

المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج



تخصص إنتاج كيميائي

صناعات كيميائية

(نظري)

٢٥٧ هـ

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التتموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " صناعات كيميائية (نظري) " لمتدربي تخصص " إنتاج كيميائي " في الكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه؛ إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

الأهداف العامة من مقرر الصناعات الكيميائية

تلعب الصناعات المختلفة بصورة عامة دورا هاما في دعم الاقتصاد الوطني والتقدم الحضاري للدول، حيث تعتبر الصناعات بكاملها والاقتصاد الوطني شيئا متلازمان إذ تمثل الصناعات عامل هام في زيادة الدخل الوطني، ويدعم الاقتصاد الوطني بدوره تطوير الصناعات وتقدمها. وتمثل الصناعات الكيميائية والتي هي جزء من الصناعات المختلفة الواسعة قطاع هام من قطاعات الصناعات الحديثة المتطورة، حيث ساهمت كثير من الصناعات الكيميائية وبشكل واضح في رفاهية الإنسان حين دخلت هذه الصناعات مجالات عدة.

وقد ساعد تعدد الخامات الأساسية وتنوعها والتي يمكن استعمالها في الصناعات الكيميائية بخفض كلفة المنتجات الكيميائية مقارنة بالمنتجات الطبيعية. وعندما لم تفي - المنتجات الطبيعية كالمعادن والخشب والألياف الصوفية والقطنية والجلود - بمتطلبات الزيادة الهائلة والمستمرة في السكان فقد أصبحت منتجات الصناعات الكيميائية بديل عنها، كما أنها حلت مشكلة عدم توفير المواد الغذائية في العالم بشكل كاف في ذلك بإيجاد وسائل وطرق متنوعة لزيادة الإنتاج الزراعي ورفع خصوبة الأرض بتحضير أنواع من الأسمدة الكيميائية والمبيدات الحشرية للقضاء على الآفات والأمراض الزراعية وكذلك تحضير مواد غذائية بالطرق الكيميائية الخاصة مثل البروتينات والشحوم والزيوت من النفط الخام أو المصادر الأخرى.

وتتميز الصناعات الكيميائية عن غيرها من الصناعات بإمكانية السيطرة على نوع المنتج، حيث يمكن التحكم بمجموعة من المتغيرات (مثل الزمن ودرجة الحرارة والضغط ومعدل السريان والتركيز...إلخ) والتي تؤثر على سير خطوات أي تفاعل.

الهدف العام من المقرر

إن تصنيف الصناعات الكيميائية ليس بعملية سهلة وليست هناك قاعدة ثابتة يمكن إتباعها. بل لكل دولة صناعية طريقتها الخاصة التي تعتمد على كيفية توزيع هذه الصناعات بين منشآت المختلفة. فعلى سبيل المثال يمكن تصنيف الصناعات الكيميائية إلى المجاميع التالية:

1. الصناعات الكيميائية اللاعضوية، كصناعة الأحماض اللاعضوية (حامض الكبريتيك وحامض النيتريك وحامض الهيدروكلوريك وحامض الفوسفوريك وغيرها). وكذلك تشمل صناعة بعض الغازات مثل الكلور و الأمونيا وصناعة الصودا الكاوية والأسمدة المعدنية وغيرها.

٢. الصناعات البتروكيميائية (صناعات المنتجات التطبيقية) ومنتجات البترول كالمحروقات والزيوت وغيرها.
٣. صناعة المركبات العضوية من الآستيلينات و الأوليفينات و الألكينات و الغازات التركيبية ومشتقاتها والكحولات والأسترات والمذيبات العضوية والأصباغ وغيرها.
٤. صناعة المنتجات الكيميائية الخاصة كأفلام التصويرية وأوراق التصوير والمنتجات الحياتية الفعالة من الإنزيمات وغيرها.
٥. صناعة المنتجات البلاستيكية مثل بولي كلوريد الفينيل وبولي أوليفين واللدائن الفينولية واللدائن وغيرها.
٦. صناعة المنتجات الكيميائية التقنية الخاصة بالمنظفات والأصماغ والفطريات وغيرها.
٧. صناعة الألياف الكيميائية كألياف البولي أميد وألياف البولي أستر والحرير الصناعي والنايلون وغيرها.
٨. صناعة المطاط.
٩. صناعة المنتجات الصيدلانية والعقاقير الطبية.
١٠. صناعة الدهون و الزيوت
١١. صناعة الصابون
١٢. صناعة الزجاج و الذي لا يخفى على احد في اهميته الكبرى على جميع المستويات الصناعية و الخاصة.

اذن الفكرة الأساسية التي نرمي اليها هي اعطاء الطالب فكرة وجيزة عن تطبيقات الكيمياء على المستوى الصناعي و التعرف على مراحل انتاج منتج ما و كيفية تغيير ظروف تشغيل جميع مكونات المصنع من مفاعلات و مبادلات حرارة و اجهزة فصل بجميع انواعها و قياس و تحكم و التي درسها الطالب في مقررات سابقة مع امكانية القيام بزيارات ميدانية للاطلاع عن قرب على المصنع و ومعرفة ظروف العمل بداخله.

لقد قسم المقرر الى ستة (٦) وحدات كبرى و نرى امكانية توزيعها في التدريس طيلة خمسة عشرة (١٥) اسبوعا أي بما يعادل اسبوعين للوحدة مع نصف اسبوع للتطبيقات و ذلك لاعطاء فكرة للطالب عن كيفية حساب المعطيات الأساسية في الصناعات الكيميائية لضمان السير الصحيح للوحدات التشغيلية في المصنع.

و في الأخير اننا نقترح ان يكون عدد الاختبارات الشهرية يساوي ثلاثة (٣) و ذلك لتمكين الطالب من استعاب المقرر الذي نرى انه ثقيل نوعا ما لطوله و لكثرة المعلومات المعطاه .

صناعات كيميائية

البترو

البترو

الفصل الأول: البترول الخام ومشتقاته

البتترول أو النفط مصطلح يقتصر معناه التجاري الضيق على التجمعات السائلة أي البترول الخام، بينما يطلق على التجمعات الغازية اسم الغاز الطبيعي وعلى التجمعات الجامدة اسم الإسفلت أو الشمع. ويعتبر البترول الخام - في الوقت الحاضر - أهم أنواع الوقود على الإطلاق. وهو سائل يحتوي على خليط شديد التعقيد لعدد كبير المركبات الهيدروكربونية (غازية وسائلة) متباينة التركيب تختلف أنواعها من حيث خواصها الطبيعية - كالمظهر والتماسك - باختلاف مصادرها، كما يحتوي على كميات قليلة من الشوائب عبارة عن مركبات كبريتية و نيتروجينية وأكسوجينية ومعدنية. تتميز المكونات النفطية المكونة من ذرة إلى أربع ذرات كربون ($C_1 - C_4$) بأنها غازية تحت الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة، أما المكونات السائلة فهي التي تحتوي على خمس إلى ثماني عشرة ذرة كربون ($C_5 - C_{18}$)، بينما تمثل المركبات التي تحتوي على تسع عشرة ذرة كربون فأكثر المكونات النفطية الصلبة.

أصناف البترول

يمكن تصنيف البترول حسب نسب مكوناته إلى:

١. بترول بارافيني الأصل

ويحتوي على نسبة عالية من البارافينات ذات السلاسل المفتوحة، تبدأ من الميثان إلى البارافينات العالية التي تحتوي على ٣٥ ذرة كربون. ويعطي هذا النوع من البترول أنواعا جيدة من وقود المصابيح وزيت الغاز وزيت التزييت.

٢. بترول نفثيني الأصل

ويحتوي هذا النوع على نسبة عالية من البارافينات الحلقية (النفثينات). ويعطي هذا النوع من البترول أنواعا جيدة من الجازولين والإسفلت وزيت التشحيم.

٣. بترول مختلط الأصل

ويحتوي على مزيج من النوعين الأول والثاني بنسب متساوية تقريبا.

تصفية البترول الخام

تتم معالجة البترول الخام في محطات التكرير (مصافي البترول) بطريقة فيزيائية وكيميائية مختلفة. وتتضمن هذه المصافي وحدات المعالجة التالية:

١. وحدات التقطير Distillation
٢. وحدة التكسير الحراري Thermal cracking
٣. وحدة التكسير المحفز Catalytic Cracking
٤. وحدة التكسير الهيدروجيني Hydrotacking
٥. وحدة إعادة تشكيل البخار Steam Reforming
٦. وحدة إعادة تشكيل محفز Catalytic Reforming
٧. وحدات استخلاص
٨. وحدة إزالة الكبريت

منتجات مصافي البترول

١. غازات المصافي
- وتتكون بصورة رئيسية من غازات هيدروكربونية مختلفة مثل الإيثان والبروبان والبيوتان والتي تستخدم على نطاق واسع في الصناعات البتروكيميائية.
٢. غاز النفط المسال (LPG)
- ويتكون من مجموعة من المركبات الهيدروكربونية الخفيفة أهمها البروبان والبيوتان والتي يتم تحويلها إلى الحالة السائلة تحت ضغط مرتفع (25 atm) ويستخدم كمصدر للطاقة في المنازل.
٣. الجازولين
- وهو على عدة أنواع: جازولين يستخدم كوقود للسيارات ويتميز بأن له مواصفات خاصة بعد إضافة بعض المحسنات له لرفع الرقم الأوكتيني وتحسين خواصه. جازولين (النفثا) يستخدم في صناعة غاز الاصطناع ($CO + H_2$) وكمادة أولية لعمليات التكسير الحراري لإنتاج الإيثيلين والأسثيلين.
٤. وقود الطائرات
٥. وقود الديزل
٦. زيوت التزييت
٧. الاسفلت

الخواص الفيزيائية والكيميائية للبتترول

عند التعامل مع مزيج معقد من الهيدروكربونات الموجودة في مستقرات البترول تكون معرفة معدل صفات المزيج أكثر أهمية من المعرفة الكاملة الدقيقة للتركيب الكيميائي والصفات الفيزيائية للمكونات الموجودة. وسنورد بعض الصفات العامة التي يمكن قياسها لنواتج تكرير البترول:

١. الكثافة Density

٢. معامل الانكسار Refractive Index

٣. اللزوجة Viscosity

٤. التطايرية Volatility

تعني قابلية الوقود على التبخر، حيث يعتمد تبخر السائل على ضغطه البخاري الموجود فوقه في حالة توازن مع الضغط الجوي. وتعتبر خاصية تطاير الجازولين في الظروف المناخية المختلفة من الصفات المهمة لصلاحيته لبدء التشغيل في الجو البارد وكذلك توقف المحرك في الجو الحار بسبب انسداد المجرى الوقودي بالبخار أو توقف المحرك في الشتاء بسبب ظاهرة تجمد المغذي. وعلى هذا الأساس يحتوي الجازولين المستخدم في الشتاء على نسبة عالية من المواد الأقل تطاير.

٥. درجة الأنيلين Aniline Polar

وتستخدم في تعيين المحتوى البارافيني و الأروماتي لبعض مشتقات الوقود وتدعى العلاقة بمعامل ديزل Diesel Index. وهي عبارة عن اقل درجة حرارية يمتزج عندها حجمان متساويان من المشتق البترولي و الأنيلين. وتستخدم درجة الأنيلين لمعرفة المحتوى الأروماتي في المشتق البترولي من الكيروسين والزيوت. و تزداد درجة الأنيلين بانخفاض المحتوى الأروماتي وزيادة المحتوى البارافيني في الوقود. وتوجد علاقة عكسية بين معامل ديزل Diesel Index وقابلية الوقود لتوليد الدخان.

٦. محتوى الرماد Ash Content

٧. التداامي Bleeding

وهو يعني قابلية انفصال المكونات السائلة عن الصلبة للمشتق البترولي الموجود بهيئة المزيج كما في زيوت التشحيم والشحوم البترولية الصلبة.

٨. نقطة الاحتراق Burning Point

والتي تمثل اقل درجة حرارية يستمر عندها البخار المتطاير من المشتق البترولي الموجود في وعاء مفتوح بالاحتراق عند اشتعاله بمصدر اللهب موضوع بالقرب من سطح السائل.

٩. درجة التغييم Cloud Point

وهي الدرجة الحرارية التي تتبلور عندها بعض المشتقات الشمعية والمكونات الصلبة للبتترول الخام ومشتقاته وتتفصل عن المكونات السائلة عند تبريد المشتق بتشكيل مفاجئ.

١٠. درجة الانسكاب Pour Point

تمثل اقل درجة حرارة يستمر عندها المشتق البترولي بالانسياب.

١١. قياس اللون

١٢. درجة التقطر Dropping Point

وهي تمثل درجة الحرارة التي تتحول عندها الشحوم البترولية من مواد شبه صلبة إلى سوائل لزجة.

١٣. درجة الانتهاء ودرجة الجفاف

يقصد بدرجة الانتهاء هي درجة الغليان النهائية للمشتقات البترولية خلال عملية التقطير وتعتمد عليها العديد من الصفات الفيزيائية الأخرى كالتطاير والضغط البخاري وغيرها. ويقصد بدرجة الجفاف درجة الحرارة التي تتبخر عندها آخر قطرة من السائل الموجود في وعاء التقطير.

١٤. حرارة الاحتراق Heat of Combustion

وهي الحرارة الإجمالية الناتجة عن احتراق وحدة وزن من المشتق البترولي حرقا تاما.

١٥. عدد الاختراق Penetration Number

هو يعني خاصية التماسك عند بعض المشتقات البترولية كالشحوم البترولية والإسفلت. ويقصد به المسافة أو العمق الذي تخترقه إبرة قياسية عمودية تحت ظروف معينة في المادة المراد فحصها.

١٦. التوتر السطحي Surface Tension

وهو مقياس لقوة الجذب الموجودة بين طورين مختلفين (الصلب - السائل أو السائل - الغاز أو السائل - السائل).

١٧. الحرارة النوعية Specific Heat

١٨. الحرارة الكامنة Latent Heat

١٩. المحتوي الحراري الإجمالي

٢٠. الرقم الأوكسيني

٢١. عدد السيتان Cetane Number

يستخدم لقياس جودة زيت الوقود المستعمل في محركات الديزل.

٢٢. عدد الأوكتان

٢٣. تعتبر مقاومة الجازولين للخبث (Knocking) أهم خاصية للجازولين عندما يتم إحراقه في

محرك احتراق داخلي. فعندما يتم حقن مزيج من بخار الجازولين مع الهواء داخل اسطوانة

محرك سيارة فإن المكبس سوف يتحرك ليضغط هذا المزيج. وعندما يحصل الإنضغاط

فإن المزيج سوف يسخن إلى حد يمكن أن يجعل المزيج يشتعل تلقائياً دون استخدام شرارة

شمعة الاشتعال. إذا حصل ذلك قبل أن يصل المكبس إلى نهاية الشوط، فإن المحرك

سوف يصدر ضجيجا وخبثا.

الغاز الطبيعي

يعد الغاز الطبيعي مصدراً هاماً من مصادر الطاقة، ويستخدم إما وقوداً صناعياً منزلياً أو مصدراً أساسياً لتحضير وإنتاج العديد من المركبات البتروكيميائية الأولية. يتكون الغاز الطبيعي - حسب نوعه ومصدره - من خليط من الهيدروكربونات البرافينية الغازية أهمها الميثان (90-50%)، وغازات برافينية أخرى تحتوي على ذرتين إلى خمس ذرات كربون، كما يحتوي على كميات متفاوتة من كبريتيد الهيدروجين (H_2S) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) والنيتروجين وبعض الغازات النبيلة مثل الهيليوم والارجون.

يعرف الغاز الطبيعي الذي يحتوي على كبريتيد الهيدروجين ومركبات كبريتية أخرى بالغاز الحامض (Sour Gas)، بينما يعرف الغاز الخالي منها بالغاز الحلو (Sweet Gas)، أما الغاز الطبيعي المحتوي على كميات من الهيدروكربونات القابلة للتكثيف فيعرف بالغاز الرطب (Wet Gas)، تمييزاً له عن الغاز الجاف الذي يحتوي على كميات قليلة جداً منها.

يتم الحصول على الغاز الطبيعي من مصدرين أساسيين هما:

١. الغاز الحر

ويوجد في مكان غازية مستقلة في باطن الأرض، ويعد الميثان المكون الرئيس للغاز الحر ويعرف

عادة بالغاز الجاف.

٢. الغاز المصاحب

ويوجد مصاحباً للنفط في مكانه إما على هيئة غطاء غازي يعلو النفط أو مذاباً فيه، ويعرف

عادة بالغاز الرطب. ويحتوي الغاز المصاحب على نسبة أعلى من غازات البروبان والبيوتان والبنتان مقارنة

بالغاز الحر، ويوضح جدول (١) تركيب الغاز الطبيعي الجاف والرطب.

جدول ١ : تركيب الغاز الطبيعي الجاف والرطب

المكون	غاز طبيعي جاف	غاز طبيعي رطب
ميثان	٨٤,٧	٣٦,٨
إيثان	٩,٦	٣٢,٨
بروبان	٣,٠	٢١,١
بيوتان	١,١	٥,٨
بنتان	- - -	٣,٧

يحتوي معظم النفط المنتج في الشرق الأوسط على غاز مصاحب.

سوائل الغاز الطبيعي

ينجم عن إخضاع الغاز الطبيعي لضغط يتراوح ما بين 20-50 atm تحويل جزء منه إلى سائل والجزء الآخر يظل غازاً مكوناً من الميثان والإيثان.

يطلق على الجزء السائل اسم سوائل الغاز الطبيعي (Natural Gas Liquids) وهي عبارة عن مواد هيدروكربونية قابلة للتكثف يتم فصلها من الغاز الطبيعي بنوعيه الحر والمصاحب بالتبريد إلى درجة حرارة منخفضة عن طريق التبادل الحراري مع بروبان سائل حيث يعمل البروبان في هذه الحالة على إذابة المواد الهيدروكربونية القابلة للتكثف ومن ثم فصلها عن المواد الأخرى التي تتكون بشكل رئيس من الميثان وكمية قليلة من الإيثان.

استخدامات الغاز الطبيعي

يستخدم الغاز الطبيعي والسوائل الناتجة عنه في عدة مجالات منها:

١. وقود ومواد أولية أساس للصناعات البتروكيميائية، وتعد الغازات البترولية السائلة الناتجة من الغاز الطبيعي وقوداً مناسباً للأغراض المنزلية والصناعية الخفيفة.
٢. حقن الآبار النفطية (باستخدام الغاز المصاحب) ذات الضغط المنخفض لاستخراج أكبر كمية نفط ممكنة.
٣. مصدر هام لغاز الهيليوم حيث تصل نسبته في بعض الأماكن إلى 16%.
٤. الصناعات التعدينية بهدف استرجاع خامات الحديد عن طريق توفير الفحم ورفع مردود الحديد المنتج.
٥. وقود وذلك بمزج الجازولين الطبيعي مع جازولين السيارات من أجل رفع ضغطه البخاري وتسهيل بدء تشغيل المحرك في الطقس البارد.
٦. للحصول على غاز الاصطناع من الميثان وذلك في تفاعلات أوكسو (OXO) وللحصول على الهيدروجين اللازم لعمليات الهدرجة وتصنيع النفط وبعض الصناعات الأخرى.
٧. صناعة الإيثيلين من الإيثان والبروبان الناتجين من الغاز الطبيعي.

صناعات كيميائية

المنتجات البتروكيميائية

الفصل الثاني : الصناعات البتروكيميائية

تحتل الصناعات البتروكيميائية في عالمنا اليوم مكانا مرموقا نظرا للاستخدامات المتعددة لها. حيث أصبحت توفر العديد من المنتجات الضرورية كبديل رخيص للعديد من المنتجات الطبيعية ممكنا ولكن بصعوبة مثل صناعة الألياف الصناعية والمطاط والأسمدة والأدوية، بالإضافة إلى صناعة المنظفات والمبيدات الحشرية وغيرها. وهي جميعا بدورها تسهم بشكل واضح في رفاهية الإنسان. ويمكن تعريف البتروكيميائيات بأنها المركبات الكيميائية التي يتم الحصول عليها من النفط أو الغاز الطبيعي أو مشتقاته من المواد الهيدروكربونية المؤلفة للنفط والغاز الطبيعي والتي تستخدم في الصناعات الكيميائية. ويكمن نجاح الصناعات البتروكيميائية في اعتمادها على وفرة الغاز الطبيعي والنفط - المادة الخام - بنقاوة عالية وأسعار منخفضة.

مصادر الصناعات البتروكيميائية

يمكن تقسيم مصادر البتروكيميائيات حسب نوع الهيدروكربونات المستعملة إلى ثلاثة مصادر رئيسية هي:

أولا: الغاز الطبيعي

تعد الهيدروكربونات الناتجة من فرز وفصل مكونات الغاز الطبيعي المرافق للزيت الخام أو الغاز الطبيعي الحر الموجود في مكان خاصة بعيدا عن الزيت مصدر رئيس للصناعات البتروكيميائية، حيث يوفر هذا المصدر غاز الميثان اللازم للعديد من الصناعات البتروكيميائية، ويعد غاز الميثان المكون الأساسي للغاز الطبيعي، حيث تبلغ نسبته فيه حوالي ٩٠٪. ومن أهم الصناعات التي يستخدم فيها الغاز الطبيعي النقي هي صناعة الأمونيا (النشادر) والأسمدة النيتروجينية. ويمكن الاستفادة من الغازات الأخرى المرافقة مثل غاز الإيثان في صناعة البلاستيك (بولي إيثيلين). كذلك يستفاد من كل من البروبان و البيوتان والبنتان والكبريت في كثير من الصناعات البتروكيميائية.

ثانيا: النفط الخام

يعد هذا المصدر العمود الفقري للعديد من الصناعات البتروكيميائية. حيث يمكن الحصول على العديد من المنتجات البتروكيميائية من عمليات تقطير النفط الخام والتي تتم بعدة طرق منها التقطير عند الضغط الجوي أو التقطير تحت ضغط منخفض أو عند ضغط مرتفع، أو بالاستخلاص بواسطة المذيبات أو عمليات الفصل الغشائي أو عمليات التبلور. وتوضح أهمية هذا المصدر في عملية تحويل النفط

الخام عديم الفائدة إلى منتجات هيدروكربونية جديدة تحتوي على العديد من المركبات، وتختلف درجة غليانها باختلاف تكوينها. هذا بالإضافة إلى بعض الغازات التي يتم فصلها والاستفادة منها في أماكن أخرى. ومن نواتج التقطير هذه الجازولين (مقطر عند $180^{\circ}\text{C}-40$) والكيروسين (مقطر عند $230^{\circ}\text{C}-180$) و الديزل الثقيل (مقطر عند $305^{\circ}\text{C}-405$). ويعد الكيروسين من أهم هذه النواتج في الصناعات البتروكيميائية.

ثالثاً: المنتجات النفطية المحولة

يمثل هذا المصدر المركبات الكيميائية الناتجة عن التحولات الكيميائية لبعض نواتج تقطير النفط الخام لعدم توفر مثل هذه المركبات أو لقلتها وجودها في نواتج التقطير الأساس. كما أن هذه المركبات الجديدة أساس للعديد من الصناعات البتروكيميائية. فعلى سبيل المثال يتم الحصول على المركبات غير المشبعة (الأوليفينات) والعطريات بعمليات التكسير بأنواعها والبلمرة وغيرها من العمليات الكيميائية الأخرى. كما أن الهدف الأساسي للعديد من العمليات الكيميائية السالفة الذكر للحصول على منتجات نقطية ذات جودة عالية.

المنتجات البتروكيميائية

تنقسم المنتجات البتروكيميائية إلى مجموعتين رئيسيتين تبعاً لطبيعة المادة الأولية الداخلة في عملية

التصنيع:

١. المنتجات العضوية

وتتكون أساساً من عناصر أخرى مثل الأكسجين ومن أمثلتها الإيثانول والأسيتون

٢. المنتجات غير العضوية

وهي لا تحتوي على عنصر الكربون مثل غاز النشادر وحامض الكبريتيك والكبريت الصلب. تنتج المنتجات غير العضوية ثانوياً بالقرب من مصانع تكرير النفط الخام لتوفر المواد الأولية لها. كما أن لها أهمية كبيرة في العديد من الصناعات البتروكيميائية. فعلى سبيل المثال يستفاد من الأمونيا في الحصول على الأسمدة النيتروجينية.

تتخلل عمليات إنتاج المواد اللازمة لإنتاج البتروكيميائيات عمليات كيميائية مختلفة. فعلى سبيل المثال تتحول الهيدروكربونات النفطية إلى مواد أولية قد تكون ذات فائدة ومنتج نهائي أو يمكن اعتبارها مادة أولية يمكن أن تستعمل في العديد من الصناعات أو اعتبارها مصدر أساسي لإنتاج المواد الوسيطة أو النهائية اللازمة للصناعات البتروكيميائية.

تعد المنتجات الهيدروكربونية العمود الفقري للعديد من الصناعات البتروكيميائية والتي أصبحت متعددة نظرا لاختلاف تراكيبها وأوزانها وتشابكها واحتوائها على عناصر أخرى مثل الأكسجين والكبريت والنيروجين. ونظرا لإمكانية تحول المواد الهيدروكربونية بطرق كيميائية سهلة. مثل: عمليات التكسير بأنواعها والألكلة والبلمرة والتكثيف وإعادة التشكيل والنزع العنصري أصبح بالإمكان الحصول على آلاف المركبات الهيدروكربونية التي يمكن أن تكون مواد أولية أو وسطية أو نهائية في الصناعات البتروكيميائية.

المركبات الأليفاتية الأساسية في الصناعات البتروكيميائية

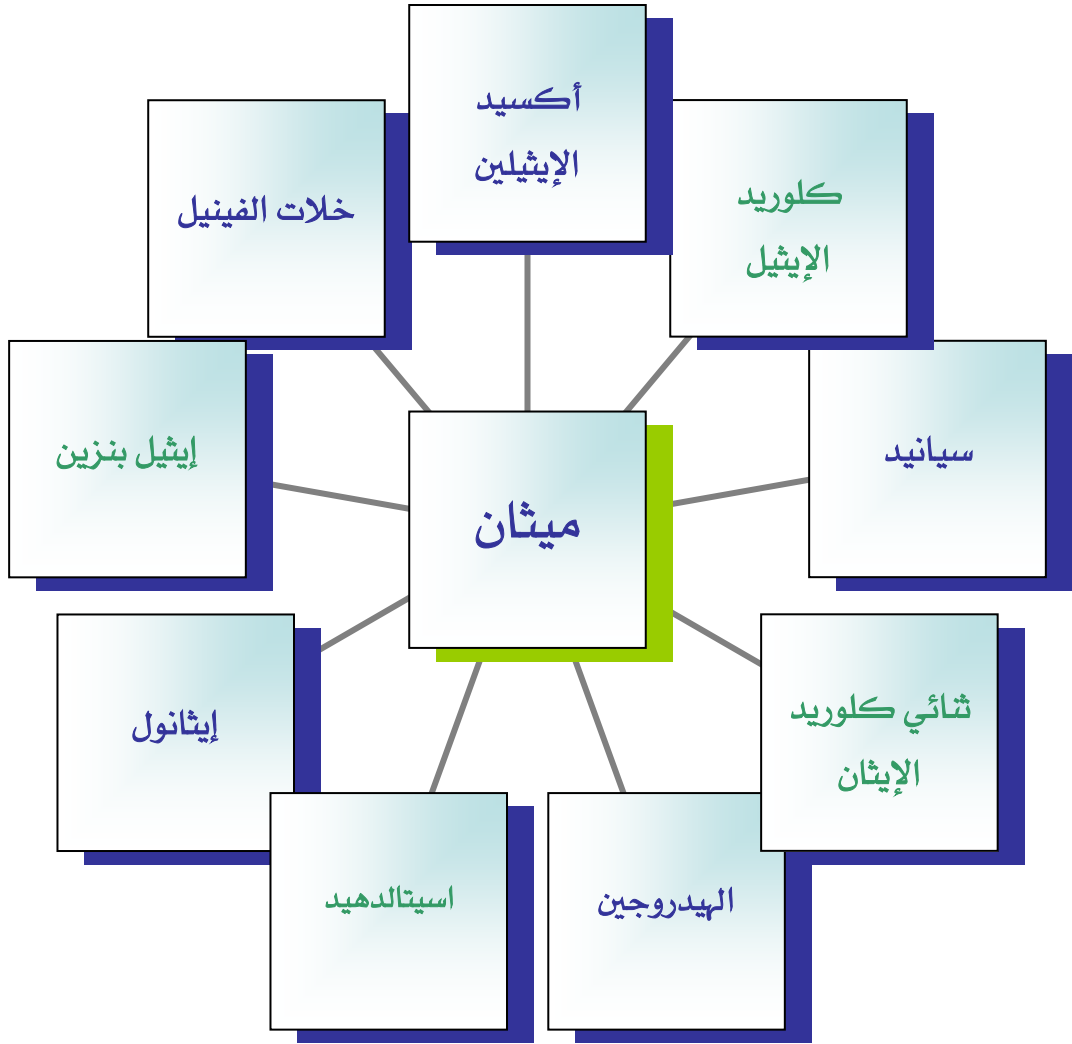
تعرف المركبات الأليفاتية بأنها مواد هيدروكربونية ثنائية العنصر (الكربون والهيدروجين) ذات سلاسل مفتوحة. وهي إما ذات روابط أحادية مثل الميثان (CH_4) والإيثان (C_2H_6) والبروبان (C_3H_8) والبيوتان (C_4H_{10})، أو ثنائية الرابطة مثل الإيثيلين ($CH_2 = CH_2$) والبيوتاديين ($CH_2 = CH - CH = CH_2$).

