية، وبواسطة النفخ بالهواء يأخذ المنتج شكله النهائي.

وبهذه الطريقة يتم صنع المرطبات بشكل عام.

6-7-5-3-3 التشكيل بالنفخ والنفخ:

يتم التشكيل في هذه الطريقة أيضاً على مرحلتين: الأولى منها يتم فيها تشكيل أولي للمنتج في مجموعة من القوالب تسمى القوالب البدائية حيث يتشكل خلالها جسم أصغر من المنتج النهائي، وذلك بالنفخ من خلال ضاغط صغير، ثم تنقل القطع المتشكلة في نهاية هذه المرحلة إلى المرحلة الثانية حيث توجد مجموعة أخرى من القوالب تسمى القوالب

النهائية، وبواسطة النفخ يأخذ المنتج شكله النهائي وبهذه الطريقة يتم صنع القوارير بشكل عام هذا وتوجد آلات يمكنها تصنيع (2-3) قطع معاً بأن واحد.

6-7-6 التبريد:

عندما نشكل جسماً زجاجياً بدرجة حرارة مرتفعة، يجب أن يتم تبريده في فرن يمكن التحكم في درجة حرارته لتخليصه من الاجهادات (التوتر الداخلي) الناشئة أثناء التشكيل، بحيث يمكن قطعه إذا أريد ذلك (ألواح الزجاج) والحفاظ عليه من التكسر والتفتت المفاجئ (الأواني والقوارير) وإذا كان الزجاج من النوع الضوئي فإن وجود التوتر الداخلي فيه يجعل صنع العدسات منه أمراً صعباً، كما أن العدسات التي يشتمل زجاجها على توتر داخلي تكون قرينة انكسارها غير متجانسة وبالتالي لا تصلح للاستعمال في الأجهزة البصرية.

من ذلك تترك أهمية تبريد المنتجات الزجاجية والتي يقصد منها إزالة التوتر الداخلي من المنتجات الزجاجية على اختلاف أنواعها وأشكالها ولكي نتوصل إلى ذلك يلجأ عادة إلى التبريد البطيء خلال المجال الذي يحيط بنقطة الشوي () أما إذا تم التبريد بسرعة فإن الزجاج الناتج يسمى بالزجاج المقصى بحيث أن سطحه يكون قاسياً يقاوم الصدمات الميكانيكية والحرارية أكثر من الزجاج العادي، شريطة أن تكون عملية التبريد متجانسة، وبهذه الطريقة تصنع ألواح الزجاج المقاوم للكسر والأواني الزجاجية المقاومة للصدمات. ولكشف وقياس التوتر الداخلي المتبقي في الزجاج بعد عملية الشوي يستعمل جهاز

الاستقطاب اللوني () الذي يتألف من:

- 1- منبع ضوئي
- 2- جسم ناثر للضوء
- 3- مستقطب

4- قطعة زجاج

5- محلل.

إذا نظرنا من خلال هذه المجموعة إلى الجسم الزجاجي المراد فحصه ووجدنا أن الجسم الزجاجي يبدو بنفس الإضاءة أو بنفس اللون في كافة أجزائه فهذا يعني أنه خالٍ من التوتر الداخلي، أما إذا لاحظنا أن شدة الإضاءة في بعض أجزائه أو لون هذه الأجزاء الأخرى، فهذا يعني بأنه يعاني من التوتر الداخلي وكلما كان التباين شديداً كلما كانت شدة التوتر الداخلي كبيرة.

مما سبق يتضح أنه من الأفضل صناعياً لإزالة التوترات الداخلية (الاجهادات) للمنتجات الزجاجية.

إن يتم التبريد البطيء بعد الصنع فوراً أي عندما لا تزال المنتجات الزجاجية لينة، ويتعلق التبريد التدريجي للمنتجات الزجاجية بالعوامل التالية:

- 1- معرفة درجة حرارة التبريد لكل نوع من الزجاج حسب تركيبه.
 - 2- الوقت اللازم لتبريد كل نوع من الزجاج حسب تركيبه.
 - 3- معرفة منحني التمدد الحراري.
 - 4- معرفة سماكة القطعة الزجاجية المراد تبريدها.
 - 5- شكل القطعة الزجاجية.
- يمكن حساب حرارة التبريد أو الشوي من العلاقة.

حيث: تابع لدرجة الحرارة

ثوابت (الزجاج المسطح = 0.029 ، = 17.35).

درجة حرارة الشوي أو التبريد المئوية.

وقد وجد أن قيمة للزجاج المسطح في أي درجة حرارة هي:

حيث = سمك الزجاج بالسم.

وباستبدال قيمة () في العلاقة (1) نستطيع إيجاد درجة حرارة

التبريد أو الشوي () ولمعرفة المدة اللازمة لعملية الشوي أو التبريد

فتستخدم العلاقة التالية:

حيث زمن الشوي بالدقائق.

التوتر الداخلي المتبقي في الزجاج المسموح به.

وبعد إخضاع الزجاج للتبريد أو الشوي ضمن الفترة الزمنية

المحسوبة وفق العلاقة السابقة يجب تبريده ببطء إلى الدرجة العادية من

الحرارة وفق العلاقة التالية:

حيث معدل التبريد الرئيسي.

مثال: يفترض أن لدينا صفيحة زجاجية سمك $\frac{1}{4}$ إنش (1 إنش =

2.54) سم، ونريد إزالة التوترات منها، بحيث لا يتبقى فيها إلا بحدود

10 ميلي ميكرون / سم.

الحل:

بتعويض قيمتها في العلاقة ينتج لدينا:

-

وبتعويض قيمة () بالعلاقة رقم (1) ينتج لدينا:

- درجة حرارة التبريد أو الشوي =

تبقى هذه الدرجة صحيحة لأي توتر داخلي ولكنها تتغير مع مربع

سمك الزجاج. ولتعيين زمن الشوي أو التبريد تستخدم العلاقة التالية:

-

أما معدل التبريد الرئيسي فيحسب من العلاقة التالية:

إن هذه القيمة للدرجات العشر الأولى، ويحسب معدل التبريد

للمرات العشر المتتالية بضرب هذا الرقم (7.6) بالأرقام التالية على

التوالي:

3.3 - 2.5 - 1.9 - 1.5 - 1.2

4.5 -

- 8.5 - 6.1

بحيث نحصل على الجدول التالي:

ثابت معدل التبريد الرئيسي درجة دقيقة	معدل التبريد درجة / دقيقة					معدل التبريد الرئيسي	زمن الشوي	درجة الشوي	سمك الزجاج (إنش)
	50	40	30	20	10				
13.6	44.9	34.0	25.8	20.48	16.32	13.6	2.95	558	3/16
10	29	25	19	15	12	10	4.01	553	7/22

7.6	25.1	19	14.1	11.5	9.3	7.6	5.24	549	1/4
1.91	9.3	4.78	3.63	2.87	2.29	1.91	20.96	529	1/2

ملاحظة:

هذه الطريقة تنطبق على زجاج النوافذ والمسطح، أما إذا اختلف التركيب فيجب قياس () بالطرق المخبرية، وهناك جدول خاصة لقيم () أعدها علماء قاموا بقياسها بشكل عملي لعدد من التراكيب الزجاجية المختلفة، وفيما يلي بعض أهم التراكيب وقيم () ودرجة حرارة الشوي لكل منها:

		حرارة الشوي									
18.68	0.030	599	-	-	-	4	-	8	9	12	67
17.35	0.029	573	-	-	-	-	12	1	14	-	73.1
15.92	0.033	461	-	35	-	-	-	5	6	-	54
20.1	0.032	606	1	-	11	29	-	5	3	4	47
16.28	0.028	556	-	24	58	15	-	4	3	-	46
24.95	0.038	438	3	-	8	43	-	-	-	-	40
18.34	0.038	464	-	48	-	-	-	4	3	-	45
17.51	0.037	454	-	52	-	-	-	3	3	-	42
15.03	0.033	434	-	69	-	-	-	3	-	-	28

بموجب هذه الطريقة يمكن تنظيم حرارة الشوي في أفران الشوي أو التبريد وحساب حرارة كل منطقة من مناطق فرن الشوي والمنحني البياني يوضح تدرج حرارة الشوي كما يلي:

شكل رقم (33)

- منطقة التعادل والتبريد

- منطقة الشوي

- منطقة التبريد البدائي

- منطقة التبريد النهائي

6-7-7 عيوب الإنتاج:

مهما كانت الطرق المتبعة في الإنتاج فلا بد من ظهور بعض العيوب هذا مع العلم بأنه كلما كانت الوسائل المستخدمة حديثة ودقيقة كلما قلت هذه العيوب.

تصنف عيوب الإنتاج تبعاً لمراحل الإنتاج في ثلاث زمر رئيسية:

6-7-7-1 العيوب الناجمة عن مرحلة الصهر والترويق.

6-7-7-2 العيوب الناجمة عن مرحلة التشكيل.

6-7-7-3 العيوب الناجمة عن مرحلة التبريد أو الشوي.

6-7-7-1 عيوب الصهر والترويق: من أهم هذه العيوب نذكر:

6-7-7-1-1 الحصى:

وهي عبارة عن حبات صلبة غير مصهورة تظهر بالعين المجردة

في كتلة الزجاج. قد تنشأ عن أحد العوامل التالية:

1- تسرب المواد الأولية غير المصهورة إلى منقطة الانصهار في

الفرن وظهورها في الإنتاج.

2- وجود مواد غريبة مختلطة مع المواد الأولية وغير قابلة

للاصهار بدرجة الحرارة السائدة في الفرن.

- 3- انصهار مواد بناء الفرن وظهور قطع منها في كتلة الزجاج.
 4- حصول حادثة التبلور في الزجاج وذلك نتيجة خلل في تركيب الزجاج أو في حرارة الفرن.
 6-7-7-1-2 الفقاعات:

وتكون على نوعين أولهما الفقاعات الكبيرة نسبياً والتي تظهر بالعين المجردة بكل وضوح وتدعى () وثانيهما الفقاعات الصغيرة جداً وتدعى () ولا ترى بالعين المجردة إلا بصعوبة.
 تتجم الفقاعات الكبيرة بشكل عام عن عمليات التغذية والتشكيل وذلك بسبب وجود أجسام غريبة في الزجاج عند عملية التشكيل أو وجود قطع من الزجاج البارد العالق بالجوانب.
 أما الفقاعات الصغيرة فهي ظاهرة تدل على عدم الانصهار والترويق الجيد للزجاج.

أما لسبب يعود إلى المواد الأولية أو إلى حرارة الفرن أو إلى شروط الاحتراق داخل الفرن أو إلى عدم انتظار عملية تلقيم الفرن بالمواد وسحب الزجاج منه وتناسبها مع طاقة الفرن.
 وبشكل عام يمكن القول بأن نوعية الزجاج ترتبط ارتباطاً وثيقاً بوجود الفقاعات الصغيرة فكلما زاد عدد الفقاعات كلما اعتبر الزجاج أقل جودة ولذلك تحدد النوعية بطريقة تعداد الفقاعات الصغيرة في مساحة معينة من الزجاج.

6-7-7-1-3 الخيوط:

يتفاوت تأثير هذه الخيوط، بحسب استعمال الزجاج، فعندما تكون

الخيوط قليلة فإن بالإمكان قبولها لبعض الأنواع التجارية من الزجاج أما الزجاج الضوئي فلا يمكن قبول أي نوع من الخيوط فيه مهما كانت نسبتها.

تظهر الخيوط بالعين المجردة في كتلة الزجاج لأنها تشكل في مكان وجودها قرينة انكسار مختلفة عن قرينة انكسار الزجاج، كما يمكن مشاهدتها بالإستعانة بالضوء المستقطب حيث تظهر هذه الخيوط بألوان مختلفة عن كتلة الزجاج المحيطة بها، نظراً للتوتر الناجم بين كتلة الزجاج وبين الخيوط.

إن ظهور الخيوط في الزجاج يدل بشكل عام على عدم التجانس في كتلة الزجاج، أي أن عملية الانصهار والترويق لم تصل إلى غايتها ولذلك ترتبط ظاهرة الخيوط هذه بعدد من الأسباب أهمها:

أ- التركيب الكيميائي للزجاج وما يتعلق به من المواد الأولية.

ب- شروط الصهر داخل الفرن من حيث الحرارة وسوق الزجاج.

الخ.

ج- وجود مواد غريبة في الزجاج المصهور أو انصهار مواد بناء

الفرن.

6-7-7-2 عيوب التشكيل:

تصنف هذه العيوب كما يلي:

6-7-7-2-1 عيوب ناجمة عن عدم تجانس السماكة:

حيث تظهر الأجسام الزجاجية بسماكات مختلفة في أجزائها

المتعددة ويمكن الكشف عن هذا العيب بمجرد النظر إليه أو غطس

الجسم المراد فحصه في سائل ذو قرينة انكسار مرتفعة، حيث يظهر جدار الجسم بشكل واضح، وبهذا يمكن ملاحظة الأجزاء السمكية والرقيقة منه، كما ويمكن قطع الجسم الزجاجي طولانياً أو عرضانياً وقياس سماكاته.

إن عدم توزع كتلة الزجاج بشكل منتظم على كافة أجزاء الجسم الزجاجي دليل على أن حرارة كتلة الزجاج غير منتظمة أو أنها باردة أو أن القوالب نفسها باردة أو أن تصميم القوالب غير جيد.

6-7-7-2-2 عيوب ناجمة عن خلل في القوالب:

وذلك مثل البروزات التي تظهر عند جوانب القاعدة - الكعب - وعلى طول خط اللحام أو عند الفوهة، وهذه كلها تدل على قدم القوالب وتآكلها أو على عدم دقتها. كما أن التجعدات أو التموجات التي تظهر في المنتجات قد تكون ناجمة عن اتساخ القوالب وقدمها.

6-7-7-2-3 عيوب تتعلق بالمقاييس:

وهذه العيوب، أكثر ما تظهر في فوهات القوارير حيث تكون ضيقة أو واسعة أكثر من الحدود المقبولة، وقد تكون غير دائرية تماماً (بيضوية) هذا ومن الضروري ضبط أبعاد المنتجات بشكل دقيقة كي تتوافق مع شروط الاستعمال، وكل خلل في المقاييس يؤدي إلى الإخلال بشروط الاستعمال، وسيكون سبباً في كسر القارورة أو إلى عدم إمكانية استعمالها.

6-7-7-2-4 عيوب تتعلق بالوزن:

إن تباين الوزن في المنتجات يؤدي إلى عيوب كثيرة تظهر فيها

فلكل منتج وزن معين وكل زيادة أو نقص في الوزن ينعكس على سعة المنتج، وعلى سماكة جدرانه، وعلى حسن صنعة وتلاؤمه مع الاستعمالات، وفي طرق التغذية والتشكيل الآلية ثمة وسائل بسيطة لضبط الوزن، على أن يراقب العامل المختص وزن المنتجات بشكل مستمر، وذلك بوزن قطعة من الزجاج الملقم في آلة التشكيل بفترات زمنية منقطعة صغيرة.

3-7-7-6 عيوب التبريد أو الشوي:

إذا لم تتم عملية الشوي أو التبريد بشكل نظامي فإن بعض العيوب تظهر في المنتجات ومنها:

1-3-7-7-6 رداءة الشوي:

إن عملية الشوي تتطلب درجة حرارة معينة وزمناً معيناً، وكل خلل في خط تدرج الحرارة قد ينعكس على الإنتاج ويؤدي إلى بقاء بعض التوتر الداخلي في القطع الزجاجية مما يسبب سهولة كسرها.

وللكشف عن حالة الشوي في المنتجات الزجاجية يستعمل جهاز الاستقطاب اللوني الذي سبق شرحه في الفقرة (سادساً، التبريد) والذي يمكن بواسطته بيان درجة الشوي للمنتجات الزجاجية كما أن اختبار الصدمة الحرارية يصلح كذلك لإعطاء فكرة عن درجة الشوي، ويتلخص هذا الاختبار بإحصاء نسبة القطع الزجاجية المكسورة من جراء نقلها من وسط درجة حرارته مرتفعة إلى وسط آخر بارد (الفارق بين الوسطين بالنسبة للكاسات والقوارير 40 م).

2-3-7-7-6 علامات الشوي:

تظهر في قاعدة بعض المنتجات الزجاجية علامات ناجمة عن استعمال حرارة عالية للشوي، هذا وقد تؤدي هذه الحرارة العالية ليس فقط إلى علامات في قاعدة المنتجات الزجاجية بل إلى تغيير في شكلها وطولها، كما قد يتغير لونها تبعاً لطبيعة الجو السائد في الفرن فإن كإيد --- مرجعاً تحول لون المنتجات إلى الأخضر المزرق وإن كان مؤكسداً تحول اللون إلى الزهر.

ولذلك فمن الضروري ضبط حرارة الشوي وخط تدرج الحرارة في الفرن وزمن مرور المنتجات في الفرن وضبط الاحتراق في الفرن أيضاً، للمحافظة على جو متعادل بشكل دائم وذلك لتجنب مختلف العيوب التي تتجم عن مرحلة الشوي، هذا ومن أفضل أفران الشوي التي تعطي نتائج مضمونة هي أفران الشوي الكهربائية التي يسهل ضبطها وأحكامها، وتعطي منتجات زجاجية ذات درجة شوي جيدة.

6-7-3-2 قساوة الزجاج:

تظهر هذه الحالة في الزجاج المسطح خاصة، إذ يصعب قطعه، والسبب في ذلك أنه غير مشوي بشكل جيد ولكي يصبح قطع ألواح الزجاج سهلاً ينبغي إزالة التوتر الداخلي منه. (الحد المسموح به 10 ميلي ميكرون / سم، أي ما يعادل 3.8 كغ / سم² من قوة التوتر).

7- الخزف:

7-1 مقدمة عامة.

7-2 المنتجات الخزفية.

7-3 خامات الخزف :

1-3-7 الغضار

2-3-7 الفلدسبار

3-3-7 الكوارتز أو الفانت

4-7 مراحل صناعة الخزف :

1-4-7 الطحن والخلط والتنقية والترشيح للحصول على أقراص

العجينة.

2-4-7 تخمير العجينة وصناعتها.

3-4-7 تشكيل المنتجات الخزفية.

4-4-7 شي المنتجات الخزفية.

5-7 تصنيف المنتجات الخزفية :

1-5-7 الأدوات الخزفية البيضاء.

2-5-7 المنتجات الغضارية الثقيلة.

3-5-7 المواد المقاومة.

4-5-7 المواد الطالية.

6-7 طلاء المنتجات الخزفية :

1-6-7 المواد الخام المستعملة في الطلاء.

7-7 زخرفة المنتجات الخزفية :

7- الخزف

1-7 مقدمة عامة:

عرف الإنسان في صناعة الخزف من الطين المحروق وغير المحروق منذ وقت طويل، فقد مارس الصينيون والفراعنة هذا الفن منذ ما يزيد عن ستة آلاف عام، فبعد أن توصل الإنسان في رقيه إلى أكل

للحوم الناضجة اهتدى إلى عملية شي الطينة الخزفية ولم يكتف باستعمال الطين الطبيعي المجفف بحرارة الشمس بل لجأ إلى استعمال طين مؤلف من عدة مواد يعطي عند جفافه طينة تتمتع بخواص جيدة مما أدى إلى فكرة الدهان أو الطلاء الذي يكسو تلك الطينة والذي يمنع تسرب السوائل منها، وفي عهد الحضارة الإسلامية زادت أهمية الخزف لتحريم استعمال الآنية الذهبية.

هذا وقد اشتهر المسلمون بصفة خاصة في طلاء الخزف بالميناء ذات الألوان المتعددة وفي القيشاني وهم: أول من نقل صناعة البورسلين إلى أوروبا في القرن الثاني عشر.

ومنذ عام 1920 وحتى الآن طرأت تطورات هامة في مجال الكيمياء والفيزياء مما ساعد على اكتشاف خامات ومواد جديدة أدت إلى تحسينات في صناعة الخزف والبورسلين.