البرافينات

تنقسم المركبات البرافينية إلى نوعين: البرافينات الدنيا وهي عبارة عن مركبات غازية - عند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة - مثل الميثان والإيثان والبروبان والبيوتان أو سائلة ذات درجات غليان منخفضة مثل البنجان. والنوع الثاني هو البرافينات العليا وهي عبارة عن مزائج سائلة تحتوي على ٦ إلى ١٨ ذرة كربون أو صلبة تحتوي على ١٩ إلى ٤٠ ذرة كربون. ومن خصائص البرافينات أنها لا تذوب في الماء ولكنها تذوب بصعوبة في السوائل القطبية كالإيثانول والأسيتون. وتزداد كثافتها ودرجات حرارة غليانها وانصهارها مع ازدياد عدد ذرات الكربون. وللمركبات البرافينية أنماط مختلفة من التفاعلات الكيميائية مثل تفاعلات الاستبدال كالهجنة (الفلورة، الكلورة، البرومة، اليوددة) والتي تتم بفعل الضوء أو الحرارة أو بوجود محفزات، أو تفاعلات النترجة والأكسدة ونزع الهيدروجين وغيرها من التفاعلات الثانوية الأخرى. وسنقوم بالتعرف على أهم البرافينات والتي تعد مواد أساسية في الصناعات البتروكيميائية على النحو التالي:

الميثان (CH_4)

الميثان (CH_4) مركب هيدروكربوني، برا فيني، مشبع، ثنائي العنصر، يحتوي على ذرة كربون واحدة ترتبط مع أربع ذرات هيدروجين برابطة أحادية بسيطة. ويمكن الحصول على الميثان من مصادر مختلفة من أهمها: الغاز الطبيعي بنوعيه: الحر والمصاحب، حيث تتراوح نسبة الميثان فيه من 50% إلى 90% ونواتج التقطير الإتلافي للمواد العضوية خاصة الفحم الحجري. يستخدم الميثان في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية - الوسيطة والنهائية. المستخدم في الصناعات البتروكيميائية وذلك عن طريق عدة تفاعلات منها الكلورة. ونزع الهيدروجين والمعالجة الحرارية (شكل ١)،



شكل ١: المركبات التي تنتج من الميثان

يمكن الحصول على الميثان من مصادر مختلفة من أهمها الغاز الطبيعي ونواتج التقطير الإتلافي (تقطير مادة بمعزل عن الهواء) للمواد العضوية خاصة الفحم الحجري.

يتم فصل الميثان من الغاز الطبيعي بطريقة الامتصاص والتبريد إلى درجات حرارة منخفضة من 34°C إلى 45°C حيث يتم الامتصاص في مذيب يسمى (زيت الامتصاص) كالهكسان.

ويستخدم الميثان في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية -الوسيطه والنهائية- المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية مثل كلوريد الميثيل (CH_3Cl)، غاز الاصطناع (CO/H_2)، رباعي كلوريد الكربون (CCl_4)، والميثانول (CH_3OH)، والنشادر (NH_3).

الإيثان (C₂H₆)

يعتبر الإيثان المكون الرئيسي - بعد الميثان - للغاز الطبيعي ويمكن الحصول عليه من عمليات تكسير المركبات الهيدروكربونية الغازية والسائلة ومن عمليات كربنة الفحم. ويستخدم الإيثان لإنتاج كثير من المركبات الكيميائية مثل الإيثيلين، وكلوريد الفينيل، وثلاثي رباعي كلوريد الإيثيلين.

البروبان (C₃H₈)

ويعتبر البروبان أكثر استخداما من الإيثان كلقيم للحصول على مركبات وسطية أو نهائية في الصناعات البتروكيميائية مثل رباعي كلوريد الإيثيلين، اكريلونتريل، أوكسيد البروبيلين، الإيثيلين، والبروبيلين.

البيوتان (C₄H₁₀)

يختلف البيوتان عن البروبان كيميائيا بوجود ثلاث روابط كربونية، C-C-C-C، والتي يمكن كسرها للحصول على الكانات (برافينات) والكينات (أوليفينات) منخفضة درجة الغليان. ويستخدم البيوتان بشكل رئيسي كلقيم لإنتاج البيوتاديين بوساطة طرق نزع الهيدروجين في ظروف متنوعة ويستخدم كذلك في الحصول على مركبات كيميائية أخرى مثل حامض الخل، الأسيتالدهيد، بيوتاديين، و الإيثيلين.

النفثا وزيت الغاز

حيث تعتبر النفثا وزيت الغاز من أهم البرافينات العليا المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية. والنفثا عبارة عن مزيج من الكانات وآيزوالكانات و نفثينات يتراوح عدد ذرات الكربون فيها ما بين C₅ إلى C₁₀. ويمكن الحصول على النفثا من تقطير النفط الخام عند درجات غليان من 30-200°C ويعتمد تركيب النفثا (خفيفة، متوسطة، ثقيلة) على نوع مصادر النفط الخام. أما زيت الغاز فهو عبارة عن مشتق نفطي ينتج عن تقطير النفط الخام ويحتوي على مركبات هيدروكربونية C₁₀ إلى C₃₀ والتي يبلغ مجال درجات غليانها من 240-260°C. وتستخدم النفثا وزيت الغاز لإنتاج الإيثيلين ومنتجات ثانوية أخرى مثل حامض الخل، وبرافينات مكلورة.

الميثانول (CH₃OH)

وهو أبسط الكحولات البرافينية ويتصف بأنه عبارة عن سائل قطبي متطاير شفاف سام وقابل للاشتعال.

في عام ١٩١٣م توصلت شركة باسف (BASF) الألمانية إلى إنتاج الميثانول من أول أكسيد الكربون والهيدروجين لتبدأ مرحلة جديدة لإنتاجه بكميات كبيرة. وفي بداية الستينات طورت شركة (ICI) الإنجليزية طريقة لصناعة الميثانول من تفاعل غاز الاصطناع الخالي من الكبريت والمحتوى على كمية كبيرة من أول أكسيد الكربون مع الهيدروجين في وجود "محفزات" من أكاسيد نحاس ذات انتقائية عالية.

إنتاج الميثانول

ينتج الميثانول في الوقت الحاضر على نطاق واسع من التحويل الوسيطي لغاز الاصطناع باستخدام مزائج غازات مضغوطة تتكون من الهيدروجين + أول أكسيد الكربون + ثاني أكسيد الكربون بوجود محفزات معدنية غير متجانسة.

يتم تصنيف طرق إنتاج الميثانول صناعياً إلى:

١. طريقة الضغط المرتفع (الشكل ١).
٢. طريقة الضغط المتوسط (الشكل ٢).
٣. طريقة الضغط المنخفض (الشكل ٣).

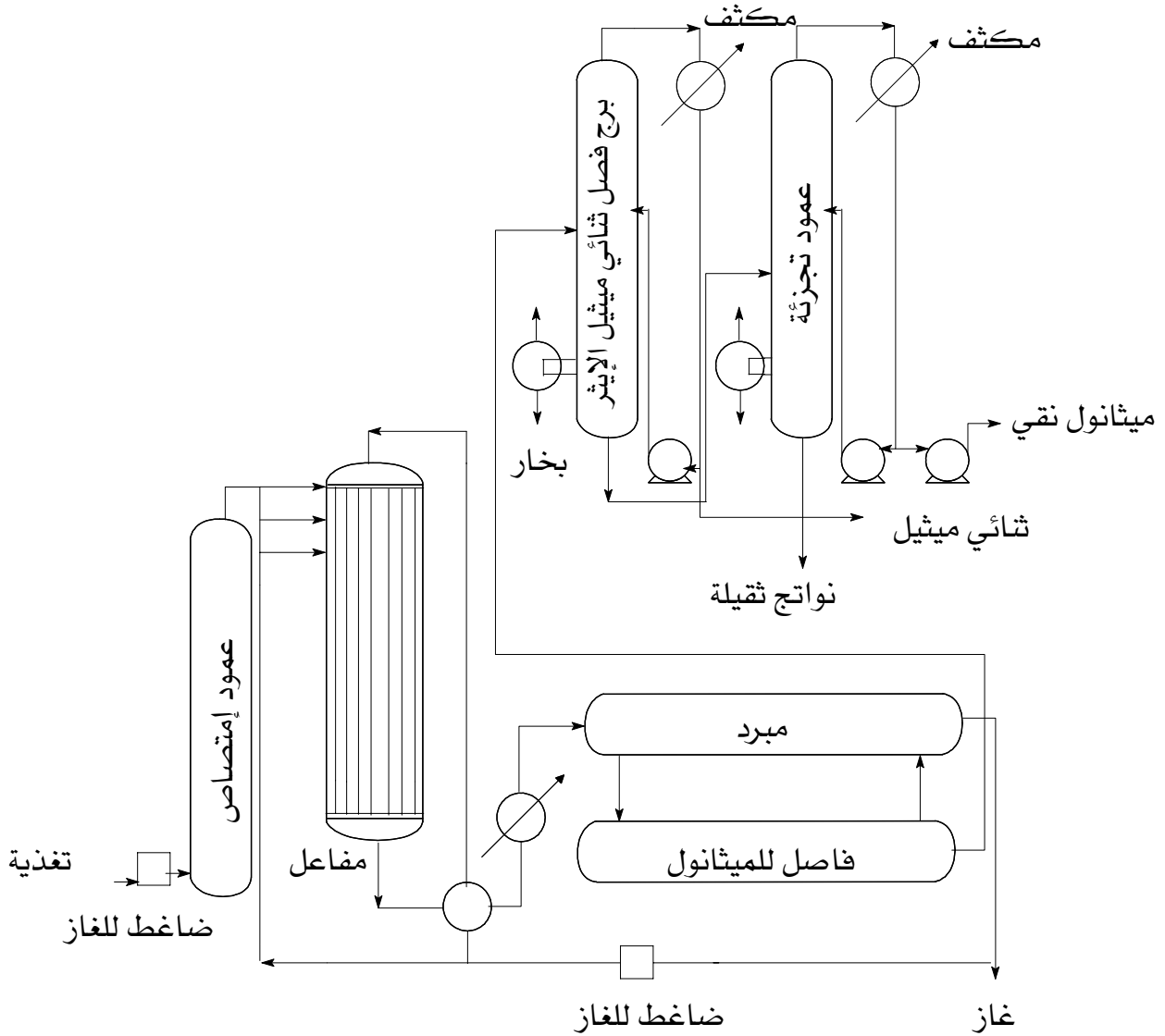
وتتضمن هذه الطرق الخطوات الأساسية التالية:

- إنتاج غاز الاصطناع بطريقة إعادة التشكيل البخاري للغاز الطبيعي مع إضافة ثاني أكسيد الكربون لموازنة الهيدروجين الفائض.
- ضغط الغازات.
- التصنيع في المفاعل الوسيطي.
- التنقية بالتقطير.

طريقة الضغط المرتفع

تعد هذه الطريقة أول طريقة صناعية تجارية لصناعة الميثانول من غاز الاصطناع. يبين شكل ١ الطريقة الصناعية لإنتاج الميثانول تحت ضغط عالي، حيث يتم إجراء التفاعل في طور الغاز وعند درجة حرارة 320-380°C وتحت ضغط يتراوح بين 250-350 atm، وفي وجود عامل حفاز من أكسيد الزنك

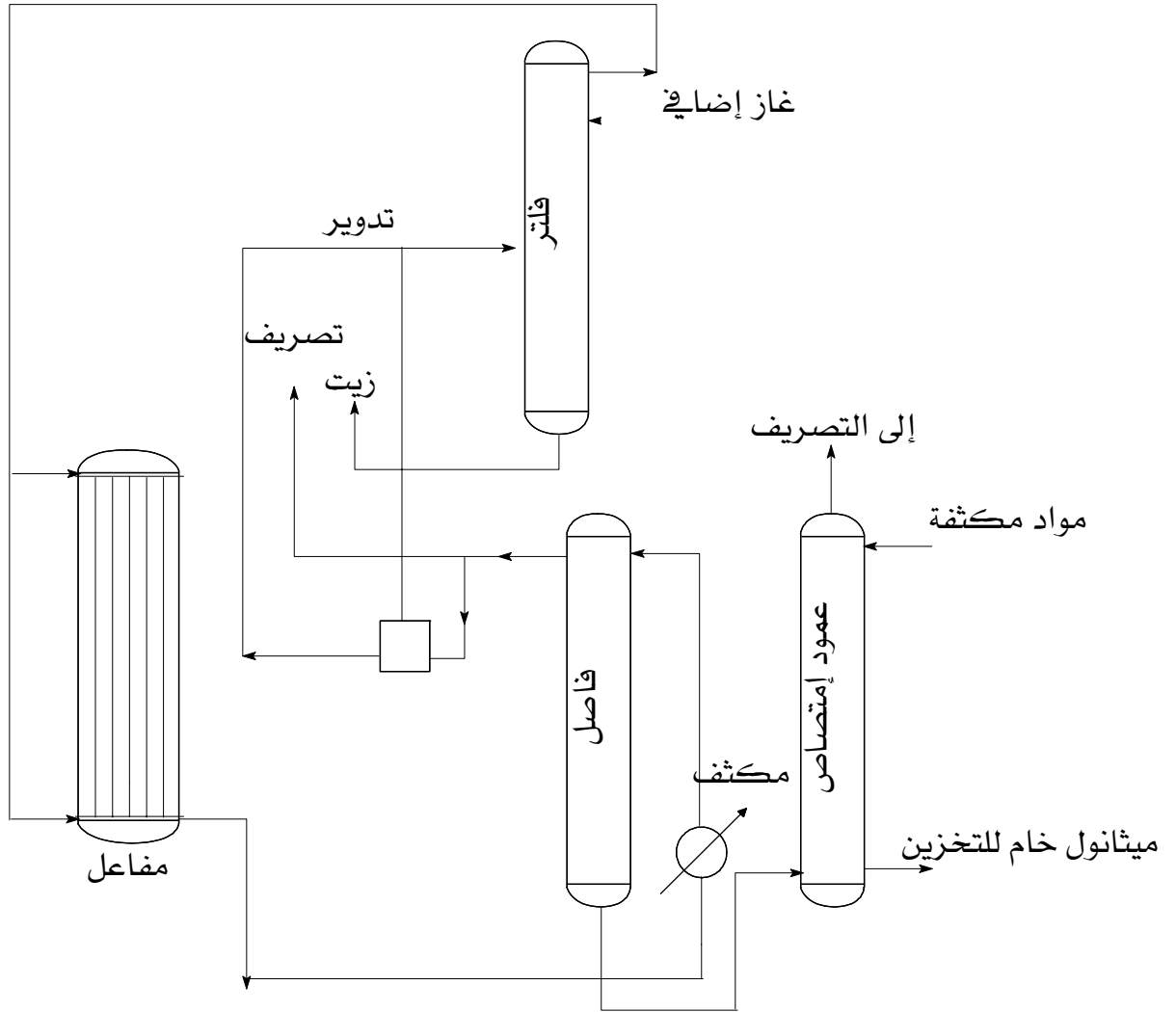
وأكسيد الكروم ($ZnO-Cr_2O_3$) وزمن تلامس قصير جدا (١ - ٢ ثانية) لمنع حدوث تفاعلات جانبية، ثم تبرد الغازات الناتجة عن التفاعل وتكثف لفصل الميثانول.



شكل ٢: إنتاج الميثانول بطريقة الضغط المرتفع

طريقة الضغط المتوسط

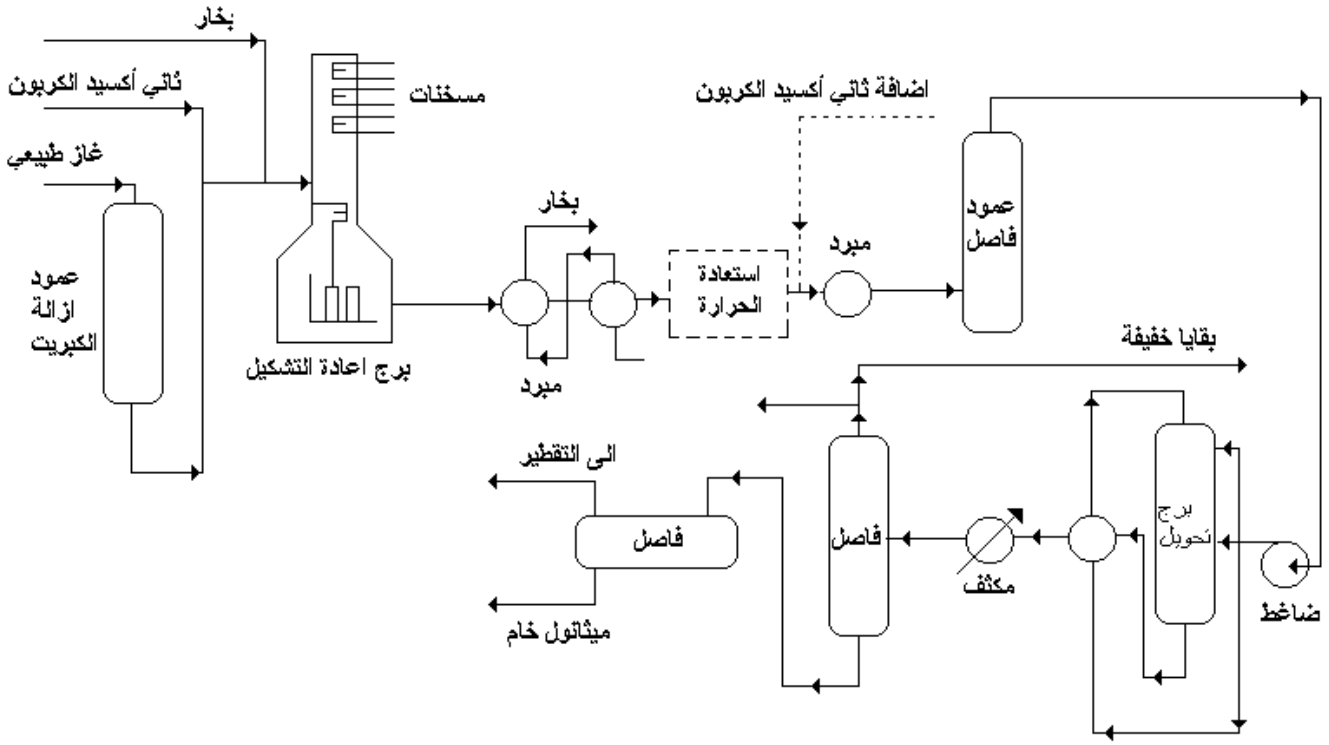
يبين شكل ٢ الطريقة الصناعية لإنتاج الميثانول تحت ضغط متوسط، حيث يتم إجراء التفاعل عند درجة حرارة $350^{\circ}C$ وتحت ضغط يتراوح بين 100-250 atm، وفي وجود عامل حفاز من أكسيد الكروم وأكسيد الزنك. والميثانول المنتج بهذه الطريقة ذو نقاوة عالية.



شكل ٣: إنتاج الميثانول بطريقة الضغط المتوسط

طريقة الضغط المنخفض

تتميز هذه الطريقة بتكلفتها المنخفضة، وبمرونتها في التشغيل. وتبدأ خطوات هذه الطريقة كما في الشكل ٣ بإزالة الكبريت من الغاز الطبيعي، ثم دفعه مع مزيج من البخار وغاز ثاني أكسيد الكربون إلى برج إعادة التشكيل. بعدها يجري التفاعل عند درجة حرارة $240-260^{\circ}\text{C}$ وتحت ضغط $50-100\text{ atm}$ وجود عامل حفاز من أكاسيد النحاس (CuO) وإكسيد الزنك (ZnO) وإكسيد الألومنيوم (Al_2O_3).



شكل ٤: إنتاج الميثانول بطريقة الضغط المنخفض

الأوليفينات

وهي مركبات هيدروكربونية مفتوحة غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون مضاعفة مكونة من رابطة سيجما (σ) ورابطة باي (π).

تتمركز الخواص الكيميائية للأوليفينات حول الرابطة المضاعفة، نظرا للوجود كثافة الكترونية كبيرة بين ذرتي الكربون المرتبطتين بهذه الرابطة. لذا فإن الكثير من التفاعلات الكيميائية تحدث الأوليفينات α التي من أهمها تفاعلات الإضافة، الأكسدة، البلمرة، الألكلة، الهلجنة..إلخ.

ويمكن تقسيم الأوليفينات إلى نوعين: (١) الأوليفينات وحيدة الرابطة و (٢) الأوليفينات ثنائية الرابطة المضاعفة.

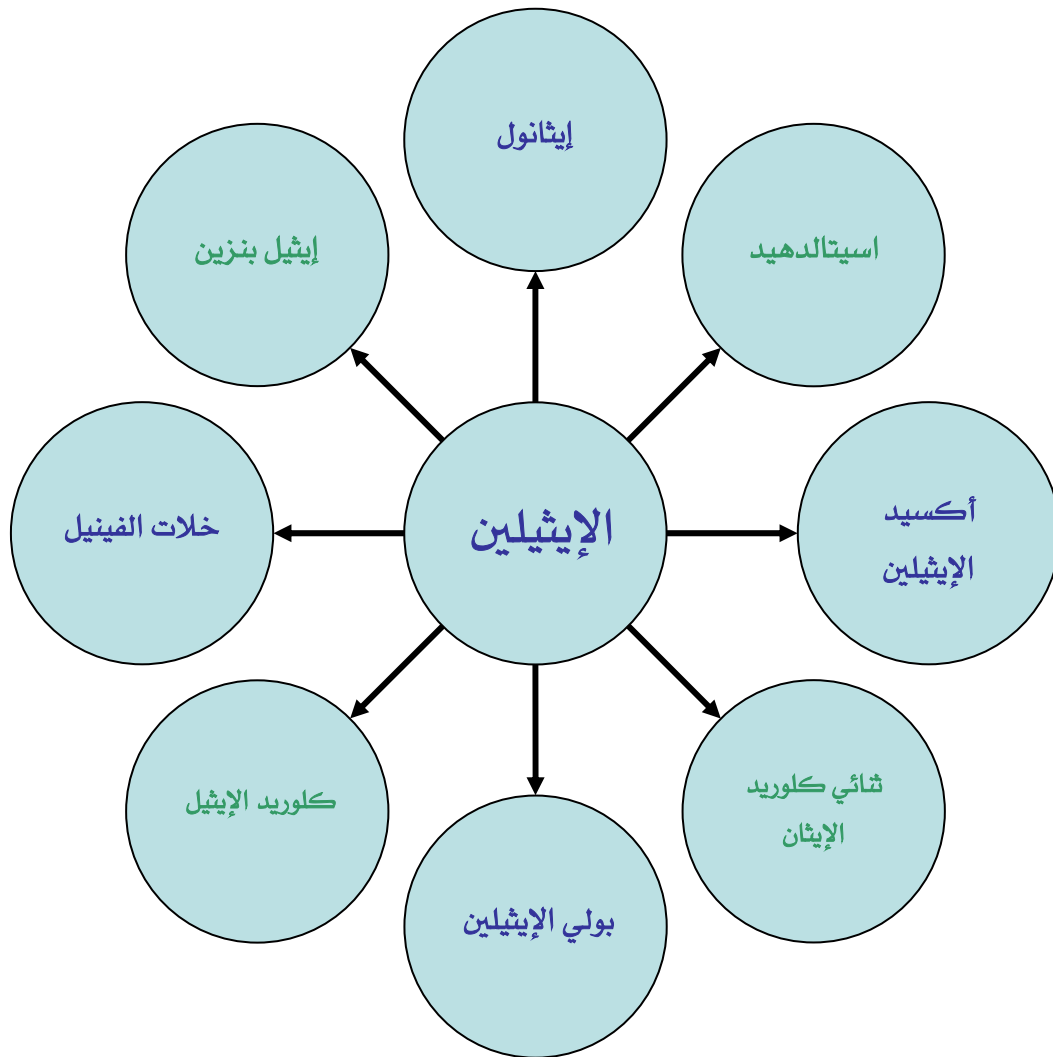
وتنقسم الأوليفينات وحيدة الرابطة المضاعفة إلى الأوليفينات تحتوي على ذرتين (C_2) إلى خمس ذرات كربون (C_5) وذات درجات غليان منخفضة (الأوليفينات الغازية)، حيث يمكن تحويلها إلى سوائل تحت ضغوط مرتفعة ودرجات حرارة منخفضة، و الأوليفينات تحتوي على ست (C_6) إلى خمس عشرة ذرة كربون (C_{15}) وذات درجات الغليان المرتفعة (الأوليفينات العليا السائلة).

ومن أهم الأوليفينات الغازية:

الإيثيلين (C₂H₄)

حيث يعتبر الإيثيلين أهم مادة بترو كيميائية تنتج اليوم وأكبرها حجما وذلك لدخوله في كثير من الصناعات البتروكيميائية. و الإيثيلين (CH₂=CH₂) مركب هيدروكربوني أوليفيني بسيط، غير مشبع، ترتبط ذرتا الكربون فيه برابطة مضاعفة (C=C) تتسبب في شدة فعاليته مع مواد الكتروفيلية مما يجعله يدخل في كثير من التفاعلات الكيميائية مثل تفاعلات الإضافة، الأكسدة، البلمرة، الألكلة، الهلجنة، وغيرها.

وينتج من الإيثيلين الكثير من المركبات الكيميائية والوسيلة كما في الشكل ٥.



شكل ٥: أهم المنتجات الصناعية من الإيثيلين

ويتم الحصول على الإيثيلين في الوقت الحاضر من ثلاثة مصادر رئيسية:

١. الإيثان والبروبان أو تغذية مكون من عدة مكونات مثل سوائل الغاز الطبيعي (NGL) تبلغ نسبة الإيثيلين المنتج من هذا المصدر حوالي 62%.
٢. غازات المصافي (تتضمن على الإيثان والبروبان) ونتج حوالي 25% إيثيلين.
٣. النفط بأنواعها الثلاثة (الخفيفة، المتوسطة، الثقيلة) وزيت الغاز والجازولين الطبيعي وتعطي أقل نسبة إيثيلين والتي تبلغ حوالي 13%.

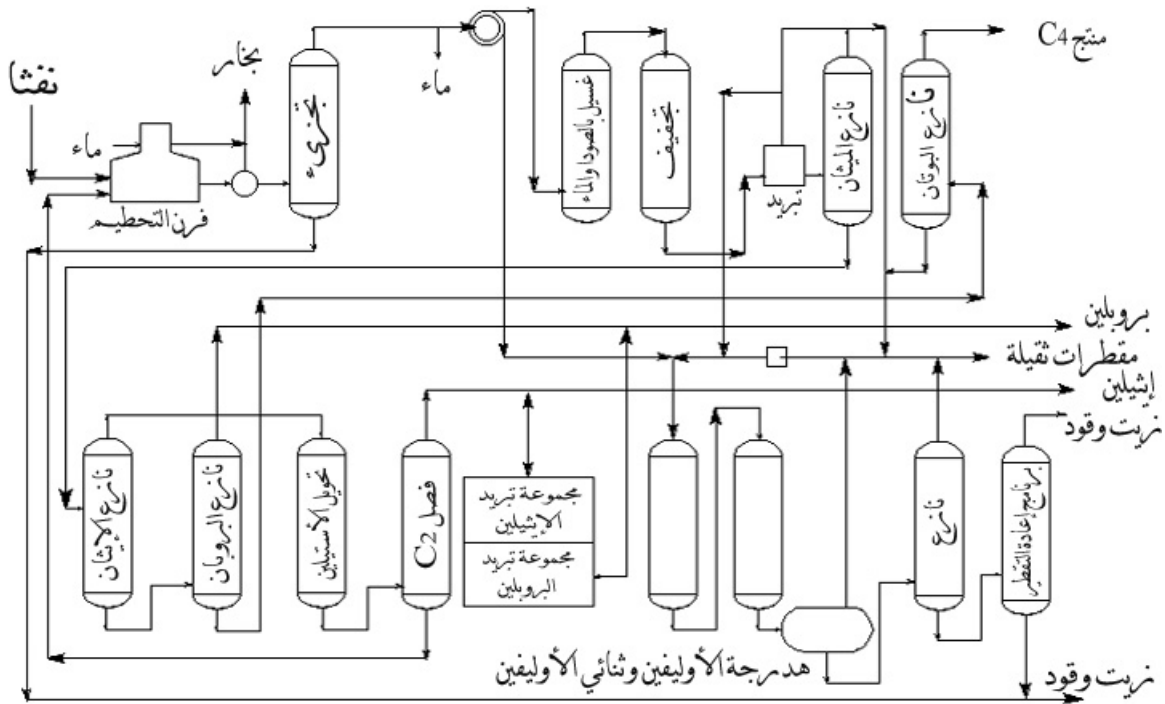
ويعتمد استخدام أحد المصادر أعلاه على مدى توفرها في البلد المصنع. فعلى سبيل المثال الدول التي تفتقر إلى الغاز الطبيعي تستخدم النفط بأنواعها المختلفة والناجمة عن تقطير البترول الخام. تتضمن صناعة الإيثيلين ثلاث خطوات:

١. التكسير.

٢. الانضغاط.

٣. التنقية.

وكل خطوة من هذه الخطوات تعتمد على ماهية المادة الخام المستخدمة كتغذية. ويبين الشكل ٦ مخطط مبسط لإنتاج الإيثيلين من النفط.



الشكل ٦: مخطط مبسط لإنتاج الإيثيلين من النفط.

وأثناء عملية التكسير تكون بالإضافة إلى الإيثيلين منتجات الميثان والإيثان و الهيدروجين و الأوليفينات من $2C - 5C$.

البروبلين (C_3H_6)

البروبلين ($CH_3CH=CH_2$) مركب هيدروكربوني، أوليفيني، وحيد الرابطة المضاعفة، يأتي بعد الإيثيلين والبنزين من حيث أهميته في الصناعات البتروكيميائية. ويأتي في المرتبة الثالثة بعد الإيثيلين والبنزين من حيث الأهمية في الصناعات البتروكيميائية. ويتم إنتاج البروبلين أثناء إنتاج الإيثيلين و صناعة الجازولين.

المركبات العطرية في الصناعات البتروكيميائية

المركبات العطرية (مركبات البنزين - Benzen - والتلونين - Tolune - والزاييلينات - Xylene - أو BTX). وهي عبارة عن مجموعة من المركبات الهيدروكربونية التي لها رائحة عطرية (Aroma) والتي ترتبط فيها ذرات الكربون بعضها مع بعض على شكل حلقة. وتتكون من حلقة واحدة بسيطة أو عدة حلقات متكافئة. وقد ترتبط بالحلقة أو الحلقات مجموعا وظيفية (Functional groups) مثل النيترو (NO_3) والكاربوكسيل ($COOH$) والأمين (NH_2) والهيدروكسيل (OH) أو ذرات هالوجينية (F, Cl, Br, I) أو سلاسل هيدروكربونية جانبية مشبعة أو غير مشبعة.

البنزين (C_6H_6)

يعد البنزين أهم وأبسط المركبات العطرية في الصناعات البتروكيميائية ويتكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين تشكل فيما بينها حلقة سداسية تحتوى ثلاثة روابط كربون-كربون مضاعفة ($C=C$) وثلاثة روابط كربون أحادية ($C-C$) وستة روابط أحادية من الكربون والهيدروجين ($C-H$).

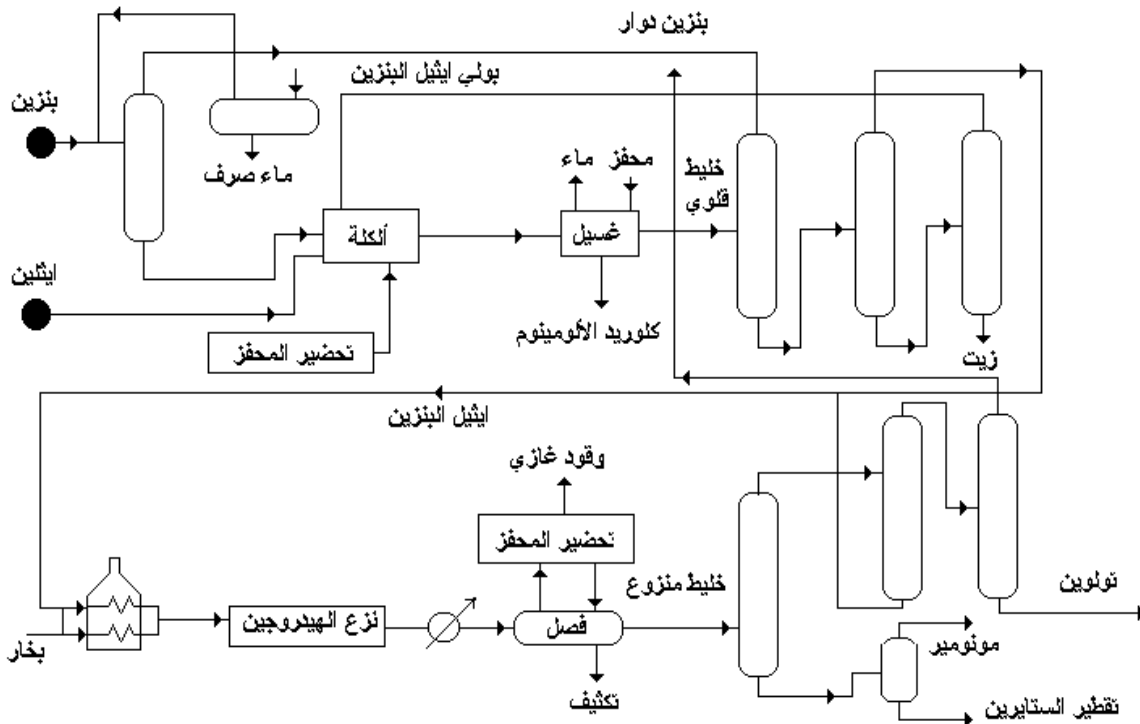
والبنزين سائل متطاير عديم اللون وذو رائحة عطرية وهو قابل للاشتعال وعديم الذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية. ويتم إنتاج البنزين بواسطة إعادة التشكيل الحفزي للنفثا أو التحول الحراري للجازولين.

الجدول ١ يوضح نسب كل من البنزين و التلونين و الزاييلينات المنتجة بواسطة إعادة التشكيل الحفزي للنفثا و التحلل الحراري للجازولين.

جدول ١ : نسب كل من البنزين والتولين والزاييلينات المنتجة بواسطة إعادة التشكيل الحفزي للنفثا والتحلل الحراري للجازولين.

المركب	إعادة التشكيل الحفزي (%)	التحلل الحراري (%)
بنزين	١٦	٥٣
تولين	٤٧	٣٠
زاييلينات	٣٧	١٧

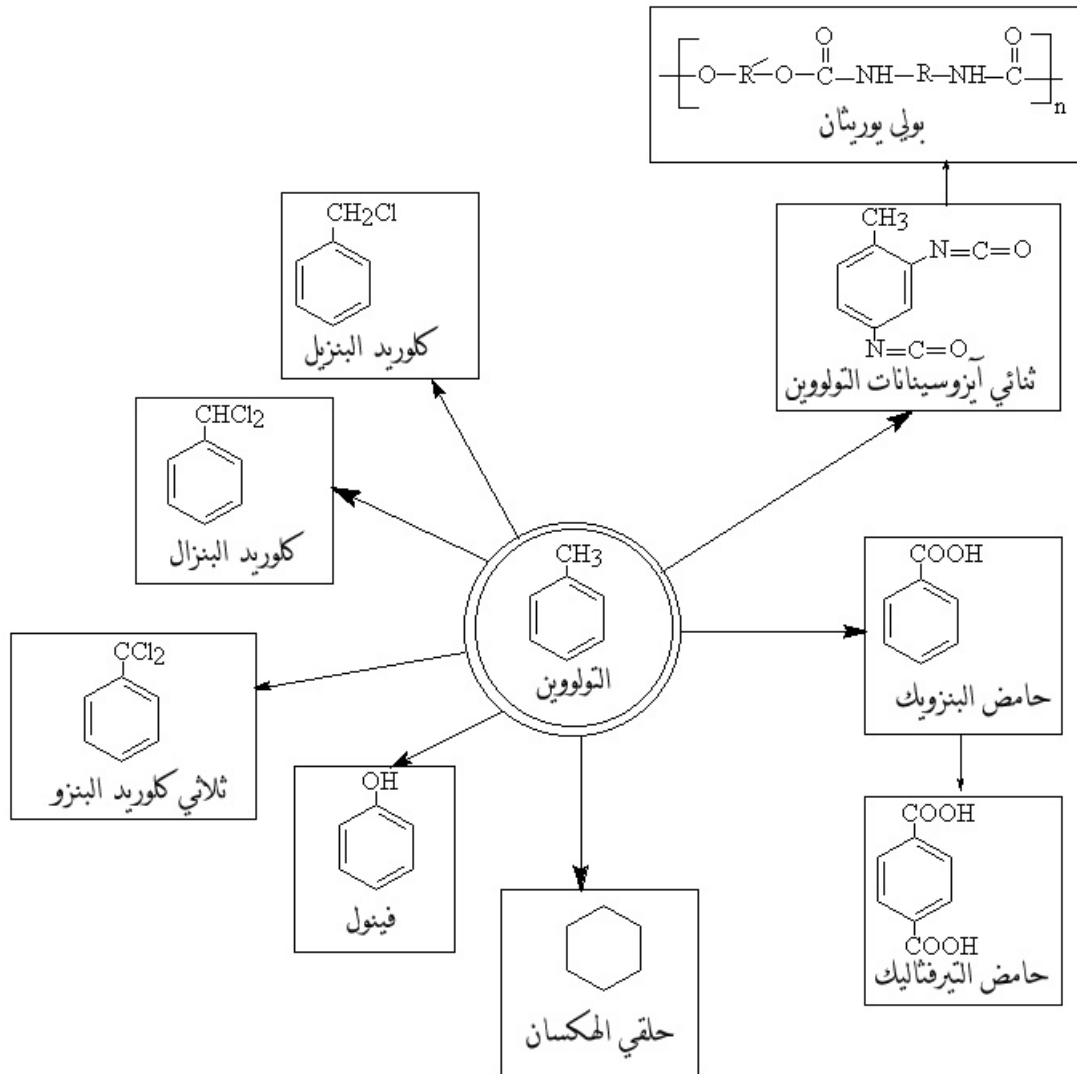
ويستخدم البنزين في إنتاج العديد من المركبات الوسيطة مثل إيثيل البنزين، الكيوميين، كلورو البنزين، نيتروبنزين. والشكل ٧ يوضح طريقة إنتاج إيثيل البنزين من البنزين.



شكل ٧ : إنتاج إيثيل البنزين من البنزين.

التلوين ($C_6H_6CH_3$)

وهو سائل متطاير عديم اللون وذو رائحة عطرية وهو قابل للاشتعال وعديم الذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية. يتم إنتاج التلوين عن طريق إعادة التشكيل الحفزي للنفثا. بدأ استخدام التلوين خلال الحرب العالمية الأولى في تحضير مركب ثلاثي نيتروتولوين (TNT) المستخدم كمادة متفجرة. وحاليا يمكن استخدامه كمذيب في العديد من الصناعات الكيميائية وكذلك في إنتاج العديد من المركبات البتروكيميائية مثل تحضير ثنائي ايزوسيانات وكوريد البنزين وحامض الترفثاليك وحامض البنزويك. ويبين الشكل ٨ أهم منتجات التلوين البتروكيميائية.

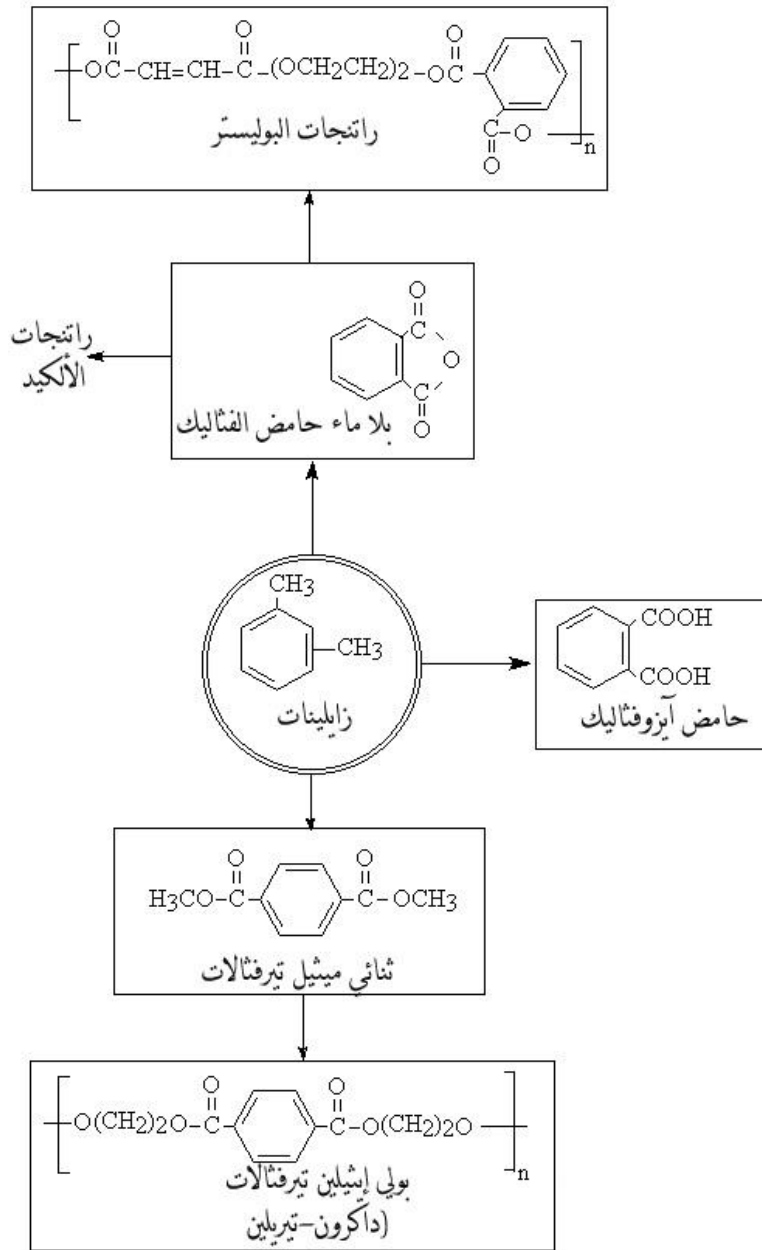


الشكل ٨: أهم منتجات التلوين البتروكيميائية

الزاييلينات ($C_6H_6 CH_3CH_3$)

وهي مركبات عطرية سائلة متطايرة وعديمة اللون وقابلة للاشتعال، توجد على شكل ثلاث مركبات حسب مواقع المجموعات الميثيلية (Methyl group). وتنتج هذه المركبات بنسب متنوعة حسب عمليات الفصل.

وتعتبر عملية فصل الزاييلينات بعضها عن بعض عملية صعبة نوعا ما وذلك لتقارب درجات غليانها. ويمكن فصل الأورثوزايلين بالتقطير لامتلاكه درجة غليان أعلى من المركبات الأخرى. أما إيثيل البنزين فيمكن فصله أيضا بالتقطير ولكن عملية الفصل هذه تعد مكلفة اقتصاديا لتقارب درجة غليانه من درجات غليان الميتا- زايلين - والبارا - زيلين. وتستخدم الزيلينات في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية الهامة مثل أحماض الفثاليك والتي تدخل في كثير من الصناعات البتروكيميائية. ويبين الشكل ٩ أهم منتجات الزاييلينات البتروكيميائية.



الشكل ٩: أهم منتجات الزائليينات البتروكيميائية

صناعات كيميائية

البولمرات

البولمرات

٢

الفصل الثالث: مقدمة عن البولرات

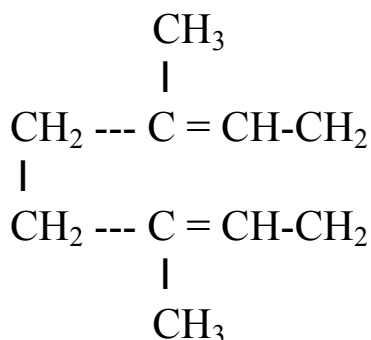
تاريخ علم البلمرة History of Polymer Science

لقد استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية (Natural Polymers) قبل مئات القرون، فقد صنع ملابس من القطن والصوف والحريير وجلود الحيوانات واستخدام البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتية (Oils) والشحوم الحيوانية (Fats) واستعمل الراتينجات الطبيعية (Natural resins) كأصماغ ولواصق منذ آلاف السنين كالصمغ العربي (Arabic gum) والأصماغ الحيوانية والإسفلت الذي استخدم في طلاء القوارب.

لقد صنفت البوليمرات في القرن الثامن عشر ضمن الغرويات (Colloids) لأن الحالة الغروية في ذلك الوقت كانت معروفة بمتابفة حالة مستقلة من حالات المادة إضافة إلى الحالة السائلة والصلبة، وقد كان سبب هذا الاعتقاد الخاطئ أو معظم المواد الغروية تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة، وبقي هذا المفهوم سائداً حتى عام ١٨٨٠م عندما اكتشف راوالت (Raoult) وفانت هوف (Vant Hoff) طرقاً لتعيين الوزن الجزيئي فقد عين بهذه الطريقة الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي والنشا ونترات السليلوز ووجد بأنها تتراوح بين ١٠,٠٠٠ - ٤٠,٠٠٠. تعتبر هذه الخطوة أولى الدوافع التي أدت إلى الاعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة (Macromolecules) إلا أن هذه الفكرة لم تكن مقبولة عند كيميائي ذلك العصر لسببين:

أ- لم يكن بالإمكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيرة والمواد الغروية لذلك فاعتقد البعض بأن المواد البوليمرية التي دعيت بالجزيئات الكبيرة هي مواد غروية لا ينطبق على محاليلها قانون راوالت.

ب- فسر كبر وزنها الجزيئي على أساس تجمع فيزيائي للجزيئات الصغيرة. فقد فسر مثلاً الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي، الذي عرفت صيغته الوضعية منذ عام ١٨٢٦ (C₅H₈)، بأنه ناتج من تجمع جزيئات الأيزوبرين (Isoprene)، إما بهيئة تراكيب مستقيمة أو على هيئة تراكيب حلقية لتكوين المادة الغورية ذات التركيب الآتي:

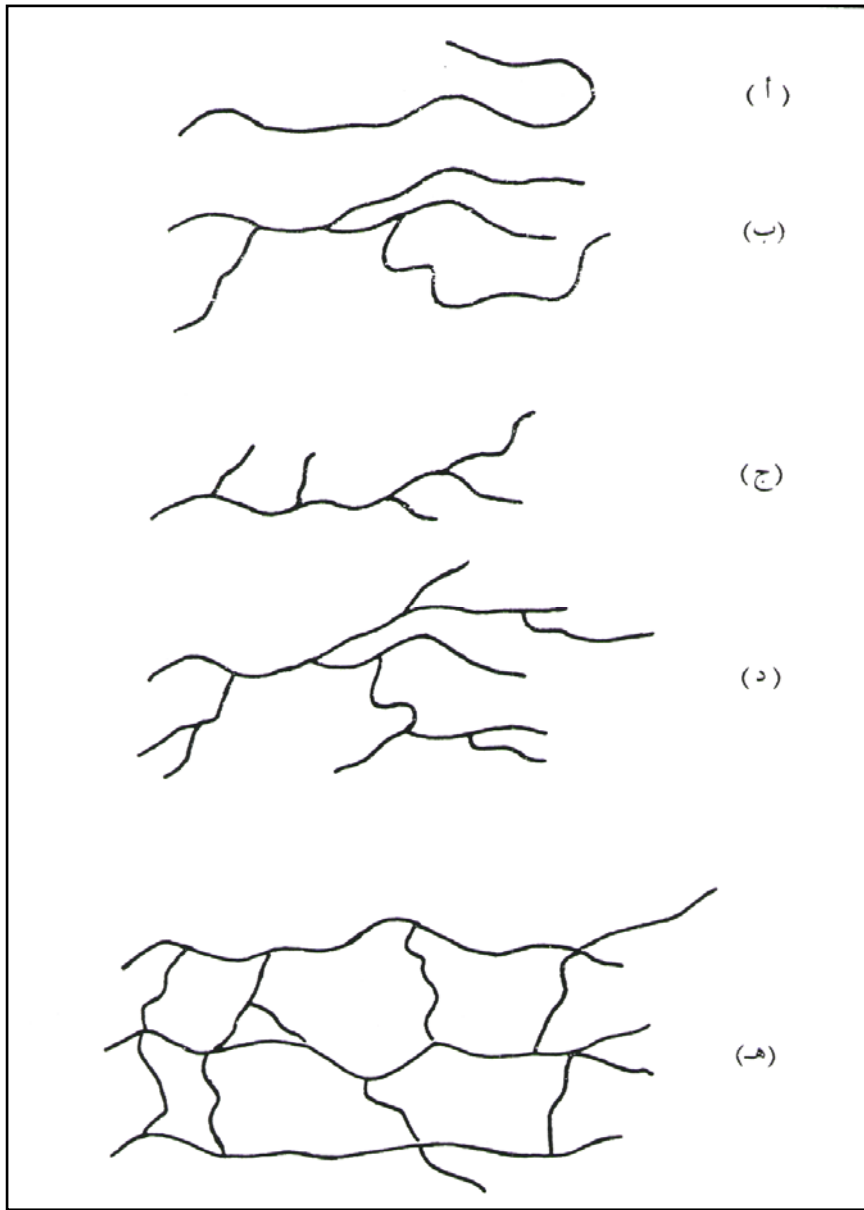


وبعد أن نجح بعض الكيميائيين في تحضير بعض البوليمرات مثل بولي ستايرين Polystyrene (١٨٣٩) وبولي (كلايكول الإثيلين) Poly (ethylene Glycol) (١٨٦٠) ومطاط الإيزوبرين Isoprene Rubber (١٨٧٩) وبفضل جهود العالم (Staudinger) نالت فرضية الجزيئات الكبيرة (Macromolecules) تأييد الكثير من العلماء وتقديراً لهذه الجهود منح العالم (Staudinger) جائزة نوبل لعام ١٩٥٣ وقد ساهم في دعم وإثبات فرضية الجزيئات الكبيرة كل من العالم (Carothers) كاروتز (1929) وفلوري (Flory) (١٩٣٧) وغيرهم.

من الصعوبات التي واجهتها فرضية الجزيئات الكبيرة هو كيفية تفسير تكون المجاميع الفعالة في نهاية السلاسل وطبيعتها، لأن تعيين نسب ونوع هذه المجاميع الفعالة صعب لقلّة تركيزها من ناحية، ولعدم وجود طرق كيميائية أو فيزيائية دقيقة وقتئذ لتعيين وتشخيص هذه المجاميع الفعالة. فقد اقترح (Staudinger) عام (١٩٢٥) بأنه لا يستوجب وجود مجاميع فعالة في نهاية السلاسل لغرض اشباع تكافؤات الذرة الأخيرة من السلسلة البوليميرية واعتبر هذه المجاميع، حتى في حالة وجودها، غير فعالة بسبب كبر حجم الجزيئات المرتبطة بها، وقد اعتقد ستودنكر أيضاً بفكرة وجود التراكيب الحلقية (Cyclic Structure) الكبيرة كحل لمشكلة المجاميع النهائية وبقيت هذه الفكرة مقبولة لفترة طويلة من الزمن لغاية عام ١٩٣٧ عندما وضع فلوري (Flory) ميكانيكية للبلمرة على أساس ميكانيكية التفاعلات المتسلسلة (Chain Reaction).

إن البوليمر كلمة لاتينية تتكون من مقطعين "بولي" Poly وتعني "متعدد" والمقطع "مير" Mer وتعني "الجزء" أي أنها تعني متعدد الأجزاء. وفي هذا الكتاب سنستعمل الكلمة اللاتينية "بوليمر" فجزيئة البوليمر هي جزيئة كبيرة تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها بأواصر كيميائية، فقد تكون هذه الجزيئات مرتبطة مع بعضها بشكل خطي فيدعي البوليمر الخطي (Linear Polymer)، لاحظ الشكل (١) وأحياناً أخرى تكون الجزيئة البوليميرية متفرعة فيدعي بالبوليمر المتفرع (Branched Polymer) وقد تكون الفروع في سلسلة البوليمر

ذات تركيب مشطي (Comb form) أو ذات تركيب سلبي (Ladder form) أو ذات شكل صليبي (Cruciform) وقد تختلف هذه التفرعات في أطوالها ويمثل الشكل (١) شكل تخطيطي لأنواع من البوليمرات المتفرعة وفي بعض الحالات تكون هذه التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعي بالبوليمر المتشابك (Crosslinked Polymer) (لاحظ الشكل (١)). تدعى الجزيئة البسيطة التي تبني منها جزيئة البوليمر بالمونومير (Monomer) (أحادي الجزيء) وتدعى عملية ارتباط هذه الجزيئات البسيطة مع بعضها بعملية البلمرة (Polymerization).



الشكل (١) شكل تخطيطي يوضح أنواعاً مختلفة من السلاسل البوليمرية.

(أ) بوليمر خطي. (ب) بوليمر متفرع. (ج، د) بوليمر متفرع. (هـ) بوليمر متشابك.

تتكون سلسلة البوليمر من وحدات تركيبية (Structural Units) والتي تدعى أحياناً بالوحدات المتكررة (Repeating Units). تكون هذه الوحدات التركيبية مكافئةً لجزيئةً المونومير أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات. فمثلاً عند بلمرة الإثيلين $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ لتكوين البولي إثيلين (Polyethylene) ذو التركيب الكيميائي $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$ حيث أن $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$ تمثل الوحدة التركيبية أو المتكررة وتمثل n عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية، وتدعى عادةً بدرجة البلمرة (Degree of Polymerization). ويبين الجدول (١) بعض البوليمرات المهمة صناعياً والوحدات التركيبية فيها والمونوميرات المتكونة منها. يتباين عدد الوحدات المتكررة في سلسلة البوليمر إذ يتراوح من العشرات إلى عشرات الآلاف وعندما يكون عدد الوحدات المتكررة قليلاً نسبياً فيدعى المركب بـ "معدود الجزيئات" (Oligomer) إلا أن البوليمرات المهمة صناعياً تتراوح أوزانها الجزيئية بين ١٠,٠٠٠ و ١,٠٠٠,٠٠٠ ابتداءً من المواد الصمغية واللواصق وانتهاءً بالبلاستيكات القوية المتينة والمطاط والألياف.

الجدول ١
تركيب بعض البوليمرات المهمة صناعياً والمونوميرات المكونة لها

تركيب المونومير أو المونوميرات	الوحدة التركيبية	اسم البوليمر
$CH_2 = CH_2$	$—CH_2—CH_2—$	(أ) بوليمرات الاضافة بولي اثيلين
$CH_2 = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown H \end{array}$	$—CH_2—CH \begin{array}{l} \\ CH_3 \end{array}—$	بولي برويلين
$CH_2 = CH \begin{array}{l} \\ Cl \end{array}$	$—CH_2—CH \begin{array}{l} \\ Cl \end{array}—$	بولي (كلوريد الفايثيل)
$CH_2 = CCl_2$	$—CH_2—C \begin{array}{l} \\ Cl \\ \\ Cl \end{array}—$	بولي (كلوريد الفايثيلدين)

تابع الجدول ١

البوليمر	الوحدة التركيبية	المونومر أو المونوميرات
بولي ستايرين	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{--- CH ---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
بولي بيوتاديين	$\text{--- CH}_2 \text{--- CH = CH --- CH}_2 \text{---}$	$\text{CH}_2 = \text{CH --- CH = CH}_2$
بولي ايزوبرين	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{--- C ---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
بولي ايزوبرين	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{--- CH = C --- CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH --- C = CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
بولي كلوروبرين	$\text{--- CH}_2 \text{--- CH = C --- CH}_2 \text{---}$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{Cl}$	$\text{CH}_2 = \text{CH --- C = CH}_2$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{Cl}$
بولي (الكريلونتريل)	$\text{--- CH}_2 \text{--- CH ---}$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CN}$	$\text{CH}_2 = \text{CH}$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CN}$

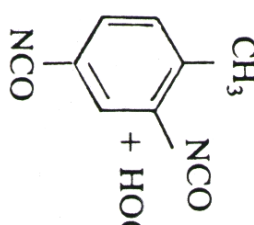
تابع الجدول ١

اسم البوليمر	الوحدة التريبية	تركيب المونومير أو المونوميرات
بولي (مثيل ميثااكريلات)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
بولي (تترافلورواثلين) بولي (بوليمرات النكثيف) راتنجات الفينول فورمالدهيد	$-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ 	$\text{HCHO} +$
راتنجات اليوريا فورمالدهيد نابلون - 6	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -(\text{CH}_2)_5 - \text{N} - \text{C} = \text{O} - \\ \\ \text{O} \end{array}$ 	$\text{HCHO} + \text{NH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$

تابع الجدول ١

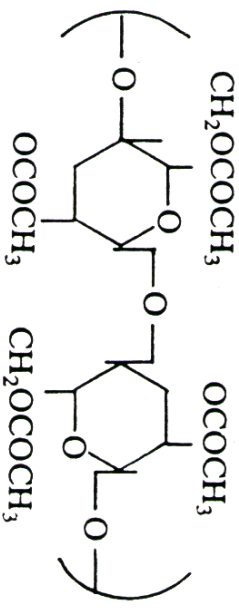
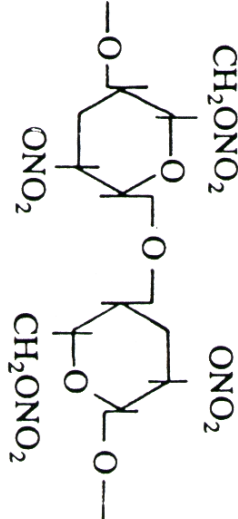
اسم البوليمر	الوحدة التركيبية	تركيب المونومير أو المونوميرات
نايلون - 66		$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{COOH}$
راتنجات الميثالامين فورمالدهيد		$\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{HCHO}$
راتنجات الايبوكسي		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

تابع الجدول ١

تركيب المونومير أو المونوميرات	الوحدة التكريرية	اسم البوليمر
$\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ $\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right)_n$ <p>poly(ethylene terephthalate)</p>	بولي (تيرفتالات الاثيلين)
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	بولي سلوكسانات
CH_3  $+ \text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$	$\text{O} = \text{C} = \text{N} \left(- \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - \text{NCOOCH}_2\text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$	بولي يوريثانات

ترتيب المونومير أو المونوميرات	الوحدة التركيبية	اسم البوليمر
<p> <chem>CC(=O)c1ccc(O)cc1</chem> <chem>CC(=O)c1ccc(O)cc1</chem> <chem>ClC(=O)Cl</chem> </p>	<p> <chem>CC(=O)c1ccc(OCC(=O)c2ccc(O)cc2)cc1</chem> </p>	بولي كاربونات
<p> <chem>CC1=CC=C(O)C=C1</chem> <chem>CC(=O)c1ccc(O)cc1</chem> <chem>Clc1ccc(S(=O)(=O)c2ccc(Cl)cc2)cc1</chem> </p>	<p> <chem>c1ccc(cc1)-[CH2-CH(C6H5)]-</chem> <chem>c1cc(C6H5)cc(C6H5)c1</chem> <chem>c1ccc(Oc2ccc(O)cc2)cc1</chem> </p>	بولي (اوksيد الفينيلين) بولي (سلفون)

تابع الجدول ١

تركيب المونومير أو المونوميرات	الوحدة التركيبية	اسم البوليمر
سيلوز		خلات السليلوز
سيلوز		نترات السليلوز

التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر**Classification Based on the Chemical Nature of Polymer**

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية إلى ثلاثة أصناف رئيسية:

(أ) البوليمرات العضوية Organic Polymer

تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية أو أنها ناتجة من مصدر عضوي وهذه أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة وسيكون هذا الكتاب مخصصاً لدراسة هذا النوع من البوليمرات.