2-7 المنتجات الخزفية:

يكون الخزف كل من المنتجات التالية:

- الأواني البيضاء: مثل الصيني والبورسلين وتمتاز باللون الأبيض والشفافية ومقاومة التأثيرات الكيميائية.
- المنتجات الغضارية: وهي تشمل القرميد العادي وأنابيب المجاري والبلاط.
- المواد المقاومة: مثل القرميد المشوي والسيليسي وكربيد السيلكون.
- الخزفيات المطلية.

- الزجاج.

3-7 خامات الخزف:

1-3-7 الغضار:

وهو عبارة عن سيليكات الألمنيوم المائية، تشكل في الطبيعة بفعل التوبة الكيميائية للصخور البركانية الحاوية على الفلدسبار كفلز أساسي وفق التفاعل التالي:

-

للغضار أربعة أنواع لها هيكلًا كيميائيًا واحدًا وهي:

- الكاؤولين وصيغته الكيميائية

- البيديليت وصيغته الكيميائية

- المونتموريلونيت وصيغته الكيميائية

- الهالوسيت وصيغته الكيميائية

يعتبر الغضار من المواد اللدنة في صناعة الخزف وصفة اللدونة تطلق على أي مادة يمكن أن يتحول شكلها تحت الضغط دون أن تفقد تماسكها ولها القدرة على الاحتفاظ بالشكل الجديد، هذا وتتعلق خاصية اللدونة بحالة الفيزيائية للغضار كما وأنها تختلف باختلاف أنواع الغضار.

لما كانت المواد الغضارية تختلف عن بعضها بخواصها الفيزيائية وفي طبيعة الشوائب التي تحويها (أكاسيد الحديد والتيتان).

لذا فإنه ينبغي أجزاء بعض العمليات الفيزيائية عليها مثل الغرلة والترسيب والتجفيف بغية تحسين نوعيتها.

المواد الغضارية تشبه الطين عندما تكون مسحوقة سحقاً جيداً ورطبة، وقاسية عندما تكون جافة، زجاجية المظهر عندما تكون مشوية بدرجة حرارة عالية نسبياً (1380-1410م).

الغضار الجيد هو الذي يعطي لوناً أبيض بعد عملية الحرق، ولا تتعدى نسبة انكماشه بعد الحرق عن 14%.

2-3-7 الفلدسبار :

الفلدسبار اسم لفصيلة من المركبات، تتركب من متعدد سيليكات الألمنيوم لأوكسيد أو أكثر من أكاسيد العناصر القلوية والقلوية الترابية. هذا وتكون مركبات الفلدسبار حوالي 60% من الصخور النارية الحمضية كالغرافيت والديوريت، كما وأنها توجد في الصخور البازلتية القاعدية.

يقسم الفلدسبار من ناحية المعادن الداخلة في تركيبه الكيميائي

إلى:

- الفلدسبار البوتاسي والمسمى الأورتوكليز وصيغته.

- الفلدسبار الصودي والمسمى الألبيت وصيغته .

- الفلدسبار الكلسي والمسمى الأنوروثيت وصيغته.

هذا وإن أكثر الأنواع أهمية هو النوع الأول، يستعمل الفلدسبار في

صناعة الخزف كمادة صاهرة، يمكن أن يوجد مع الغضار أو يضاف

إليه عند الحاجة.

7-3-3 الكوارتز أو الفلنت :

الكوارتز أو الفلنت أو ثاني أكسيد السيليس من أكثر المواد انتشاراً في الطبيعة، ويوجد على هيئة بلورات أو بلورات ذات تبلور جزئي أو غير متبلور.

يستعمل الرمل في صناعة الخزف بعد الطحن، والتنقية من الشوائب ويقوم بدور مساعد صهر ومادة رابطة بين الذرات، وإن وجوده بنسب معينة في الخلطات الخزفية يكون بمثابة تكوين لهيكل المنتج الخزفي، ويمنع من حدوث التشقق والانكماش.

يبين الجدول التالي أهم الصفات لخامات المنتجات الخزفية :

الصفة	كاؤولين	فلدسبار	كوارتز
الصيغة			
اللدونة	لدن	غير لدن	غير لدن
قابلية الانصهار	مقاوم للانصهار	سهل الانصهار	مقاوم للانصهار
درجة الانصهار	1785	1150	1710
التقلص عند الحرق	شديد التقلص	ينصهر	عديم التقلص

7-4 مراحل صناعة الخزف :

توجد فيمايلي المراحل العملية التي تمر بها عملية تحضير الأواني

الخزفية:

7-4-1 تخضع المواد الأولية القياسية كالرمل والفلدسبار بعد

عملية الوزن حسب تركيب الخلطة إلى عملية طحن رطب بواسطة

المطاحن الدخيلة إلى أن تصبح بالنعومة المطلوبة وخلال عملية الطحن يضاف جزء بسيط من المواد اللدنة إلى المطحنة وذلك من أجل حمل المواد الصلبة بشكل معلق. هذا وتستغرق عملية الطحن حوالي 12 ساعة .

توضع الكمية المتبقية من المواد اللدنة داخل بئر مروحي حيث تخلط مع الماء بواسطة الخلاط المروحي الذي يقوم بحل وبعثرة المواد بشكل جيد وذلك لمدة (3) ساعات.

بعد انتهاء عملية الحل في البئر تضاف إليه المواد القاسية المطحونة، وتخلط مع بعضها حتى يتم التجانس بين المواد جميعها بشكل جيد ثم تنقل محتويات البئر والتي تشكل الخلطة الكاملة للمنتج الخزفي إلى بئر مشطي عبر غربال هزاز لفصل الجزء غير المطحون جيداً، وخلال عملية الانتقال تمر خلال مغناطيسي عادي أو كهربائي وذلك من أجل عزل الشوائب الحديدية، وبنهاية هذه المرحلة ينبغي أن يكون وزن الليتر من الخليط بحدود 1450 غ/ل .

هذا وتعتبر وظيفة البئر المشطي زيادة التجانس بالإضافة إلى التخلص من الجزء الأكبر من الهواء الذي انحل في السمائل بواسطة البئر المروحي.

بعد ذلك تضخ محتويات البئر المشطي عبر مكابس خاصة من أجل الترشيح تحت الضغط الهيدروليكي فتنترسب كتلة الجزيئات الخزفية على النسيج للمرشح ويطرح الماء إلى خارجه عبر أفنية خاصة،

ويستمر الضغط حتى انقطاع ارتشاح الماء عبر المرشحات وبذا تصبح أقرص العجينة جاهزة لعملية التخدير.

7-4-2 تخمير العجينة وصناعتها :

تنتقل أقرص العجينة الناتجة من المكابس إلى غرفة العجينة ذات الرطوبة المناسبة وخلال مدة من الزمن تنمو في الكتلة الخزفية جزئيات عضوية تعمل على تفكيك الحبيبات الكبيرة إلى أصغر منها، مما يزيد من البلاستيكية للمادة الخزفية ويعطيها صفات تشكيلية جيدة بالإضافة إلى تجانس الرطوبة في الكتلة الخزفية وبعد ذلك تمرر العجينة المتخمرة إلى آلة التفريغ والتي مهمتها التخلص من الفقاعات الهوائية من العجينة مما يرفع من قوة التماسك بين الذرات، والقضاء على بعض العيوب أثناء عملية التشكيل للمنتج الخزفي تنتج الكتلة الخزفية بشكل اسطوانات مختلفة الأقطار وذلك حسب متطلبات قسم التشكيل.

7-4-3 تشكيل المنتجات الخزفية :

يتم تشكيل المنتجات الخزفية بعد طرق وهنا يلعب شكل ونوعية المنتج الخزفي دوراً هاماً في اختيار الطريقة المتبعة للتشكيل، فالأشكال البسيطة تتشكل أما بواسطة التشكيل الدوراني على القوالب الجبسية، أو بواسطة تطبيق الضغط على القالب الجبسي، أما بالنسبة للأشكال المعقدة فتشكل بواسطة سائل السكب والمحضر من الزوائد الفائضة عن تشكيل المنتجات الخزفية بقسم التشكيل بعد حلها بالماء وإضافة الكتروليت مناسب (كربونات الصوديوم- وسيليكات الصوديوم). فتصبح على شكل سائل معلق يجب أن يكون وزن الليتر منه (1700 غ/ل،

فالسائل يأخذ شكل القالب الجبسي بعد أن يملأ به، وبعد مضي فترة زمنية مناسبة، وبعد أن يتم التشكيل على السطح الداخلي للقالب الجبسي من السائل يفرغ منه، ويترك للجفاف الطبيعي وبذلك يتم الحصول على المنتج الخزفي الذي ينبغي ادخاله إلى فرن الشوى الأول (فرن البسكويت) ضمن عربات خاصة وذلك من أجل إكسابه الصفات الميكانيكية المناسبة.

4-4-7 شي المنتجات الخزفية :

بعد أن يتم تشكيل المنتجات الخزفية بالشكل المطلوب تدخل إلى فرن الشوى الأول (3950) والغاية من ذلك، إكساب المنتج الصفات الميكانيكية المناسبة وكذلك اللون واللمس وصفات أخرى كالتمدد الحراري وغيرها بحيث تجعل صفات المنتج الخزفي مناسبة لأحوال وظروف الاستعمال، وبعد تزجيجها تمرر المنتجات الخزفية في فرن الشوي الثاني (1410م) والذي يميز فيه ثلاثة مناطق وهي:

- منطقة الأكسدة ويجب أن لا تزيد درجة حرارتها عن 1050-1100 م .
- منطقة الارجاع ويجب أن لا تزيد درجة حرارتها عن 1300-1350 م .
- منطقة التعادل ويجب أن لا تزيد درجة حرارتها عن 1380-1410 م .

هذا ويتم في داخل الفرن عدد من التفاعلات الكيميائية :

- نزع الماء ويتم في الدرجة 150-650 م .

- التكليس ويتم في الدرجة 600 - 900م .
- أكسدة مركبات الحديدي والمواد العضوية في الدرجة 350-900م .

- تشكيل السيليكات في الدرجات العالية فوق 900م .
 هذا وتكون بعض التفاعلات بسيطة مثل تكليس كربونات الكالسيوم ونزع الماء من الكاؤولين وتفكيكه بينما تكون التفاعلات الأخرى معقدة جداً. مثل تشكيل السيليكات التي تتغير بتغير درجة الحرارة ونسب المواد المتفاعلة، ونظراً لكون المنتجات الخزفية عبارة عن سيليكات بصورة أساسية فهي مقاومة للحرارة ويعتمد مقدار مقاومتها للحرارة على نسبة كمية الأكاسيد المقاومة للانصهار إلى كمية الأكاسيد المساعدة على الانصهار، أما أهم الأكاسيد المقاومة للانصهار هي أكسيد السيليس، أكسيد الألمنيوم، أكسيد الكالسيوم، أكسيد المغنيزيوم وأكسيد الزركونيوم- أكسيد التيتانيوم- أكسيد الكروم- أكسيد البيريليوم .

وأما أهم الأكاسيد المساعدة على الانصهار فهي:
 أكسيد الصوديوم- أكسيد البوتاسيوم، أكسيد البور، أكسيد القصدير وبعض الفلوريدات.

إن أهم مكونات المنتجات الخزفية هو الغضار (الكاؤولين)، ولهذا تعتبر التفاعلات الكيميائية التي تحدث عند تسخين الغضار هامة وأساسية جداً، حيث أن أول تأثير للحرارة عليه هو طرد ماء تبلوره الذي

يتم في الدرجة 600-650م وتشكيل مزيج من الألومين والسيليكا حسب التفاعل التالي:

وباستمرار التسخين يتحول الألومين في الدرجة 940م فجأة من الشكل اللابلوري إلى الشكل البلوري مع انتشار كمية كبيرة من الحرارة عند الدرجة 1000م، يتحد الألومين مع السيليكا لتشكيل مركب السيوليت ذو الصيغة وبارتفاع درجة الحرارة تتحول السيليكا المتبقية إلى الكريستوباليت المبلور.

وهكذا يمكن إجمال التحولات التي تجري على الغضار بالمعادلة التالية :

هذا ويؤدي إضافة المواد المساعدة على الانصهار إلى تخفيض درجة تشكل الموليت.

وبذا يصبح الجزء القلوي في الفلدسبار ومعظم العوامل والمواد المساعدة على الانصهار جزءاً من المظهر الزجاجي من المنتج الخزفي.

قد يحدث في المنتجات الخزفية شيئاً من التزجج عند تسخينها وتعتمد درجة التزجج على العوامل التالية :

- نسبة كمية الأكاسيد المقاومة للصهر إلى الأكاسيد المساعدة على الصهر.

- درجة الحرارة.

- مدة التسخين.

هذا ويكتسب مظهر التزجج المنتجات الخزفية بعض الصفات المرغوبة، فيعمل كرابط بين الذرات، ويعطي الشفافية للخزف الصيني ومن جهة ثانية فإن التزجج يفقد شيئاً من صفة المقاومة للحرارة المنتج الخزفي.

5-7 تصنيف المنتجات الخزفية :

إن أي منتج خزفي يتألف من مادة زجاجية بالإضافة إلى بلورات أخرى من الموليت والكريستوباليت، لذا فإن الصفة الزجاجية تقدم أساساً مفيداً في تصنيف المنتجات الخزفية.

1-5-7 الأدوات الخزفية البيضاء:

تضم هذه الفئة: الصيني والفخار والبورسلين، وتصنع من أنواع خاصة من الغضار المرتبطة مع بعضها بعضاً بكميات مختلفة من المواد الصاهرة وتسخين هذه المواد في الفرن إلى درجة عالية من الحرارة (1200-1410م) ويختلف الناتج باختلاف كميات وأنواع المواد الصاهرة كما وتختلف بدرجة التزجج، وعلى هذا الأساس وضعت لها تعاريف خاصة.

- الفخار: مادة مساحية غير شافة ذات صقل خفيف .
- الصيني: مادة زجاجية شافة ذات صقل متوسط مقاومة للخدش.
- البورسلين: مادة كاملة التزجج شافة ذات صقل كبير ومقاومة للخدش كثيراً .

2-5-7 المنتجات الغضارية الثقيلة :

وهي تحوي مقادير كبيرة من المواد الصاهرة وتسخن إلى درجة حرارة منخفضة وتتمتع بصفة تزجج ضئيلة، وتضم آجر البناء والقرميد المشوي وأنايبب المجاري والبلاط، وبالرغم من أنها تصنع من أرخص أنواع الغضار إلا أنها متي** ومقاومة .

3-5-7 المواد المقاومة :

وهي تحوي مقادير قليلة من المواد الصاهرة وتسخن إلى درجة حرارة عالية وتتمتع بصفة تزجج ضئيلة وهي تقاوم فعل التأثيرات الحرارية والكيميائية والفيزيائية التي تتم في الأفران، وتضم الآجر الحراري والآجر السيليسي والآجر المنغيزي والآجر الكرومي والآجر الزرركوني والآجر الألوميني.

4-5-7 المواد الطالية :

وهي تحوي كمية كبيرة من المواد الصاهرة وتسخن إلى درجة حرارة معتدلة وتتمتع بصفة تزجج كاملة.

6-7 طلاء المنتجات الخزفية :

الطلاء الزجاجي المستخدم هو عبارة عن مزيج من الرمل والفلدسبار والدولوميت والكلس بالإضافة إلى نسبة بسيطة من الكاؤولين لرفع كثافة السائل وحمل الذرات بشكل معلق.

تغمس المنتجات الخزفية الخارجة من فرن الشوي الأول (950م) في السائل الطلائي الموضوع في أحواض خاصة ثم توضع المنتجات الخزفية المغموسة على عربات خاصة وتدخل إلى فرن الشوي الثاني _ (1410م) وأخيراً يخرج المنتج الخزفي في شكله النهائي حيث يتم

تصنيفه تبعاً لجودته هذا ومن الجدير بالذكر أن فن الطلاء قد عرف منذ زمن طويل حيث وجدت قطع مطلية من الخزف تعود إلى عهد الفراعنة واليونانيين .

يعود انتشار طلي البورسلين لسهولة تنظيفه من الأوساخ وزيادة مقاومته للتآكل وجمال منظره.

7-6-1 المواد الخام المستعملة في الطلاء :

يعتمد نوع الطلاء الناتج على مواصفات المواد الخام المستعملة في الطلاء من حيث نقاومتها ونعومتها وشكل حياتها وتركيبها وخواصها الفيزيائية.

ويمكن تقسيم المواد المستعملة في الطلاء إلى الأنواع التالية :

- المواد المقاومة وتضم الكوارتز والفلدسبار والغضار الحمضي.
- المواد الصاهرة وتضم البوراكس ورماد الصودا والكريوليت والفلدسبار .

- المواد الغبشة وهي المواد التي تضاف إلى الزجاج لتعطيه مظهراً أبيض اللون كثاني أكسيد التيتان وثاني أكسيد القصدير وثاني أكسيد الزركونيوم.

- المواد الطافية: كالعضار ويستخدم لجعل المادة الطالية معلقة بالماء لذا فإنه ينبغي أن يتصف العضار المستخدم بخلوه من الشوائب تماماً.

يضاف عادة ببتزة الغضار وجعله كهزرتياً البوراكس أو رماد الصودا أو كبريتات المغنزيوم وهذه المواد التي إذا أضيفت بكميات قليلة جداً فإنها تساعد على إبقاء المادة الطالية على شكل معلق.

7-7 زخرفة المنتجات الخزفية:

تزخرف المنتجات الخزفية بطرق عديدة ثم تتشوى في درجات حرارة مناسبة، حيث تكتسب رونقاً وجمالاً وقيمة فنية مرموقة، ومن أهم الطرق المتبعة في الزخرفة نذكر :

- الزخرفة باستخدام الصور الاستساخية.
 - الزخرفة باستخدام المعادن الثمينة كالذهب والفضة والبلاطين .
 - الزخرفة باستخدام الكليز .
 - الزخرفة باستخدام الكليز الملون .
 - الزخرفة باستخدام الليستر .
- هذا وهناك طرقاً عديدة أخرى تبرع فيها يد العامل الفني المدرب، مما يضفي على الأنية الخزفية فناً رفيعاً ومنظراً جميلاً يستحق التقدير والاعجاب.

الفصل الثامن

- 8- الثقاب " الكبريت % "
- 1-8 مقدمة عامة .
- 2-8 الشروط الواجب توفرها في عود الثقاب .
- 3-8 التركيب الكيميائي للثقاب .
- 1-3-8 التركيب الكيميائي لمعجون رأس عود الثقاب (الطعم) .
 - 1-1-3-8 المواد المؤكسدة .
 - 2-1-2-8 المواد الوسيطة .
 - 3-1-2-8 المواد الحاملة للهب والمواد القابلة للاحتراق.
 - 4-1-3-8 المواد اللاصقة
 - 5-1-3-8 المواد المائلة
 - 6-1-3-8 المواد الملونة
- 2-3-8 التركيب الكيميائي لمعجون جانبي علبة الثقاب (الصفرة)
 - 4-8 تكنولوجيا الثقاب
 - 1-4-8 صناعة عود الثقاب .
 - 2-4-8 صناعة العلبة
 - 1-2-4-8 صناعة العلب الخارجية
 - 2-2-4-8 صناعة العلب الداخلية
 - 3-4-8 التجميع
 - 4-4-8 الصفرة والتجفيف
 - 5-4-8 آلة الصر

5-8 ميكانيكية تفاعل الثقب .

8- الثقب " الكبريت "

1-8 مقدمة عامة :

منذ أن اكتشف الإنسان النار، وهو يحاول أن يحصل عليها بوسائل سهلة وأكثر أماناً، ففي أوائل القرن الثامن عشر كان يستخدم صندوق الصوفان وهو عبارة عن قطعة من القماش دائمة الاشتعال لإشعال العيدان المغموسة في الكبريت مسبقاً، وفي القرن التاسع عشر توصل العالم الكيميائي بيرتوليت إلى أن بعض المواد مثل السكر والكبريت تشتعل عند ملامستها لمادة مؤكسدة مثل كلورات البوتاسيوم مع وجود بعض الحموض المركزة ولكن هذه الطريقة لم تعمر طويلاً واخترع العالم الانكليزي ووكر عود الثقب المسمى "الثقب الذي يشتعل في أي مكان والذي يتألف من مادة لها نقطة اشتعال منخفضة () ومادة مؤكسدة مثل كلورات البوتاسيوم أو الباريوم ومسحوق الزجاج والشمع.

وأخيراً وفي عام 1870 تمكن عالم سويدي من صنع الثقب المسمى بثقب الأمان والذي يشتمل بحكة على سطح علب الكبريت حيث تتولد كمية كافية من الحرارة لاشتعال العود.

8-2 الشروط الواجب توفرها في عود الثقب:

حددت المواصفات القياسية شروطاً ينبغي توفرها في الثقب نذكر

منها:

1- أن لا يقدر إلا على سطح خاص مدهون بمادة خاصة.

2- أن يستمر بالاشتعال حتى نهاية العود.

- 3- إذا أطفأ يجب أن لا يترك قسماً قد يسبب حرائق.
 - 4- يجب أن لا يتغير لون وشكل الثقاب خلال (24) ساعة بدرجة حرارة 20م، ورطوبة نسبية 83%.
 - 5- يجب أن تكون العيدان غير قابلة للكسر خلال عملية الاحتكاك.
 - 6- عدم انتشار بقايا ملتهبة من رأس العود خلال عملية الاحتكاك الطبيعي.
 - 7- يجب أن يصنع الثقاب بشكل ثابت كيميائياً أي أنه يجب أن لا تتغير القابلية للمفاعلة خلال عملية الحفظ الطويلة.
 - 8- يجب أن تكون كمية الصنفرة على جانبي العلبة كافية لاحتكاك واستعمال جميع العيدان في العلبة على الأقل.
 - 9- أن لا تدخل في تركيب عود الثقاب أو تركيب السطح القادح مادة جاذبة للرطوبة من شأنها أن تحول دون استعمال الثقاب في فصل الشتاء.
 - 10- يجب أن تكون المركبات الكيميائية المؤلفة للمزيج غير قابلة للانفجار.
 - 11- عدم إمكانية حصول احتراق ذاتي في الثقاب.
- 3-8 التركيب الكيميائي للثقاب:
- 1- التركيب الكيميائي لمعجون رأس عود الثقاب (الطعم).
 - 2- التركيب الكيميائي لمعجون جانبي علبة الثقاب (الصنفرة).

1-3-8 التركيب الكيميائي لمعجون رأس عود الثقاب (الطعم) :

يدخل في تركيب معجون رأس عود الثقاب كل من المواد التالية:

1-1-3-8 المواد المؤكسدة : من أهمها:

1-1-1-3-8 كلورات البوتاسيوم () من خواصها أنها مادة

شرهة للماء لذا ينبغي أن لا تتجاوز درجة رطوبتها عن (0.5%) من

مواصفاتها أنه ينبغي أن تكون درجة نقاوتها 99% على الأقل وحجم

حبيباتها 90 ميكرو متر.

تتراوح نسبتها في المعجون ما بين 30-60%.

2-1-1-3-8 ثاني كرومات البوتاسيوم () :

من مواصفاته أنه ينبغي أن لا تقل درجة نقاوته عن 98%.

2-1-3-8 المواد الوسيطة: ومن أهمها:

1-2-1-3-8 أكسيد الزنك ():

بودرة بيضاء اللون في الدرجة العادية من الحرارة تتحول

بالتسخين، إلى صفراء اللون، وتعود إلى اللون الأبيض عند تبريدها

مجدداً، من مواصفاته أنه ينبغي أن لا تقل درجة نقاوته عن 99%

والرطوبة 0.17% على الأكثر.

2-2-1-3-8 ثاني أكسيد المنغنيز ():

بلورات بنية اللون مائلة إلى السواد، ومواصفاته أنه ينبغي أن لا

تقل درجة نقاوته عن 89% والرطوبة 0.5% على الأكثر.

3-1-3-8 المواد الحاملة للهب والمواد القابلة للاحتراق: من

أهمها:

8-3-1-3-1 الكبريت () : بلورات صفراء من مواصفاته أنه ينبغي أن تكون درجة نقاوته 99.5% على الأقل وأن يكون خالياً من الزرنيخ والرطوبة 0.01% على الأكثر والرماد 0.02% على الأكثر من خواصه أنه يحترق في الهواء بلهب أزرق.

يعتبر الكبريت الحامل الرئيسي للهب الثقاب، إذ أن نسبة 1% منه في المعجون كافية للحصول على فعالية عالية، هذا وقد أن أسرع احتراق يكون عندما تكون نسبة الكبريت 0.5-1%، ونسبة كلورات البوتاسيوم 50% وبالمقابل فإنه بازياد نسبة الكبريت في المعجون لا تؤدي إلى ازدياد سرعة الاحتراق بل على العكس إلى انخفاض سرعة الاحتراق.

8-3-1-3-2 شمع البرافين:

من مواصفاته أنه عديم اللون أو مائل للصفرة، درجة انصهاره 52-54 م ونسبة الرماد 0.1% على الأكثر.

8-3-1-4 المواد اللاصقة:

الغراء الحيواني - نشاء البطاطا.

الغراء الحيواني: إضافة إلى طبيعة عمله في المعجون كمادة لاصقة فإنه يمكن أن يعتبر كمادة مألئة وحاملة للهب أيضاً ولكن لحدوث الاحتراق يحتاج إلى قدرة حرارية وأكبر من القدرة الحرارية اللازمة لاحتراق الكبريت.

نسبته في المزيج بحدود 2%.

8-3-1-5 المواد المألئة:

تضاف المواد المائلة إلى المعجون بقصد:

- 1- زيادة حجم رأس عود الثقاب بمواد منخفضة التكاليف.
 - 2- جعل السطح الخارجي للطعم متساوياً وذلك لتجنب حدوث الاحتراق من جهة واحدة.
 - 3- تشكيل مواد عازلة بين المواد النشيطة كيميائياً وبذلك يمكن تحديد فترة الاحتراق.
- من أهمها:

الزجاج الصودي الكلسي () من مواصفاته ينبغي أن لا تزيد درجة رطوبته عن 2%.

- الأميانت () : من مواصفاته ينبغي أن يكون خالياً من الكبريتات والكربونات ودرجة رطوبته لا تزيد عن 7%.

8-3-1-6 المواد الملونة: من أهمها:

8-3-1-6-1 ثاني كرومات البوتاسيوم () .

8-3-1-6-2 رود أمين مادة صباغية بشكل بلورات خضراء أو حمراء بنفسجية تتحول بعد الانحلال في الماء وبتأثير الأشعة الضوئية إلى حمراء، تساهم في تلطيف شعلة عود الثقاب.

- ولتحضير خليط المواد المكونة لرأس عود الثقاب تتبع الخطوات

التالية:

- 1- ينقع الغراء الحيواني في الماء لمدة (18) ساعة هذا وينبغي أن لا تتجاوز درجة حرارة الماء عن 50 م لئلا يتفكك الغراء.

2- تمزج المواد الكيميائية عدا كلورات البوتاسيوم والصبغ مع بعضها ثم يضاف إليها منقوع الغراء وتمزج معه بشكل جيد، وبعدها يضاف إلى هذا المزيج كلورات البوتاسيوم والصبغ (الموزوفين أو رود أمين) الخ...

3- يعاد مزج المزيج السابق بشكل جيد وذلك باستخدام خلاطة خاصة.

4- يطحن المزيج المواد ضمن آلة طحن خاصة ويراعى أن لا ترتفع درجة حرارتها لئلا تؤدي إلى انفجار المزيج.

5- ينقل المزيج إلى آلة خاصة تعمل على تخليصه من الفقاعات الهوائية المتشكلة بداخله.

- وبذا يكون خليط المواد الأولية قد أصبح جاهزاً للاستعمال، هذا وينبغي توفر بعض الشروط لهذا الخليط نذكر منها:

1- أن يكون المزيج ذو درجة لزوجة معينة وثابتة طيلة وقت الاستعمال.

2- يجب حفظ المزيج في درجة حرارة معينة وثابتة.

3- يجب أن يغطي الوعاء الحاوي على المزيج بقطعة قماش مبللة بالماء وذلك تجنباً من تجمد السطح العلوي منه.

4- يجب خلط المزيج عند الحاجة إلى استعمال كمية جديدة منه وذلك للمحافظة على لزوجته ودرجة تجانسه.

5- يجب عدم تحضير كميات كبيرة من المزيج حرصاً على عدم بقاءه فترة طويلة من الوقت، الأمر الذي يؤدي إلى تبخر كمية من الماء الموجودة فيه وبالتالي تتأثر لزوجته وتخفض درجة فعاليته. هذا ويبين الجدول التالي التركيب النسبي لخلطة معجون رأس عود الثقاب.

المادة	التركيب النسبي
كلورات البوتاسيوم	57-50
ثاني كرومات البوتاسيوم	1.8-1.5
زهر الكبريت	1.8-1.6
أوكسيد التوتياء	9.00-8.5
زجاج	12.00-11.5
حجر خفان	5.5-5
مسحوق الاميانت	1.6-1.5
الغراء الحيواني	8.5-8
نشاء البطاطا	1.2-1.00
الفينزول	4.00-3.8
أصبغة	حسب الحاجة
الماء	حسب اللزوجة المطلوبة

2-3-8 التركيب الكيميائي لمعجون جانبي علبة الثقاب (الصنفرة):

يتكون هذا المعجون من المواد التالية:

- 1- الفوسفور الأحمر: من مواصفاته أنه ينبغي أن يكون خالياً تماماً من الفوسفور الأبيض نقاوته 99% على الأقل.
- 2- ثاني أكسيد المنغنيز: يستعمل كوسيط نقاوته ينبغي أن لا تقل عن 89% ودرجة رطوبته 0.5% على الأكثر.
- 3- كبريت الانتمون: يستعمل كمادة مألئة نقاوته ينبغي أن لا تقل عن 90% ودرجة رطوبته 3% على الأكثر.
- 4- مسحوق الزجاج:
- 5- الصمغ العربي: ولتحضير معجون الصنفرة تتبع الخطوات التالية:

ينقع الغراء أو الصمغ في الماء ثم يضاف إليه المواد الأخرى التي سبق وأن تم وزنها، وتمزج معه بشكل جيد. ولتحضير معجون الصنفرة تتبع الخطوات التالية:

- 1- ينقع الغراء أو الصمغ في الماء ثم يضاف إليه المواد الأخرى التي سبق وأن تم وزنها. وتمزج معه بشكل جيد.
- 2- يوضع المزيج داخل طاحونة خاصة وتطحن إلى درجة نعومة معينة.

هذا وتستغرق عملية الطحن (15-20) دقيقة ويفضل أن يضاف إلى المزيج أثناء عملية الطحن كمية محدودة من الماء.

- 3- يؤخذ المزيج المطحون ويوضع في خلاط دائم الحركة وذلك من أجل تجنب الترسبات التي تحصل من كبريت الانتمون.

4- تؤخذ كمية معينة إلى آلة الصنفرة حسب استطاعتها ويترك الباقي من المعجون في الخلاط الدائم الحركة. وفيما يلي تركيب نسبي لمعجون الشحاط أو الصنفرة.

النسبة	المادة
15	فوسفور أحمر
7	كبريت الانتموان
7	ثاني أكسيد المنغنيز
4	أكسيد الحديد
4	كربونات الكالسيوم
9	صمغ عربي
54	ماء

4-8 تكنولوجيا الثقاب:

تنقسم صناعة الثقاب إلى قسمين:

1- صناعة عود الثقاب.

2- صناعة العلبة.

1-4-8 صناعة عود الثقاب:

يصنع عود الثقاب من خشب الحور وفق المراحل التالية:

1- تقطع جذور الأشجار إلى قطع ذات أطوال (5-8) م ويراعى عدم جفافها لذا ترش بالماء الذي يضاف إليه مواد كيميائية سامة بقصد

القضاء على الديدان والفطور التي تسبب أمراض ونخور في جذوع الأشجار.

2- تزال القشرة الخارجية عن جذوع الأشجار بواسطة آلة خاصة تدعى المنشرة.

3- تقطع الجذوع المقشرة إلى شرائح خشبية ويكون سمك الشريحة الواحدة 2 مم.

4- تقطع الشرائح الخشبية بحسب قياس عيدان الثقاب $(43 \times 2 \times 2)$ مم.

وتتم عملية القطع هذه بواسطة شفرات مرتبة بشكل أفقي إلى جانب بعضها البعض.

5- تغسل العيدان بالماء المضاف إليه بنسبة 0.7-1.8 % مادة فوسفات أحادي الأمونيوم () والتي من شأنها أن تجعل انطفاء عود الثقاب لا يؤدي إلى ترك قبس أو بقية نار فيه قد يسبب حرائق بعد رمية كما وتعمل كوسيط في إزالة الروائح التي تنطلق من عملية الاحتراق.

6- تجفف العيدان داخل آلة تجفيف خاصة مسخنة ببخار الماء الساخن (80-120) م والمضغوط (8 ضغط جو) لمدة 25 دقيقة، تخرج منها بعد ذلك جافة القوام لا تزيد نسبة الرطوبة فيها عن 6-8%.

7- تنقل العيدان بعد خروجها من آلة التجفيف إلى آلة التتعيم بغية تخليصها من الألياف الزائدة والعالقة عليها ومن ثم تنعيمها.

8- ترسل العيدان فوق آلة خاصة شبيهة بالغربال من حيث المبدأ تقوم بفضل العيدان ذات البنية الجيدة والمقاييس الثابتة عن الكسارات (أنصاف العيدان) حيث تخزن في خزانات أسطوانية خاصة.

9- ترسل العيدان من خزاناتها إلى آلة التطعيم ذات الإنتاج المستمر حيث تدخل في ثقب مساطر خاصة متحركة تنقلها إلى حيث يوجد وعاء خاص يحوي على مادة شمع البرافين المنصهر (110-120م) وهناك تغطس أطراف العيدان وعلى مسافة 1.5م تقريباً في البرافين الساخن الذي من شأنه أن يجعل الشعلة تستمر على طول العود طالما لم يطفئ بالنفخ.

تتابع المساطر سيرها مسافة تقارب (5-6) م حيث يجف شمع البرافين بعدها.

10- تمرر العيدان المحمولة على المساطر الخاصة على طبق يحتوي على مزيج رأس العود (الطعم) ذو درجة الحرارة الثابتة (40) م حيث تتم العملية على النحو التالي:

تتوقف المساطر عن السير ليرتفع الطين الذي يحتوي على مزيج رأس العود إلى الأعلى وبمقدار محدد (3-4) مم، فتغطس رؤوس العيدان بالمزيج، ويتشكل ما يسمى بالطعم، فينخفض بعدها طبق المواد إلى الأسفل حيث تصبح المساطر حرة الحركة.

11- تتابع المساطر سيرها حيث تتعرض إلى تيار من الهواء الجاف وذو درجة حرارة ثابتة ومناسبة لتجفيف الطعم.

تستغرق عملية التجفيف تلك فترة تتراوح ما بين 35-45 دقيقة وذلك خلال سير المساطر على 3-4 رحلات ذهاباً وإياباً. على طول آلة التطعيم وبعدها تسقط العيدان في أوعية خاصة تهيئه لتعبئتها في العلب.

12- تعبأ العيدان بالعلب آلياً بإحدى الطريقتين التاليتين:

أ- توضع العلب في آلة التعبئة الخاصة، وكذلك العيدان المنتهية من الصنع في مكان خاص آخر بآلة التعبئة. عند تشغيل آلة التعبئة تدخل أعداد محددة من العيدان في علب الثقاب التي تفتح ميكانيكياً وبعد امتلاء العلب بهذا العدد من العيدان تغلق ميكانيكياً لتؤخذ إلى آلة الصنفرة.

ب- توضع العلب على قشاط ناقل عرضه بعرض العلبة، وخلال سير العلبة يدفع درج العلبة إلى الخارج، وعند وصول العلبة المفتوحة إلى العيدان التامة الصنع والمتوضعة في ثقوب المساطر الخاصة بآلة التطعيم تدفع هذه العيدان من هذه الثقوب لتدخل مباشرة علبه الثقاب المفتوحة وذلك بأعداد ثابتة ومحددة، وبعد مرور هذه العلب على منطقة المراقبة للتأكد من عدد العيدان، تغلق هذه العلب ميكانيكياً حيث تنتهي إلى خزانات خاصة تهيئه لنقلها فيما بعد إلى آلة الصنفرة.

8-4-2 صناعة العلبة:

سابقاً كانت علب الثقاب تصنع من شرائح الخشب، أما في الوقت الحاضر فقد أستعيض عنها بمادة الكرتون.

يتميز في صناعة العلب المراحل التالية:

1-2-4-8 صناعة العلب الخارجية:

تصنع العلب الخارجية من صفائح الكرتون من نوع الدوبلكس ذي

المواصفات التالية:

- 1- سماكة الكرتون 0.52-5 % مم.
- 2- وزن المتر المكعب منه 360 ± 3 % غ.
- 3- الطبقة العليا منه من مادة السيللوز النقي.
- 4- نسبة الرطوبة 7.5 \pm 1 %
- 5- قابلاً للثني أي مقاوم للكسر عند استعماله.

مراحل الصنع:

تقص صفائح الكرتون بقياسات حسب حجم العلبة وتتخذ إلى آلة الطباعة حيث تطبع عليها الصور أو الرسم المختار ثم تخرز حسب أبعاد وثني العلبة وبعدئذ تمرر على آلة خاصة تعمل على ثنيها وإصاق طرفيها بمادة الغراء العظمي حيث تخرج منها العلب على شكل متوازي المستطيلات مفرغ من الداخل وبعدها ترسل هذه العلب إلى آلة التجميع.

2-2-4-8 صناعة العلب الداخلية:

تصنع العلب الداخلية من لفافات الكرتون (رولو) ذي المواصفات

التالية:

- 1- سماكة الكرتون 0.42 \pm 5 % مم.
- 2- وزن المتر المكعب منه 325 ± 3 % غ.
- 3- نسبة الرطوبة 7.5 \pm 1 %.
- 4- قابلاً للثني بشكل جيد.

5- يفضل أن يكون لونه مطابقاً للون كرتون العلبة الخارجية.
مراحل الصنع:

تقص لفافات الكرتون إلى بكرات بعرض يتناسب وقياس العلبة الداخلية (10 سم) ثم تقص هذه البكرات ثانية وتثنى ويصنع منها العلب الداخلية أو الدرج، وبعدها نرسل هذه العلب الداخلية إلى آلة التجميع.
3-4-8 التجميع:

توضع العلب الداخلية على خطوط سير حسب قياسها كما وتوضع العلب الخارجية على خطوط سير أخرى أيضاً، تجتمع هذه الخطوط مع بعضها عند آلة التجميع حيث تعمل هذه الآلة على إدخال العلب الداخلية بالعلب الخارجية افرادياً وبعدها تؤخذ هذه العلب إلى آلة تعبئة العيدان بها.

4-4-8 الصنفرة والتجفيف:

بعد أن يتم العيدان بالعلب توضع على خط سير ناقل خاص بآلة الصنفرة حيث تسير هذه العلب لتدخل بين فرشائتين تعملان على نقل المزيج الفوسفوري من الوعاء الخاص ودهن جانبي العلبة به.
تدخل العلب المصنفة إلى داخل فرن طوله (6-8) م درجة حرارته 60-80 م يعمل على تجفيف جانبي العلب. ترسل العلب بعد تجفيفها إلى آلة الصر.

8-4-5 آلة الصر:

تصر كل (10) علب بوزن خاص ميكانيكياً بواسطة آلة صر خاصة هذا ويجب أن تتناسب سرعة هذه الآلة مع سرعة آلة الصنفرة إذا شكل الخطين لهاتين الآلتين خطأ إنتاجياً واحداً.
مخطط صناعة ثقاب الأمان

شكل رقم (34)

الكرتون		خشب الحور	
طباعة وتحزيز وقص		نزع القشرة	
العلبة الخارجية	العلبة الداخلية	غسل العيدان	تقطيع العيدان
تجميع العلبة والدرج		التجفيف	التلقيح
		خزانات	الفرز
			الطعم
		آلة التطعيم المستمرة	
		تعبئة العيدان داخل العلب	
			الصنفرة والتجفيف
		المستودع	
			الصر والتعبئة

8-5 ميكانيكية تفاعل الثقاب:

إن اشتعال عود الثقاب يحتاج إلى طاقة حرارية وأوكسجين إن هذه الطاقة تنتج عن عملية احتكاك رأس العود (الطعم) بمادة الصنفرة

(المزيج الفوسفوري) والأوكسجين ينتج من عملية تفكك مادة كلورات البوتاسيوم.