(ب) البوليمرات غير العضوية Inorganic Polymers

وهذه البوليمرات تتكون عادة من مركبات غير عضوية تمتاز مثل هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولفعال المواد الكيميائية. هنالك عدد كبير من هذه البوليمرات المحضرة من مركبات الكبريت والفوسفور والسليكون والبورون وإن الاستخدامات الصناعية لهذه البوليمرات محدودة في الوقت الحاضر عدا بوليمرات السليكون والبورون (Silicon Polymers) التي تستخدم في صناعة الألياف الزجاجية (Glass fibers) والبولي سليكات اسبستوس (Poly Silicates) وبولي أوكسيد السليكون (الزجاج) وغيرها .

(ج) البوليمرات العضوية وغير العضوية Organic – Inorganic Polymers

يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحوي على بعض العناصر المعدنية إضافة إلى وجود بعض المجاميع العضوية. تمتاز هذا البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة.

التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Classification of Polymers Based on Technological Aspects

تصنف البوليمرات بالاعتماد على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية إلى الأصناف التالية:

(أ) البلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics

يتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير الحرارة فتتأثر الحرارة تتحول إلى منصهرات. فعندما تقترب درجة الحرارة من درجة انتقالها الزجاجية تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها بتحوله إلى منصهرات لزجة. وعند خفض درجة حرارة المنصهر تسترجع حالتها الصلبة القوية. تستغل هذه الخاصية في تصنيع هذا الصنف المهم من البوليمرات ويعتبر هذا الصنف من أكثر البوليمرات أهمية صناعياً. من الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف: بولي إيثيلين، بولي بروبيلين، بولي ستايرين، بولي (كلوريد الفايثيل)، وغيرها.

(ب) البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة) Thermoset Polymers

تعاني هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية وتصبح هذه البوليمرية بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة وغير قابلة للانصهار رديئة التوصيل للحرارة والكهربائية. تستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة للحرارة والكهربائية وتدخل في العديد من الصناعات الكهربائية والمنزلية ومن الأمثلة على هذه البوليمرات. راتنجات الفينول فورمالديهايد وراتنجات اليوريا فورمالديهايد وبعض البولي استرات المتشابكة.

(ج) البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers

للبوليمرات المرنة المتمثلة بالمطاط صفات متميزة كالاستطالة (Elongation) وقابليتها على التمدد والتقلص (Resilience) وأن قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على مرونة الجزيئات ذات السلاسل الطويلة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية بحيث إن معدل المسافة بين نهايتي جزيئية البوليمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة. هناك أنواعاً مختلفة من البوليمرات مستعملة صناعياً بمثابة بوليمرات مرنة ويبين الجدول ٢ أهم هذه الأنواع من البوليمرات. تتميز البوليمرات المرنة بانخفاض درجة انتقالها الزجاجية (T_g) وتكون عادة تحت درجة استخدام البوليمر.

(د) الألياف Fibers

يتميز هذا الصنف من البوليمرات بمواصفات خاصة كالقوة والمتانة وقابليتها على التبلور ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب باتجاه محور الليف لكي تكسبه القوة والمتانة ويجب أن تكون درجة انتقالها الزجاجية مرتفعة نسبياً تقاوم ظروف الاستخدام كالفصل والكوي وغيرها، ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة لكي يمكنها أن تتراصف باتجاه محور الليف. ويجب أن تكون القوى الجزيئية فيها عالية. لذلك يستوجب أن تحتوي سلاسل البوليمر على مجاميع مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها ويجب أن تكون هذه البوليمرات ثابتة تجاه الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل المائي تحت ظروف الغسل والاستخدام. ويجب أن تكون قادرة على تقبل الأصباغ وذات قابلية لامتصاص الرطوبة الناتجة عن التعرق لتبديد الشحنات المستقرة الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم.

من أهم بوليمرات هذا الصنف هي النايلون (البولي أميدات) والبولي استرات الخطية وبولي اكريلو نتريل (الألياف الأكريلية) والبولي بروبلين وغيرها.

(هـ) اللواصق والمواد الطلائية Adhesives and Coatings

تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية. إن نوعية السطوح اللاصقة هي التي تحدد طبيعة البوليمر المناسب لالتصاقها فإذا كانت السطوح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة لأن الالتصاق في هذه الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائي لسلاسل البوليمر اللاصق بين السطحين.

الجدول ٢

أهم البوليمرات المرنة (أنواع المطاط الصناعي)

تاريخ إدخال صناعته	التركيب الكيميائي	المطاط
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{)}_n$	١- المطاط الطبيعي بولي (سس ٤,١ ايزوبرين)
١٩٣١	$\text{)}_n \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C} \end{array} = \text{CH} - \text{CH}_2$	٢- النيوبرين (بولي كلوربرين)
١٩٣٧	كوبوليمرات البيوتاديين - اكريلو نتريل	٣- مطاط النتريل (Nitrile Rubber)
١٩٣٧	كوبوليمرات الستايرين - بيوتاديين	٤- مطاط س.ب (S.B Rubber)
١٩٣٤	كوبوليمرات الايزوبيوتين - ازيوبرين نسبة (لايزوبرين) ٪ (٣,٥ - ٠,٦)	٥- مطاط البيوتيل (Butyl Rubber)
١٩٦١	بولي بيوتاديين (سس - ٤,١ - ترانس - ٤,١ و ٢,١ -)	٦- مطاط الداين (Butadiene rubber)
١٩٦٠	$\text{)}_n \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	٧- البولي بيوتاديين المحتوي على نسبة عالية من الايزوميرسس
	سس ، ٤,١ - بولي ايزوبرين الصناعي	٨- بولي ايزوبرين
	كوبوليمرات الإثيلين - بروبلين كوبوليمرات	٩- مطاط الإثيلين بوربلين
١٩٦١	الإثيلين - بروبلين والداين	١٠- مطاط الإثيلين بروبلين
١٩٦٢		
١٩٦٣		

أما إذا كانت السطوح غير نفاذة كالمعادن والزجاج وغيرها ففي هذه الحالة يجب أن يكون البوليمر حاوياً على مجاميع مستقطبة لكي تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التي تحصل بين المجاميع المستقطبة لكي تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التي تحصل بين المجاميع المستقطبة والسطوح المستقطبة غير النفاذة. ومن الأمثلة على البوليمرات المستخدمة كمواد لصق هي: البوليمرات الطبيعية مثل الصمغ العربي (Arabic Gum) والصمغ الحيواني. والمطاط الطبيعي والألبومين والدكسترين والنشأ وغيرها. ويبين الجدول ٣ أهم أصناف البوليمرات المحضرة المستخدمة كمواد لصق.

الجدول ٣

أهم أصناف البوليمرات الصناعية المستخدمة كمواد لصق

Acrylic Adhesives	اللوادق الإكريلية
Cellulose acetate, butyrate, Nitrate	خلات ، بيوتيرات ، نترات السليلوز
Expoxides	الايوكسيدات
Synthetic rubber	المطاط الصناعي
Polyisocyanates	(مطاط النتريل ومطاط النيوبرين)
Metanoplast,	بولي ايزوسيانات
Phenoplast, Uroplast	راتنجات الملامين فورمالديهايد
Polyamides	أو الفينول فورمالديهايد
Polyesters	أو اليوريا فورمالديهايد
Polyurethanes	بولي اميدات
Polyvinyls	بولي استرات
Polysilicones	بولي يوريثانات
	بولي فياينيلات
	بولي سيليكونات

التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر

Classification Based on the Structural Shape of Molecules

تصنف البوليمرات على أساس الشكل البنائي للجزيئات البوليمرية إلى ثلاثة أصناف رئيسية تختلف في خواصها الفيزيائية والميكانيكية وفي استخداماتها.

(أ) البوليمرات الخطية Linear Polymers

في هذه البوليمرات تكون الوحدات التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل، تحضر هذه البوليمرات بطرق خاصة. تكون هذه البوليمرات ذات قابلية على التبلور أكثر من الأصناف البوليمرية الأخرى وتمتاز بخواصها الميكانيكية المرغوبة. ومن الأمثلة على هذه البوليمرات البولي إيثيلين العالي الكثافة (High density – Polyethylene) الذي يحضر باستخدام عوامل مساعدة من نوع زيكلر – ناتا (Ziegler-Natta Catalyst) يكون لهذه البوليمرات سلاسل خطية غير متفرعة كما في الشكل ١.

(ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

تتكون البوليمرات المتفرعة إما بسبب استخدام مونوميرات متعددة المجاميع الفعالة أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية، تكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية، تكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبي وموقعه على سلسلة البوليمر فقد تكون هذه الفروع مرتبة بشكل صليبي على السلسلة الرئيسية أو بشكل مشطي أو سلمي كما هو مبين في الشكل ١. لهذه التفرعات تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية كقابليتها على التبلور ودرجة انصهارها (T_m) ودرجة انتقالها الزجاجية وعلى صفاتها الميكانيكية المختلفة.

وفي هذا المجال يجب التمييز بين البوليمرات الخطية الحاوية سلاسلها على مجاميع معوضة كحلقة البنزين أو مجموعة المثل أو ذرة الكلور الموجودة في البولي ستايرين والبولي بروبيلين وبولي (كلوريد الفايثيل) على التوالي لأن المجاميع المعوضة تعتبر جزءاً من الوحدة التركيبية للبوليمر لأن التفرع يتكون عادة من عدد من الوحدات التركيبية ومن الأمثلة على هذه البوليمرات هو بولي إيثيلين الواطيء الكثافة (Low Density Polyethylene).

(ج) البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers

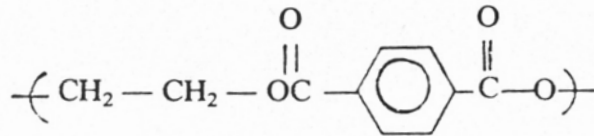
تكون السلاسل البوليمرية في هذا الصنف من البوليمرات متشابكة مع بعضها ومرتبطة مع بعضها بأكثر من موقع واحد (انظر الشكل ١). إن لدرجة التشابك (Degree of Crosslinking) تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فبزيادة درجة التشابك تقل الصفات المطاطية وترتفع درجة الانصهار وعندما تكون درجة التشابك عالية فيصبح البوليمر غير قابل للانصهار وغير موصل للحرارة والكهربائية، ومن الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف هي الراتنجات المتصلبة حرارياً (Thermosetting resins) مثل راتنجات اليوريا فورمالديهايد والفينول فورمالديهايد وغيرها.

التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات

Classification Based on the Homogeneity of Polymers

(أ) البوليمرات المتجانسة Homopolymers

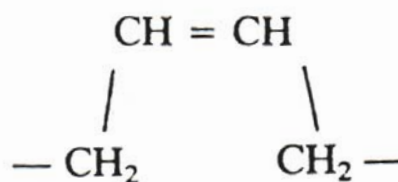
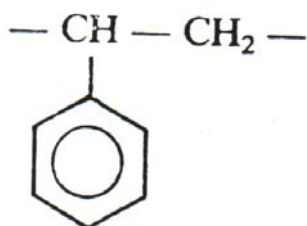
تدعى البوليمرات التي تتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمرات المتجانسة. فالبولي إيثيلين مثلاً يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية وهي وحدات الإثيلين $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ وكذلك الحال مع بولي تيرفتالات الإثيلين الذي يتكون من تيرفتالات الإثيلين .



كوحدة تركيبية.

(ب) البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Copolymers

تتكون السلاسل البوليمرية لهذا الصنف من البوليمرات من أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية. تتكون هذه البوليمرات نتيجة لاستخدام أكثر من مونومير واحد. إن تركيب الوحدات التركيبية المختلفة في سلسلة البوليمر هو الذي يحدد طبيعة وخواص الكوبوليمر الناتج.. تمتاز الكوبوليمرات بخواص تطبيقية مهمة، يمكن بواسطة البلمرة المشتركة (Copolymerization) تحسين العديد من خواص البوليمرات وادخال الكثير من الخواص الجديدة في البوليمر المشترك. فلو أخذنا مطاط س.ب (كوبوليمر الستايرين بيوتاديين Styrene Butadiene Copolymers) فإنه يتكون من نوعين من الوحدات التركيبية هي:



ويمتاز البوليمر بخواص تختلف عن خواص البولي ستايرين والبولي يوبيوتادايين .

مقارنة بين بلمرة الإضافة وبلمرة التكثيف

Comparison between Addition and Condensation Polymerization

تختلف بلمرة الإضافة عن بلمرة التكثيف في الكثير من النواحي بالرغم من أن هنالك تداخلاً في بعض الحالات بين هذين الصنفين من البوليمرات فإنه يمكن تلخيص أهم نواحي الشبه والاختلاف بين هذين الصنفين من البوليمرات في النقاط التالية:

- ١- تحضر بوليمرات الإضافة من مونوميرات حاوية على روابط مزدوجة أو من مونوميرات حلقيّة أما بوليمرات التكثيف فتحضر عادة من مونوميرات تحمل عادة مجموعتين فعاليتين على الأقل بالرغم من أن هناك بعض البوليمرات التي قد تتداخل بين الصنفين من هذه الناحية مثل البولي اميدات التي تحضر من مونوميرات حلقيّة كالنيلون - ٦ الذي يحضر من الكابرولاكتات والبولي يوبيثانات التي تحضر من الداى ايزوسيانات التي تحتوي على مجاميع الايزوسيانات ذات الأواصر المزدوجة وغيرها .
- ٢- تختلف تفاعلات بلمرة الإضافة عن تفاعلات بلمرة التكثيف في كونها لا تتضمن تكوين نواتج عرضية وأنها تفاعلات غير معكوسة ولا تحتوي بوليمرات الإضافة على مجاميع رابطة بين الوحدات.
- ٣- تختلف ميكانيكية تفاعلات بلمرة الإضافة عن ميكانيكية تفاعلات بلمرة التكثيف في النواحي التالية:

بلمرة التكثيف	بلمرة الإضافة
يمكن أن يحصل التفاعل بين أية جزيئتين في مزيج التفاعل.	أ- تضاف وحدة بنائية واحدة لكل تفاعل متسلسل للسلسلة النامية.
يختفي المونومير من مزيج التفاعل	ب- يقل تركيز المونومير تدريجياً

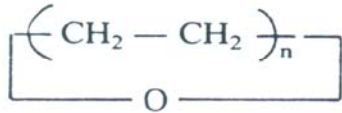
كلما استمر التفاعل.

يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الأولى من البلمرة ولزمن التفاعل تأثير قليل على الوزن الجزيئي إلا أن بازدياد زمن التفاعل تزداد الحصيلة الإنتاجية.

منذ المراحل الأولى من البلمرة. يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر بازدياد زمن التفاعل ولا يتكون الوزن الجزيئي العالي إلا في المراحل الأخيرة من البلمرة.

تسمية البولرات

البولرات المحضرة من: الاثيلين، بروبلين، ستايرين، بيوتاديين تسمى بالبولي اثيلين، بولي بروبلين، وبولي ستايرين وبولي بيوتاديين على التوالي. أما عندما يتكون اسم المونومير من أكثر من مقطع واحد فعندئذ يجب إحاطة اسم المونومير بقوسين لتفادي الارتباك الذي قد يحصل عند تسمية بعض البوليمرات، بالرغم من أن مثل هذا الغموض لا يحصل عند تسمية البوليمر العربية كلما هو الحال عند تسميته باللغة الإنكليزية فمثلاً إن Polyethylene oxide باللغة الإنكليزية قد يعنى أحد التركيبين التاليين:



او كسيد البولي اثيلين



بولي او كسيد الاثيلين

أما باللغة العربية فيكون لهما اسمان متميزان كلياً حتى بدون وضع الأقواس ولكن يجب وضع الأقواس في حالة تعدد المقاطع في اسم المونومير، فالبوليمر المحضر من ٦ - أمينو حامض الكبرويك 6-amino caproic acid يسمى بولي (٦ - أمينو حامض الكبرويك) (Poly (6-aminocaproic acid)). يلاحظ مدى بساطة التسمية سواء لبوليمرات الإضافة أو لبوليمرات التكثيف المتكونة من مونومير واحد. أما في حالة تعدد المونوميرات التي يحضر منها البوليمر فتصبح هذه الطريقة معقدة وغير مرغوبة بالرغم من أن البعض يقترح اتباع نفس الطريقة السابقة وبوضع مقطع - كو - (CO) بين المونوميرات المتكون منها البوليمر. فمثلاً يمكن تسمية البولي استر المتكون من كلايكلول الإثيلين Ethylene glycol وحمض التيرفثاليك Terphthalic acid كما يلي:

بولي (كلايكول الإثيلين - كو - حامض التيرفثاليك)
Poly (ethyleneglycol - co - terphthalic acid)

إلا أن تسمية بعض البوليمرات بهذه الطريقة صعبة وغير مفهومة.

والصعوبة الأخرى التي تواجهها هذه الطريقة هو أن بعض البوليمرات تسمى نسبة إلى مونوميرات قد يبدو بأن البوليمر محضر منها. إلا أنه محضر في الحقيقة من مونوميرات أخرى. مثلاً بولي (كحول الفايثيل) Poly (vinylalcohol) يبدو أنه محضر من كحول الفايثيل إلا أنه في الحقيقة يحضر من خلاص الفايثيل لتكوين بولي (خلاص الفايثيل) Poly (Vinylacetate) ثم يجري للبوليمر الناتج تحلل مائي لتكوين بولي (كحول الفايثيل).

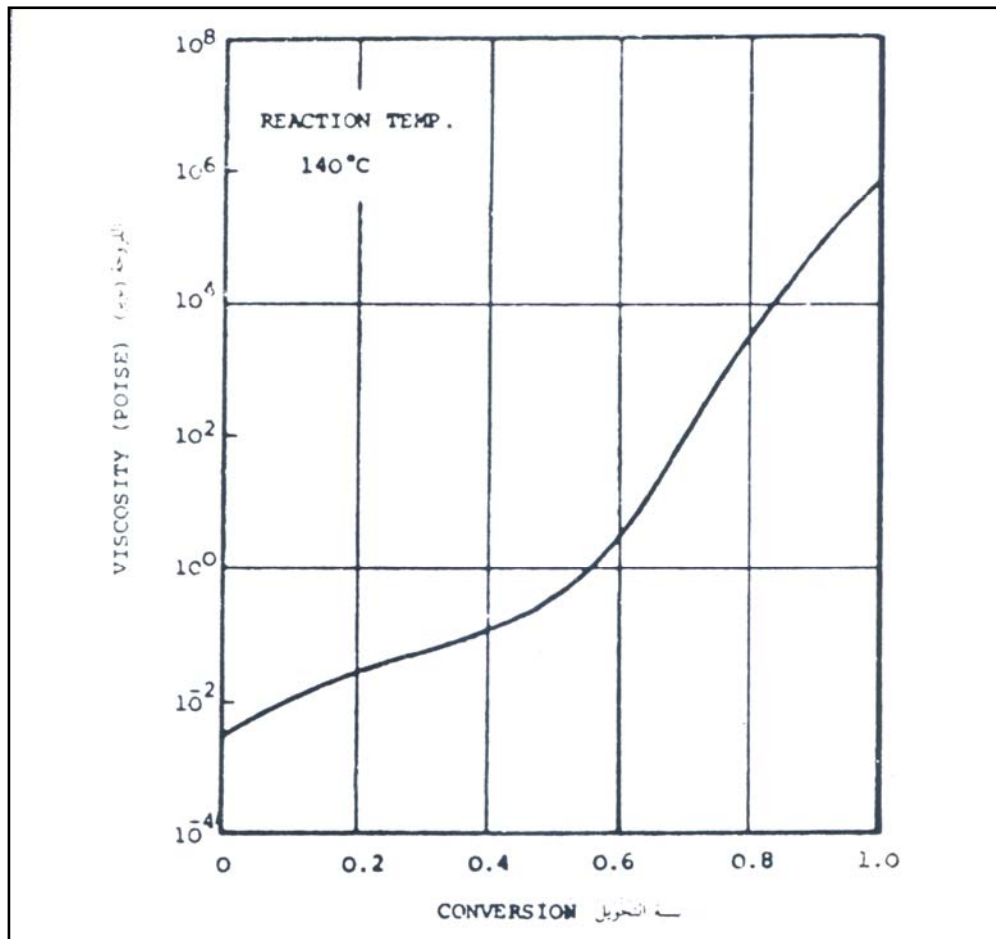
الفصل الرابع : تقنيات البلمرة

لقد طورت العديد من التكنولوجيات لبلمرة المونوميرات المختلفة سواء تلك المستخدمة في إنتاج بوليمرات الإضافة أو البوليمرات التكثفية. وقد وجدت ظروفًا مناسبة لبلمرة عدد كبير من المونوميرات المكونة للبوليمرات المهمة صناعياً. وأن كل تكنولوجيا لبلمرة مناسبة لنوع معين من البوليمرات وملائمة أيضاً لإنتاج بوليمر لاستخدام معين، تتباين نقاوة البوليمر المنتج من تكنولوجيا إلى أخرى وكذلك الحال بالنسبة لاقتصاد هذه التكنولوجيات المختلفة. عليه سنتكلم في هذا الفصل عن التكنولوجيات المختلفة المتبعة في البلمرة والظروف المناسبة لكل تكنولوجيا.

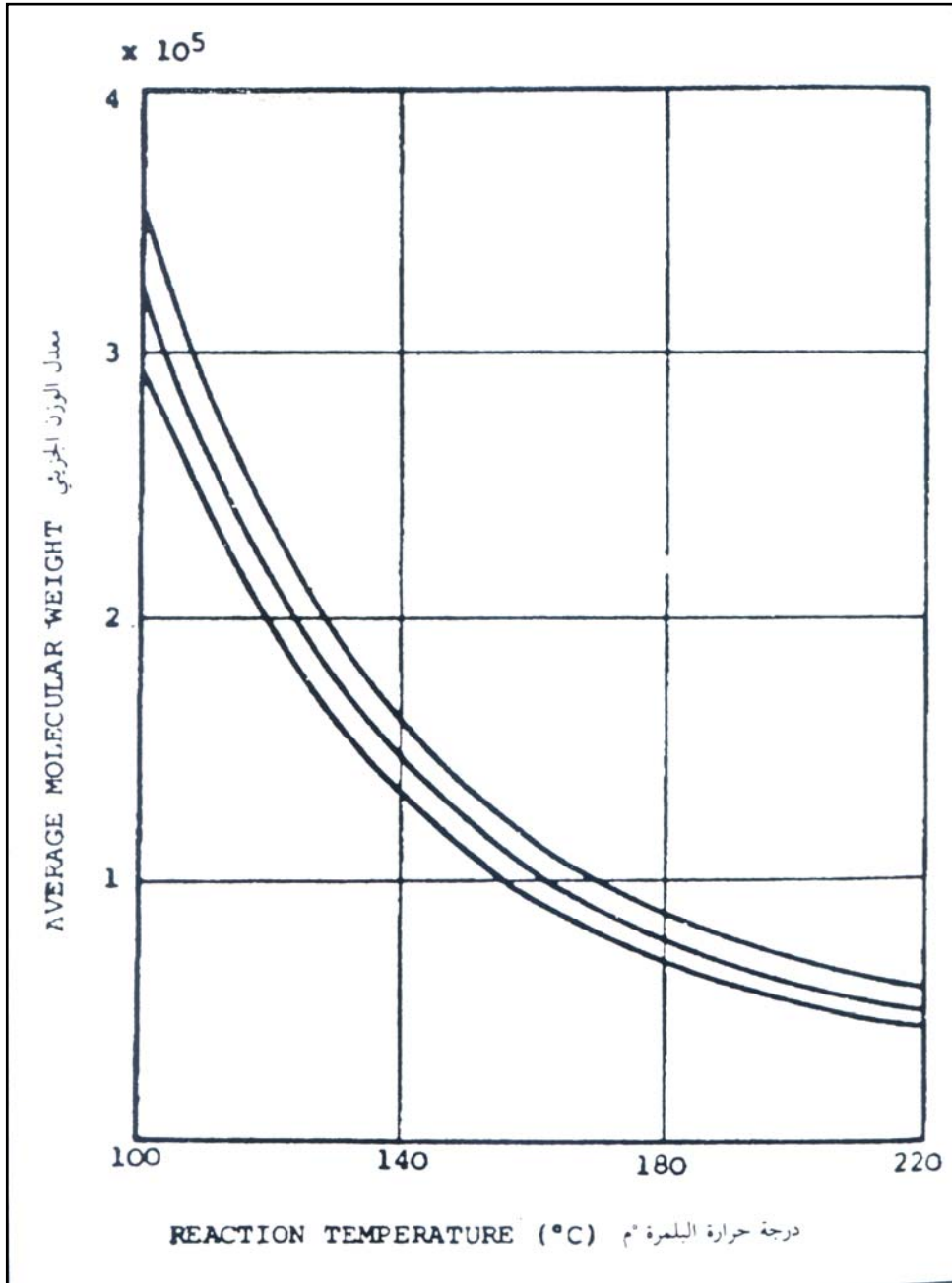
تقسم تقنيات البلمرة الى قسمين: ١- البلمرة المتجانسة Homogeneous polymerization، ٢- البلمرة الغير متجانسة Heterogeneous polymerization. وكل نوع منهما يتضمن على عدد من عمليات البلمرة. يقصد بالبلمرة المتجانسة وجود كل من البوليمر والمونومير والعامل المساعد (البادئ)، في طور واحد أما في حالة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة، فتدعي مثل هذه البلمرة بالبلمرة غير المتجانسة وسنناقش في هذا الفصل أنواع مختلفة من ظروف البلمرة التابعة لكلا الصنفين.