عند احتكاك رأس العود بالمزيج الفوسفوري الجاف تنطلق جزيئات قليلة جداً من الفوسفور الأحمر إلى القرب من جزيئات كلورات البوتاسيوم حيث تتحول هذه الجزيئات من الفوسفور الأحمر بفعل الطاقة الحرارية الناجمة عن الاحتكاك إلى فوسفور أبيض والحرارة الناجمة تؤدي إلى تفكك كلورات البوتاسيوم وتحرير الأوكسجين ليتفاعل مع الفوسفور الأبيض ويعطي خامس أوكسيد الفوسفور.

إن كمية الحرارة الناتجة تكفي لدفع مادة رأس عود الثقاب إلى التفاعل، وبالتالي إلى الاشتعال.

هذا ويجب أن لا تقل درجة الحرارة الناجمة عن التفاعل السابق عن 360 م وذلك لتتمكن مادة كلورات البوتاسيوم من التفكك وتحرير الأوكسجين، كما أنه بفعل الحرارة العالية يتحول قسماً منها إلى فوق كلورات البوتاسيوم وكلور البوتاسيوم.

ولتفكك فوق كلورات البوتاسيوم يلزم حرارة عالية.

إن عملية أكسدة الفوسفور بواسطة الأوكسجين المتحرر من كلورات البوتاسيوم تطلق كمية كبيرة من الحرارة تعادل 3700 كيلو حريرة / مول، تساعد على تسارع التفاعل ويأخذ عندها الشكل الانفجاري (تفاعل سلسي) لذلك تستعمل المواد الوسيطة مثل () والتي من شأنها أن تعمل على تحرير الأوكسجين بشكل بطيء، أي تحرير الأوكسجين بسرعة منخفضة وبالتالي بدرجة حرارة منخفضة.

إن مادة الكبريت المستعملة في الطعم ليست هي الوحيدة القابلة للاشتعال والتي بواسطتها يحدث انصهار مادة البرافين المتشربة في العود بل إن مادة الغراء الحيواني والتي تشكل نسبة 5-10% في المزيج الجاف هي أيضاً تحرر قدرة حرارية لإثباتها تساعد في عملية اشتعال العود الخشبي، ومهمة شمع البرافين هي نقل اللهب من رأس العود (الطعم) إلى العود الخشبي لأن كمية الحرارة خلال احتراق الطعم ليست كافية لاحتراق الخشب.

الفصل التاسع

9- مركبات الصوديوم

9-1 إنتاج كربونات الصوديوم

9-1-1 مقدمة

9-1-2 طرق إنتاج الصودا

9-1-2-1 طريقة لوبلانك

9-1-2-2 طريقة صولفاي

9-2 إنتاج بيكربونات الصوديوم

ويحصل عليها بإحدى مراحل طريقة صولفاي وذلك في مرحلة

الكربنة، حيث تكون إحدى النواتج للتفاعل.

9-3 إنتاج ماءات الصوديوم

9-3-1 الطريقة الكيميائية

9-3-2 الطريقة الكروكيميائية

3-3-9 زيادة تركيز محلول ماءات الصوديوم ومن ثم الحصول عليها صلبة.

1-9 إنتاج كربونات الصوديوم:

1-1-9 مقدمة:

تعتبر كربونات الصوديوم (الصودا) من أهم المركبات في الصناعة الكيميائية وتعادل في أهميتها النشادر وحمض الكبريت وحمض الآزوت.

وتستخدم في صناعة ماءات الصوديوم، الدهانات، المنظفات، المواد اللاصقة، صناعة الورق، والصناعات المعدنية والغذائية. ويبلغ الإنتاج السنوي حوالي 15 مليون طن.

2-1-9 طرق إنتاج الصودا:

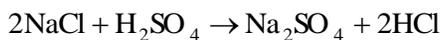
1-2-1-9 طريقة لوبلانك: وتعتمد على إنتاج الصودا على

مرحلتين:

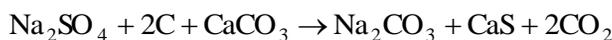
الأولى: بتأثير الحمص على الملح الصخري NaCl .

والثانية: تحميص كبريتات الصوديوم الناتجة مع الكربون

وكربونات الكالسيوم:



الأولى



الثانية

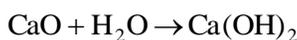
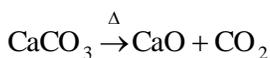
نواتج التفاعل مركبات صلبة (عدا غاز CO₂ المتطاير)، تستخلص منها كربونات الصوديوم بحلها بإمرار الماء عليها ثم بتبخيره منها بالحرارة، وهكذا نحصل على بلورات كربونات الصوديوم النقية. ومن مساوئ هذه الطريقة:

- انطلاق كمية كبيرة من الغازات التي تضر بالصحة، وتؤثر على الأجهزة كغاز كلور الهيدروجين HCl وكبريتيد الهيدروجين H₂S.
- تشكل فضلات صلبة CaS تتلف سطح الأجهزة ويصعب فصلها.
- طاقة كبيرة تستهلك على تبخير الماء من محلول كربونات الصوديوم.

2-2-1-9 طريقة صولفاي:

في عام /1872/ ابتكر مهندس بلجيكي اسمه صولفاي طريقة جديدة لإنتاج كربونات الصوديوم سميت باسمه وتعتمد على سلسلة من التفاعلات يلعب فيها ملح كلور الصوديوم وكربونات الكالسيوم الدور الرئيسي.

أ- تحلل كربونات الكالسيوم بالحرارة وإطفاء الكلس الحي.



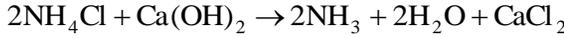
ب- تفاعل الكرينة:



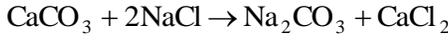
ج- التكليس:



د- توليد غاز النشادر:



ه- المعادلة الجامعة:



مخطط إنتاج الصودا بطريقة صولفاي (مخطط نظري)

شكل رقم (35)

من المعادلة الجامعة نستنتج أن الخامات الرئيسية المستخدمة في إنتاج كربونات الصوديوم هي كربونات الكالسيوم (الحجر الكلسي) وملح كلور الصوديوم (الملح الصخري). أما الأمونيوم فيلعب دور الوسيط المساعد على الإنتاج.

والتفاعل الرئيسي في إنتاج الصودا هو تفاعل الكرينة الذي تنفرع عنه بقية التفاعلات.

وقد أزلحت طريقة صولفاي بسرعة طريقة لوبلانك من الصناعة للأسباب التالية:

- اقتصاد بالطاقة المستهلكة (أقل بأربع مرات من طريقة لوبلانك).

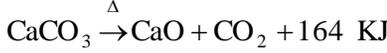
- النواغ غازية وسائلة ويمكن نقلها وتصريفها بسهولة.

- اقتصاد بالمواد الكيميائية فيستهلك فيها كلور الصوديوم وكربونات الكالسيوم فقط.

ومن مساوئ الطريقة: فقدان كلور الكالسيوم مع الفضلات وعدم التمكن من فصله والاستفادة منه.

وفيما يلي شرح للمراحل المختلفة حسب المخطط:

1- تحلل كربونات الكالسيوم: للحصول على الكلس الحي CaO يتم تحميص (حرق) كربونات الكالسيوم.



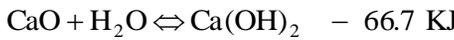
نواتج الحرق هي الكلس الحي وثاني أكسيد الكربون، وهما مركبان مهمان في الصناعة. يستعمل الأول CaO في إنتاج الأمونيوم، وتنقية المحلول الملحي، ويستخدم أيضاً كمادة أولية في إنتاج ماءات الصوديوم. والمركب الثاني CO₂ مركب رئيسي في عملية الكربنة.

تتحلل كربونات الكالسيوم بالحرارة 1000-1100 م والتي يمكن الوصول إليها بحرق الكوكس، لذا يستخدم في الأفران بخلطه مع الحجر الكلسي بعد طحنهما.

تنقى الغازات المنطلقة في الفرن بإمرارها في أحواض مائية تزيل 60-70 % من الشوائب المرافقة لها، وأما القسم المتبقي فيمكن إزالته بمصافي معبأة بنشارة الخشب أو بالمصافي الكهربائية.

2- إطفاء الكلس الحي: ويعتمد ذلك على تفاعل الماء مع أكسيد

الكالسيوم:



يستخدم لهذا الغرض ماء حرارته 50-60 م وبكمية كافية لتشكيل مستحلب ممدد يسهل نقله إلى برج توليد الأمونيوم.

3- تنقية المحلول الملحي:

ينقى المحلول من شوارد الكالسيوم والمغنزيوم والتي إن لم تعزل سوف تتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون أثناء امتصاصه لتشكل طبقة من كربونات الكالسيوم والمغنزيوم والتي تغلف سطح الأجهزة والأنابيب بترسيبها بشكل مركبات صعبة الذوبان في الماء.

لذا يعالج المحلول الملحي بالصودا والكلس المطفأ، ثم ينقل إلى جهاز الترسيب لفصل CaCO_3 , Mg(OH)_2 ويعد الترسيب ينقل المحلول إلى برج امتصاص النشادر.

4- امتصاص النشادر : انظر الشكل رقم (19) ص (18):

يتم امتصاص النشادر في المحلول الملحي في أبراج تسمى بأبراج الامتصاص التي يرد إليها النشادر من مصدرين.

الأول: النشادر الناتج عن برج توليد النشادر.

الثاني: النشادر القادم من أبراج غسل الغازات قبل طرحها في

الهواء.

تستهلك كمية قليلة من النشادر في دارات العمل (2 كغ لكل طن

صودا تقريباً) تصنع من الفضلات ويتم امتصاص الأمونيوم كما يلي:



الامتصاص ناشر للحرارة وحجم ناتج التفاعل أقل بكثير من حجم

المركبات الداخلة في التفاعل. لذا يتأثر الامتصاص بالعوامل التالية:

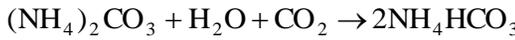
- الحرارة: بانخفاض درجة الحرارة يتزايد الامتصاص ويتناقص

بازديادها.

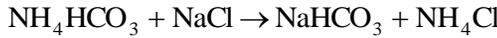
- الضغط: بزيادة الضغط يزداد الامتصاص لكن وجود الضغط يسرع في عملية أكسدته، لذا يخفض الضغط للحد من أكسدة النشادر.
- تركيز المحلول الملحي: بازدياد امتصاص النشادر يتناقص انحلال الملح. وتتشكل بلورات ملحية تترسب (لذا يجب أن لا يكون تركيز النشادر أكثر من حد معين لا يمكن تجاوزه).
- 5- الكرينة في المحلول الملحي: الكرينة هي تحول كلور الصوديوم إلى بيكربونات الصوديوم.



هذا التفاعل الإجمالي ناتج عن سلسلة من التفاعلات الجزئية، التي تتم في أبراج الكرينة. حيث يأتي المحلول الملحي المنحل فيه الأمونيوم من أعلى البرج فيلتقي مع غاز ثاني أكسيد الكربون المدفوع من أسفل البرج حيث يتم امتصاصه وتفاعله مع الأمونيوم.



ويلي ذلك التفاعل مع كلور الصوديوم.



بيكربونات الصوديوم صعبة الذوبان وتشكل ما يشبه المستحلب (سائل عكر) ويمكن فصلها عن كلور الأمونيوم المنحل في الماء.

وتتأثر عملية الكرينة بالعوامل التالية:

1- الحرارة:

درجات الحرارة المرتفعة تؤدي إلى تحلل البيكربونات أما في درجات الحرارة المنخفضة فيتشكل راسب من بلورات صغيرة الحجم

يصعب فصلها (تصفيتها) لذا فإن أفضل شروط الكرينة الحرارية أن تتم في درجة حرارة أقل من 60 م، (في أعلى البرج) و 25-28 م (في أسفل البرج). وهذا يساعد على تشكل بلورات كبيرة الحجم يمكن فصلها بسهولة.

2- التركيز:

لكي تتم الكرينة بشكل جيد يجب الحفاظ على تركيز معين لمركبي كلور الصوديوم والنشادر في المحلول. وقد تبين عملياً أن تركيزها يجب أن يحافظ على مستوى معين (كل جزء NaCl يجب أن يقابله 1.1-1.2 جزء) لأنه بزيادة تركيز النشادر يتناقص تركيز الملح، ويزداد مردود الكرينة بزيادة امتصاص CO_2 .

3- الضغط:

درجات الحرارة التي تتم فيها عملية الكرينة تؤدي إلى تحلل NH_4HCO_3 إلى CO_2, NH_2H_2O .



الضغط يوقف هذا التفاعل ويتجه التفاعل بالاتجاه المعاكس، لذا تتم عملية الكرينة بضغط 2 جوي.

فصل بيكربونات الصوديوم:

تفصل بيكربونات الصوديوم المتشكلة في أبراج الكرينة من المحلول بإمرار المستحلب في مصافي تعمل بالتفريغ.

يجمع الراسب ويغسل بماء حرارته (40) م لتخليصه من الشوائب

المرافقة كبقايا كلور الصوديوم والأمونيوم.

تحتوي البيكربونات على:

75 - 80 % NaHCO_3

15 % ماء

5-10 % أملاح (NH_4Cl , NaCl)

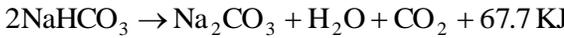
يجفف الراسب بعد الغسل ويعبأ.

أما المحلول بعد التصفية والذي يحتوي على أملاح النشادر وبقايا غازي النشادر وثاني أكسيد الكربون على الإستفادة منه لتوليد النشادر بالتفاعل المعكوس.

يقاس مردود أبراج الكرينة بالعلاقة بين كمية البيكربونات الناتجة وكلور الصوديوم وتبلغ 72-76 % من المردود النظري عادة.

7- تكليس بيكربونات الصوديوم:

ويعني التكليس التسخين بمعزل عن الهواء وتتم بأفران دوارة، تعمل بشكل مستمر وتسخن بالغازات الناتجة عن احتراق الفحم أو الغازات الطبيعية.

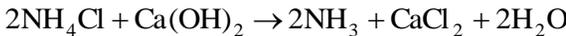


وتبلغ درجة حرارة الفرن (150) م وغاز CO_2 المتشكل يعود إلى

دارة العمل ويدفع إلى برج الكرينة.

8- توليد النشادر:

ويستحصل النشادر حسب التفاعل:



من محلول كلور النشادر (وهو المحلول الذي نحصل عليه بعد
تصفية بيكربونات الصوديوم من ناتج تفاعل الكرينة) والكلس المطفأ.

3-9 إنتاج ماءات الصوديوم (الصودا الكاوي):

تنتج ماءات الصوديوم بإحدى الطريقتين التاليتين:

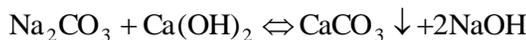
1-3-9 الطريقة الكيميائية (كوستزة).

2-3-9 الطريقة الكهروكيميائية.

1-3-9 الطريقة الكيميائية (كوستزة):

وتعتمد هذه الطريقة على تفاعل كربونات الصوديوم مع ماءات

الكالسيوم:



بما أن كربونات الكالسيوم أصعب ذوباناً في الماء من ماءات

الكالسيوم لذا يترسبه يدفع التفاعل باتجاه اليمين ← لتشكل ماءات
الصوديوم.

مخطط عملية إنتاج الصودا الكاوي بالطريقة الكيميائية

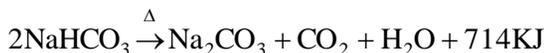
شكل رقم (36)

لا يفضل لإنتاج ماءات الصوديوم أن تتم مباشرة من كربونات

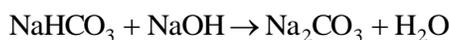
الصوديوم ويستعاض عنها بطريقة أقل كلفة، وذلك باستخدام محلول

البيكربونات الناتجة عن عملية الكرينة مباشرة وتحليلها بتأثير بخار الماء

وتسمى بعملية الديكرنة (ZATION) (DECARBON)



عملية الديكربنة: تجرى عملية الديكربنة في أبراج ذات رفوف بإمرار البخار المدفوع من أسفل البرج من خلال استحلب بيكربونات الصوديوم في الدرجة 103° - 105م وينتج عن ذلك محلول متجانس من كربونات الصوديوم السهلة الذوبان في الماء. بقايا بيكربونات الصوديوم يمكن إزالتها بالتفاعل مع ماءات الصوديوم.



طريقة العمل:

يؤخذ المحلول الناتج عن الديكربنة ويطفأ فيه الكلس، بذا يفقد المحلول تمدده، ومع تشكل ماءات الكالسيوم تبدأ في التفاعل مع كربونات الصوديوم (في وعاء مخصص لهذه الغاية). يؤخذ المستحلب المتشكل إلى خلاط حيث يستمر فيه التفاعل حتى التوازن. ولا يمكن ترك التفاعل لمدة أطول لأنه بزيادة تركيز ماءات الصوديوم يتناقص ذوبان ماءات الكالسيوم لأن OH^- مشتركة لكلا المركبين.

بلورات كربونات الكالسيوم المتشكلة كبيرة الحجم، ويمكن بسهولة فصلها في جهاز الترسيب دور (DORR) عن الرائق الذي يحتوي على 12% NaOH.

مقطع في برج الامتصاص

شكل رقم (37)

2-3-9 الطريقة الكهروكيميائية لإنتاج ماءات الصوديوم:

انظر الفصل الحادي عشر (العمليات الكروكيماوية).

3-3-9 زيادة تركيز محلول ماءات الصوديوم ومن ثم الحصول

عليها صلابة:

لزيادة تركيز محاليل ماءات الصوديوم الناتجة بإحدى الطرق السابقة نستخدم سلسلة من أجهزة التجهيز (وعادة نستخدم ثلاثة أجهزة أو أكثر) لتسخين المحلول في الجهاز الأول يستخدم بخار الماء بينما يستخدم البخار المنطلق من الجهاز الأول في تسخين الجهاز الثاني، وبخار الثاني في تسخين الثالث.

هذا ويزداد التركيز تبعاً لذلك بسبب تبخير الماء من المحلول ومما يسهل في سرعة التبخر هو تخفيض الضغط في الأجهزة التي تلي الجهاز الأول بالتدرج حتى يبلغ في الجهاز الخير حده الأدنى حوالي (0.3) جوي، تؤخذ الأبخرة من الجهاز الأخير إلى: جهاز التقطير الذي يعمل تحت ضغط منخفض.

يصل التركيز إلى 72% NaOH ويعتبر بهذا الشكل ناتج نهائي سائل يمكن التعامل به.

لإنتاج ماءات الصوديوم الصلبة (الصودا الكاوي) يستخدم لتبخير الماء المتبقي مراحل تعمل على الغازات المحترقة بحرارة (500)م، ويمر فيها السائل خلال سلسلة من المراحل (ثلاثية مثلاً)، وتتم تنقية ماءات الصوديوم من الشوائب أثناء التركيز.

في المرحل الأول بضافة NaNO_3 لتخليص الصودا الكاوي من شوارد الحديد Fe^{2+} بأكسدها إلى Fe^{3+} وترسيبها بشكل ماءات الحديد.

والى المرجل الثاني يضاف الكبريت لترسيب شوارد النحاس والمنغنيز بشكل كبريتات النحاس والمنغنيز (CaS, MaS) .
ومن المرجل الأخير تؤخذ ماءات الصوديوم الصلبة التي تحتوي على 98% NaOH و 2% كحد أقصى شوائب.

- الطريقة الكهروكيميائية لإنتاج ماءات الصوديوم :

تستخدم العمليات الكهروكيميائية بشكل واسع في الصناعة لإنتاج بعض المعادن مثل: الألمنيوم والصوديوم والمركبات الكيميائية مثل ماءات الصوديوم.

وتعتمد الطريقة الكهروكيميائية على تحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية بإمرار تيار كهربائية في الخلية الكهروليتيّة ممّا ينتج عنه توجّه في حركة الشوارد ضمن المحلول الكهروليتي، فنتوجه الشوارد السالبة إلى المصعد والشوارد الموجبة إلى المهبط، ويحدث إرجاع للشوارد الموجبة على المهبط بأخذها الكترونات وتعديل شحنتها وأكسدة للشوارد السالبة على المصعد وفقدانها الكترونات وتعديل شحنتها.

وتنتج ماءات الصوديوم حسب هذه الطريقة من محلول ملح كلور الصوديوم ويرافق إنتاجها إنتاج غازي الكلور والهيدروجين الهامين:
وتجرى العملية حسب المعادلات التالية :

- 1-
- 2-
- 3-
- 4-

ومن المعادلات نرى أن الملح يتشرد أولاً في الماء حسب المعادلة (1).

وتأخذ شاردة الصوديوم الموجبة الكترناً من المهبط فتتعادل- أي يحدث لها أرجاع- حسب المعادلة (2).

وتعطي شاردة الكلور السالبة الكترناً إلى المصعد فتتعادل- أي يحدث لها أكسدة- حسب المعادلة (2).

ويتجمع الصوديوم على القطب السالب ويتفاعل مع الماء مشكلاً ماءات الصوديوم بينما تتعادل شوارد الكلور على القطب الموجب وتتطلق بشكل غاز الكلور.

في صناعة ماءات الصوديوم تستعمل الخلية الزئبقية التي فيها المهبط مكون من الزئبق بينما المصعد من الغرافيت.

مراحل الانتاج :

1- إذابة الملح وتنقية المحلول الملحي.

2- التشرد في مجال كهربائي في الخلية الزئبقية.

3- فصل وتنقية النواتج الغازية والسائلة.

- تنقية المحلول الملحي ضرورية لإزالة الشوارد التي تؤخر من سير التفاعل (نتيجة حدوث تفاعلات جانبية) كشوارد الكبريتات التي يمكن إزالتها بترسيبها بإضافة كلور الباريوم بشكل كبريتات الباريوم الصعبة الذوبان. أو بإضافة كربونات الصوديوم لترسيبها شوارد الكالسيوم والمغنزيوم أو بإضافة ماءات الصوديوم لترسيب بعض

المعادن وبشكل خاص شوارد الحديد التي تشكل بتواجدها طبعة على سطح الزئبق وتعرقل سير التحلل الكهربائي.

يصفى المحلول من الرواسب السابقة ويؤخذ إلى الخلية الكهليلتية شكل رقم () .

وفي الخلية يتجه الصوديوم إلى القطب السالب ويشكل مع الزئبق أملمات الصوديوم التي بتزايدها تسيل من الوعاء العلوي إلى الوعاء السفلي بواسطة أنبوب جانبي يوصل بينهما.

تلتقي أكلغامات الصوديوم مع الماء الساخن (حرارته 60م) وتتفاعل معه مشكلة الزئبق وماءات الصوديوم وينطلق الهيدروجين من فتحة علوية للوعاء.

ينقل الزئبق بمضخة من الوعاء السفلي إلى الوعاء العلوي ليستخدم من جديد لتشكل أملمات الصوديوم، أما محلول ماءات الصوديوم فيؤخذ من أعلى الزئبق من فتحة جانبية.

مما سبق نلاحظ أن الزئبق يلعب دور الوسيط في التفاعل ويفضله أمكن فصل أماكن انطلاق الهيدروجين والكلور عن مكان تشكل ماءات الصوديوم تركيز محلول ماءات الصوديوم الناتجة 50% ويعتبر نقي جداً وخالي من الشوائب تقريباً بالمقارنة مع ماءات الصوديوم المنتجة بالطريقة الكيميائية ولا يحتوي سوى 0.1 % .

شكل رقم ()

مخطط الخلية الزئبقية لانتاج ماءات الصوديوم

الفصل العاشر

الطلاء الكهربي:

1-15 مقدمة

2-15 صفات معدن الطلاء

3-15 أنواع الطلاء الكهربي

1-3-15 الطلاء المصعدي

2-3-15 الطلاء المهبطي

4-15 العمليات الأساسية في الطلاء الكهربي

1-4-15 التحضير الميكانيكي للسطح

2-4-15 التنظيف

3-4-15 التنشيط

4-4-15 الطلاء

5-4-15 الغسل والتجفيف

6-4-15 الأعمال النهائية

5-15 مراقبة الطلاء

6-15 محاليل أحواض الطلاء الكهربي

7-15 النحاس

1-7-15 الخواص الأساسية

2-7-15 الطلاء بالنحاس (التحسيس)

1-2-7-15 طلاء النحاس بالتغطيس

2-2-7-15 الطلاء الكهربي للنحاس

1-2-2-7-15 الطلي بالنحاس الأحمر بالمحاليل الحمضية

البيسطة

15-7-2-2-2 طلي النحاس في أحواض السيانيد .

15-7-2-2-2-1 أحواض السيانيد البسيطة

15-7-2-2-2-2 أحواض السيانيد المركبة

15-7-2-3 عمليات الإعداد للطلي

15-7-2-4 تحضير النحاس كقاعدة معدنية للطلي

15-7-2-5 الأعمال النهائية

15-7-2-5 تعرية النحاس

15-7-2-7 إعادة استخلاص النحاس من المحاليل

15-8-8 الفضّة

15-8-1 الخواص الأساسية

15-8-2 الطلي بالفضة (التفضيض)

15-8-2-1 تحضير محاليل أحواض الفضة

15-8-2-2 توجيهات وملاحظات

15-8-2-3 الاضافات

15-8-2-4 ملاحظات تشغيلية

15-8-2-6 عمليات الإعداد لطلي

15-8-2-7 الأعمال النهائية

15-8-2-8 التنظيف كقاعدة معدنية للطلي

15-8-2-9 تعريقة الفضّة

15-8-2-10 إعادة استخلاص الفضة من المحاليل

15-9 الذهب

15-9-8 الخواص الأساسية

15-9-2 الطلي بالذهب (التذهيب)

15-9-3 محاليل أحواض الذهب

15-9-3-1 أحواض الذهب البسيطة

15-9-3-2 أحواض الذهب المركبة

15-9-4 عمليات الاعداد للطلي

15-9-5 توجيهات

15-9-6 الأعمال النهائية

15-9-7 تعرية الذهب

15-9-8 إعادة استخلاص الذهب من المحاليل .

12- الطلي الكهربائي :

15-1 مقدمة

يعتبر الطلي الكهربائي أحد التطبيقات الأكثر أهمية للأثر

الكيميائي للتيار الكهربائي وتحتيل الغلظة.

صدارة الصناعات العصرية إذ لا يخلو أي منتج عموماً من وجود

القطع المطلية فيه، حيث أمكن إكساء المعادن الرخيصة بمعادن ثمينة،

وإكساء البلاستيك والأجسام الصلبة الأخرى غير المعدنية أيضاً

بالمعادن وأصبحت حالياً هذه القطع تساهم في إكمال المنتجات

العصرية التي نصادفها يومياً في أغلب المجالات.

وقد ابتدأت المحاولات الجدية في مجال الطلي الكهربائي في حوالي نهاية الثلث الأول من القرن الماضي، والواقع أن تطبيقات الطلي الكهربائي فن حديث قد ارتبط ظهوره وترسيخه مع تأسيس فرع الكيمياء الكهربائية الذي اعتقد كلياً على استخدام النتائج الفيزيائية والكهربائية للتفاعلات الكيميائية.

وقد ساهمت الجهود المتتالية للعلماء التالي ذكر بعضهم: فارادي-بيسار جيفسكي- فولتا- نرنست. وغيرهم. إلى جانب التقدم الفني الذي أداه الباحثين والعاملين في حقل صناعة الطلي الكهربائي منذ ذلك الوقت وحتى اليوم وبدون توقف لسد احتياجات هذه الصناعة المتطورة باستمرار.

وقد أمكن الطلي بأشباه المعادن، وبالمعادن الثقيلة والخفيفة والمعادن النادرة لدرجة أن الطلي أصبح ممكناً أن يجري بمعدنين معاً وبآن واحد: كالنحاس- الأصفر، النحاس- الأبيض، القصدير الأصفر، الرصاص- النحاس، القصدير- الفضي. والنيكل- الكرومي. وغيرها.

- أغراض الطلي :

ويستخدم الطلي الكهربائي للأغراض التالية :

- 1- إكساب المعدن الأساسي خواصاً طبيعية أو آلية أو سواهما من الصفات التي لا تتوفر في المعدن الأساسي أو في معدن واحد.
- 2- الابتداء من معدن رخيص القيمة وإعطاء هذا المعدن بالطلي الصفة الظاهرية الثمينة كالمعادن واللون والرونق.
- 3- المحافظة على المعدن وحمايته من التآكل.

15-2 صفات معدن للطلاء :

لابدّ من أن يتميز معدن الطلاء بصفات تجعله دائم الثبات راسخاً على القطع التي يغلفها متمتعاً بخواص جيدة، محققاً غرض استخدامه مؤمناً في كافة الأحوال مقاومة الصدأ الجوي، وممانعاً للتآكل المحيطي وتلخص هذه الصفات بمايلي:

1- إن طبقة الطلاء التي يمكن تحديد سمكها حسب الطلب، يجب أن يكون تامة تحيط بكامل الجسم المطلية، وأن يكون غلافها سليم وصحيح وخالي من الخدوس.

2- أن تكون طبقة الطلاء هذه ثانية متماسكة، وكافة أجزائها وثيقة الارتباط بعضها مع بعض.

3- أن تقاوم الوسط المتواجدة فيه، حيث تكون بنتيجة تفاعلها معه طبقة كتيمة لا مسامية تمنع تأثي عناصر الوسط من العبور إلى القاعدة الأساسية للجسم، أو أن تكون طبقة الطلاء خاملة أصلاً.

15-3 أنواع الطلاء الكهربائي :

هناك نوعان من الطلاء الكهربائي بالنسبة للمعدن الأساسي وهما:

15-3-1 الطلاء المصعدي:

وهو الطلاء الذي يجري للمعدن الأصلي بمعدن أكثر منه فعالية، وفيه يقع معدن الطلاء أعلى من المعدن الأصلي في سلسلة الترتيب الكهروكيميائي... كطلاء الحديد بالتوتياء أو بالألمنيوم.

15-3-3 الطلاء المهبطي:

وهو الطلي الجاري للمعدن لأساسي بمعدن آخر أقل منه فعالية، ويقع فيه معدن الطلي أسفل المعدن الأساسي في السلسلة الكهروكيميائية.. كطلي الحديد بالقصدير أو النحاس.

ويعود الفرق في الحالتين إلى أن التآكل بالطلي المصعدي يحدث على معدن الطلي بكامله - المعدن الأكثر فعالية - قبل أن يتأثر المعدن الأساسي، وهدف هذا الطلي هو إطالة خدمة المعدن الأصلي. بينما يتآكل قبل معدن الطلي، وإن تفاعلات التآكل ستأتي على الجسم المطلي الأكثر فعالية، ومن أسفل غلاف الطلي، وكأن الطلي المهبطي وسيلة لتثريع ماء الجسم الأصلي قبل تآكل غلاف الطلي وبصورة أسرع من فساد هذا الجسم بدون طليه (هذا إذا حدث خدش لسطح الطلاء).

اختيار معدن الطلي:

تؤخذ في اعتبار انتقاء معدن الطلي عدداً من النواحي العامة

التالية:

- 1- أن يقاوم معدن الطلي الوسط المخصص له: الجو الطبيعي - الجو التشغيلي أو أن يكون ناتج تفاعله مع الوسط مركباً كيميائياً لا يحوي على مسام، وهذا المركب يبقى على السطح لا يخترقه إلى عمق الجسم.
- 2- أن يؤمن معدن الطلي الغرض الأساسي منه الآلي والفيزيائي.

الخ...

- 3- أن يجري اختيار معدن الطلي بأن يكون أكثر فعالية من المعدن المطلي. (الطلي المصعدي).

10-4 العمليات الأساسية في الطلي الكهربائي :

10-4-4 التحضير الميكانيكي للسطح:

ويتضمن كافة الأعمال التي غايتها تسوية وتهذيب المعدن المراد طليه (كالجلاخة والصقل والتعيم) .

10-4-2 التنظيف :

ويشمل إزالة الدهون والدمم والأوساخ من الأجسام المراد طليها وذلك :

1- إما بتسخينها إلى حرارة مرتفعة (وذلك للقطع التي تتقبل الحرارة).

2- أو بتنظيفها بالمحاليل كالتري كلورايتلين، ديكلور الايتان.. وغيرها).

3- أو بالقلويات النظامية الباردة أو الساخنة.

4- أو التنظيف الكهربائي وذلك باستعمال محاليل كهربائية قلووية منظفة وبوجود التيار الكهربائي. وبتكرار الغسيل بالماء.

10-4-2 التنشيط :

وغايته خفر المعدن على تقبل التصاق معدن الطلي عليه، بعد تعديله للأثار القلووية من مرحلة التنظيف، ويجري عادة في محاليل معاكسة لمحاليل التنظيف ومن جنس محاليل الطلي في طبيعة تأثيرها، ثم يجري الغسيل بالماء.

10-4-4 الطلي :

وتتم في أحواض خاصة تختلف طبيعة مادتها وأبعادها وملحقاتها، باختلاف معدن الطلي، والأحواض مجهزة عادة بحوامل نحاسية تتصل

بأقطاب مولد كهربائي وحيد الجهة (مستمر)، يحمل القطب الموجب ألواح معدن الطلي، ويحمل على المهبط القطع المطلوب طليها، ويكون حامل المهبط والمصعد مغموسين في محلول الطلي الكهربائي. وتحضر المحاليل الكهربائية للطلي أولاً ثم تنقل إلى هذه الأحواض بعد تأمين جاهزيتها للعمل، وتباع محاليل الطلي في الأسواق جاهزة بأسماء تجارية بينما خصينا الأحواض بأسماء مركباتها العلمية. وسنستعرض بإيجاز الطلي بمعادن عناصر فئة النحاس نظراً لأهميتها التجارية الصناعية.

10-5 الغسيل والتجفيف :

بعد الانتهاء من الطلي تخرج القطع من الأحواض وتغسل كثيراً بالماء ثم تغسل في منظفات خاصة وتجفف.

وعاء التحليل الكهربائي

شكل يمثل حوض الطلي الكهربائي

10-4-6 الأعمال النهائية:

قد يكون من المهم إجراء بعض الأعمال النهائية حسب المواصفات المطلوبة للمنتج، من تلميع أو تحسين سطح الطلي النهائي فيجري غسيل بواسطة محاليل خاصة قلووية أو حمضية أو معتدلة مع أو بدون بعض المساحيق التي تعمل على تحسين المنتج ثم تغسل جيداً بالماء وتجفف وبذا تصبح صالحة للاستعمال.

10-5 مراقبة الطلي :

تعود أهمية المراقبة هذه إلى تقدير قيمة العمل الصناعي والتجاري وبالتالي كفاءة التشغيل وجودة المنتجات وعائدات العمل.
إن أهم ما يمكن استعماله في هذا المجال ويشكل مبدئي وبسيط هو قانون فارادي التالي :

حيث :

وزن المعدن المترسب / غ

$$\frac{\text{الوزن الذري للعنصر}}{\text{تكافؤ العنصر}} \times 96500 = \text{المكافئ الكهروكيميائي}$$

$$\frac{\text{الوزن الذري}}{\text{التكافؤ}} = \text{بينما المكافئ الغرامي}$$

شدة تيار الدارة / أمبير

زمن مرور التيار / ثانية

فيمكن بواسطة هذا الدستور تحديد وزن الراسب، أو تعيين شدة أو زمن التيار مسبقاً بدلالة وزن الراسب المطلوب، كما ويمكن من إجراء المطابقة بين المرذود العملي والمرذود النظري.

حساب (انفعالية)، إضافة إلى إمكانية حساب السماكة النسبية بدلالة السطح بعد معرفة وزن الراسب.

حيث أن الوزن = الحجم (طول × عرض × سماكة) × الكثافة

ومنه السماكة النسبية (س) الوزن

السطح \times الكثافة (ك)

6-10 محاليل أحواض الطلي الكهربائي :

قبل التحدث من محاليل أحواض معادن فئة النحاس، لابدّ بنا من التعرض إلى بعض الخواص العامة لهذه الفئة قبل تخصيص البحث على حده لكل معدن من معادن هذه الفئة فنقول التالي:

تضم فئة النحاس ثلاثة عناصر هي :

(النحاس - الفضة - والذهب)

يحتوي كل عنصر في هذه الفئة إلكترونات خارجياً واحداً بينما يوجد في طبقتها الالكترونية قبل الخارجية (18) إلكترونات، وتمتاز عناصر هذه الفئة يكون الالكترون الخارجي في ذراتها أقرب بكثير للنواة من الالكترون المعادن القلوية، الأمر الذي يجعل علاقة هذا الالكترون شديدة بالنواة وبالتالي فإن كون تشدها أكبر ويصعب فصل هذا الالكترون في فئة النحاس مما يجعلها مقاومة، صعبة التأكسد وبالمقابل فشواردها يمكن أن ترجع بسهولة إضافة إلى أن عدد الالكترونات بمدارها قبل الأخير والحاوي على 18 إلكترونات غير ثابت نهائياً، على غير ما هو الحال في عناصر أخرى، فيمكنها أن تتخلى عن بعض هذه الالكترونات ولهذا يمكن أن تأخذ هذه العناصر فيما تكافؤية متعددة.

فالنحاس يشكل شوارد ثنائية وهي أكثر شيوعاً من تكافؤه الأحادي، والفضة هي أحادية غالباً إلا أنها تكون ثنائية أو ثلاثة في بعض مركباتها، أما الذهب فيكون عموماً ثلاثي التكافؤ في أغلب مركباته وقليلاً خماسية.

10-7 النحاس :

الكتلة الذرية 63.54

الكثافة 8.83

كمون الشاردة 0.34 ت

درجة الانصهار 1492 م°

10-7-1 الخواص الأساسية

يعتبر النحاس في مقدمة المعادن العملية من الوجهة الصناعية بعد الحديد، وذلك لخواصه التي أدت لانتشاره، والنحاس معدن أحمر اللون، قابل للتصفيح والسحب والطرق وهو متين يكتسب بالصلق بريقاً معدنياً مميزاً، وهو من أجود المعادن نقلاً للحرارة والكهرباء، وهو معدن ثقيل، ويتأثر النحاس في الهواء والأوكسجين الجافين بالدرجة العادية من الحرارة، ولكنه يتأكسد إذا سخن في جوف الهواء أو الأوكسجين، أما الهواء الرطب الحاوي على غاز الكربون فيؤكسد النحاس ببطء مكوناً صدأ النحاس.

وتؤثر أشباه المعادن كالهالوجينات والكبريت والفسفور والسيليسيوم وجميعها تؤثر مباشرة على النحاس المسخن، ويؤثر حمض الآزوت الممدد أو الكثيف، البارد أو الساخن على النحاس. أما حمض الكبريت فيؤثر على النحاس عندما يكون كثيفاً وحراراً قط، وحمض كلور الماء لا يتفاعل مع النحاس حتى وإن كان ساخناً حتى الغليان إلا ببطء .

10-7-2 الغلي بالنحاس (التنحيس) :

يستخدم الطلي بالنحاس كقاعدة للطلي الكهربائي على الأجسام المعدنية أو كطبقة نهائية عليها، ويعتبر طلي النحاس من أكثر معادن الطلي أهمية وبروزاً. فهو بالإضافة لما ذكر فإن المحاليل الكهربائية له تدخل في عدد من محاليل أحواض الطلي كالفضة والذهب وغيرهما. وسوف نستعرض فيمايلي نوعين من الطلي بالنحاس الأحمر: الأول وهو التغطيس البسيط، ويتم بدون استخدام التيار الكهربائي، والثاني وهو ما يتم بالتيار الكهربائي.