بلمرة الكتلة Mass or Bulk Polymerization

يتضمن هذا النوع لبلمرة المونومير النقي بوجود البادئ، وسنقتصر في هذه الفقرة على مناقشة أنظمة البلمرة التي يكون بها البوليمر ذاتياً في المونومير. في هذه الحالة يبقى وسط البلمرة متجانساً خلال عملية البلمرة. تتصف هذه الأنظمة من البلمرة ببساطة المعدات المستخدمة ونقاوة البوليمر. تنتج حسب هذه التكنولوجيا بعض البوليمرات على النطاق الصناعي مثل البولي ستايرين وبعض كوبوليمراته وبولي (مثيل ميثا اكريلات) (Poly (methyl Methacrylate). من الصعوبات التقنية في هذه الطرق من البلمرة هو صعوبة تبريد مزيج البلمرة والسيطرة على درجة حرارة التفاعل لأن معظم تفاعلات البلمرة هي تفاعلات باعثة للحرارة Exothermic وخاصة تفاعلات بلمرة مونوميرات الفاينيل Vinylmonomer، ويعود إلى أنه عندما يتحول قسم من المونومير إلى البوليمر تزداد لزوجة وسط البلمرة إلى الحد الذي يصبح فيه تحريك المزيج صعباً (انظر الشكل ١) هذا بدوره قد يؤدي إلى ارتفاع درجة الحرارة عند نقاط معينة مما تسبب تفكك البوليمر Depolymerization وإلى نقصان الوزن الجزيئي (انظر الشكل ٢). وقد تؤدي إلى حدوث تفاعلات جانبية مثل تفاعلات السلسلة إلى المونومير وإلى البوليمر مسببة تكوين بوليمر متفرع



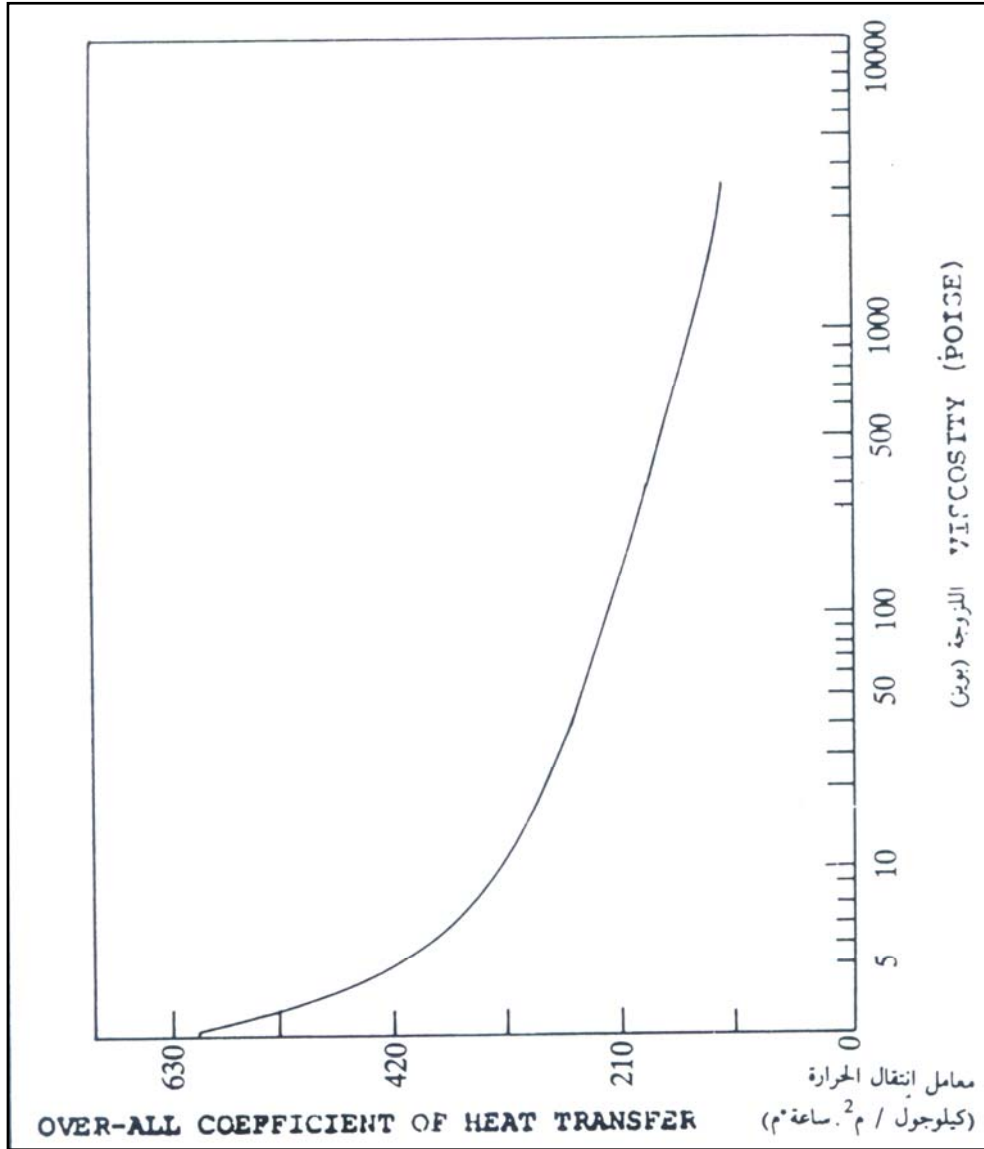
الشكل ١: تغير لزوجة مكونات بلمرة الكتلة مع نسبة التحويل عند إنتاج البولي ستايرين بواسطة بلمرة الكتلة عند درجة ١٤٠م.



الشكل ٢ : كيفية تغير الوزن الجزيئي للبولي ستايرين المنتج بواسطة بلمرة الكتلة مع درجة حرارة محيط البلمرة.

يبين الشكل ٣ كيفية تغير معامل انتقال الحرارة (Heat transfer) مع لزوجة البلمرة الكتلية. لغرض تفادي هذه الصعوبات تجري بلمرة الكتلة بنسب تحويل واطئة نسبياً بحدود ٣٠ - ٦٠٪ وإن المونومير

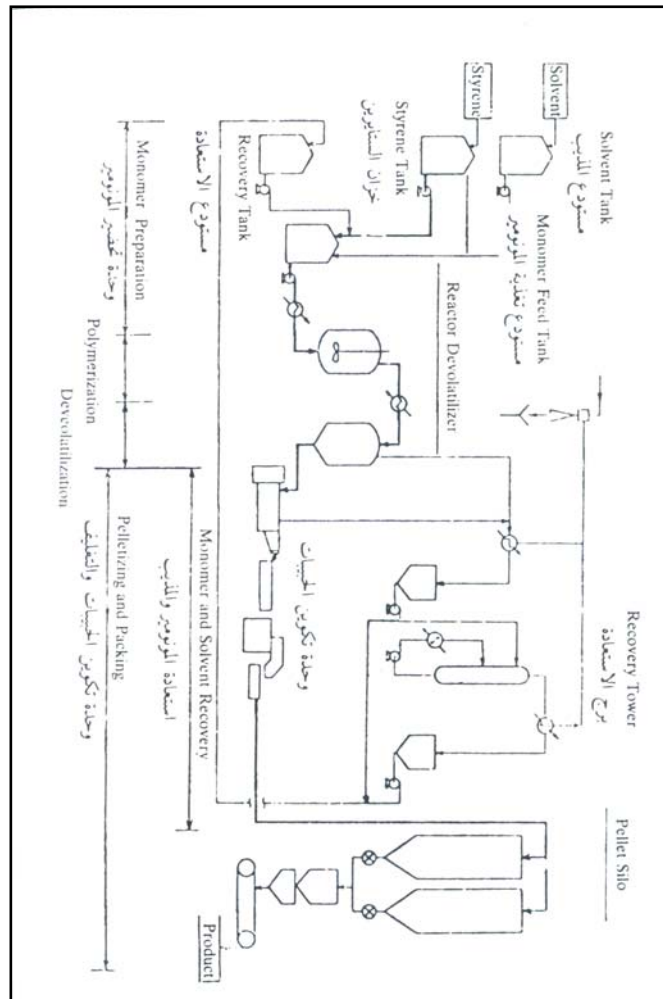
المتبقي إما تكمل بلمرته في مرحلة لاحقة أو يفصل من البوليمر ويعاد بلمرته. إن بلمرة المونومير على مرحلتين تتم كالآتي:



الشكل ٣: تغير معامل انتقال الحرارة مع لزوجة البلمرة الكتلية عند إنتاج البولي ستايرين بواسطة بلمرة الكتلة.

تجري بلمرة المونومير مضافاً إليه الباديء، إن استوجب وجوده إلى نسب تحويل واطئة وثم تجري إكمال بلمرة المونومير المتبقي مع البوليمر على هيئة طبقات رقيقة يسهل انتقال الحرارة منها وذلك إما بضخ المزيج اللزج خلال شبكة من الأنابيب الرفيعة أو تسقط على هيئة كرات من برج مرتفع. ففي حالة البولي ستايرين مثلاً تجري بلمرة المونومير في المرحلة الأولى إلى نسبة

تحويل تبلغ %٣٢ - ٣٠ في مفاعل يحيط به غلاف للتبريد يجري فيه سائل التبريد ، عند درجة حرارة تبلغ 90°C ، ثم يسقط هذا المزيج اللزج من أعلى برج يبلغ ارتفاعه ستة أمتار وقطره ٧٥ سم مزود بملفات لتسخين والتبريد لغرض السيطرة على درجة حرارة البرج. في هذا البرج يحافظ على درجة الحرارة بحيث لا تتعدى درجة غليان الستايرين (145°C) إلى أن تبلغ نسبة التحويل (Conversion) نسبة عالية. ففي هذه المرحلة (الجزء السفلى من البرج) تصل درجة الحرارة إلى 200°C حيث أن البولي ستايرين الناتج يكون على هيئة منصهر يتجمع في أسفل البرج الذي بدوره يسحب بواسطة باثقات خاصة (Extruders) تحول المنصهر إلى حبيبات البولي ستايرين الجاهزة للتصنيع، وأن هذه الطريقة متبعة في ألمانيا. وقد تجري بلمرة الكتلة في نظام يتألف من عدد من المفاعلات المربوطة مع بعضها تتخللها وحدات للتبريد. ففي هذه العمليات تزداد نسبة التحويل تدريجياً إلى أن تبلغ الحد المرغوب. توجد في الوقت الحاضر عمليات صناعية لبلمرة الكتلة المستمرة للبولي ستايرين Continuous mass polymerization.



شكل ٤ : مخطط للمراحل الإنتاجية الأساسية لصناعة البولي ستايرين بواسطة بلمرة الكتلة المستمرة.

في هذه العمليات المطورة تضاف نسبة قليلة من مذيب مناسب إلى وسط البلمرة مثل التولوين أو اثيل بنزين لغرض تقليل لزوجة مزيج البلمرة ولبلوغ نسبة تحويل عالية نسبياً. تتميز هذه العمليات المطورة من بلمرة الكتلة بطبيعة معدات التحريك والمزج الموجودة في المفاعل والتي تعتبر جوهر هذه التكنولوجيات. في المراحل الأخيرة من البلمرة يجري المونومير المتبقي تحت ضغط مخلخل يبلغ 70 سم زئبق لغرض زيادة نسبة التحويل. يبين الشكل ٤ مخططاً للمراحل الإنتاجية الأساسية لصناعة البولي ستايرين بواسطة بلمرة الكتلة المستمرة ويبين الجدول ١ مقارنة بين إنتاج البولي ستايرين بطريقة بلمرة الكتلة المستمرة وطريقة البلمرة في العوالق المقطعة Batch Polymerization Suspension Wise.

إن بلمرة الكتلة بالنسبة لتحضير البوليمرات التكتفية أبسط نسبياً مما في حالة بلمرة الإضافة ويعود سبب ذلك إلى أن تفاعلات التكتيف تبعث حرارة قليلة نسبياً. فإن مشكلة التبريد وانتقال الحرارة تكون سهلة نسبياً والذي يحصل عادة هو تسخين مزيج البلمرة لغرض بلوغ درجة الحرارة المناسبة للبلمرة التكتفية، من ناحية أخرى إن معدل الزيادة في لزوجة مزيج البلمرة هو أقل بكثير مما في حالة بلمرة الإضافة وذلك لأن في البلمرة التكتفية يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر زيادة ملحوظة عند المراحل النهائية من البلمرة أي عند نسبة التحويل العالية جداً. غير أنه في بلمرة الإضافة يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الأولى من البلمرة لذلك تزداد لزوجة مزيج البلمرة منذ بداية تفاعل البلمرة.

في البلمرة التكتفية يستفاد عادة من النواتج العرضية المرافقة لتفاعل البلمرة في السيطرة على درجة حرارة البلمرة وذلك بالسيطرة على سرعة تبخيرها وإزالتها من مزيج البلمرة. إن جميع هذه العوامل تجعل السيطرة على بلمرة الإضافة الكتلية أصعب بكثير من السيطرة على البلمرة التكتفية الكتلية. إن بعض أنواع بلمرة الكتلة كما في حالة بلمرة الكتلة للبولي (مثيل ميثا اكريلات) وپولي (اكريلات المثل) وپولي ستايرين يلاحظ في مراحل متقدمة من التفاعل زيادة مفاجئة في سرعة البلمرة والوزن الجزيئي. تعزى هذه الظاهرة إلى التعجيل الذاتي (Autoaccelaration)، والتي سبق مناقشتها بالتفصيل في الفصل الثالث.

الجدول ١

مقارنة بين عمليات إنتاج البولي ستايرين بواسطة بلمرة الكتلة المستمرة والبلمرة في العوالق المتقطعة

البلمرة في العالق	بلمرة الكتلة	
		(أ) الناحية الاقتصادية :
مكلفة وخاصة المواد العالقة والبادئات فيها الكثير من المشاكل كثير جداً في تلوث الماء المستخدم كوسط عالق	رخيصة سهلة قليل جداً	تكاليف المواد الأولية التشغيل والسيطرة تلوث
		(ب) مواصفات الإنتاج :
متوسطة بسبب تلوث البوليمر بالمواد العالقة والبادئات تتغير من وجبة إلى أخرى	ممتاز ثابتة	الشفافية ثبات المواصفات
		(ج) الناحية التقنية :
ترافق العملية صعوبات متعلقة بغسل وتنظيف البوليمر من المواد العالقة	ترافق العملية صعوبات في المزج والتحرك وانتقال الحرارة بسبب اللزوجة العالية	تغير مواصفات الإنتاج
سهلة	صعبة	

البلمرة في المحاليل Solution Polymerization

تعتبر البلمرة في المحاليل من أنواع البلمرة المتجانسة Homogenous polymerization. تتضمن هذه البلمرة التي تجري في مذيب مناسب لكل من المونومير والبوليمر والباديء، إن وجد، تكون لزوجة وسط البلمرة معتدلة نسبياً بحيث يسهل تحريك مزيج البلمرة وشم سهولة تبريده. عليه، لا يعتبر التبريد أو

السيطرة على درجة حرارة البلمرة مشكلة في هذا النوع من البلمرة إذ يمكن السيطرة على درجة حرارة البلمرة وذلك بتكيف ظروف التفاعل من ضغط ودرجة الحرارة بحيث يمكن السيطرة على درجة الحرارة بواسطة تصعيد المذيب Reflux أو المونومير.

إن البلمرة في المحاليل تقلل عادة سرعة التفاعل وتخفف الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج وخاصة عندما تكون البلمرة من نوع بلمرة بالإضافة بواسطة الجذور الحرة. وهذه تعتمد بالدرجة الأولى على نوع البوليمر المحضر ونوع المذيب وظروف البلمرة.

إن البلمرة في المحاليل قليلة الاستخدام على النطاق الصناعي وذلك لأن لمعظم البوليمرات المنتجة صناعياً طرقاً أكثر اقتصادية للبلمرة، لأن للبلمرة في المحاليل نقطة ضعف اقتصادية وهي استخدام المذيب الذي يكلف نسبة من تكاليف الإنتاج وكذلك تحتاج مثل هذه العمليات الصناعية إلى وحدات لتنقية المذيب وتطهيره وتجفيفه بغية إعادة استخدامه. وهذه العمليات مكلفة اقتصادياً. لهذه الطريقة من البلمرة مساوي أخرى تكمن في إزالة المذيب عن البوليمر. وهذه تتطلب وجود بعض عمليات التبخير أو الفصل، والمستخدم عادة هو طريقة التبخير في الضغط المخفف أو طرق الترسيب (Precipitation) وكلاهما مكلفة اقتصادياً.

تستخدم البلمرة في المحاليل عادة لإنتاج البوليمرات التي تستخدم عادة بهيئة محاليل كاستخدامات اللواصق Adhesive applications ولأغراض الطلاء Coating أو في صناعة بعض الأصباغ البلاستيكية. ففي هذه الاستخدامات لا يتطلب تبخير المذيب عن البوليمر. لقد استخدمت هذه الطريقة على النطاق الصناعي لإنتاج كوبوليمر الستايرين والاكريلو نتريل وفي إنتاج كوبوليمرات الستايرين الأخرى. فعند إنتاج كوبوليمر الستايرين - اكريلو نتريل تجري البلمرة في وسط يحتوي على 30% من أثيل البنزين أو التولوين كمذيب. فقد وجد بأن هذه النسبة تمثل الكمية المثلى للمذيب لأنها تعطي للبلمرة سرعة مناسبة إضافة إلى ذلك، فإن حدوث تفاعلات انتقال السلسلة إلى المذيب تكون محدودة نسبياً. تجري هذه العملية على النظام المستمر Continuous system، تبلغ نسبة الكومونوميرات المستخدمة حوالي ٧٠:٣٠ ستايرين اكريلو نتريل باستخدام مذيب بنسبة 20% وزناً. تجري البلمرة عند درجة 150°C وتستخدم المبادلات الحرارية Heat exchangers للسيطرة على درجة التفاعل.

وإن بلمرة بالإضافة الأيونية في المحاليل لم تصل لحد الآن مرحلة الاستخدام الصناعي ما عدا في صناعة المطاط. تستخدم طريقة البلمرة في المحاليل الكاتايونية لإنتاج عدد من الراتنجات البترولية ذات الأوزان الجزيئية الواطئة والبوليمرات الإسفلتية بطاقة عدة أطنان في السنة باستخدام عوامل مساعدة مثل حامض الكبريتيك وهاليدات الألمنيوم وكلوريد الحديدك وهاليدات البورون وغيرها.

إن انخفاض الوزن الجزيئي للبوليمر المنتج بهذه الطريقة وببطء سرعة تفاعل البلمرة في المحاليل، وخاصة بلمرة الاضافة، يعود إلى حدوث تفاعلات انتقال السلسلة إلى المذيب Chain transfer to solvent وتختلف المذيبات من حيث قابليتها على الاشتراك في مثل هذه التفاعلات. إضافة إلى ذلك فقد يكون للمذيبات الخاملة أي التي لا تشترك في تفاعلات انتقال السلسلة، تأثير على تركيب البوليمر الناتج. ومن الأمثلة على ذلك فقد وجد بأن التركيب الفراغي Stereoregularity لبولي كلوريد الفايثيل في البلمرة بواسطة الجذور الحرة يعتمد اعتماداً كبيراً على ثابت العزل الكهربائي Dielectric constant للمذيب المستخدم في البلمرة.

البلمرة في العوالق Suspension Polymerization

يمكن بلمرة العديد من المونوميرات غير المستقطبة بهيئة عوالق Suspension في الماء. وبذلك يمكن التخلص من الكثير من المشاكل والصعوبات المتعلقة ببلمرة الكتلة والبلمرة في المحاليل كمشكلة التبريد وتفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المذيب على التوالي، للبلمرة في العوالق ميزة أخرى على النوعين السابقين من البلمرة، وهي أن البوليمر المنتج بهذه الطريقة يكون على هيئة حبيبات صغيرة تسهل عملية فصلها وغسلها وتجفيفها.

أما من حيث سرعة البلمرة في العوالق فمماثلة لبلمرة الكتلة حيث أن البادى يكون مذاباً في المونومير وأن المونومير يكون منتشراً في وسط عالق كالماء مثلاً فعند تحريك المونومير يتحول إلى قطيرات صغيرة Droplets تتراوح أقطارها 0.1-1 ملم وأن كل قطيرة من هذه القطيرات تعتبر بلمرة كتلة مصغرة، وبغية منع التصاق هذه القطيرات مع بعضها يضاف إلى الوسط العالق مواد تدعى بالمواد المثبتة للعوالق (Suspension stabilizers). إن حجم القطيرات المونوميرية وبالتالي حجم الحبيبات البوليميرية الناتجة يعتمد اعتماداً كبيراً على سرعة المزج والتحرك وكمية ونوع المادة العالقة (Suspending agent) المستخدمة. يستخدم عادة نوعان من المواد العالقة يتضمن النوع الأول على البوليمرات العضوية الذائبة في الماء ويشمل النوع الثاني المركبات غير العضوية غير الذائبة في الماء. من الأمثلة على النوع الأول هي بولي (كحول الفايثيل) Poly (vinyl alcohol) وهيدروكسي اثيل سليولوز وبولي (حامض الاكريليك) Poly (acrylic acid) وبعض كوبوليمراته واستراته ومثيل سليولوز Methyl cellulose والجيلاتين. ومن الأمثلة على النوع الثاني من المواد العالقة هي الكاؤولين Kaolin وسليكات المغنيسيوم Magnesium silicates وهيدروكسيد الألمنيوم واكزالات الكالسيوم وكبريتات الباريوم وأنواع

الفوسفات المختلفة مثل فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ يعتقد بأن دور المواد المثبتة للعوالق يكمن في خفض أو منع التصادم المباشر الحاصل بين القطيرات المونوميرية .

للعوالق غير العضوية ميزة على العوالق العضوية تكمن في سهولة إزالتها عن البوليمر الناتج، إن مشكلة تلوث البوليمر بالمواد العالقة تعتبر من المساويء الرئيسية لهذه الطريقة من البلمرة.

أما بالنسبة لبلمرة المونوميرات التي لها قابلية للذوبان في الماء في الوسط العالق مثل حامض اللاكربليك والاكربونتريل وغيرها فتجري عادة بإضافة بعض الأملاح الالكتروليتية إلى الماء بغية تقليل ذوبان هذه المونوميرات في الماء.

إن البلمرة في العوالق المتبعة على النطاق الصناعي لإنتاج العديد من البوليمرات المهمة صناعياً منها مثلاً :

١- بولي (مثيل ميثا اكريلات) Poly(methylmethacrylates)

٢- بولي ستايرين والبولي ستايرين المحور بالمطاط

Polystyrene and rubber-modified polystyrene

٣- بولي كلوريد الفايثيل وكوبوليمراته

Polyvinylchloride and its copolymers

٤- بولي كلوريد الفايثيليدين وكوبوليمراته مع كلوريد الفايثيل

Poly vinylidene chloride and vinylchloride copolymers

٥- كوبوليمرات (الستايرين - اكاريلونتريل)

Syrene-acrylonitrile copolymers

٦- كوبوليمرات (الستايرين - اكاريلونتريل) المحورة بالمطاط (ABS)

Rubber modified styrene acrylonitrile copolymers (ABS)

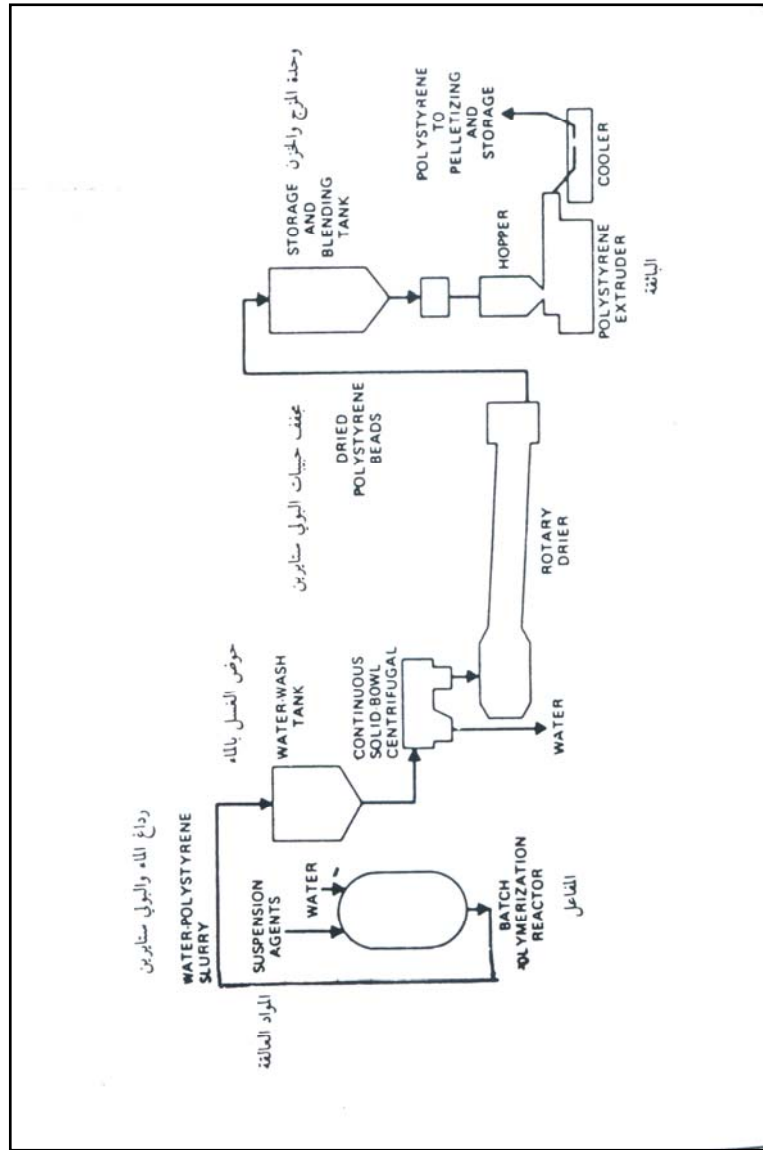
إن معظم التكنولوجيات الصناعية للبلمرة في العوالق تعتمد على النظام المتقطع (نظام الوجبات) Batch systems. غير أن هنالك بعض التكنولوجيات التي تعمل بالأنظمة المستمرة Continuous systems أو الأنظمة شبه المستمرة Semicontinuous systems.

يشحن المفاعل المصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ أو المبطن بالزجاج Glass lined والمزود بمحرك بـ ٢٠٠ جزء من الماء المقطر التوصيلي و ٠,١ جزء من المواد المثبتة للعوالق مثل بولي (حامض الاكربليك) ثم يزاح الأوكسجين من المفاعل بواسطة النتروجين بعد ذلك يضاف إلى المفاعل ١٠٠ جزء من الستايرين المقطر حديثاً و ٠,١ جزء من بيروكسيد البنزويل ، ثم يسخن مزيج التفاعل مع التحريك لمدة ست ساعات عند

درجة 90°C و ثم يستمر التسخين مع التحريك لثمانية ساعات أخرى عند درجة 130°C . فتحت هذه الظروف يمكن بلوغ نسبة تحويل تقرب من 100% مكونة بذلك حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم تبلغ أقطارها حوالي ٣ ملم بعد ذلك يحول العالق بواسطة الطرد المركزيه ثم يغسل ويجفف كما مبين في المخطط الموضح في الشكل ٥ . وبعد مرحلة التجفيف تضاف إلى حبيبات البوليمر بعض الإضافات Additives كالأصبغ والمثبتات المختلفة Stabilizers والمضادات للأكسدة Antioxidants والملدنات Plasticizers حسب استخدام البوليمر ثم تصهر هذه الحبيبات وتبثق Extruded وتقطع إلى حبيبات تبرد وتخزن أو تصنع حسب الحاجة.

البلمرة في المستحلبات Emulsion polymerization

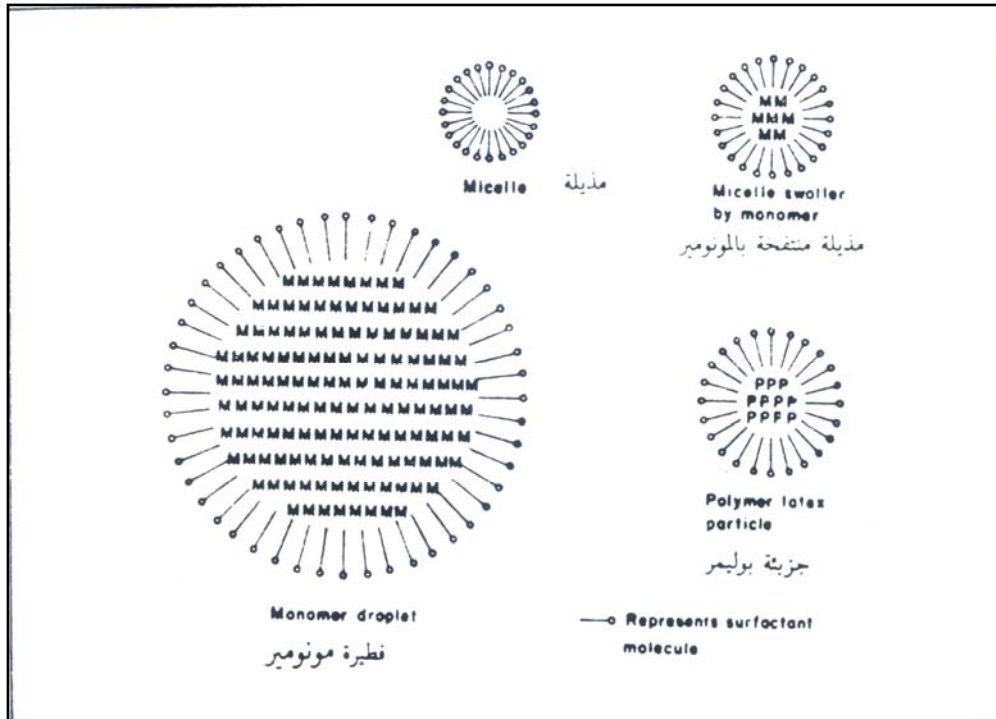
تشمل هذه الطريقة من البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous polymerization على طورين وهي ملائمة عادة لبلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة، يكون المونومير متوزعاً في وسط البلمرة على النحو التالي: الأغلبية العظمى من المونومير تكون على هيئة قطيرات صغيرة يبلغ عددها حوالي ١٠^{١٠} قطيرة في السنتمتر المكعب من الماء منتشرة في الوسط المستحلب وجزء قليل منها يكون ذائباً في الوسط المستحلب والجزء الثالث والذي يمثل أيضاً نسبة قليلة يكون محصوراً داخل المذيلات Micelles الصابونية التي تكونها جزيئات المادة المستحلبة التي تضاف عادة إلى وسط البلمرة . هناك أنواع مختلفة من المواد المستحلبة الملائمة لهذا الغرض منها المستحلبات الجزيئية مثل هيدروكسيد أثيل سليلوز وبولي كحول الفانيل وبولي (أوكسيد الاثيلين) والمستحلبات الأناوينية كالصابون والفوسفات وكبريتات الالكيل Alkyl sulphates وسلفونات الالكيل Alkyl sulphonates .