10-7-2-1 طلي النحاس بالتغطيس :

وهذه الطريقة لا تصلح إجمالاً إلا للحديد، وهي تكسوه بغلاف رقيق جداً وهو قليل الالتصاق بالقاعدة المعدنية الأساسية ويستخدم كي يقي المعدن الأصلي من التأكسد. وفيمايلي المحلول العام للتغطيس البسيط :

كبريتات النحاس (مائية)	250 غ
حمض الكبريت الكثيف	200 غ
ماء مقطر	5-10 ليتر
الطريقة :	

بعد تحضير محلول الحوض ينظف الحديد ثم يغطيس في الحوض ثم يخرج حالاً فيكتسي بغلاف أحمر لامع، معتدل الالتصاق، ولكن إذا ترك الحديد في هذا الحوض عدة دقائق فإن طبقة النحاس المتشكلة تصبح عديمة الالتصاق وبأقل جهد يزال هذا الغلاف.

يعتمد هذا التفاعل على الأكسدة الارجاعية في حاجثة الازاحة ()
 ، وفي الصناعات الأولية يجري التحسيس بهذه الطريقة
 بكميات وافرة للأسلاك التي تستعمل في تشكيلات متنوعة، وبعد الطلي
 تحرر الأسلاك على المسحلب (آلة السحب) والصفائح على مكبس
 المصفاح (آلة التصفيح) فيضغط النحاس عليه ويصبح أكثر التصاقاً
 بالحديد المطلي به.

10-7-2-2 الطلي الكهربائي بالنحاس :

ويكون على نوعين :

1- الطلي الكامل بالنحاس الأحمر .

2- الطلي النسبي في خلائط نحاسية.

1- الطلي الكامل بالنحاس الأحمر : ويجري هذا التحسيس في

أحد نوعين من المحاليل (الحمضية).

أولهما : يتم بتحليل ملح نحاسي بسيط في محلول حمضي عادي
 أساسه الحمض المشكل لملح النحاس المستخدم، وهذا النوع يستخدم
 عندما لا يؤثر وسط الحمض على المعدن المطلي.

وثانيهما: ففيه يتحلل ملح نحاسي معقد محلول في وسط معقد
 أيضاً يحتوي على قواعد حمضية عادية وسيانيدية، وهذا النوع يستعمل
 لكافة أنواع الطلي الكهربائي على القواعد المعدنية، وهذين النوعين من
 الطلي يدرجان تحت فئة التحسيس الحمضي، وهناك أيضاً فئة أخرى من
 الطلي القلوي للنحاس.

10-7-2-2-1 طلي بالنحاس الأحمر في المحاليل الحمضية

البيسطة :

وهذا النوع الذي يستخدم الأملاح الحمضية العادية للنحاس والمصاعد المنحلة كأملح الكلور والكبريتات والنترات في وسط حمضي من النوع المتشكل للملح المستعمل كحمض كلور الماء، حمض الكبريت، وحمض الآزوت. مع أو بدون مواد إضافية كالملمعات ومبدئات التشغيل. ومنها ما ينتج * * نحاسياً لماعاً، ومنها الجاف حوض كليفتون- فيليبس اللماع.

الكمية	المواد	محلل الحوض
200 غ/ل	كبريتات النحاس	
30 غ/ل	حمض الكبريت	
0.04 غ/ل	ثيواوريا	
0.75 غ/ل	مولاس	
4-1 فولت	التيار	
حوالي 6 أمبير / دم3	الشدة	
50-15 م°	الحرارة	

10-7-2-2-2 طلي النحاس في أحواض السيانيد :

ونفرق بين نوعين من أحواض السيانيد النحاسية :

10-7-2-2-2-1 أحواض السيانيد البسيطة :

وهي الأحواض التي يطلي فيها أي معدن كقاعدة أساسية بالنحاس الأحمر، وتكون محاليلها السيانيدية إما بسيطة وتحتوي على السيانيد فقط أو معقدة وتحتوي على الحموض العادية أو الحموض العضوية أو كليهما، ومثالنا على أحواض السيانيد البسيطة، الحوض السيانيدي عالي الفصالية التالي.

المواد	الكمية		
سيان النحاس	75 غ/ل	الحرارة	70م
سيان الصوديوم	93 غ/ل	شدة المصعد	2.7 أمبير/دم 3
ماءات الصوديوم	30 غ/ل	شدة المهبط	6.5 أمبير/دم 3
سيان الصوديوم الحر	11 غ/ل		

ملاحظات :

- كمية سيان الصوديوم الحر = المضاف

- إن عامل هو كالتالي - =

- وأما عامل فهو التالي - =

وأما مثالنا عن حوض السيانيد المركب فهو الحوض التالي الذي

يصلح لكلسي الحديد والفولاذ وهو:

كبريتيت الصودا	150 غ	سائل الأمونياك	110 غ
سيانيد البوتاس	150 غ	ماء مقطر	8 غ
خلات النحاس	140 غ		

تحضير المحلول : تحل الأملاح بالتدرج الواحد تلو الآخر، فنحل

أولاً كبريتيت الصوديوم في 6.5 لتر ماء بعد ذلك يحل السيانيد، ثم

تحل خلات النحاس لوحدها في 1.5 ليتر ماء المتبقية ونضيف إليها الأمونيا وبعد التحريك تمزج المجموعتين مع بعض ويصبح المحلول جاهزاً للاستخدام عندما يروق لونه، وإن كان معكراً غير رائق يضاف إليه قليلاً من السيانيد حتى يصفر.

المصعد : نحاس أحمر نقي .

10-7-2-2-2 أحواض السيانيد المركبة :

وهي الأحواض التي يطلى فيها أي معدن بخلائط النحاس مثل: النحاس الأصفر، البرونز، النحاس الأصفر، الفضة المركبة، خلائط الذهب .

والحوض السيانيدي المركب أن هو إلا حجلة أحواض سيانيدية بسيطة أو معقدة، ملائمة لعدد من المعادن التي تؤلف الخليطة .

فمثلاً يؤخذ من حوض سيانيدي للتوتياء نسبة معلومة ونسبة أخرى من حوض سيانيدي للنحاس، وباستعمال مصعد مؤلف من خليطة بنفس نسب المعادن الموجودة في المحلول ليكون لدينا في النهاية حوضاً سيانيدياً مركباً.

وكمثال على الأحواض السيانيدية المركبة نذكر منها :

حوض تلوين الذهب باللون الوردي وهي التالي :

الكمية	المواد
1	جزء من محلول حوض فضي حديث .
25	جزء من محلول حوض ذهبي ساخن .
15	جزء من محلول حوض نحاسي أحمر جديد .

وتسبق عادة عملية الطلاء عمليات الاعداد، وتشمل التحضير الميكانيكي للسطح- التنظيف- والتنشيط .

10-7-2-2 عمليات الاعداد للطلاء :

وتشمل بشكل عام الخطوات التالية :

1- المعالجة الميكانيكية للسطح .

2- إزالة الدسم عن السطوح إما بالحرارة أو بالمذيبات العضوية .

3- التنظيف الكيميائي أو الكيمائي والميكانيكي أو الكهروكيميائي

4- التنشيط وهو عملية التغطيس لتحقين تعادل التنظيف وتأمين

فعالية السطح، ويكون عموماً بمحلول 100/10 من حمض الكبريت

المركز أو بالمحلول التالي :

100 جزء حجمي من حمض الآزوت المركز

100 جزء حجمي من حمض الكبريت المركز

1 جزء حجمي من ملح الطعام .

الذي يستخدم عندما يكون الجسم القاعدي يحتوي أيضاً على

معادن أخرى وبعد ذلك عملية الغسيل بالماء ثم الطلي .

وأما تنظيف الحديد والفولاذ خاصة فيكون على الشكل التالي :

1- التحضير الميكانيكي للسطح (طين الخفان - للتنعين) .

2- تغطيس القطع في سائل قلوي كاوي غالي + غسيل بالماء .

3- التنشيط في الغمس بالمحلول 100/30 حمض كلور الماء أو
100/10 حمض الكبريت بالحجم لمدة 10-15 ثانية. ثم الغسيل
المتكرر بالماء، ثم الطلي .

10-7-2-4 تحضير النحاس كقاعدة معدنية للطلي :

ونميز بين الأجسام النحاسية المتحملة للحرارة، والأجسام النحاسية
التي لا تتحمل الحرارة وطريقة التنظيف بشكل عام هي كمايلي :
1- تحضير السطح ومعالجته آلياً وتنعيمه وذلك عندما تكون
القطع كبيرة.

2- إزالة الدهون والزيوت بالحرارة إذا كانت الأجسام تتحملها
فتحمي هذه الأجسام حتى يصبح لونها أحمرًا داكنًا، أو المذيبيات إذا
كانت لا تتحمل الحرارة أو بالقلويات الكاوية العادية
10 - 20%.

يغطس النحاس في المحلول الآتي وبدرجة حرارة الغرفة :

2 لتر حمض الكبريت

2 ليار حمض الآزوت

4 لتر حمض الموديانيك

1.5 لتر ماء

4- تنشيف النحاس :

للحصول على نحاس مات يغطي في المحلول التالي:

3.78 لتر حمض الكبريت

3.78 لتر حمض الآزوت

أوكسيد أو كبريتات التوتياء 900 غ
ويجب أن يبقى المحلول جافاً خالياً من الرطوبة والماء، يضاف
ملح التوتياء فوق حمض الآزوت فيذوب ثم يضاف حمض الكبريت
على المجموعة.

10-7-2-5 الأعمال النهائية:

وتكون بعد الطلي والغسيل ويهدف الحصول على مزيا معينة
مثل: للحصول على جسم لامع يستخدم المحلول التالي للغسيل حوالي
العشر ثواني

1000 جزء ماء

20 جزء حمض الكبريت

1 جزء نترات ثاني أوكسيد الزئبق ثم الغسيل

بالماء

ولتنظيف النحاس كسطح نهائي يغسل بمحلول ممدد من:

حمض الآزوت + حمض الكبريت ثم غسيله بالماء

أو حمض أوكسجين * حمض الخل ثم غسيله بالماء

ثم تجفف وتصلق بالمتقلة.

10-7-2-6 تعرية النحاس:

1- المعدن القاعدي نحاساً مطلي بمعدن آخر كالذهب أو الفضة.

فيعري النحاس بالطريقة العامة التالية:

يحضر محلول 100/10 سيانور البوتاس حيث يستخدم هذا

المحلول كمحلول كهربائي في وعاء التحليل الذي تجعل فيه القطعة

النحاسية المطلية كمصعد بينما يكون المهبط سلكاً بلاتينياً، حيث تتحلل المعادن الثمينة وينحل النحاس أيضاً. ولذلك ولتعرية النحاس من المعادن الثمينة فقط وللإبقاء على النحاس يلجأ للطريقة التالية:

10 حجم حمض الكبريت المركز

1 حجم حمض الآزوت المركز

1 حجم حمض كلور الماء المركز

حيث أن الماء الملكي (حمض كلور الماء) يحل الذهب وحمض الكبريت المركز والخالي الرطوبة يقي النحاس من التفاعل. ويجدد عمله بإضافة مكونات الماء الملكي إليه، ويجب حفظه جيداً.

2- المعدن القاعدي نحاساً مطلياً بمعدن النحاس:

فيجري تجريدها بواسطة حمض الآزوت النقي حيث ينحل النحاس.

10-7-2-7 استخلاص النحاس:

يمكن استخلاص النحاس مرة ثانية من كافة محاليله.

فإن كان في محاليل بسيطة (نحاس وحيد) فيتبع الطريقة التالية:

ملح نحاسي + خرطة حديد ينحل الحديد نحاس معدني

10-8 الفضة :

الكتلة الذرية 107.87

الكثافة 10.5

كمون الشاردة 0.799

درجة الانصهار 960° م

10-8-1 الخواص الأساسية:

توجد الفضة في الطبيعة حرة على شكل حبيبات أو صفيحات أو عروق، والفضة معدن أبيض اللون لماع ضارب للصفرة قليلاً، وهي أشد المعادن بياضاً ويمكن صقلها صقلاً حسناً فتصبح لماعة كالمرابيا، وهي أكثر المعادن تصفيحاً وانسحاباً بعد الذهب، ومن أفضل المعادن نقلاً للحرارة والكهرباء.

يحل حمض الآزوت الممدد أو المركز أو البارد أو الساخن معدن الفضة بسرعة وتتحل في حمض الكبريت المركز الساخن ببطء، أما حمض كلور الماء فيؤثر عندما يكون غازياً وساخنًا ببطء شديد. ولا تتأثر الفضة في الأوكسجين أو الهواء، ولا في بخار الماء، ولكنها تسود في الهواء الحاوي على غاز كبريت الهيدروجين، وهي لا تتفاعل مع القلويات مطلقاً، أما أشباه المعادن كالكبريت والهالوجينات فتتفاعل أغلبها مع الفضة مباشرة.

10-8-2 الطلي بالفضة (التفضيض):

وبهذه الطريقة يتم تلبيس أكثر الأواني وقطع المائدة المختلفة والأوعية المتنوعة، وتحفظ بهذه العملية صحتنا وسلامة القطع، ويزيدها هذا الطلاء رونقاً وجمالاً وحفظاً من التأكسد.

وأحواض محاليل الفضة متنوعة، ويمكن تقسيمها إلى الأحواض البسيطة والأحواض المركبة وسنذكر منها الأحواض البسيطة فقط.

الكمية	اسم المادة	نوع الحوض
40 غ	ملح نترات الفضة النقية	1- النيترات
16 غ	ملح سيانيد البوتاسيوم النقي	
1 لتر	ماء مقطر	
14 غ	ملح كلور الفضة النقي	2- الكلور
16 غ	ملح سيانيد البوتاسيوم النقي	
1 لتر	ماء مقطر	
25 غ	ملح نترات الفضة النقية	3- النيترات
75 غ	ملح سيانيد البوتاسيوم النقي	
1400 غ	ماء مقطر	
	فضة - كاريون - ستانلس ستيل	المصعد
	2.7-1.6	شدة التيار
فولت	6-4	الفولتاج
	30-20 °م	درجة الحرارة
	غير ضروري	الملمع

10-8-2-1 تحضير محاليل أحواض الفضة:

يحل في نصف لتر ماء مقطر ملح الفضة، ويحرق حتى إتمام النوبان، ثم يحل في الكمية المتبقية من لتر الماء سيانيد البوتاسيوم النقي ثم يضاف المحلول الثاني للأول، ويحرك المزيج حتى صفاء لون

المحلول فيصبح محلول الحوض جاهزاً للاستخدام، وفي حال تعكر المحلول يلجأ إلى الترشيح أما عندما يكون المحلول ملوناً، فيضاف قليلاً من السيانيد حتى يزول اللون.

تؤخذ كمية 1200 غ ماء مقطر يحل فيها 75 غ من السيانيد تماماً ثم تؤخذ كمية 200 غ المتبقية من الماء ويحل فيها كمية 25 غ نيترات الفضة ويضاف المحلولين إلى بعضهما مع التحريك المستمر فيتربك الحوض، ويستعمل هذا الحوض الساخن فقط.

10-8-2 توجيهات وملاحظات:

آ- يمكن استعمال الحوض بالساخن أو في الحرارة العادية ويفضل استخدامه في حرارة الغرفة ويلاحظ أنه:

- إذا استخدم الحوض في الدرجة العادية فإن محلول الحوض في الدرجة العادية فإن محلول الحوض لا يجري تحريكه ويستخدم فيه كأنود رقائق من الفضة.

- وإذا ما استخدم الحوض ساخناً فيجب تحريك المحلول، ويفضل أن يكون التحريك للأجسام المركبة على الكانود، أما للأنود فيستخدم سلكاً من البلاتين الغموس عمقاً حتى ثلاثة أرباع الحوض.

ب- التصحيح:

- يضاف من أن لآخر ملح الفضة بكميات والنوعية المبينة في تركيب الحوض وذلك لتعويض الفضة المترسبة على المهبط والتي يفتقرها المحلول بعد تعدد استعمال الحوض.

- في الحوض الساخن يعوض عن الماء المتبخر بماء مقطر جديد بمقدار المتبخر.

- تختبر كمية معدن الفضة الموجودة في المحلول بطريقة عملية وسريعة كالتالي:

تغمس في الحوض قطعة من النحاس الأحمر، بدون تيار فإذا ما غشاها غلاف رقيق من الفضة فإن كمية السيانيد تكون كبيرة وكمية الفضة قليلة في المحلول، إذ أنه بوجود السيانيد الزائد حلت الطبقة السطحية للنحاس وترسبت الفضة على قطعة النحاس - بدلاً عنها- وبهذا يكون الطلي سيئاً والطبقة المترسبة ضعيفة ورقيقة، ويقترض التصحيح إضافة كمية من ملح الفضة على الحوض ثم يعاد الاختبار وهكذا حتى لا تعود الفضة تترسب على القطعة النحاسية.

ج- عندما يهبط تيار التشغيل: أن عندما شدة التيار التي كان يعمل بها الحوض في بداية التشغيل تصبح أقل مما يلزم للترسيب، وبذلك تصبح مدة الترسيب بهذا التيار طويلة - الترسيب بطيء- ويستدل من ذلك على أن محلول الحوض مفتقر إلى السيانيد فتضاف إليه كمية من الملح لإعادة صلاحية المحلول.

10-8-2-3 الإضافات:

يضاف للأحواض حديثة التحضير وقبل استخدامها "مبدئات التشغيل" لتحسين سير عملها إذ يكون الترسيب في سيره بطيئاً، فإنه يعتمد إلى أحد الاجراءات التالية:

1- يضاف للحوض الحديث التحضير كمية من محلول حوض مستعمل (إن وجد).

2- أو يضاف الأمونياك بنسبة (1/1000) إلى الحوض الجديد قبل استخدامه.

3- أو يغلى الحوض الجديد على حمام مائي بضع ساعات ثم يصح ماؤه بإضافة مثل المتبخر إليه، وبذلك تصبح الأحواض الجديدة جاهزة للتشغيل.

الملمّع: يضاف أحياناً محلول الجيلاتين 0.1 % و 0.05 % نافثول - وبصورة عامة فالملمع غير ضروري عندما يستخدم التيار المنخفض.

10-2-4 الأحواض:

تختلف مادة الأحواض حسب نوع وشروط محاليلها، وتتباين أبعادها حسب مقاييس القطع المطلوب طليها، فالأحواض التي تستعمل للمحاليل الساخنة هي الأحواض الزجاجية والخزفية المطلية أو الحديدية المغطاة بالميناء (غطاء زجاجي) والأحواض التي تستعمل للمحاليل الباردة هي الأحواض الخشبية أو الحديدية المطلية بالراتنج أو البلاستيكية.

10-2-5 ملاحظات تشغيلية:

بالنظر لكون الأحواض موضوع بحثنا هي من النوع البسيط فإن الترسيب يجب أن يجرى فيها على قاعدة معدنية من النحاس.

يستخدم التيار المنخفض بهدف الجودة العالية، وخلال زمن طويل نسبياً، إذ كلما كان الترسيب بطيئاً كلما كانت طبقة الفضة أشد التصاقاً وأبهج رونقاً، ولونه جميلاً ولامعاً بدون وجود ملمع - وغيرها قابل للتقيد، و ترسب فيه الفضة نقية خالصة.

الفضة المترسبة في الأحواض البسيطة دائماً هي من الفضة الخالصة لا يشوبها أي معدن آخر من النيكل، النحاس أو غيرها. في القطع الكبيرة والأجسام التي تتطلب عناية فنية خاصة، فإن القطع الموضوععة في التشغيل وفي منتصف زمن الطلي تعكس عاليها يصبح سافلها وبالعكس. وذلك أن طلي الجهة السفلى دائماً أكثر سمكاً من طلي القسم العلوي، حيث تكون الطبقة السفلية من المحلول دائماً أكثر إشباعاً بالأملاح من الطبقة العلوية، وخاصة في الأحواض التي لا يجري تحريكها.

يجري تحريك الأحواض الباردة أثناء وجبات العمل كي يتم تجانس المحلول.

10-8-2-6 عمليات الإعداد للطلي:

ويشمل المراحل التالية:

- 1- تحضير وتسوية السطح وتنعيمه.
- 2- التنشيف الكيميائي الكهربائي ثم التنشيط.
- 3- الطلي بالنحاس إن لم يكن المعدن نحاساً.
- 4- تنظيف القاعدة النحاسية المعدنية تمهيداً للطلي بالفضة.

5- بعد إتمام تنظيف النحاس والغسيل تغطس القطع في محلول نيترات ثاني أوكسيد الزئبق.

6- وأخيراً تجري عملية الطلي بالفضة.

10-2-8-7 الأعمال النهائية:

في الترسيب البطيء إجمالاً يكون سطح الطلي لامعاً، وأما في الترسيب السريع فيكون سطح الطلي جافاً معتماً، ويمكن تحويل السطح المعتم إلى سطح لامع بفركه بطين الخفان، أو بمسحوق كربونات الكالسيوم ثم يغسله بالماء بشكل جيد. ثم يجفف الماء في المجففات الآلية أو بواسطة نشارة الخشب ثم غسلها بالكحول وتجفيفها بالهواء المضغوط الساخن الخالي من الرطوبة والزيت.

وينظف الطلاء الفضي كسطح نهائي كما يلي: تغطس أو تمسح بقماش مبلل في محلول حمض الكبريت الممدد جداً ثم تغسل بالماء وتصل بالمصقلة إن لزم الأمر ثم تمسح بقماش مبلل بالكحول العادي، وتجفف بقماش قطني ناعم.

وتلمع الفضة بتغطيسها في المحلول التالي: في حرارة الغرفة

حمض الآزوت 2 ليتر

ماء 1 ليتر

10-2-8-8 التنظيف كقاعدة معدنية للطلي:

تحمى القطع بالحرارة أو تنظف بالمحاليل العضوية وتغسل بالكيماويات الكاوية.

تنشط بمحلول 100/10 حجم من حمض الكبريت المركز بالماء.

ويمكن تنظيفها في المحلول الزئبقي التالي:
20 جزء وزني من حمض الكبريت المركز
1 جزء وزني من نترات ثاني أكسيد الزئبق
1000 جزء من الماء

حيث يجري التغطيس لمدة 15 ثانية ثم يغسل بالماء قبل إرسالها
في حوض الطلي.

10-8-2-9 تعرية الفضة:

حيث تكون القاعدة نحاسية فيتم عملية النزع بإحدى الطريقتين:
(1) الطريقة الباردة:

وتجرى في المزيج الحمضي التالي:

حمض (الذي يجب أن يغطي بإحكام لمنع تسرب الرطوبة)
حمض الآزوت المركز 1 وحدة وزنية
حمض الكبريت المركز 10 وحدات وزنية

فتغطس القطع المفضضة في هذا المزيج ثم تغسل بالماء.
(2) الطريقة الساخنة:

ومحلولها الكهربائي هو:

حمض الكبريت

مسحوق نترات البوتاسيوم

تحل المكونات ثم يسخن المزيج وتغمس فيه القطع المراد نزع
الفضة منها.

10-8-2-10 إعادة استخلاص الفضة من المحاليل:

وهي العمليات الجارية لإستخراج الفضة من محاليل أحواض الفضة.

تتحل الفضة عادة في الحموض المؤكسدة التي تقوم بإذابة الفضة دون التأثير على النحاس القاعدي، وأهم ما يكون عند تعرية الفضة أن تكون الحموض المستعملة جافة غير رطبة، وإلا أثرت على النحاس.

الفضة المتبقية في محاليل أحواض طلي الفضة

- استخراج الفضة المعدنية من كلور الفضة:

(1) - كلور الفضة فضة + ماء 25-30 ساعة كلور الحديد المنحل

حديدية 5 فضة معدنية

تغسل بعد الترشيح

(2) - كلور الفضة آنية + توتياء نقيه + غمر بمحلول حمض الكبري

خزفية

غسيل مائي وترشيح الفضة

منحلات

- محلول مائي

9-10 الذهب:

197 الكتلة الذرية

19.32 الكثافة

1.42 ف كون الشاردة

درجة الانصهار 1064° م

300

10-9-1 الخواص الأساسية:

عرف الذهب منذ عصور التاريخ الأولى نظراً لوجوده حراً في الطبيعة على شكل عروق أو صفيحات أو حبيبات بين الصخور أو في الرمال أو في طين الأنهار ومكامنه متعددة ومتناثرة في أنحاء العالم. والذهب معدن أصفر وهاج وهو من المعادن الثقيلة، لين سهل التآكل، وهو ثالث معدن لنقل الحرارة والكهرباء إلا أنه أكثر المعادن تصفحاً وانسحاباً.

لا يؤثر الهواء والأوكسجين أو الماء في أي حال على الذهب، وهو يقاوم فعل الحموض حتى وإن كانت مركزة وحارة، كما أنه يمانع تأثر القلويات المصهورة والمحلولة. إلا أنه ينحل في ماء الذهب (3 حمض كلور الماء + 1 حمض الآزوت) وفي ماء الكلور ويتحد مع بعض أشباه المعادن والهالوجينات، ويتحد مع الزئبق ليكون ملغمة الذهب.

10-9-2 الطلي بالذهب (التذهيب):

للتذهيب ثلاثة طرق، الفك، الغطس، الطلي الكهربائي. ونخص بالبحث الطلي الكهربائي فقط. ويجري طلاء الذهب على قاعدة معدنية غير محددة فمن الممكن إجراء الطلي المكهرب للذهب مباشرة على الحديد أو النيكل أو النحاس أو الفضة وغيرها.

وعلى العموم فإن الاعتبارات المؤدية للطلاء بالذهب في اعتبارات خاصة جداً. فإن هذا الطلاء يوجه نحو أداء خاص الأمر الذي يجعل اختيار المعدن الأساسي تابع لغرض الاستخدام وبالتالي فإن مواصفات

الغطاء الذهبي المطلوبة لا بد وأن تتوافق مع القاعدة المعدنية من ناحية والخواص النهائية للجسم من ناحية أخرى.

فبصورة عامة يستعمل النحاس كقاعدة معدنية لطلاء الذهب، وإذا كان المطلوب نعومية عالية للسطح فإنه يطلى بالفضة فوق النحاس وتحت الذهب وإذا كان المطلوب قاعدة معدنية صلبة للطلاء يطلى النحاس بالنيكل ثم بالذهب وهكذا.. حسب الهدف والموصفات المطلوبة.

والطلاء الكهربائي للذهب يفضل عموماً على أي طلي آخر له وذلك لثباته وشدة تماسكه وارتباطه القوى بالقاعدة المعدنية، كما ويمكن تحديد سماكته حسب الطلب.

ويتم الطلي ضمن أحواض ساخنة أو باردة واستخدام كلا الطريقتين يحدد نوع القطع المستخدمة ومواصفات المنتج فللقطع الكبيرة تستخدم الأحواض الساخنة أما للقطع الصغيرة فتستخدم الأحواض الباردة. والفارق هو أن منتجات الأحواض الساخنة أكثر لمعاناً والتصاقاً وثباتاً بالقاعدة من الأحواض الباردة.

10-9-3 محاليل أحواض الذهب:

10-9-3-1 أحواض الذهب البسيطة:

ومحاليل أحواض الذهب البسيطة يقصد بها طلي الذهب الصافي عيار 24 قيراط أو عيار 100 وهي أحواض تحتوي فقط على شوارد الذهب في محلول سيانيدى أو سيانيدى مع حموض عادية. وسنورد ذكر بعض الأحواض المستخدمة بهذا المجال فيما يلي:

نوع الحمض	المواد	الكمية
1 ساخن	كلورالذهب / نقي وجاف سيانيد البوتاسيوم / النقي	4.6 غ/ل 16 غ/ل
	درجة الحرارة	55-80 °م
	شدة التيار	لا أقل من 1
	المصعد	بلاطين- كاربون - ستانلس ستيل
	التصحيح	بإضافة محلول كلور الذهب التالي: 1 غ كلور الذهب + 2 غ سيانيد
	يستخدم التحريك أثناء الطلاء	
2- بارد	كلور الذهب	14.5 غ / ل
	سيانيد البوتاسيوم	31.5 غ / ل
	النشادر	16 غ / ل
	شدة التيار	1-4.6
	الفولتاج	2-3 فولت
	المصعد	رقاقة ذهب صافي
	التصحيح	بإضافة محلول أمونيد الذهب كالتالي:

1 غ أمونيوم الذهب في 100 غ ماء		
	لا يجرى تحريك المحلول	

تحضير المحاليل لأحواض الذهب البسيطة:

1- تحضير كلور الذهب: تؤخذ الكميات والأنواع التالية:

- الماء الملكي 24 غ حمض كلور الماء المركز والنقي من 62% وزناً

15 غ حمض الآزوت المركز والنقي من 38% وزناً

- ذهب معدني 9 غ وتقدر نسبة وزن الذهب: الحص 13 % ذهباً

(حبيبات) ونسبة الذهب في كلور

الذهب الجاف هي 65% ذهباً

وذلك من أجل تحضير 13.8 غ من كلور الذهب الجاف.

يحضر الماء الملكي (حمض الذهب) أولاً ثم يوضع الذهب

المعدني في حفنة خزفية يضاف عليها الماء الملكي وتسخن على لهب

هادئ فيتصاعد بخار كثيف أثناء انحلال الذهب ويبقى في النهاية سائل

أصفر مشوب بالحمرة، ثم تركز النار على مركز قعر الوعاء حتى

ينتهي تصاعد أبخرة الحموض ويبقى في الإناء سائل سميك أحمر اللون

فنبعد النار عنها، وبعد تبريده يمكن حله في الماء فنحصل على كلور الذهب المحلول.

2- تحضير الأحواض:

أ- محلول الحوض الساخن: يذاب كلور الذهب في كمية الماء المستعملة بكاملها إذ يذاب 4.6 غ كلور الذهب في ليتر ماء كامل ثم يضاف السيانيد إلى المحلول فيصفر لون المزيج حالاً، ويغلي محلول الحوض ليصبح جاهزاً للعمل بعد تبريده وإضافة ما ضره من الماء بالتبخر.

ب- محلول الحوض البارد: يذاب كلور الذهب في نصف ليتر ماء مقطر ثم يضاف النشادر فيتكون راسب أحمر يرشح ويغسل بالماء عدة مرات، إن هذا الملح هو أمونيوم الذهب، وتنبه هنا إلى ضرورة إبقاء الراسب رطباً نظراً لكونه قابل للانفجار في حالته الجافة.

يذاب الآن السيانيد في الماء اللازم للحوض، ثم يضاف أمونيوم الذهب الرطب، للمحلول ويحرك المحلول حتى يصفر لونه ويصبح رائقاً، يغلي المحلول حوالي الساعة ثم يترك ليبرد فيصبح جاهزاً للاستخدام. ويعرف العاملون في مجال الطلي الكهربائي أنه كلما كان المحلول ممدداً إلى حد ما - كلما كان الطلي أفضل وكان السطح لناعاً، وكذلك فإن التيار الشديد يعطي راسباً أسود، أو أسود محمراً، والتيار الضعيف يطلي الوده المقابل للمصعد فقط من القطعة المراد طليها، وفي بعض الأحواض الساخنة يسبب الترسيب السريع تحجب الراسب.

10-9-3-2 أحواض الذهب المركبة:

وهي أحواض الطلي الكهربائي التي يجري فيها الطلي بواسطة خلائط (سبائك) الذهب، كالطلي مثلاً بالذهب عيار 13-17-19-21 أو بطلاء الذهب الملون كالأخضر والوردي والأبيض. وباختصار فإن محاليل هذه الأحواض المركبة مؤلفة من محاليل عدة أحواض متوافقة ومتناسبة مع بعضها تؤدي المطلوب منها.

حوض الذهب الوردي	حوض الذهب الأحمر	حوض الذهب الأخضر
حوض ذهب ساخن وحديث 25 جزء حجمي	حوض ذهب بسيط	حوض ذهبي بسيط
حوض نحاسي أحمر وحديث 15 جزء حجمي حوض فضي جديد 1 جزء حجمي	حوض نحاسي	سيانيد الفضة والبيوتاسيوم أو نترات الفضة
أحمر فاتح - وردي - أصفر محمر	أحمر نحاسي - أحمر أحمر مصفر	أخضر غامق - أخضر

يلاحظ هنا أن الشائبة هي التي تعطي اللون للراسب، وهكذا كلما ازدادت كمية حوض السائبة كلما اشدت اللون.

4-9-10 عمليات الإعداد للطلي / وهي لإعداد المعدن القاعدي

للطلي:

1- التحضيرات الميكانيكية (غالباً لا تطبق لكون قاعدة الذهب ليس المعدن الأصلي) وتشمل التعقيم الفائق للسطح، غسيل بالماء.

2- التنظيف القلوي:

آ- غسيل في محلول غالي من محلول البوتاسيوم ثم الغسيل بالماء.

ب- غسيل بماء الكلس المتدرج ثم الغسيل بالماء.

ج- غسيل في محلول أمونيوم بير سولفات النحاس ثم الغسيل بالماء.

3- تنشيط: يغطس في المحلول التالي 4 / غ حمض الكبريت الكثيف.

4 سم 3 محلول نترات ثاني أكسيد الزئبق.

في 10 ليتر ماء.

أو في محلول سيانيد البوتاس.

4- ثم عملية الطلي.

10-9-5 توجيهات:

1- يستعمل في الأحواض الساخنة البلاتين كأنود. ولخيطة البلاتين الخواص التالية:

إذا غمس قليلاً فإن لون راسبه هو الأصفر الفاتح - المبيض، وإذا غمس إلى المنتصف كان لون راسبه أصفر حاد، أما عندما يغمس كاملاً فلون الراسب يكون أحمرًا.

2- في الأحواض العادية يكون الأنود من الذهب، وفيما إذا عوضت رقاقة الذهب المحلول عن بعض الشوارد المعدنية التي يخسرها فإنه يقوم بتأمين مجرى التيار الكهربائي ونقل الكترولونات الإرجاع التي تجرى عليه.

3- إن تصحيح محاليل الأحواض يجرى بإضافة ملح الذهب في محلول السيانيد وفق كميات مناسبة بنسبة 1 ملح الذهب
2 سيانيد في المحلول

4- إذا ما فقلت القطع المطلية - في الأحواض الحديثة - بالذهب فيعود ذلك إلى انخفاض المعدن مع وفرة السيانيد، أو إلى ضعف التيار.
5- عندما يكون لون الذهب المترسب رمادياً فيجب سحب القطعة من الحوض وتنظيفها جيداً ثم إعادتها.

6- في الأحواض الساخنة نميز في الطلي بين نوعين من القطع.
- قطع كبيرة يستعمل لها أنود بلاتيني ويجري الطلي بدون تحريك.

= و قطع صغيرة يستعمل لها أنود بلاتيني أيضاً إنما يجري الطلي فيها بالتحريك.

6- إذا قلت فعالية محاليل الأحواض الساخنة في ترسيب الذهب، فمن الأفضل طلي بعض القطع فيه كي تلتقط المعدن من الحوض ثم تغطس هذه القطع في حوض جديد.

10-9-6 الأعمال النهائية:

تنظيف الذهب كسطح نهائي: غسيل بقلوي، ثم بالماء، تعقيم أو تلميع أو غسيل بالكحول، ثم التجفيف.

تلميع الذهب: يجري تلميع الذهب وخلاتظه عادة في المحلول التالي:

سيانيد الصوديوم 30 غ / لتر
ماء أوكسجين عيار 35 % 9-سم 3تر
في درجة حرارة الغرفة.

يحضر محلول سيانيد الصوديوم أولاً ويبقى محفوظاً لحين الاستعمال، وعند الاستعمال تؤخذ الكمية المطلوبة ويضاف إليها الماء الأوكسجيني بالكمية المطلوبة، وتستعمل دائماً المحاليل الحديثة.

7-9-10 تعرية الذهب:

تجري التعرية عموماً بواسطة أوعية التحليل الكهربائي إذ تغطس القطع المراد تعريتها في محلول 100/10 سيانور البوتاسيوم، وتجعل القطع مصعداً فينحل الذهب (يستعمل خيط من البلاتين كمهبط) والواقع فإن الطرق الخاصة يعود تقديرها إلى طبيعة ونوع المعدن القاعدي الذي يغطيه الذهب. وإذا كانت القطع كبيرة المراد تعريتها وتحتل التسخين فتحمى القطع حتى يصير لونها أحمر مزرق ثم يجري إطفائها في محلول ممدد لحمض الكبريت بتركيز 200 غ حمض / اللتر فينزع الذهب ويرسب في القاع.

8-9-10 إعادة استخلاص الذهب من المحاليل:

ترتبط طرق إعادة استخلاص الذهب بالمعادن الأخرى التي

تشويهه.

الفصل الحادي عشر

11- المدخرات الرصاصية والقلوية

11-1 المدخرات الرصاصية الحمضية

11-1-1 تعريف المدخرة

11-1-2 أقسام المدخرة

11-1-3 مراحل صناعة المدخرة

11-1-3-1 تحضير سبيكة رصاص - انتموان

11-1-3-2 تشكيل الشبكات الرصاصية

11-1-3-3 تغليف (معجنة) الشبكات الرصاصية

11-1-3-4 شحن الصفائح

11-1-3-5 جمع المدخرة

11-1-3-6 فحص المدخرة

11-1-3-7 ترفيت المدخرة

11-1-3-8 الشحن النهائي

11-1-4 التفاعلات الكيميائية التي تتم أثناء شحن وتفريغ

المدخرة

11-2 المدخرات القلوية

11-2-1 مقدمة عامة

11-2-2 أنواع المدخرات القلوية وخصائصها

11-2-3 أسس عمل المدخرات القلوية

11-3 مقارنة بين المدخرات الرصاصية والقلوية

1-11 المدخرات الرصاصية الحمضية

1-1-11 تعريف المدخرة:

المدخرة هي مصدر كيميائي للقدرة الكهربائية ويمكن تخزينها ثم تفريغها عند الضرورة في الدارة الخارجية.

1-1-11 2 أقسام المدخرة:

تتكون المدخرة الرصاصية الحمضية من حوض يصنع من المطاط القاسي (الايونيت) أو البلاستيك (بولي بروبيلين) مقاوم لتأثير الحموض والصدمات الميكانيكية العادية ومقسم بداخله بحواجز عرضانية إلى عدة خلايا (3-6-9-12) تملأ بمحلول كهروكيميائي (حمض كبريت ممدد)، وتوضع في داخل كل خلية مجموعة من صفائح سالبة ومجموعة أخرى من صفائح موجبة بحيث تتناوب الصفائح الموجبة والسالبة مع بعضها. ويفصل بينهما صفائح عازلة تصنع من مواد بلاستيكية ذات مسام دقيقة تسمح بمرور الشحنات الكهروكيميائية لإتمام التبادل الكيميائي بين الصفائح الموجبة والسالبة ويغطي كل خلية غطاء يحتوي على ثقبين لقطبي الخلية وعلى ثقب التعبئة الذي يغلق بسدادة خاصة فيها ثقوب تسمح للغازات الناتجة عن التفاعلات الكيميائية أثناء شحن وتفريغ المدخرة بالانطلاق دون أن تسمح للمحلول الكهروكيميائي بالتخاثر من خلالها أثناء تعرض المدخرة لصدمات أو ارتجاجات.

1-1-11 3 مراحل صناعة المدخرة:

يتميز في صناعة المدخرات الرصاصية الحمضية المراحل التالية:

11-1-3-1 تحضير سبيكة رصاص - انتموان

تتألف السبيكة من الرصاص - الانتموان بنسبة 6-7% وتحضر في أفران تعمل على الوقود أو الكهرباء بدرجة 500° م هذا ويفضل أن يتم تلقيم الفرن على دفتين بحيث تشتمل الدفعة الأولى على نصف كمية الرصاص مع كامل كمية الانتموان وبعدئذٍ تضاف الكمية المتبقية من الرصاص، وقد حددت المواصفات القياسية نقاوة الرصاص الملائم لتشكيل الشبكات بـ 99.99% ونقاوة الانتموان بـ 99%.

11-1-3-2 تشكيل الشبكات الرصاصية:

يتم تشكيل الشبكات الرصاصية من سبيكة رصاص - انتموان المصهورة والآنفة الذكر، حيث تسكب آلياً أو يدوياً في قوالب معدنية مسخنة تبخ مسبقاً بمادة عازلة حرارياً، مثل كربوكسيل ميتيل السللوز أو بودرة فلين مع زجاج مائي تنظف الشبكات الرصاصية الناتجة من الزوائد وتترك لمدة ثلاثة أيام على الأقل حيث تصبح بعدها جاهزة لصنع الصفائح الموجبة أو السالبة منها.