الشكل ٥: مخطط يوضح المراحل الإنتاجية الأساسية في صناعة البولي ستايرين بواسطة البلمرة في العوالتق.

تترتب جزيئات المادة الصابونية على هيئة مذيلات عندما يبلغ تركيزها حداً معيناً يدعي التركيز الحرج للمذيلات Critical micelle concentration. يكون الجزء المحب للماء Hydrophilic من الجزيئية الصابونية إلى الخارج والجزء الكاره للماء Hydrophobic إلى الداخل كما مبين في الشكل ٦. تتراوح أبعاد هذه المذيلات بين ٢٥ - ٥٠ أنغستروم ويبلغ تركيزها حوالي 10^{-17} - 10^{-18} مذيل / سم^٣ من الماء المكون للوسط المستحلب وإن حجم وعدد هذه المذيلات يعتمد على كمية المادة المستحلبة المستخدمة نسبة

إلى كمية المونومير فكلما ازداد تركيز المادة المستحلبة يزداد عدد المذيلات ويقل حجمها أي تزداد المساحة السطحية الكلية للمذيلات بازدياد تركيز المادة المستحلبة وباستطاعة هذه المذيلات امتصاص المونومير المنتشر في الوسط المستحلب وبذلك تنتفخ (Swelling) قليلاً تكون هذه العناقيد من الجزيئات الصابونية أو المذيلات في حالة توازن ديناميكي (Dynamic equilibrium) مع المادة المستحلبة المذابة بهيئة محلول مائي. تحتوي كل مذيلة على 50-100 جزيئة من المادة الصابونية وأن لإضافة المادة المستحلبة تأثير كبير على سير البلمرة ولعل أهم السمات الأساسية لهذا النوع الفريد من النوع هي:



الشكل ٦: مخطط توضيحي يبين مكونات البلمرة المستحلبة

- ١- إمكانية الحصول على بوليمر ذي وزن جزيئي عالي جداً وعند سرعة بلمرة عالية جداً.
- ٢- بقاء لزوجة محيط البلمرة واطئة نسبياً مما يسهل عملية التحريك وتبريد مزيج التفاعل ثم السيطرة على درجة حرارة البلمرة.
- ٣- إن المستحلبات البوليمرية مستقرة نسبياً ولهذا السبب يمكن استخدام المستحلبات البوليمرية في الكثير من الاستخدامات كما في صناعة الأصباغ ولأغراض الطلاء (Coating).
تتسم هذه البلمرة بإمكانية زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر دون تغيير سرعة التفاعل.

مكونات نظام البلمرة المستحلبة

في بداية البلمرة المستحلبة يتكون نظام البلمرة من ثلاث مكونات رئيسية وهي :

أ- المذيلات الصابونية المنتشرة في الوسط الغروي والمنتفخة بالمونومير والتي تبلغ أقطارها حوالي ٥٠ انكستروم .

ب- قطيرات المونومير المثبتة بواسطة جزيئات المادة الصابونية والتي تبلغ أقطارها المذيلات الصابونية بالمونومير من خلال انتشاره عبر الوسط المستحلب.

ج- الطور المائي الذي يحتوي على البادى بشكل ذائب والبادئات المستخدمة لهذا الغرض عادة هي بادئات الأكسدة والاختزال Redox initiator والتي تتألف عادة من البيروكسيدات وبعض العوامل المختزلة، ويحتوي الطور المائي على الكتروليت الغاية منه المحافظة على استقرار التراكيب العنقودية أو المذيلات والسيطرة على حجم هذه المذيلات. ويحتوي الطور المائي على محلول منظم (Buffer solution) يكمن دوره في السيطرة على سرعة تفاعلات البدء للأكسدة والاختزال.

إضافة إلى ذلك فإن الطور المائي يحتوي على نسبة قليلة من المونومير الذائب بفعل جزيئات المادة الصابونية التي يبلغ تركيزها حوالي 1-5% من تركيز المونومير. يبين الجدول ٢ أهم المكونات الأساسية المستخدمة للبلمرة المستحلبة لمطاط الستايرين - بيوتادايين.

الجدول ٢

مكونات البلمرة المستحلبة المستخدمة لإنتاج الستايرين - بيوتادايين

جزء بالوزن	Component	المكونات
٢٥	Styrene	ستايرين
٧٥	Butadiene	بيوتادايين
١٨٠	Butadiene	بيوتادايين
5.0	Water	
0.5	Emulsifier	المادة المستحلبة
0.0024	Mercaptan	المركبتان
٠,٠٣	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
٠,١٤	Cumene	الكيومين
٠,١٨	FeSO ₄	كبريتات الحديد
	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	بايروفوسفات الصوديوم

إن لكل من المكونات المذكورة في الجدول (٢) تأثير معين على البلمرة . فمثلاً ، تضاف المركبتان لغرض السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج لكونه عامل يشترك في تفاعلات انتقال السلسلة Chain transfer . أما البادى في هذه الطريقة فيتألف من هيدروبيروكسيد الكيومين وكبريتات الحديدوز كبادئ أكسدة اختزالية. أما دور الفركتوز Fructose فيمكن في إعادة اختزال أيونات الحديد الناتجة في تفاعلات البدء. وتضاف بايروفوسفات الصوديوم بغية إذابة أملاح الحديد في وسط التفاعل القاعدي.

موقع حدوث تفاعلات البلمرة في المستحلبات

نظراً لاستخدام بادئات ذائبة في الطور المائي فإنه على الأغلب تتولد الجذور الحرة في الطور المائي وإن معدل تكون الجذور الحرة (Ri) يكون بحدود ١٣١٠ جذر حر/سم^٣/ثانية. أما أين تحدث تفاعلات النمو في هذا النوع من البلمرة فإنها لا تزال موضع نقاش.

هناك ثلاثة احتمالات متوقعة لحدوث تفاعلات البلمرة من حيث الموقع في الوسط المستحلب. فقد تحدث البلمرة في المحلول المائي وذلك لاحتوائها على نسبة قليلة من المونومير الذائب ووجود الجذور الحرة المتولدة في المحلول المائي. غير أن مدى حدوث هذه التفاعلات في المحلول المائي قليل جداً بسبب التراكيز الواطئة للمونومير المتداوب بفعل جزيئات المادة الصابونية. الموقع المتوقع الآخر لتفاعلات البلمرة هو قطيرات المونومير المنتشرة في الوسط المستحلب بسبب إحاطتها بجزيئات المادة الصابونية غير أن احتمال حدوث تفاعلات البلمرة داخل هذه القطيرات مستبعد جداً لكون البادئات المستخدمة في البلمرة المستحلبة من النوع الذائب في الماء وغير الذائبة في البادئات المستخدمة في البلمرة المستحلبة من النوع الذائب في الماء وغير الذائبة في المونومير. وهذه نقطة اختلاف رئيسية بين البلمرة المستحلبة والبلمرة في العوالق لأنه في البلمرة في العوالق تستخدم البادئات الذائبة في قطيرات المونومير.

الموقع الآخر المتوقع لحدوث تفاعلات البلمرة هي المذيلات أو العناقيد الصابونية (Micelles) وهذا الموقع هو الأكثر احتمالية وذلك للأسباب التالية:

- أ- إن المذيلات الصابونية تعتبر نقطة التلاقي بين جزيئات المونومير العضوية والبادئات الذائبة في الماء.
- ب- إن المذيلات تحتوي على تراكيز عالية نسبياً من المونومير والكافية لحدوث تفاعلات البلمرة إضافة إلى كبر نسبة مجموع المساحات السطحية إلى حجوم هذه المذيلات مقارنة بقطيرات المونومير وذلك لزيادة عدد المذيلات الصابونية وصغر حجمها مقارنة بقطيرات المونومير. فيبلغ عدد المذيلات حوالي 10^{10} مذيلة / سم³ مقارنة بـ 10^1 قطيرة / سم³ من قطيرات المونومير عليه فإن احتمال اقتناص المذيلات للجذور الحرة المتولدة في الطبقة المائية تكون أكبر بكثير من احتمال دخول الجذور الحرة إلى قطيرات المونومير.
- ج- إن الحصول على بوليمر ذي وزن جزيئي عال جداً أكبر مما للبوليمر المستحصل في بلمرة العوالق يؤيد حدوث البلمرة في موقع آخر غير قطيرات المونومير ويمكن تفسير ذلك بافتراض أن البلمرة تحدث في المذيلات الصابونية وذلك لسببين الأول أن دخول جذر حر إلى المذيلة الصابونية يبدأ تفاعلات البلمرة وتستمر تفاعلات النمو لحين دخول جذر حر آخر.

البلمرة الترسيبية Precipitation Polymerization

في بعض أنواع بوليمرات الإضافة يكون البوليمر غير ذائب في المونومير أو أن في بعض أنواع بلمرة المحاليل يكون البوليمر غير ذائب في المذيب المستخدم. عليه، فيترسب البوليمر حال تكونه بهيئة أجزاء صغيرة لا تزال تحوي على الجذر الحر القادر على الاشتراك في مزيد من تفاعلات البلمرة لهذا السبب يلاحظ حدوث زيادة في سرعة التفاعل بعد ترسيب البوليمر لأن الجذور الحرة المدفونة في هذه الأجواء المترسبة تبقى فعالة وإن حدوث تفاعلات الانتهاء بين أي سلسلتين ناميتين تكون مستبعدة جداً ومثل هذه البلمرة تدعى بالبلمرة الترسيبية.

من الأمثلة على هذا النوع من البلمرة هي بلمرة الستايرين في مذيبات مثل الكحولات وبلمرة مثيل ميثا إكريلات في الماء أو بلمرة الاكريلو نتريل في الماء وبلمرة الكتلة لكلوريد الفايثيل ولكوريد الفايثيلين لأن البوليمرين الناتجين من المونوميرين الأخيرين لا يذوبان في المونوميرين المكونين لهما. إن هذه الطريقة من البلمرة متبعة صناعياً وعلى نطاق محدود جداً لإنتاج بولي كلوريد الفايثيل.

هنالك طرق أخرى للبلمرة مثل البلمرة في الطور الغازي Gas-phase polymerization. والبلمرة في الحالة الصلبة ولكن لعدم أهميتها من الناحية الصناعية في الوقت الحاضر فلن نتطرق إليها في هذا الكتاب.

الفصل الخامس : طرق تشكيل المعادن

تعتبر مرحلة تصنيع المواد البوليمرية من المراحل النهائية والأساسية في الصناعات البوليمرية لأنها تحدد الكثير من مواصفات الحاجيات النهائية، مثل قوتها وصلادتها وشكلها النهائي. وتؤثر طريقة التصنيع على الخصائص الميكانيكية للحاجيات النهائية، وهناك طرق عديدة، البعض منها عامة لمعظم البوليمرات والبعض الآخر طرقاً خاصة بتصنيع نوع معين من المواد البوليمرية. فمثلاً تختلف طرق تصنيع الراتنجات الحرارية (Thermosetting resin) عن طرق تصنيع بقية الأصناف البوليمرية لكون البوليمرات النهائية غير قابلة للانصهار أو التليين (Softening) وفي الواقع إن التركيب النهائي لهذه البوليمرات يكتمل أثناء تصنيعها. من ناحية أخرى فإن طرق تصنيع البوليمر الواحد تحددها طبيعة الناتج المراد تصنيعه وشكله الهندسي والهيكل الخارجي له. فمثلاً تختلف الطرق المتبعة في تصنيع البولي إيثيلين لإنتاج الأنابيب البلاستيكية عن تلك المستخدمة لتصنيع نفس البوليمر لإنتاج رقائق (Films) البولي إيثيلين وتختلف الأخرى عن الطرق المتبعة في إنتاج القناني البلاستيكية أو ألياف البولي إيثيلين. من ناحية أخرى، فإن طرق التصنيع تتحدد ببعض الخواص الفيزيائية للبوليمر مثل درجة انصهاره ودرجة تليينه ودرجة انتقاله الزجاجي ودرجة تبلوره والثبات الحراري للبوليمر وتعتبر هذه الخاصية الأخيرة مهمة جداً إذ تحدد طرق التصنيع لبعض البوليمرات التي تكون منصهراتها غير مستقرة عند الدرجات الحرارية المرتفعة. من الأمثلة على ذلك هو بولي اكريلونتريل الذي يتفكك منصهره وكذلك الحال بالنسبة للبوليمرات التي لها درجات انصهار مرتفعة نسبياً فلا بد من إجراء بعض التحويرات التكنولوجية لغرض تسهيل عملية تصنيعها، إما بخفض درجة انصهارها أو باستخدام طرق محورة لتصنيعها. وللوزن الجزيئي للبوليمر أهمية بالغة في اختيار طريقة التصنيع المناسبة للبوليمر. ويعود سبب ذلك لأن لزوجة منصهر البوليمرات تعتمد اعتماداً كبيراً على الوزن الجزيئي للبوليمر وتوزيعه. ولهذا السبب فإن البوليمرات المتطرفة في الوزن الجزيئي يصعب تصنيع منصهراتها بالطرق الاعتيادية ويتحدد أيضاً بشكل وهيئة الحاجيات التي تصنع منها.

معامل الانسياب (لزوجة المنصهر) Melt Index melt viscosity

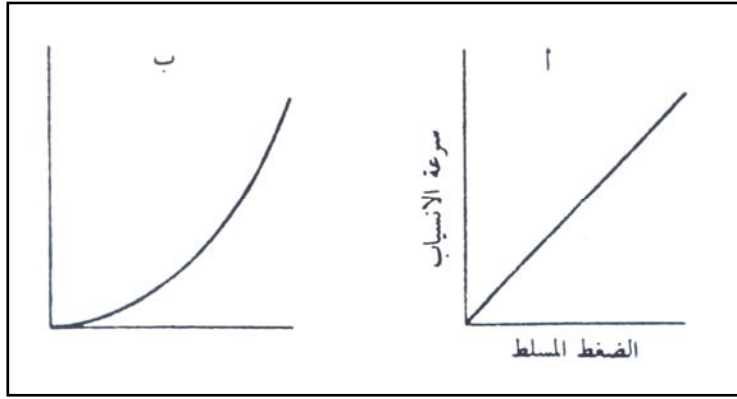
نظراً لاعتماد معظم طرق تصنيع البوليمرات على لزوجة منصهراتها عند الدرجات الحرارية المختلفة، فلا بد هنا من الإشارة إلى هذه الخاصية التصنيعية المهمة جداً وهي تدعى بمعامل السيولة (Melt Index) والذي يدعى في بعض المصادر بلزوجة المنصهر (Melt viscosity).

فمن الجدير بالذكر أن معامل السيولة يعتمد على الكثير من العوامل منها الوزن الجزيئي للبوليمر ودرجة التشابك (Crosslinking) ودرجة التفرع (Branching) وتوزيع الوزن الجزيئي (Molecular weight distribution)، وغيرها من العوامل الأخرى. إن معامل السيولة هو الذي يحدد صفات الانسياب (Flow properties) لمنصهرات البوليمرات ويدعي على علم دراسة صفات انسياب منصهر البوليمر بعلم الانسياب (Rheology).

إن معامل الانسياب (Melt index) يوصف سلوك الانسياب لمنصهرات البوليمرات عند درجات حرارية محددة وتحت ضغوط معينة. فكلما يزداد معامل السيولة تقل لزوجة المنصهر والعكس صحيح. والمعروف بأن لزوجة المنصهر تمثل المقاومة للانسياب التي تحصل لمنصهر البوليمر. ولهذه الخاصية مهمة أساسية في تصنيع العديد من الحاجيات مثل الرقائق (Films) والأنابيب (Pipes)، والحاويات (Containers) والصفائح والقابلات وغيرها. عليه، فالراتجات البوليمرية التي لها معامل سيولة عالي تتساب منصهراتها بسهولة أكثر من نظيراتها التي لها معامل سيولة منخفض، أي ذات لزوجة منصهر عالية. وتعتبر هذه الخاصية حجر الأساس في جميع طرق تصنيع البوليمرات التي تتلخص بصهر البوليمر ثم تحويل المنصهر ليأخذ شكلاً مناسباً إما على هيئة قالب أو تشكيله حسب طبيعة الحاجيات المراد إنتاجها.

إن مصطلح الانسياب (Flow) لمنصهرات البوليمرات يختلف عما هو متعارف عليه بالنسبة للسوائل بشكل عام. فالمقصود بالانسياب هو الحجم المندفع من السائل عبر فتحة معينة، فإن الانسياب بالنسبة للسوائل الاعتيادية يتناسب طردياً مع الضغط المسلط عليه، وهذا السلوك معروف تحت اسم الانسياب النيوتوني (Newtonian flow) وتدعى مثل هذه السوائل بالسوائل النيوتونية (Newtonian fluid) كالماء مثلاً كما مبين في الشكل ١ المتمثل بالخط المستقيم. أما منصهرات البوليمرات فتسلك سلوكاً يختلف عن ذلك فيلاحظ من الشكل ١ أن الزيادة في سرعة الانسياب (Flow Rate) تزداد بتعجيل أكثر من الضغط المسلط كما هو مبين في الخط المنحني. وهذا يعني أن سلوك الانسياب لمنصهرات البوليمرات العالية اللزوجة يعتمد اعتماداً كبيراً على ظروف تصنيع البوليمر أي الضغط المسلط ودرجة الحرارة. وهذان العاملان مهمان جداً في التصنيع، وإن هذا السلوك الانسيابي قد يختلف من بوليمر إلى آخر ولا يجوز تطبيق نفس الظروف على بوليمر آخر من نفس الصنف وحتى على نفس البوليمر ولكن ذات خصائص أخرى مثل الوزن الجزيئي وتوزيعه ودرجة تشابكه وغيرها. من ناحية أخرى، فقد يكون لبوليمرين نفس معامل السيولة ولكنها تختلف في انسيابها تحت تأثير الضغط ودرجة الحرارة. فقد يكون أحدهما أكثر تأثراً بالضغط المسلط بينما يكون الآخر أكثر تأثراً بالنسبة لدرجة الحرارة. ولهذا السبب فإن دراسة ظروف التصنيع المثالية لكل بوليمر ذي مواصفات معينة ضرورة لا بد منها قبل

تصنيع البوليمر. وعادة يحصل المصنع على هذه المعلومات من المنتج للبوليمر فهناك ظروف مثلى من ضغط ودرجة حرارة لتصنيع كل بوليمر ذي مواصفات محددة.



شكل ١: العلاقة بين سرعة الانسياب والضغط المسلط
(أ) سوائل نيوتونية (ب) غير نيوتونية.

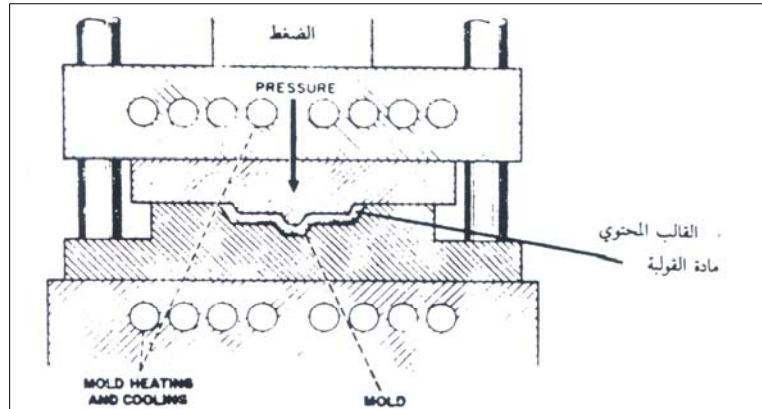
يقاس معامل السيولة بواسطة أجهزة خاصة تدعى بمقياس معامل السيولة (Melt Flow Indexer, MFI) وتتضمن طريقة القياس قياس كمية المنصهر البوليمر التي تخرج من فتحة محددة تحت تأثير ضغط معين، وعند درجة حرارية محددة حسب نوع البوليمر. فبالنسبة للبولي إيثيلين مثلاً تقاس كمية المنصهر المبتوقة خلال فتحة لمدة عشرة دقائق عند درجة حرارة 190°C . وإن زيادة معامل السيولة للبوليمر تساعد المصنع على سرعة التصنيع لأنها تحتاج إلى وقت أقصر، مثلاً، لملء فجوة القالب وتساعد أيضاً على تصنيع البوليمر تحت ضغط أو درجة حرارة أوطأ.

تصنيع البوليمرات بواسطة القوالب بالكبس Compression Molding

تعتبر هذه الطريقة لتصنيع البوليمرات من أقدم الطرق ويعود تاريخها إلى عام ١٩٠٩م عندما استطاع (Buckelund) من تصنيع راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol Formaldehyde على هيئة Bakelite التي تعود التسمية نسبة له.

تعتبر هذه الطريقة من التصنيع من الطرق الأساسية في تصنيع الراتنجات المتصلبة حرارياً (Thermoset). وتستخدم على نطاق ضيق لتصنيع بعض الحاجيات البلاستيكية والمطاط البسيطة، تتميز هذه الطريقة من التصنيع ببساطتها ورخص المعدات المستخدمة في التصنيع. فكل ما تحتاجه العملية هو القالب الذي

يتكون عادة من جزئين ومعدات لتسخين جزئي القالب (Mold) ومعدات للضغط. تتلخص هذه الطريقة من التصنيع بوضع كمية من مسحوق القولية (Molding powder) من الراتنجات المتصلبة حرارياً في الجزء السفلي من القالب ويسخن القالب إلى أن يصبح ليناً ليتخذ شكل القالب. عندئذ ينطبق جزئاً القالب على بعضهما ويبقى البوليمر تحت تأثير ضغط عال يتراوح ١٠ كجم/سم^٢ لفترة محددة من الزمن. تعتمد على نوع البوليمر وسمك الحاجة المصنوعة إلى أن يأخذ البوليمر شكل القالب. وتكتمل التفاعلات التشابكية (Crosslinking) في البوليمرات. يبين الشكل ٢ مخططاً للتصنيع بواسطة هذه الطريقة. مثلاً إدخال منصهر البوليمر إلى القالب و ثم ترك البوليمر تحت الضغط أن يأخذ شكل القالب و ثم يفتح القالب لإخراج المادة. يستخدم في الوقت الحاضر على نطاق ضيق ما يدعى بالقولية بالضغط البارد (Cold molding) وتستخدم هذه الطريقة في إنتاج بعض الأجزاء المستخدمة في الصناعات الكهربائية مثل صناعة بعض العوازل. تتلخص هذه الطريقة بوضع المادة التي تحتوي على نسبة عالية من المائات (Fille) والتي تكون عادة من الراتنجات المتصلبة حرارياً ثم يجري كبسها تحت تأثير ضغط عالي فتتماسك أجزاء القطعة بفعل الراتنج الذي يسلك كمادة رابطة (Binder) تخرج القطعة من القالب وتوضع في فرن مسخن عند درجة حرارة معينة حسب البوليمر إلى أن يكتمل تصلب البوليمر ويكتمل حدوث تفاعلات التشابك.



شكل ٢: مخطط للتصنيع بواسطة القولية بالكبس

من الراتنجات المتصلبة حرارياً (Thermosets) مثل راتنجات الفينول فورمالدهيد و اليوريافور مالدهيد والميلامين فورمالدهيد وبعض راتنجات الالكيدات (Alkide resins) راتنجات الايبوكسيدات (Epoxy resins) وبعض بوليمرات السليكون تستخدم على نطاق ضيق في تصنيع بعض الأجزاء المطاطية ذات الأشكال البسيطة.

متطلبات التصنيع بواسطة القوالب بالكبس Requirements of compression molding

عند التصنيع بواسطة القوالب بالكبس لا بد من الإشارة إلى خمسة عناصر رئيسية في العملية التصنيعية، وهي:

- أ- **تصميم الحاجة المصنعة:** عند تصميم الحاجة التي يجري تصنيعها بواسطة القوالب بالكبس يجب التمعن في طبيعة الراتنجات المستخدمة في التصنيع وقوة المادة عند تقسيئها. ويجب أن تكون الحاجة ذات سمك مناسب وخالية من الزوايا الحادة وبسيطة الشكل. يجب أن تكون الحاجة المصنوعة قوية لكي يسمح بإخراجها من القالب دون أن تتكسر أو تتشوه.
- ب- **اختيار المادة:** يجب بذل العناية الفائقة في اختيار الراتنجات المناسبة للتصنيع بهذه الطريقة، فإن للراتنجات المختلفة خواص انسيابية متباينة، وتحتاج إلى أوقات محددة للتقسية (Curing times) عند درجات حرارية مختلفة، ذات مواصفات ميكانيكية وكيميائية وكهر بائية مناسبة لطبيعة استخدام الحاجة المصنوعة.
- ج- **تصميم القالب:** بالرغم من أن الشكل العام للقالب يتبع شكل الحاجة المراد تصنيعها إلا أن هنالك عدد آخر من العوامل التي تؤثر على تصميم القالب وبنائه، وهي:
 - ١- يجب أن يكون القالب قوياً ومتيناً يتحمل الضغط المسلط عليه عند درجة حرارة القوالب.
 - ٢- يجب أن يحتوي القالب على نتوءات خاصة متحركة تسهل إخراج الحاجة من القالب.
 - ٣- يجب أن تكون السطوح الداخلية للقالب ملساء لتسهيل عملية إخراج الحاجة من القالب ويجب أن يكون مقاوماً للتعرية (Erosion) نتيجة للاستخدام المتواصل.
 - ٤- يجب أن يكون القالب مصمماً بحيث يمكن تسخينه وتبريده بشكل متجانس.
- د- **مكائن التصنيع:** هنالك أنواع متعددة من مكائن التصنيع. فمنها السريعة ومنها البطيئة ومنها الكبيرة ومنها الصغيرة، والآلية واليدوية. وإن اختيار النوع المناسب من مكائن التصنيع مهم جداً ويعتمد على طبيعة الراتنج وعلى حجم الحاجة المراد تصنيعها.
- هـ- **المشغل:** نظراً لحدوث بعض التفاعلات الكيميائية أثناء عملية تصنيع بعض الراتنجات بهذه الطريقة ولتعدد المتغيرات التي يجب السيطرة عليها مثل درجة الحرارة وزمن التقسية والضغط اللازم لذلك يجب أن يكون المشغل ذو ممارسة جيدة ومتمرن على هذه العمليات.

مساوئ ومزايا القوالب بالكبس Advantages and Disadvantages of Compression Molding

للقوالب بالكبس بعض المزايا ويمكن تلخيص هذه المزايا بنقطتين أساسيتين:

(أ) تحتاج هذه الطريقة من التصنيع إلى معدات بسيطة رخيصة الثمن مقارنة مع المعدات التي تحتاجها الطرق الأخرى من التصنيع.

(ب) النماذج المصنعة بهذه الطريقة تكون خالية من أي توتر (Strain) ولهذا السبب تفضل هذه الطريقة البسيطة في تحضير النماذج المستخدمة في الفحوصات المخبرية.

ولكن لهذه الطريقة عدد من المساوي التي تحد من استخدامها في تصنيع البوليمرات. وكما ذكرنا سابقاً بأن استخدامها مألوفاً على النطاق الصناعي في تصنيع الراتنجات المتصلبة حرارياً. ومن أهم مساوي هذه الطريقة ما يلي:

أ- إن الطاقة الإنتاجية للتصنيع بهذه الطريقة واطئة نسبياً مقارنة بالطرق الأخرى للتصنيع. ويعود سبب ذلك إلى الفترة الزمنية الطويلة للكورة الواحدة (Cycle). فلو أخذنا مثلاً البولي إيثيلين فعند تصنيعه بهذه الطريقة يجب أن يتبع التدرج التالي:

تسخين القالب إلى أن تبلغ درجة حرارته حوالي $140-160^{\circ}\text{C}$ وقد يستغرق ذلك حوالي $10-20$ دقيقة وبعد التوصل إلى هذه الدرجة الحرارية التي هي أعلى من درجة انصهار البولي إيثيلين (130°C) يسلط ضغطاً على البوليمر الموجود في القالب ليأخذ منصهر البوليمر شكل القالب وعندما يبلغ الضغط المسلط حوالي $35-70$ كجم / سم² يبرد القالب آنياً بإمرار الماء البارد في القالب في فتحات التبريد الخاصة بذلك ويجب أن يحتفظ بالضغط عند هذا المدى العالي لكي لا يحصل هنالك أي تغيير أو تشوه في شكل النموذج أثناء تبريده. عليه، فعندما تبلغ درجة الحرارة 75°C يجب أن يكون الضغط قد بلغ حده الأعلى وعملية التبريد هذه قد تستغرق فترة ($5-10$) دقائق أخرى وثم يبرد القالب بسرعة إلى أن تبلغ درجة حرارته 40°C عندئذ يرفع الضغط وذلك لتصلب النموذج وأخذه شكل القالب المحدد به عندئذ يفتح القالب ويخرج منه النموذج المصنوع. يلاحظ من تتبع هذه المراحل التصنيعية أن الكورة أو الدورة الواحدة للتصنيع قد تستغرق نصف ساعة وأن هذا الوقت قد يكون أطول بالنسبة للبوليمرات التي تنصهر في درجات حرارية أعلى.

ب- يجب أن تكون السيطرة على عملية التصنيع دقيقة ومضبوطة جداً أو فإنها تؤدي إلى تكون فقاعات هوائية أو تترك أخاديد على النموذج ويحدث ذلك عندما يكون الضغط المسلط غير كاف أو عدم الاحتفاظ بالضغط عند مرحلة التبريد.