11-1-3-2 تغليف (معجنة) الشبكات الرصاصية:

في البداية يتم تحضير المعجون اللازم لتغليف الشبكات الرصاصية والذي يميز بين نوعين منه:

1- معجون أوكسيد الرصاص الموجب:

حيث يتكون من بودرة أول أوكسيد الرصاص وحمض الكبريت الممدد وماء مقطر.

2- معجون أوكسيد الرصاص السالب:

ويتكون من بودرة أول أكسيد الرصاص وحمض الكبريت الممدد وماء مقطر وإضافات مثل كبريتات الباريوم و كربون فعال وغيرها. يتم عجن كل من المعجون الموجب والمعجون السالب في عجانات آلية حيث يضاف إلى أول أكسيد الرصاص كل من حمض الكبريت الممدد والماء المقطر على شكل رذاذ بحيث نحصل في النهاية على عجينة متماسكة كالمرهم هذا ويجب أن لا تتعدى درجة حرارة المواد أثناء العجن عن 30° م.

بعد أن يتم تحضير المعجون الموجب والمعجون السالب، تغلف (تمعجن) الشبكات الرصاصية حيث تملأ ثقبها بالمعجون وتكبس على مكابس آلية ثم توضع في غرف الإشباع لمدة تتراوح ما بين 24-48 ساعة وبدرجة حرارة تتراوح ما بين 25-35° م، وبعدئذ تجفف بالهواء الساخن 80° م لمدة 1-2 ساعة. وبهذا تكون قد حصلنا على صفائح مغلقة (ممعنة) موجبة وسالبة جاهزة للشحن.

11-1-3-4 شحن الصفائح:

توضع كل من الصفائح الموجبة والصفائح السالبة في أحواض خاصة وتشحن بتيار كهربائي مستمر حيث يصبح تركيبها بعد عملية الشحن على النحو التالي:

صفائح موجبة	صفائح سالبة
ثاني أكسيد الرصاص 80-87% حد أدنى	8-10% حد أعلى
كبريتات الرصاص 2-3% حد أعلى	2-3% حد أعلى

رصاص	5 % حد أعلى	80-85 %	حد أدنى
------	-------------	---------	---------

- وهكذا تتم العملية الكهروكيميائية ويتحول المعجون إلى مادة فعالة كهربائياً حيث يتأكسد معجون الصفائح الموجبة متحولاً إلى ثاني أكسيد الرصاص (لون بني غامق) بينما يرجع معجون الصفائح السالبة متحولاً إلى رصاص أسفنجي.

- تغسل الصفائح بماء حارٍ للتخلص من الوسط الحمضي السطحي ثم تجفف في أفران كهربائية بحرارة 90° م ولمدة 1-2 ساعة.

- تجمع كل من الصفائح الموجبة والسالبة، كل منها على حدة وبشكل مجموعات وتوضع بين كل صفيحة موجبة وأخرى سالبة صفيحة عازلة، والغاية من جمع الصفائح مع بعضها زيادة القدرة التخزينية الكهربائية وتصغير المقاومة الكهربائية للمدخرة من جهة ثانية، وهنا لا بد من الإشارة إلى أن عدد الصفائح السالبة يزيد عن عدد الصفائح الموجبة بصفيحة واحدة دوماً والسبب في ذلك هو حماية الصفائح الموجبة من التقوس عن طريق حصر كل صفيحة موجبة بين صفيحتين سالبتين الأقل تعرضاً للتقوس.

11-1-3-5 جمع المدخرة:

توضع مجموعات الصفائح الموجبة والسالبة وبينها الصفائح العازلة في الخلايا المكونة للمدخرة ثم توضع الأغشية فوقها وتوصل أقطاب الخلايا مع بعضها على التسلسل بواسطة وصلات الرصاصية ويترك للمدخرة قطبان أحدهما سالب والآخر موجب.

11-1-3-6 فحص المدخرة:

تفحص كل خلية في المدخرة على حدة بواسطة الجرس أو الضوء وذلك خشية حدوث تماس داخلي (دائرة صفرى) ما بين صفائح الخلية أثناء جمعها.

11-1-3-7 تزفيت المدخرة:

عند التأكد من جودة وصلاحية الخلايا المكونة للمدخرة يتم املاء الفراغات الكائنة ما بين الأغشية وحوض المدخرة بمادة الاسفلت السائل وذل لمنع تسرب السائل الكهروكيميائي من حمض المدخرة في حال تعرضها لصددمات أو ارتجاجات ثم توضع السدادات وبذلك تكون المدخرة قد أصبحت جاهزة للتخزين أو للشحن النهائي.

11-1-3-8 الشحن النهائي:

لتجهيز المدخرات ذات الصفائح المشحونة مسبقاً بغية وضعها قيد الاستخدام تملأ بالمحلول الكهرليتي (حمض كبريت ممدد كثافة 1.24 في الدرجة 15° م) إلى أعلى من مستوى سطح الصفائح بمقدار 1 سم وتترك لفترة تتراوح ما بين 2-3 ساعة كي تنتشر الصفائح بالمحلول ثم تبدأ عملية الشحن.

يستخدم لشحن المدخرة تيار مستمر (يحصل عليه باستخدام موجد تيار يحول التيار المتناوب إلى تيار مستمر) شدته 0.06 من السعة الأسمية للمدخرة لمدة تتراوح ما بين 10-13 ساعة.

من شروط الشحن الجيد أن لا تتجاوز درجة حرارة المحلول الكهرليتي أثناء الشحن عن 35° م. وتوجد علامات تدل على الشحن

التام للمدخرة مثل انطلاق غازي الهيدروجين والأوكسجين، ثبات جهد وكثافة المحلول الكهرلتي لمدة ثلاث ساعات.

مخطط صنع المدخرة الرصاصية

4-1-11 التفاعلات الكيميائية التي تتم أثناء شحن وتفريغ

المدخرة:

منذ أن اخترعت أول خلية كهربائية من الرصاص وحمض الكبريت عام 1959 وضعت عدة نظريات تشرح وتصف العمليات الكيميائية التي تحصل عند شحن وتفريغ هذه الخلية.

ولكن نظرية واحدة فقط من هذه النظريات وتدعى بنظرية الكبريتات المزدوجة برهنت صحتها مع الزمن وقد وضعت هذه النظرية عام 1882. وبالرغم من كل الاعتراضات ضد هذه النظرية فإنها تعتبر الآن النظرية الوحيدة المقبولة، وطبقاً لهذه النظرية ونظرية تحلل السائل الكهروكيميائي يمكن شرح التفاعلات الكيميائية التي تحدث في القطب الموجب والقطب السالب أثناء عملية الشحن وأثناء عملية التفريغ للمدخرة كالتالي:

يتشرد حمض الكبريت في الماء وفق المعادلة التالية:

إن تركيب الصفائح السالبة (القطب السالب للمدخرة) يتكون بعد الشحن من شبكة رصاصية مغلقة بطبقة من الرصاص الاسفنجي، بينما تتكون الصفائح الموجبة (القطب الموجب للمدخرة) من شبكة رصاصية مغلقة بطبقة من ثاني أوكسيد الرصاص.

وكنتيجة للتفاعل المتبادل بين السائل الكهروكيميائي المتشرد مع ذرات الرصاص المكونة للقطب السالب، تتحول ذرات الرصاص إلى شاردة موجبة ثنائية الشحنة معطية الكترونين حرين وفق التفاعل التالي :

ويكون الرصاص في أوكسيد الرصاص المكون للقطب الموجب رباعي الشحنة الموجبة. تبقى هذه الشحنات ثابتة على كل من الصفائح الموجبة والسالبة حتى نصلهما بواسطة ناقل كهربائي (مصباح مثلاً)، حيث تبدأ الخلية بالتفريغ كهربائياً فالالكترونات الموجودة على الصفيحة السالبة تمر من خلال الناقل الكهربائي مجبرة الالكترونات الحرة الموجودة في مادة الناقل بالانتقال إلى الصفيحة الموجبة، وبنفس الوقت تقوم الشوارد الموجبة الموجودة على الصفيحة الموجبة بجذب الالكترونات الناقل الكهربائي إليها وكنتيجة لذلك تنتقل الالكترونات الحرة في مادة الناقل الكهربائي إلى الصفيحة الموجبة، ويكون عدد الالكترونات التي تنتقل من الصفيحة السالبة إلى مادة الناقل يساوي عدد الالكترونات التي تنتقل من الناقل الكهربائي إلى الصفيحة الموجبة. وكنتيجة الانتقال الالكترونات من الصفيحة السالبة إلى الموجبة تتحول شاردة الرصاص رباعية الشحنة (الصفائح الموجبة) إلى شاردة رصاص ثنائية الشحنة () وتتفاعل مع شاردة الكبريتات السالبة الموجودة في السائل الكهروكيميائي، ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

وبما أن قابلية انحلال كبريتات الرصاص في السائل الكهروكيميائي ضعيفة جداً، لهذا تترسب على شكل بلورات صغيرة على الصفيحة الموجبة والتي يتشكل بقربها أيضاً الماء. وبالمقابل تتحد شاردة الرصاص الموجبة ثنائية الشحنة (القطب السالب) مع شاردة الكبريتات السالبة الموجودة في السائل الكهروكيميائي مشكلة مركب كبريتات الرصاص الذي يترسب على شكل بلورات صغيرة أيضاً على الصفيحة السالبة ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

وهكذا باتّحاد جزئين من حمض الكبريت وجزء من ثاني أكسيد الرصاص (القطب الموجب) وذرة من الرصاص (القطب السالب) تعطي عند تفريغ الخلية كهربائياً جزئين من كبريتات الرصاص، إحداهما تترسب على الصفيحة الموجبة والأخرى على الصفيحة السالبة وجزئين من الماء على الصفيحة الموجبة ويمكن التعبير عن التفاعلات الكيميائية التي تتم على قطبي المدخّرة أثناء التفريغ بالمعادلة الإجمالية التالية :

والشكل التالي يوضح سير التفاعلات أثناء التفريغ

ومن جهة ثانية عندما تشحن المدخرة من جديد فإن المركبات المتشكلة أثناء التفريغ (كبريتات الرصاص + ماء) تتحول إلى ثاني أكسيد الرصاص وإلى رصاص اسفنجي، أي بمعنى آخر تتحول إلى المركبات التي كانت موجودة في الخلية قبل تفريغها كهربائياً. ولشحن المدخرة يوصل القطب الموجب لجهاز الشحن إلى القطب الموجب للخلية كما يوصل القطب السالب لجهاز الشحن بالقطب السالب للخلية وعندها يرسل جهاز الشحن تياراً خلال الخلية، حيث ينتقل الكترولونان من القطب السالب لجهاز الشحن إلى الصفيحة السالبة من الخلية ويتحدان مع مركب كبريتات الرصاص (الصفيحة السالبة) وفق المعادلة التالية :

وتتحول بالتالي كبريتات الرصاص على الصفيحة الموجبة إلى ثاني أكسيد الرصاص حسب المعادلة التالية:

وبنفس الوقت ينتقل الكترولونان من الصفيحة الموجبة إلى القطب الموجب لجهاز الشحن. تتحد شوارد الهيدروجين مع شوارد جزر الكبريتات وتعطي جزئين من حمض الكبريت .

ويمكن التعبير عن التفاعلات الكيميائية التي تتم على قطبي المدخرة أثناء الشحن بالمعادلة الاجمالية التالية :

من الملاحظ أن اتجاه التفاعل الكيميائي الذي يحدث أثناء شحن المدخرة هو عكس اتجاه التفاعل الكيميائي الذي يحصل أثناء تفريغ المدخرة وعلى هذا يمكن إجمال التفاعلات الكيميائية التي تتم أثناء الشحن والتفريغ بالمعادلة التالية :

11-2 المدخرات القلوية :

11-2-1 مقدمة عامة :

إن الخلايا والمدخرات القلوية هي كالمدخرات الرصاصية الحمضية مصادر كيميائية للتيار الكهربائي.

المدخرات القلوية كالمدخرات الرصاصية الحمضية تتألف من خلايا بداخلها صفائح موجبة وأخرى سالبة (وتفصح عن بعضها بصفائح عازلة) وسائل كهربائي. هذا مع العلم بأن مراحل صناعة المدخرات القلوية لا تختلف عن مراحل صناعة المدخرات الرصاصية الحمضية.

11-2-3 أنواع المدخرات القلوية وخصائصها :

للمدخرات القلوية أنواع عديدة نذكر منها:

- مدخرة نيكل - كاديوم
- مدخرة نيكل - حديد
- مدخرة فضة - توتياء

يتألف معجون الصفائح الموجبة للخلايا القلوية (نيكل - حديد.. نيكل - كاديوم) من ماءات النيكل يضاف إليها 16-18% غرافيت لزيادة ناقلتها الكهربائية كما ويضاف إليها مواد منشطة كماءات الباريوم 1.6-2.3% من وزن المعجون وذلك لزيادة طول حياة الصفائح.

بينما يتألف معجون الصفائح السالبة بالنسبة للمدخرة القلوية (نيكل - حديد) من مسحوق الحديد وأكاسيده مع إضافة كمية بسيطة من كبريتات النيكل وكبريتيت الحديد وبالنسبة للمدخرة القلوية (نيكل - كاديوم) من خليط من أكسيد الكاديوم مع الحديد يضاف إلى هذا الخليط 2.8-4.5% زيت عباد الشمس أما بالنسبة للمدخرة القلوية (فضة - توتياء) فيتألف معجون الصفائح الموجبة من أكسيد الفضة المرجع، بينما يتكون معجون الصفائح السالبة من مزيج من أكسيد التوتياء ومسحوق التوتياء.

إن عدد الصفائح (الموجبة والسالبة) لمختلف الأنواع من المدخرات يختلف من نوع إلى آخر ففي خلايا المدخرة (نيكل - كاديوم) يكون عدد الصفائح الموجبة أكثر بصفحة واحدة من الصفائح السالبة والسبب في ذلك أنه لكي تعمل المدخرة بشكل صحيح يجب أن تشغل المواد الفعالة

(المعجون) في الصفائح الموجبة حيزاً أكبر من المواد الفعالة للصفائح السالبة.

بينما يكون عدد الصفائح السالبة في المدخرة القلوية (نيكل-حديد) أكبر من عدد الصفائح الموجبة (كما هو الحال بالنسبة للمدخرات الرصاصية الحمضية) لكون أن عمل المدخرات (نيكل-كاديوم) يتطلب كمية أكبر من المادة الفعالة السالبة منها من المواد الفعالة الموجبة.

11-2-3 أسس عمل المدخرات القلوية :

إنّ المادة الفعالة (معجون الصفائح) للصفائح السالبة مدخرة (نيكل-حديد) تختلف بالتركيب عن المواد الفعالة للصفائح السالبة في مدخرات نيكل-كاديوم أما الصفائح الموجبة لهذين النوعين من المدخرات فتحتوي مواد فعالة متشابهة.

والجدول بين التركيب الكيميائي للمواد الفعالة في كلا النوعين قبل

وبعد الشحن والتفريغ.

نوع الصفيحة	حالة الصفيحة	مدخرة نيكل - كاديوم	مدخرة نيكل - حديد
سالبة	بعد الشحن	كاديوم اسفنجي وحديد	حديد اسفنجي
	بعد التفريغ	ماءات الكاديوم	ماءات الحديد
		ماءات الحديد	
موجبة	بعد الشحن	ماءات النيكل الثلاثية	ماءات النيكل الثلاثية
	بعد التفريغ	ماءات النيكل الثنائية	ماءات النيكل الثنائية

عندما تعمل خلية قلووية أثناء التفريغ فإن ماءات النيكل الثلاثية تتحول إلى ماءات النيكل الغير مستقرة وأثناء ارجاع ماءات النيكل هذه يتولد لدينا تيار كهربائي والتفاعلات الكيميائية عند صفائح المدخرة نيكل - كاديوم تجري حسب التالي :

في الخلايا التي تستخدم نيكل - حديد تجري تفاعلات مماثلة، إلا أن الحديد يشترك في التفاعل بدلاً من الكاديوم، ويتشكل على الصفائح السالبة ماءات الحديدي بدلاً من ماءات الكاديوم.
أثناء التفريغ الكهربائي يكون التفاعل في الصفائح السالبة للمدخرة (نيكل - كاديوم) كالتالي :

وللمدخرة (نيكل - حديد) كالتالي :

تقتزن هذه التفاعلات بانتقال الالكترونات من خلال الدارة الخارجية إلى الصفائح الموجبة، وعند الصفائح الموجبة يتم ارجاع ماءات النيكل غير المستقرة وفق المعادلة.

أثناء الشحن يتشكل أما الحديد أو الكاديوم على الصفائح السالبة وفق المعادلات التالية :

ويفترض أنه عند انتهاء عملية الشحن يتأكسد قسم من ماءات النيكل غير المستقرة وفق المعادلة:

ويتحلل أكسيد النيكل المتشكل فوراص حسب المعادلة التالية:

يتم هذا التفاعل بعد توقف عملية الشحن وهو سبب التفريغ الذاتي بعد أن يتم هذا التفاعل يبطيء التفريغ الذاتي للمدخرة فجأة. وباختصار يمكن القول أنه طالما المدخرة موضوعة في الخدمة فإنه يتم انتقال الايونات من صفيحة إلى أخرى، فأتثناء التفريغ تنتقل الايونات من الصفائح الموجبة إلى الصفائح السالبة بينما يتم انتقالها بالعكس أأتثناء الشحن.

أما بالنسبة للمدخرة القلوية فضة- توتياء فإن عملية تشكيل التيار الكهربائي فيها تتم حسب المعادلة التالية :

يتم إرجاع أكسيد الفضة أأتثناء عملية التفريغ الكهربائي في الصفائح الموجبة ويتحول إلى فضة حسب المعادلة :

بينما يتم في الصفائح السالبة تأكسد التوتياء، وفق المعادلة :

أأتثناء عملية الشحن يعكس هذان التفاعلان :

3-11 مقارنة بين المدخرات المدخرات الرصاصية والقلوية :

بصورة عامة يمكن القول أنه ينبغي أن تحقق في المدخزة الشروط

التالية :

- أن تعطي قدرة كبيرة بالنسبة إلى وحدة وزنها وحجمها .
- أن يكون لها قيمة دنيا من التفريغ الذاتي .
- أن تحتفظ بمرود عملها في مجال كبير من درجات الحرارة.
- أن تكون مدة خدمتها طويلة وأن تكون قوية ونشيطة.
- أن لا يتطلب انتاجها تأمين مواد غالية الثمن ولا مواد نادرة.
- أن تكون سهلة الاستخدام والاستعمال.

بناءً على ماورد ذكره آنفاً من الشروط يمكن القول بنتيجة المقارنة

مايلي:

- مدخزة فضة- توتياء هي أكثر المدخرات اقتصادياً من حيث استهلاك المواد لكنها في نفس الوقت أغلاها ثمناً وكلفة.
- عندما يكون شروط عمل المدخرات في درجات حرارة منخفضة فإنه من الأفضل أن تستخدم مدخرات قلبية .
- إن التفريغ الذاتي للمدخرات الرصاصية أكبر من التفريغ الذاتي للمدخرات القلبية.
- إن المدخرات القلبية أقوى من حيث التركيب الميكانيكي، ولا تتأثر بالاهتزازات أو الصدمات وبالتيارات الكبيرة والتفريغ القصير ولا تعطب أثناء حدوث قصور في الدارة.
- المدخرات القلبية لا تحدث بخاراً مضرًا أو مزعجاً أثناء عملية الشحن كما هو الحال بالنسبة للمدخرات الرصاصية.

- المدخرات القلوية تتطلب صيانة أقل من المدخرات الرصاصية.
 - صفائح المدخرات القلوية لا تتنفخ ولا تنقوس .
- وبالرغم من كل هذه الفوارق بين النوعين من المدخرات فإنه يمكن القول أنه ليس من الممكن تبديل نوع من المدخرات بنوع آخر بالرغم من أنه أكثر فعالية، وذلك لوجود عدة عوامل واعتبارات تدخل في ذلك.