إضافة إلى التكاليف الاقتصادية التي تحتاجها العملية من حيث التسخين والتبريد والضغط، فيستخدم عادة للتسخين أما الماء الساخن أو الزيت المسخن أو بواسطة التسخين الكهربائي.

القولبة بالقذف Injection molding

في هذه الطريقة من التصنيع يسخن البوليمر إلى أن ينصهر مكوناً منصهراً لزجاً. و ثم يقذف المنصهر إلى داخل قالب بارد نسبياً ذات تجويف يمثل شكل الحاجة المراد إنتاجها فيبرد المنصهر آخذاً شكل القالب ويتصلب ثم يفتح جزئاً القالب ويقذف الجزء المصنوع إلى خارج القالب. تتميز طريقة القولبة بالقذف بالسرعة والدقة التصنيعية العالية غير أنها تحتاج إلى معدات معقدة نسبياً مقارنة بطريقة القولبة بالكبس لأن العملية تتم بشكل آلي وفق منهاج خاص.

هناك نوعان من القولبة بالقذف قيد الاستعمال في الوقت الحاضر حسب نوع المعدات المستخدمة هي:

(أ) القولبة بالقذف المكبسية Plunger injection molding

(ب) القولبة بالقذف الحلزونية Spiral Injection molding

إن عملية القولبة بالقذف هي عملية دورية (Cyclical process) تتبدى بانطباق جزئي القالب على بعضهما وحركة المكبس أو الحلزوني إلى الأمام لغرض دفع منصهر البوليمر تحت ضغط عالي إلى فجوة القالب من خلال مجرى ضيق يدعى (runner) تتبعها عملية فتح جزئي القالب وقذف الجزء المصنوع. وتدعى هذه الفترة الزمنية بزمان دورة القذف (Injection cycle time). وتتراوح هذه الفترة الزمنية بين ١٠ - ٣٠ ثانية حسب حجم الحاجة المصنوعة التي قد يتراوح وزنها بين بضعة غرامات لغاية عدة كيلوغرامات مثل هيكل الداخلي للثلاجة أو الهيكل الخارجي للتلفزيون أو الراديو أو ما شابه ذلك.

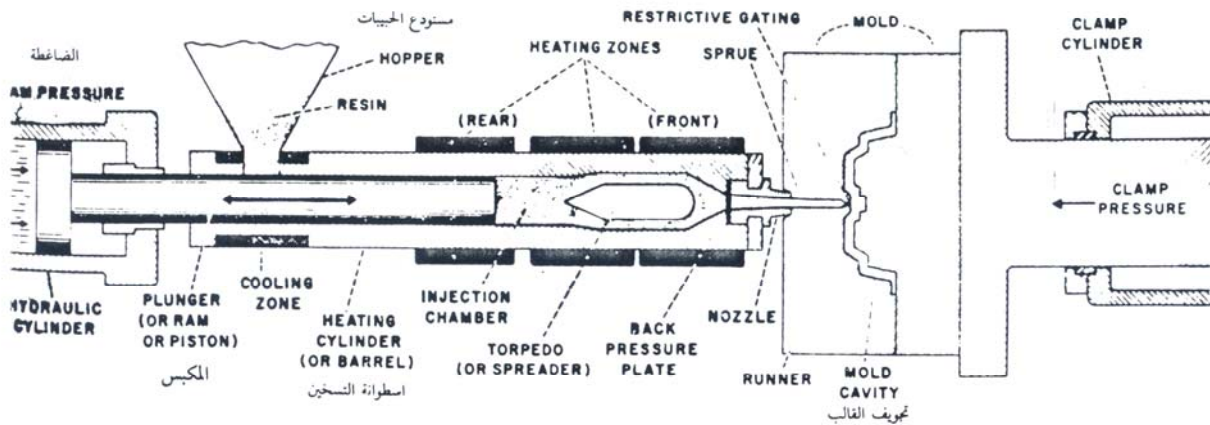
القولبة بالقذف المكبسية Plunger injection molding

يمثل الشكل (٣) مخططاً مبسطاً لمقطع عرضي لنموذج من معدات القولبة بالقذف المكبسية فتتألف كما مبين في الشكل من خزان لحبيبات البوليمر المراد تصنيعه يدعى (Hopper). تنزل حبيبات البوليمر من الخزان على هيئة وجبات (Batches) محددة مسبقاً أما على أساس الوزن أو على أساس الحجم في اسطوانة التسخين (Heating chamber). عندما يكون المكبس الموجود داخل هذه الأسطوانة منسحباً إلى الخلف، فتبدأ دورة القذف باندفاع المكبس بسرعة إلى الأمام ضاغطاً راتنج البوليمر إلى داخل اسطوانة التسخين التي تحتوي على طوربيد (Torpedo) يساعد على مزج وتجانس منصهر البوليمر. فكلما اندفع المنصهر إلى الجزء الأمامي من اسطوانة التسخين تصبح درجة حرارته مقاربة إلى درجة حرارة الاسطوانة أثناء مروره بين الطوربيد و سطح الاسطوانة. فعندما يصل المنصهر فوهة القذف (Nozzle) يكون قد بلغ منصهرة اللزوجة المناسبة للتصنيع عند درجة حرارة التصنيع المقررة.

فعندما يبلغ المنصهر هذه الفوهة يندفع المكبس بسرعة كبيرة إلى الأمام دافعاً المنصهر إلى تجويف القالب . خلال هذه الفترة تكون قد نزلت دفعة أخرى من حبيبات البوليمر إلى اسطوانة التسخين لكي تلين ليسهل طرد الهواء الموجود فيها بفعل حركة المكبس داخل الأسطوانة. وهكذا تتكرر هذه العملية بسرعة كبيرة وبشكل آلي.

القولبة بالقذف الحلزونية The screw injection molding

في هذه التقنيات التي طورت حديثاً بالنسبة للقولبة بالقذف تحتوي اسطوانة التسخين على تركيب حلزوني بدلاً من المكبس. يقوم هذا الحلزون بوظيفة المكبس (للضغط) والمزج فعندما يدور هذا الحلزون داخل الأسطوانة يندفع البوليمر تدريجياً.



شكل ٣: مخطط مبسط لمقطع عرضي لنموذج من معدات القولبة بالقذف

التصنيع بواسطة البثق Processing by Extrusion

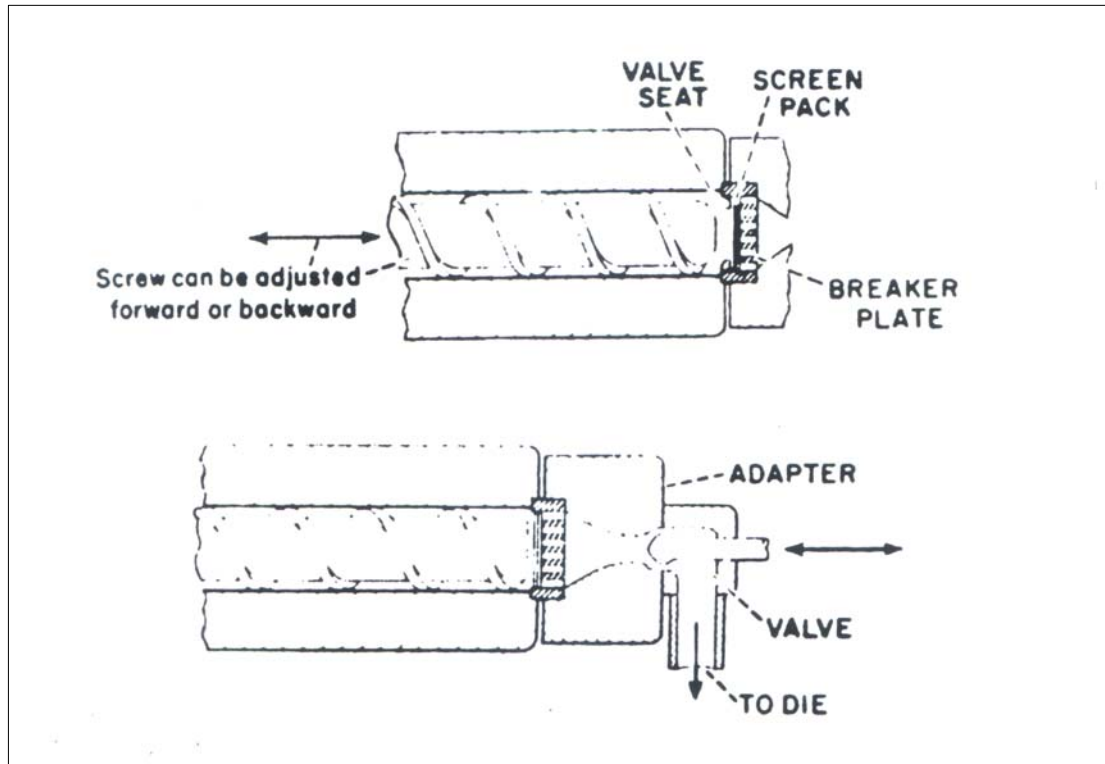
تتضمن هذه الطريقة من التصنيع بصهر الحبيبات البوليمرية وتحويلها إلى منصهر متجانس بواسطة المزج والتسخين ثم ضخ هذا المنصهر عبر فوهة التشكيل (Die) مكوناً تراكيب ذات أشكال منتظمة ومستمرة مثل: (أ) الصفائح البلاستيكية (Sheets) أو الأنابيب (Pipes) أو أعمدة بلاستيكية (Rods)؛ (ب) لأغراض الطلاء (Coating) مثل طلاء الورق أو الأنسجة أو بعض الصفائح المعدنية؛ (ج) لطلاء الأسلاك الكهربائية والقابلات (Cables) وغير ذلك.

يبين الشكل ٤ نموذجاً لمعدات البثق فيلاحظ من الشكل بأنها تتألف من مستودع لحبيبات البوليمر التي تزود الباثقة بالحبيبات، تنزل هذه الحبيبات على تركيب حلزوني (Screw). يتحرك دورانياً داخل اسطوانة التسخين. نتيجة لحركة الحلزون يندفع البوليمر تدريجياً إلى الأمام وباندفاعه إلى الأمام ترتفع درجة حرارته ويتجانس بسبب المزج الذي تسببه حركة الحلزون. فعندما يبلغ مقدمة الباثقة يتحول إلى منصهر متجانس ثم يندفع إلى الأمام خلال مصفاة خاصة (Screen) موجودة داخل الحلزون وأخيراً يصل منصهر البوليمر فوهة القذف (Die) ليأخذ الشكل المحدد به، إما على هيئة أنبوبة أو صفائح أو غير ذلك.

تقوم المصفاة بترشيح المنصهر من الأجسام الصلبة الموجودة فيه والتي بدورها تؤثر على نوعية الإنتاج. من الأمور الأساسية في البثق هو السيطرة على درجة الحرارة وأن حرارة صهر الحبيبات مصدرها التسخين الخارجي والحرارة الناتجة من الاحتكاك التي تسببه حركة الحلزون داخل الأسطوانة. يجري تسخين الاسطوانة الخارجة (اسطوانة البثق) إما كهربائياً أو بواسطة امرار بخار الماء أو الزيت المسخن. غير أن التسخين الكهربائي هو المفضل بالرغم من التكاليف المرتفعة نسبياً وذلك لسهولة السيطرة على عملية التسخين. إن السيطرة الدقيقة على درجة حرارة اسطوانة البثق مهم جداً لأن لزوجة المنصهر تتناسب طردياً مع درجة الحرارة. يلاحظ من الشكل أن التسخين في اسطوانة البثق يكون مقسماً إلى عدة مناطق تتزايد درجة حرارتها تدريجياً باتجاه فوهة البثق. ففي المنطقة المقابلة لمستودع الحبيبات تبرد بدلاً من التسخين وذلك لمنع انصهار البوليمر عند هذه المنطقة مما قد يسبب انسداد مجرى تجهيز الحبيبات المندفعة من المستودع (Hopper). تقاس درجة حرارة المنصهر بالقرب من فوهة البثق وذلك بواسطة مزدوج حراري (thermocouple) يمتد إلى داخل المنصهر. ويجري قياس درجة حرارة الأجزاء المختلفة من اسطوانة البثق بواسطة المزدوجات الحرارية أيضاً.

إن مواصفات الناتج تعتمد كلياً على اللزوجة ودرجة حرارة المنصهر. تختلف مواصفات الباثقات المستخدمة حسب نوع البوليمر المراد تصنيعه فبالنسبة للبولي إيثيلين يجب أن يكون طول الحلزون في اسطوانة البثق حوالي ١٦ - ٣٠ ضعف قطر الحلزون وذلك لزيادة مساحة التبادل الحراري (Heat transfer area). وبشكل عام يقسم الحلزون إلى ثلاثة مناطق رئيسية وهي منطقة التغذية (Feed region)، ومنطقة الانضغاط (Compression region)، ومنطقة القياس (Metering region). فتمكن أهمية منطقة الانضغاط لتخليص منصهر البوليمر من الفقاعات الهوائية الموجودة فيه والتي تؤثر على نوعية الناتج، وقد تسبب أكسدة المنصهر عند الدرجات الحرارية المرتفعة وفي منطقة الانضغاط يزداد التلامس بين المنصهر وأسطوانة البثق وبذلك يزداد التبادل الحراري بينهما. من ناحية أخرى فإن لعمق نتوءات الحلزون تأثير

ملحوظ على بعض خواص المنصهر فلنقصان عمق نتوءات الحلزون في منطقة التقييس (Metering region) تأثير كبير على خواص المنصهر فتزيد من درجة حرارة المنصهر وتزيد كفاءة مزجه وتجانسه. في الباتحات الحديثة تلحق وحدة أخرى إضافية تدعى بصمام الضغط (Pressure valve) تلي المصفاة (Screen)، أهميتها السيطرة على الضغط المسلط على المنصهر، إما بزيادته، أو بتقليله قبل وصوله إلى فوهة البثق والتي عندها يجب أن يسير المنصهر بسرعة ثابتة عبر فوهة البثق للحصول على الحاجة المصنوعة بشكل منتظم ومتجانس. وهناك نوعان من صمامات الضغط مستعملة في الوقت الحاضر إحداها داخلية والأخرى خارجية. فالصمام الخارجي يكون أبسط تركيباً. يغير فتحة الباتحة لتتلاءم التغيير في الضغط على المنصهر، ويبين الشكل ٤ نموذجاً لهذا النوع من الصمامات.



الشكل ٤: نماذج لصمامات الضغط المستخدمة في التصنيع بواسطة البثق وذلك لغرض تنظيم انسياب منصهر البوليمر عبر فوهة البثق Die.

أما بالنسبة لفوهة البثق فيجب تصميمها بشكل كي تحافظ على المنصهر في درجة حرارة ثابتة وتسمح بخروج المنصهر عبرها بسرعة ثابتة بأبعاد تقارب الأبعاد المحددة للحاجة المراد تصنيعها.

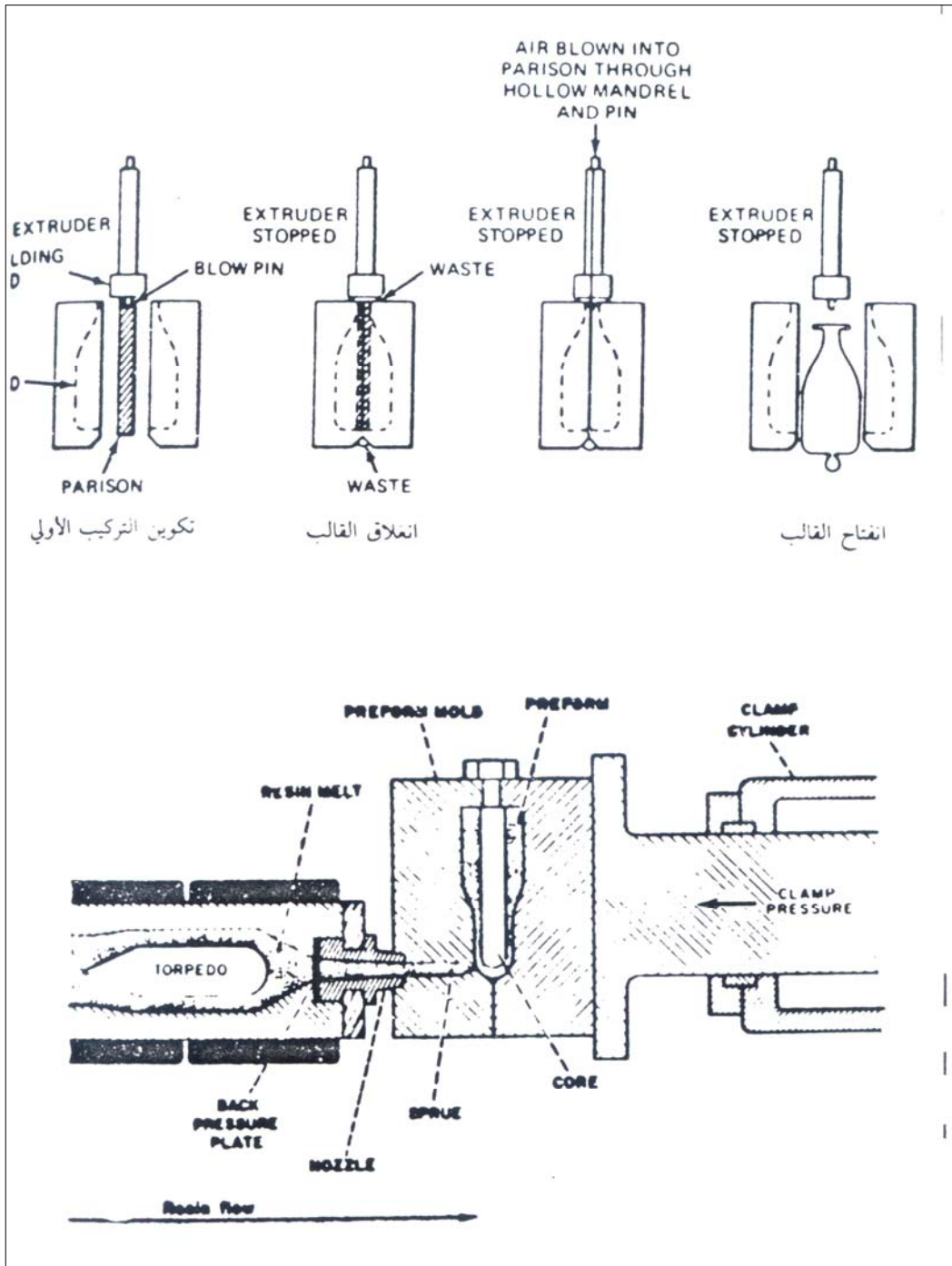
لقد طورت في بداية الستينات من القرن الحالي طريقة البثق المزدوج (Co-extrusion) التي بواسطتها يمكن بثق نوعين أو أكثر من البوليمر خلال فوهة بثق محورة. وهذه الطريقة مناسبة أيضاً لأغراض طلاء الأسلاك والقابلات والأقمشة وغير ذلك. يمكن بواسطة هذه الطريقة إنتاج حاجيات تتكون من بوليمرين أو أكثر. فمثلاً يمكن إنتاج صفائح تتكون من طبقتين مزدوجتين إحداها من البولي بروبيلين والأخرى من البولي إيثيلين أو يمكن إنتاج أنابيب مطاطية تتكون من طبقتين الداخلية من بوليمر معين والخارجية من بوليمر آخر. يتم اختيار نوعي البوليمر إما على أساس كلفتها الاقتصادية أو بسبب بعض الخواص الميكانيكية والفيزيائية المرغوبة لبعض البوليمرات والتي يراد إدخالها في حاجة واحدة.

التصنيع بواسطة القوالب بالنفخ Blow molding

تتبع هذه الطريقة من التصنيع مع معظم البوليمرات التي يمكن نفخ منصهرها كما في الزجاج فستخدم بكثرة في صناعة الحاجيات المجوفة مثل القناني البلاستيكية والحاويات الأخرى المختلفة ولعب الأطفال وبعض أجزاء الأثاث البيتية. تتضمن القوالب بالنفخ (Blow molding) على ثلاثة مراحل أساسية وهي:

- أ- صهر البوليمر أو تليينه (Softening)
- ب- تكوين التشكيل الأولي (Pre-form) والذي يدعى أيضاً (Parison) في القالب.
- ج- نفخ التشكيل الأولي في القالب ليأخذ شكل تجويف القالب.

يمكن توضيح خطوات القوالب بالنفخ كما مبين في الشكل ٥. ففي البداية يتكون التشكيل الأولي (Parison) بإحدى الطرق، أما القذف فتدعى عندئذ الطريقة بالقوالب بالنفخ القذفية (Injection blow molding) أو بواسطة البثق فتدعى عندئذ طريقة التصنيع بالقوالب بالنفخ البثقية (Extrusion blow molding). وينزل التشكيل الأولي بين نصفي القالب ثم ينغلق القالب على التشكيل الأولي ثم يتم نفخ التشكيل الأولي بواسطة تركيب خاص ليأخذ شكل القالب وبعد فترة زمنية محددة تكفي لتبريد المنصهر، بعد أخذه شكل القالب، يفتح نصف القالب وتسقط الحاجة المصنوعة من القالب. إن التشكيل الأولي (Parison) هو عبارة عن تركيب أنبوبي يجري تكوينه إما بواسطة القذف أو بواسطة البثق. يبين الجدول ١ مزايا كلتا الطريقتين للقوالب بالنفخ.



شكل ٥: مخطط يمثل المعدات المستخدمة لتصنيع بواسطة القولية بالنفخ القذفية والخطوات المتبعة في عملية التصنيع

(أ) الخطوات المتبعة في القولية بالنفخ. (ب) مخطط يمثل المعدات المستخدمة في القولية بالنفخ القذفية.

الجدول ١

مزايا كل من طريقة القولية النفخ القذفية والبتقية

القولبة بالنفخ القذفية Injection Blow Molding	القولبة بالنفخ البتقية Extrusion Blow Molding
طاقة التصنيع أعلى نسبياً وخاصة للحاجيات الصغيرة والمتوسطة الحجم.	الحاجيات المصنوعة لا تحتاج إلى تهذيب أو صقل والسيطرة على سمك وأبعاد الحاجة المصنوعة يكون أدق نسبياً.
عملية الإنتاج سريعة ومستمرة.	تحتاج إلى قالب واحد بسيط نسبياً لكل قطعة.
يمكن بهذه الطريقة تصنيع حاجيات عديمة التناظر.	تكاليف المعدات أقل.
إن هذه الطريقة أقل تبذيراً لمنصهر البوليمر	يمكن تصنيع الحاجيات الكبيرة الحجم.
لذلك فهي لا تحتاج إلى وحدة إعادة طحن مخلفات البوليمر.	الحاجيات المصنوعة بهذه الطريقة تكون قليلة التوتر.
يكون للحاجيات المصنعة بعض الخصائص المرغوبة مثل اللمعان .	انتشار المواد الملونة يكون أحسن

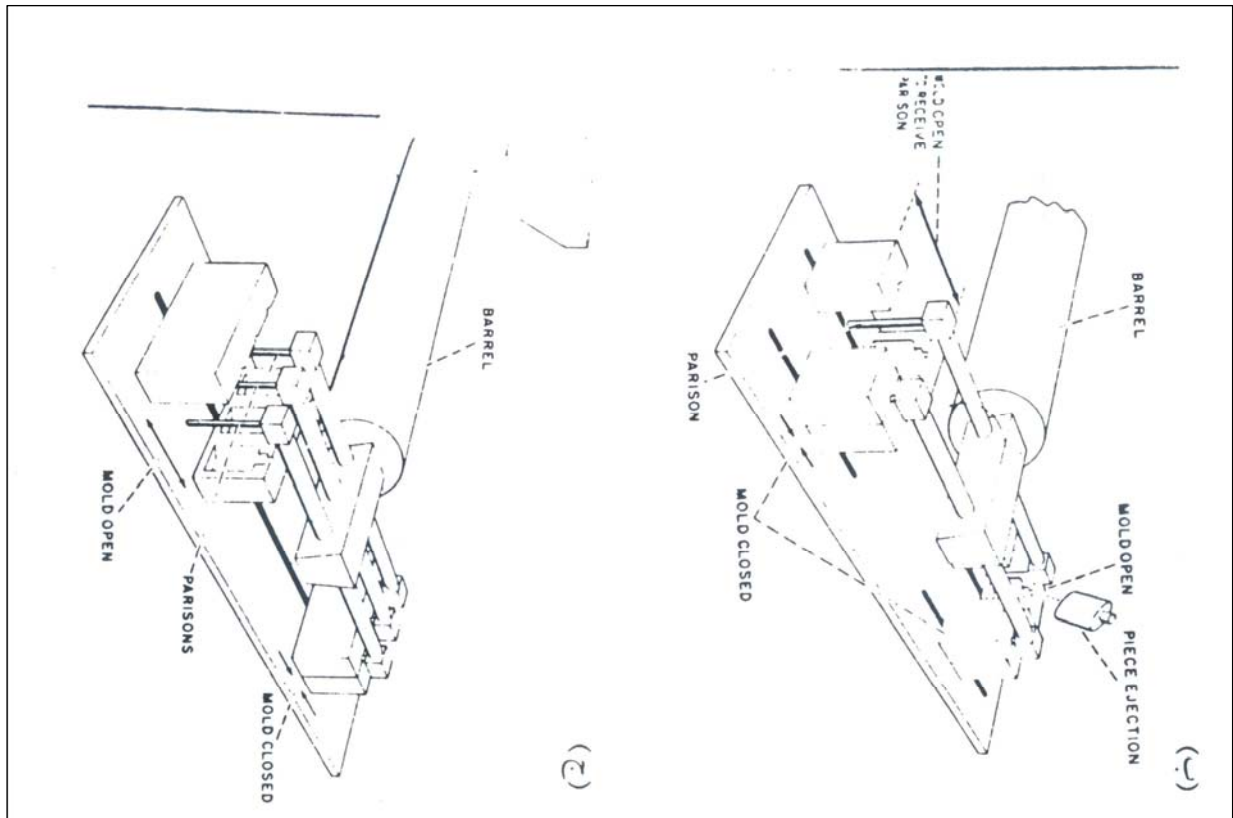
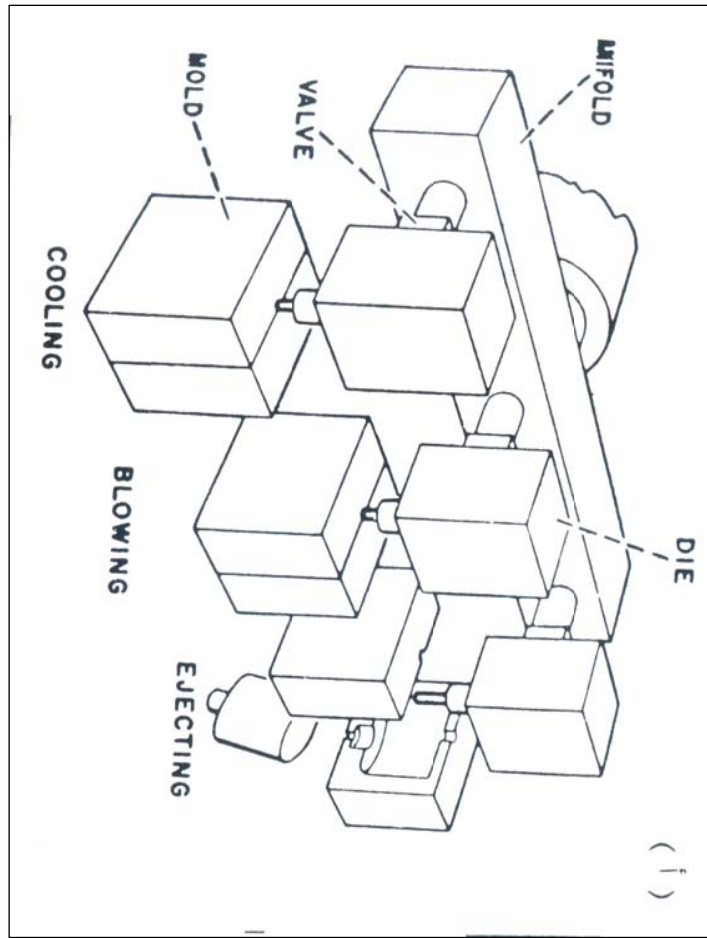
هنالك عوامل رئيسية في القولية بالنفخ فقسم منها متعلق بالخصائص التصنيعية والتشغيلية والأخرى متعلقة بخواص القطعة المصنوعة بهذه الطريقة. فمن العوامل المتعلقة بالنوع الأول هي الخواص الانسيابية لمنصهر البوليمر ودرجة حرارة القالب أو المنصهر المناسبة وفجوة التشكيل الأولي وكيفية تكوينه. وزمن الدورة الواحدة من القولية الذي يعتمد أساساً على سرعة التبريد التي تحتاج إلى وقت طويل نسبياً مقارنة بالزمن الكلي للدورة الواحدة، الضغط الانتفاخي (Blowing pressure).

أما النوع الثاني من العوامل التي تتعلق بخواص القطعة المصنوعة فهي صلادة ومرونة القطعة المصنوعة التي بدورها تعتمد على سمك القطعة ونوع البوليمر المختار لصناعتها ومواصفاتها الضوئية مثل اللمعان والملمس الناعم وتجانس السمك ومدى الانكماش الحاصل فيها والذي سببه التبريد المفاجئ للمنصهر والآثار المحددة لنصفي القالب (Parting line) ومدى بروزها والذي يعتمد على جودة تصميم القالب وورصانته.

وأن الغاية الأساسية للقوالب بالنفخ هو صناعة نواتج ذات مواصفات جيدة بسرعة وبتكاليف أقل وباستعمال معدات أبسط للتصنيع.

أما بالنسبة للقوالب المستخدمة لهذا الغرض فتتكون من نصفين عند انطباقها على بعضهما يكونان تجويفاً واحداً أو أكثر. يجب أن تكون القوالب مجهزة بوحدات تبريد مبنية ضمن تركيب القالب، إلا أن هذه القوالب تحتاج إلى قوة كبيرة كما هو الحال عند القوالب بالقذف (Injection molding). يمكن صناعتها من مواد رخيصة مثل سبائك الألمنيوم أو الخارصين. عليه، فإنها تكون قليلة التكاليف نسبياً. ففي تصميم هذه القوالب يجب اختيار المواد الجيدة التوصيل للحرارة.

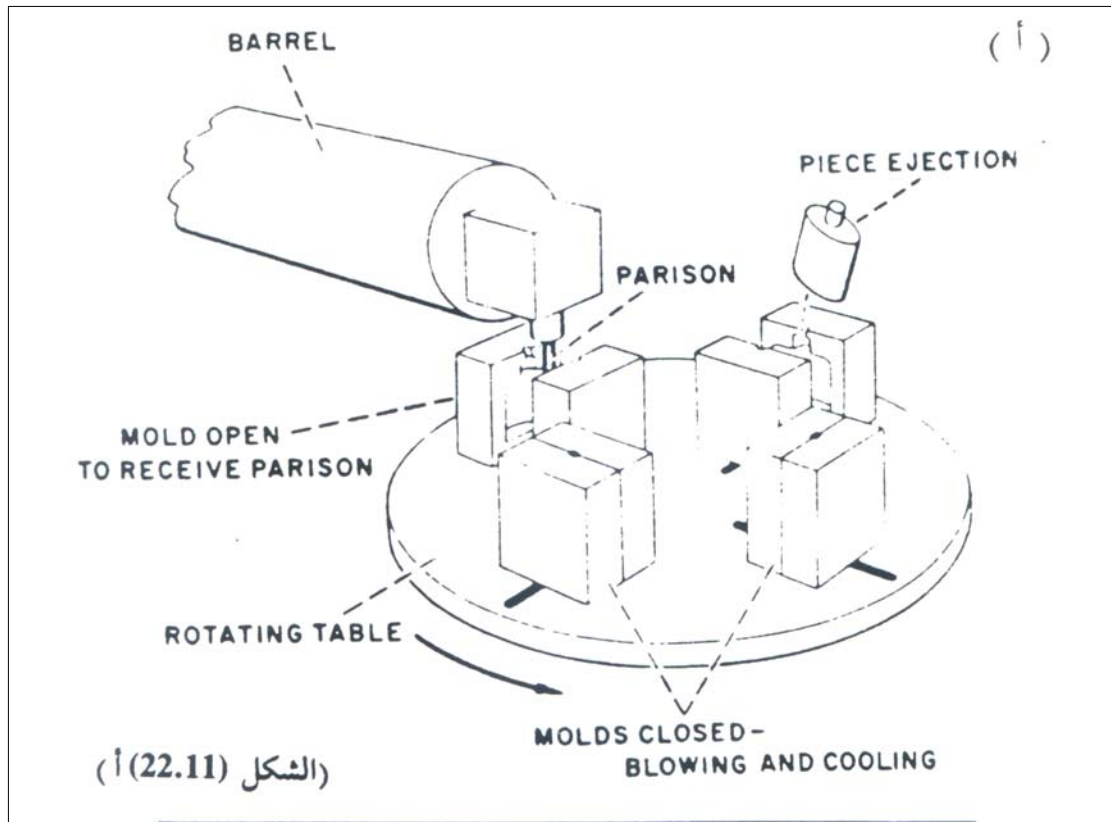
لقد أدخلت الكثير من التحويرات في هذه الطريقة بغية التقليل من تأثير الجوانب السلبية فيها. ولعل أهمها هو زمن دورة التصنيع (Cycle time) و بإجراء بعض التحويرات ثم زيادة الطاقة التصنيعية لهذه الطريقة. فقد أدخلت فكرة القوالب المتعددة الفجوات (Multy cavity molds). فمن خلال فوهة بثق واحدة محورة تكوين عدد من التشكيلات الأولية (Parison) في عدد من التجاويف في قالب واحد وهذا يعني إنتاج عدد من القطع في القذفة الواحدة. يبين الشكل ٦ نموذجاً لهذا التحوير الآخر أدخل في هذه العملية التصنيعية هو إمكانية تكوين التشكيلات الأولية (Parison) في عدد من القوالب بشكل متتالي من نفس فوهة القذف أو البثق بحيث تتحرك هذه المجموعة من القوالب حول فوهة القذف أو البثق وبالنتيجة فإنها تفسح المجال للنفخ و ثم لتبريد القطعة المصنوعة كما مبين في الشكل ٦.



الشكل ٦: نماذج مختلفة من القوالب المتعددة الفجوات المستخدمة في القولبة بالنفخ

التصنيع بواسطة القوالب الدورانية Processing by rotational molding

لقد أصبحت هذه الطريقة من التصنيع ذات صيت كبير بالنسبة لتصنيع البولي أوليفينات وذلك للمزايا العديدة وإمكانية تصنيع حاجيات كبيرة الحجم بتكاليف أقل بكثير من الطرق الأخرى السابقة الذكر. إن هذه الطريقة من التصنيع تتضمن وضع مسحوق البولييمر في تجويف قالب بسيط يجري مع تدوير القالب بالاتجاه الأفقي والعمودي فإن منصهر البولييمر يتخذ شكل القالب. تكمن مزايا هذه الطريقة من التصنيع.



صناعات كيميائية

الدهون والزيوت

الفصل : السادس : صناعة الزيوت والدهون

مقدمة :

تستخرج الزيوت والدهون الغذائية من بذور زيتية ومصادر حيوانية وفي العادة يحصل على الدهون والزيوت النباتية بواسطة إحدى الطرق التالية :

١- طريقة العصر

تعصر الزيوت من البذور النباتية إما على البارد أو بالتسخين.

٢- طريقة الاستخلاص

تستخلص الزيوت بمذيب الهكسان وهو منتج بترولي خفيف ثم يفصل الهكسان عن الزيت ويستعاد ليستخدم مرة أخرى، وبسبب تطايره المرتفع فإنه لا يتبقى في الزيت النهائي بعد التشغيل.

٣- طريقة الاستخلاص بالمذيب المسبقة بالعصر

يحصل على الدهون الحيوانية من الأنسجة الحيوانية بطريقة السلي لفصلها من البروتين والمواد الأخرى الموجودة طبيعياً. يحدث السلي بواسطة التسخين الجاف والبخار.

وتسمى الدهون والزيوت التي يحصل عليها مباشرة من عصر واستخلاص البذور النباتية أو من السلي بالزيوت أو الدهون الخام والتي تحتوي على كميات صغيرة نسبياً و متنوعة من المواد الغير جلسريدية الموجودة طبيعياً والتي تصل نسبتها بالزيوت والدهون الخام إلى حوالي ٥٠ ٪، بينما تصل نسبتها في الزيوت والدهون الجيدة التكرير إلى أقل من ٢٪ وتزال الكمية الكبيرة منها في مراحل التشغيل المختلفة.

فعلى سبيل المثال يحتوي الزيت الخام على كميات صغيرة من المواد التالية:

١- الجلسريدات الأحادية والثنائية

٢- الأحماض الدهنية الحرة

٣- الفوسفاتيدات

٤- البروتينات

٥- الأستيرولات

٦- كحولات دهنية (الشمع)

٧- هيدروكربونات

٨- كاروتينات (مواد ملونة)

٩- كلوروفيل (مواد ملونة)

١٠- توكوفيرولات

١١- مواد تسهم في الطعم و الرائحة مثل الأدهيدات و الكيتونات و البروكسيدات

١٢- الكالسيوم و الماغنسيوم

و تحتوي دهون اللحوم على كميات صغيرة من:

١- الأحماض الدهنية الحرة

٢- البروتينات

٣- الماء

وقد يطرأ على الزيت المخزن داخل الصهاريج بعض التغيرات بعدة طرق منها:

١- التلوث بواسطة الزيوت الأخرى أو الأتربة أو الماء،

٢- ارتفاع اللون مع /أ و تثبيته

٣- التغيير الكيميائي بارتفاع الأحماض الدهنية الحرة أو الأكسدة

ويمكن خفض التلوث إلى أدنى حد باستخدام خزان واحد كبير أو خزانات بدلا من الخزانات

المتعددة الصغيرة.

و يمكن التحكم جزئيا في اللون و التغيير الكيميائي باستخدام أنابيب على شكل حرف U مقلوبة لتكسير التفريغ الذي يحدث بالشفط عند قمة الخزان و هذه الأنظمة تقلل من احتمال انتقال الزيت من الخزان الممتلئ إلى الخزان ذو المستوى الأقل من الزيت. كما أن الخزان من القاع يقلل تعرض الزيت للهواء عند دخوله إلى الخزان و بذلك يقل احتمال الأكسدة.

ويرجع ثبات اللون أساسا إلى تخزين الزيت الخام عند درجات حرارة مرتفعة و لذلك يجب تبريد

الزيت بأسرع ما يمكن للمساعدة على:

أ- الحفاظ على بقاء الأحماض الدهنية الحرة عند أدنى مستوى،

ب- سهولة إزالة اللون أثناء عملية التكرير

ت- خفض أكسدة الزيت

و الهدف من تشغيل الزيت الخام هو إزالة هذه المواد بواسطة خطوات التشغيل المتتالية و التي تقوم على مرحلة منها إزالة هذه المواد الغير جيدة و الغير مرغوب في وجودها بالزيت للوصول إلى مستوى الجودة المطلوبة للاستهلاك.

في هذا الفصل سوف نتناول نوعان من الزيوت هما :

١- زيت دوار الشمس

٢- زيت فول الصويا

ومراحل التشغيل المختلفة التي تجري على الزيوت أو الدهون الخام هي:

١- مرحلة نزع الصمغ باستخدام الماء أو بحمض الفوسفوريك،

٢- مرحلة التكرير بالقلوي

٣- مرحلة التبييض

٤- مرحلة نزع الرائحة

نزع الصمغ: DEGUMMING

الهدف من العملية :

هي عملية اختيارية تستخدم لإزالة المواد الذائبة في الزيت في صورتها الغير مائية فقط ويمكن ترسيبها و إزالتها من الزيت إذا أصبحت مائية و محاسن إجراء هذه العملية هي:

أ- يجعل الزيت أكثر سهولة عند تكريره،

ب- يقلل فاقد التكرير،

ج- يحسن نوعية الزيت.

ومن المواد التي تزال أثناء إجراء هذه العملية ما يلي:

١- الليسيثين lecithin

وهو أحد مركبات الفوسفاتيدات و تستخدم طريقة نزع الصمغ بصورة كبيرة لإزالة نسبة عالية من الليسيثين من زيت فول الصويا الخام إلا أن هذه الطريقة غير اقتصادية في نزع الصمغ من زيت دوار الشمس لانخفاض نسبة الليسيثين فيه. و لكن عادة نزع الصمغ بالماء يزيل ٩٠٪ من الفوسفوليبيدات. أما التكرير بالقلوي فانه يزيل بعض الفوسفوليبيدات الغير قابلة للتميؤ أي التي تتفاعل مع الماء.

٢- المواد الصمغية: Gummy mucilaginous substances

نظرا لأن الفوسفاتيدات و المواد الصمغية يعتبران من مواد الاستحلاب فانه من الواجب تنقية الزيت الخام منها قبل إجراء عملية التكرير سواء بطريقة التكرير الطبيعية Physical Refining مثل التكرير بالبخار أو بطريقة التكرير بالصودا الكاوية لأن وجود كميات كبيرة منها يؤدي إلى زيادة الفاقد في الزيت المتعادل و المفقود في السوب ستوك : Soap Stock

٣- البروتين و مشتقاته

٤- بعض المواد الغريبة

إلا أن الكمية التي تزال منها تكون في العادة قليلة جدا عن الكمية التي يمكن إزالتها بسهولة أثناء التكرير بالقلوي.

٥- معقدات المعادن:

وتجري عملية نزع الصموغ في إحدى الحالات الآتية:

- ١- إنتاج ليسيثين فول الصويا
 - ٢- إنتاج زيت صويا خام منزوع الصموغ:
 - أ- للتخزين طويل المدى
 - ب- لسهولة الشحن و التداول
- و يجب أن تكون نسبة المواد الفوسفورية حوالي ٢٠٠ جزء في المليون.
- ٣- لإعداد زيت فول صويا يصلح لإجراء عملية التكرير الطبيعي عليه، وفي هذه الحالة لا يكفي نزع الصموغ بالماء بل يجب نزع الصموغ بالحمض أيضا.

تجرى طرق تحليل الفوسفور المتبقي في الزيت المكرر بالاختبارات الآتية:

- أ- اختبار تكسير الحمض بالحرارة
 - ب- اختبار المواد الغير ذائبة في الأسيتون
 - ت- اختبار التعكير
- وهذه الاختبارات الثلاثة ليست حساسة بالقدر الكافي عند تحديد مستويات الفوسفور الأقل من ١ جزء في المليون. أما الاختبار السريع و الدقيق المستخدم لتقدير المستويات المنخفضة من الفوسفور و الكالسيوم و الماغنسيوم تجري باستخدام إحدى الطريقتان الآتيتان:

- ١- جهاز الامتصاص الذري
- ٢- جهاز أي- سي- بي

معدات نزع الصموغ بنظام الوجبات

تتكون معدات نزع الصموغ بطريقة الوجبات من (شكل ١) :

- ١- وعاء مصنوع من فولاذ طري (حديد مطاوع) له قاع مخروطي الشكل شديد الميل (زاوية راس المخروط حوالي ٦٠ درجة)،
- ٢- ملفات بخار تكفي لتسخين كمية الزيت المراد نزع الصموغ منه إلى درجة حرارة ٧٦ - ٨٢ درجة مئوية خلال فترة تصل إلى ساعة واحدة،

- ٣- قلاب مناسب للوعاء ويدور بمعدل حوالي ٦٠ ألف دورة في الدقيقة،
- ٤- وسيلة لرش الماء على أعلى سطح الزيت،
- ٥- من المرغوب فيه و ليس من الضروري أن يزود هذا الوعاء بنظام تفريغ الهواء لتجفيف الزيت المنزوع الصمغ،
- ٦- وجود مضخات لنقل الزيت من و إلى أوعية التشغيل.

طريقة نزع الصمغ باستخدام نظام الوجبات: Batch Water Degumming Process

بالنسبة لزيت دوار الشمس:

- ١- تضخ الكمية المطلوبة من الزيت الخام إلى الوعاء المعد لإزالة الصمغ،
- ٢- يسخن الزيت مع التقليب إلى درجة حرارة ٣٢ درجة مئوية،
- ٣- يرش على سطح الزيت كمية من الماء الساخن الخالي من العسر قدرها ١.٥ - ٣٪ من وزن الزيت- و يفضل استخدام الماء الناتج من البخار المتكثف،
- ٤- يقلب الخليط تقليباً شديداً بحيث يصبح متجانساً و لمدة تكفي لتميز الفوسفاتيدات و لا تقل عن ١٥ دقيقة،
- ٥- يسخن خليط الزيت و الماء إلى درجة حرارة ٧٦- ٨٢ درجة مئوية في زمن قدره ١ - ١.٥ ساعة،
- ٦- عندما تصل درجة الحرارة إلى ٨٢ درجة مئوية يوقف التقليب و يترك الزيت للراحة،
- ٧- عندئذ سوف يرقد الماء و المواد الممتيئة فيه إلى قاع الوعاء و يجب أن تكون فترة الراحة حوالي ٣ ساعات للحصول على أفضل فصل،
- ٨- أثناء فترة الراحة يسحب الراسب الطيني من قاع الوعاء ببطء،
- ٩- بعد إزالة الراسب الطيني يجفف الزيت تحت التفريغ للحصول على نوعية جيدة،
- ١٠- يضخ الزيت المنزوع الصمغ إلى خزان التخزين أو إلى الوعاء التكرير بالقلوي.

معدات نزع الصمغ المستمرة: Continuous Degumming Equipment

تحتاج طريقة نزع الصمغ المستمرة إلى المعدات التالية (شكل ٢):

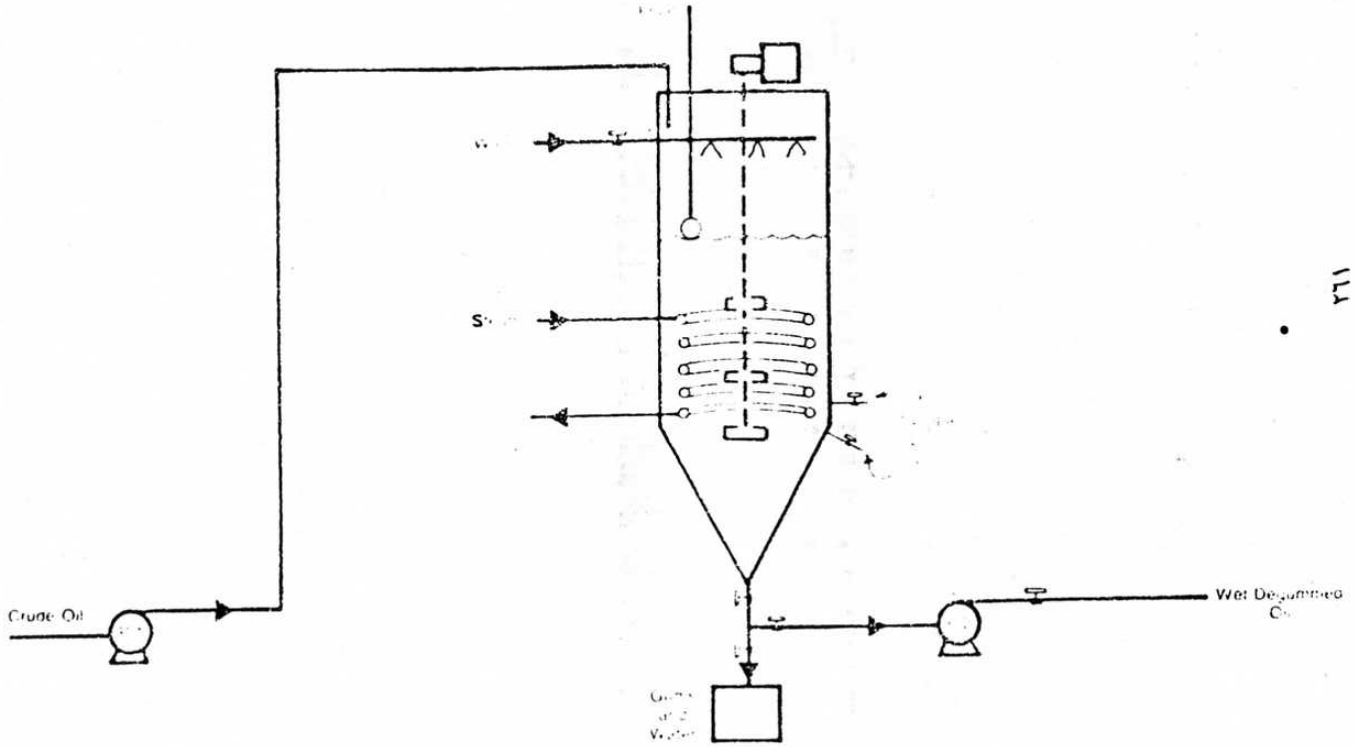
- ١- وعاء استقبال مصنوع من الفولاذ الطري مزود بقاع مخروطي ويمكن أن تكون زاوية راس المخروط صغيرة،
- ٢- وسيلة تسخين الزيت و / أو خليط الزيت مع الماء الذي يضخ إلى الخزان - و إذا لم توجد هذه الوسيلة فيجب تزويد الخزان بملفات بخار التسخين و حفظ خليط الزيت و الماء عند درجات حرارة ٧٦- ٨٢ درجة مئوية،

٣- منظم المعدل لضبط كمية الماء المضاف إلى الزيت المحسوب في هذه الطريقة،

٤- منظم الحرارة لضبط كمية البخار الداخلة في ملفات التسخين للحفاظ على درجة الحرارة المطلوبة،

- ٥ قلاب بطيء السرعة تقريبا في الوعاء لتحريك خليط الزيت و الماء،
- ٦ جهاز طرد مركزي لإزالة المواد الممتيئة عن الزيت،
- ٧ بعد مرحلة الفصل بالطرد المركزي يجفف الزيت تحت التفريغ.

Batch Degumming



شكل ١: نزع الصمغ بنظام الوجبات

طريقة نزع الصمغ بالماء باستخدام النظام المستمر

بالنسبة لزيت دوار الشمس (شكل ٢)

الخطوات

- ١- يسخن زيت دوار الشمس الخام و كمية الماء اللازمة معا ، إما خلال وعاء الخلط مثل الخلاط الساكن أو مباشرة إلى الاستقبال المزود بملفات تسخين (بالبخار) و بقلاب،
- ٢- يسخن خليط الزيت و الماء إلى درجة حرارة ٧٦- ٨٢ درجة مئوية و يسمح له بالخلط لمدة ٣٠ دقيقة. و يمكن إنجاز هذا باستخدام خزان استقبال سعته تساوي حوالي السعة التي تكفي لتغذية جهاز الطرد المركزي ساعة.
- ٣- يضخ الزيت من خزان الاستقبال إلى جهاز الطرد المركزي من النوع المستخدم لإزالة الصمغ و بعد ذلك إما أن يجفف الزيت تحت التفريغ أو أن يضخ إلى خزان تغذية لوحدة التكرير بالقلوي،
- ٤- تنقل الصمغ إلى خزان يمكن استخدامه للتحميص لاسترجاع اكبر كمية ممكنة من الزيت أو المواد (الليسيثين و الصمغ) التي سوف تستخدم أو تباع كمنتج إلى علف الماشية أو الأطعمة عالية الجودة،

بالنسبة لزيت فول الصويا

يحتوي زيت فول الصويا الخام على ٢- ٣٪ فوسفاتيدات.

الخطوات:

- ١- يسخن الزيت الخام إلى درجة حرارة ٧٠- ٨٢ درجة مئوية،
- ٢- يضخ الزيت الخام باستمرار داخل وعاء التميؤ و يقاس معدل سريان الزيت الخام و يضاف الماء أو البخار إلى وعاء التميؤ،
- ٣- تضبط نسبة معدل سريان الماء أو البخار عند نسبة ٣٪ تقريبا بالنسبة إلى سريان زيت فول الصويا الخام،
- ٤- يقلب بشدة زيت فول الصويا الخام مع الماء أو البخار لمدة ٢٠- ٣٠ دقيقة لإتمام تميؤ الفوسفاتيدات،
- ٥- يضخ الخليط خلال مبدل حراري حيث ترتفع درجة حرارة ٦٦ درجة مئوية لتساعد على تكوين الصنف الثاني للصمغ المتميئة،
- ٦- يدخل الخليط إلى جهاز الطرد المركزي لفصل الصنفان عن بعضيهما و هما،

أ- الصنف الأول: يتكون من الصمغ الرطبة و بالتحليل فإنها تحتوي على:

- ٣٠ - ٣٥ ٪ رطوبة

- ٧٠ - ٨٠ ٪ مواد غير ذائبة في الأسيتون من الوزن الجاف،

- دقائق الكسب الموجودة في زيت فول الصويا الخام و يجب ألا تزيد عن ٠,٣ ٪

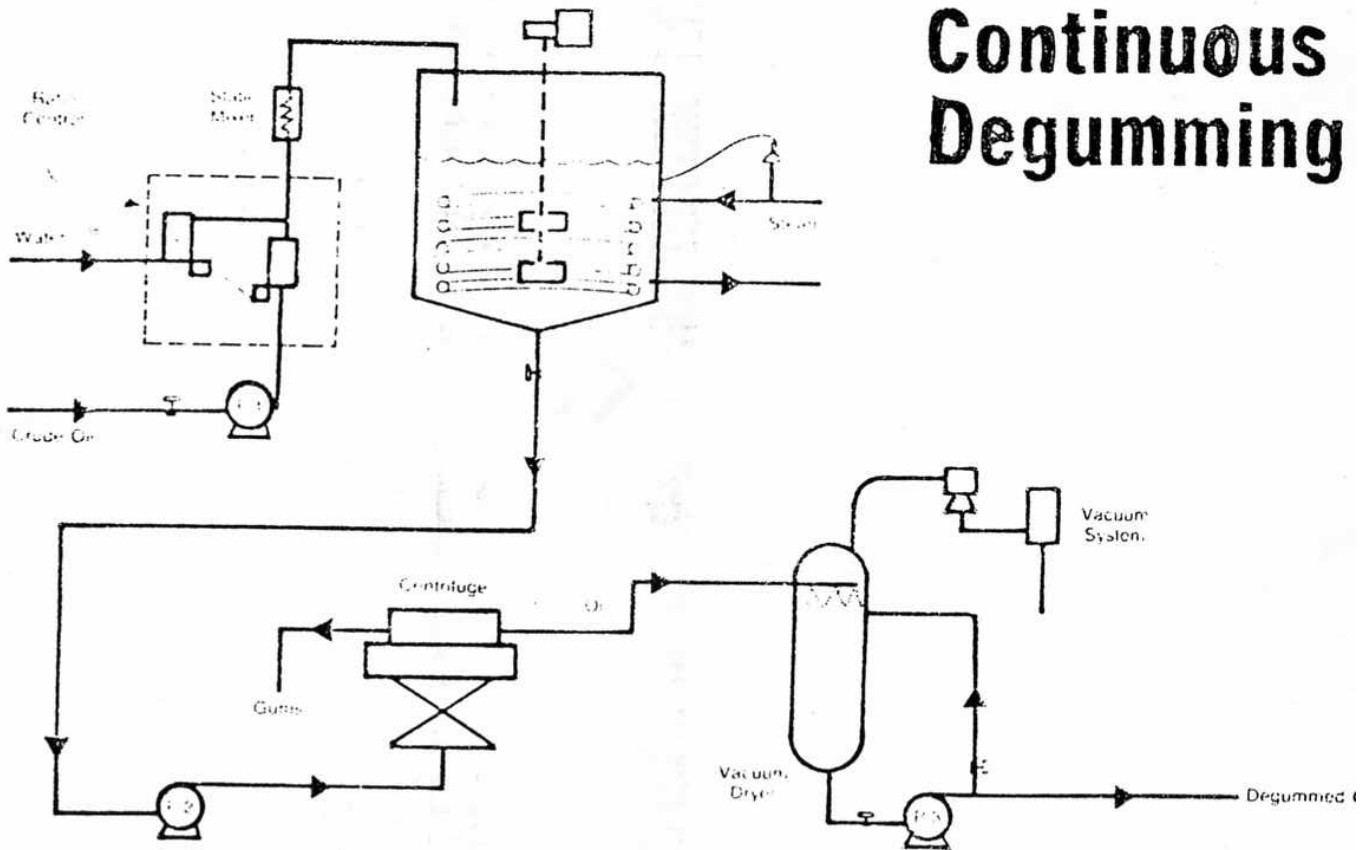
من المواد الغير قابلة للذوبان في البنزين،

ب- الصنف الثاني: يتكون من زيت فول الصويا الخام منزوع الصمغ و يحتوي على

كمية صغيرة من الرطوبة.

٧- تجمع الصمغ الرطبة في وعاء مزود بقلاب و توضع إلى مجفف لنزع المذيب بوحدة

الليسيثين.



شكل ٢: نزع الصمغ بالطريقة المستمرة

تأثير المعالجة بحمض الفوسفوريك

إن إضافة حمض الفوسفوريك إلى الزيت قبل إضافة تراب التبييض يؤكد إزالة كل من:

i. اللون

ii. الفوسفوليبيدات

iii. المعادن

إن أقصى إزالة المواد الملوثة للزيت تحدث عند استخدام كمية من حمض الفوسفوريك قدرها ٠,٣ % و تتوقف كمية الحمض المستخدمة على الحصول على أقصى إزالة ممكنة للفوسفور بالنسبة لكمية الفوسفور الموجودة بالزيت أصلاً.

ونظراً لأن حمض الفوسفوريك يعمل كحافز جيد لتحلل الزيت مما يزيد من نسبة الأحماض الدهنية الحرة لذلك يجب ألا تزيد نسبة حمض الفوسفوريك الحر المتبقية بالزيت عن ٥ جزء في المليون. إن المعالجة المسبقة للزيت بحمض الفوسفوريك تزيد من ثباته نحو الأكسدة و يرجع ذلك إلى إن الحمض يستطيع أن يكون مركبات معقدة و يكسح المعادن المسرعة للأكسدة مثل الحديد.

التكرير: Refining

الهدف من العملية:

هو إزالة المواد و الشوائب الغير جلسريدية الموجودة في الزيت و التي تختلف كميتها باختلاف كل من:

- المواسم،
- نوع التربة،
- المعالجة الأولية مثل نزع الصمغ.

و من المواد التي تزال أثناء إجراء كملية التكرير ما يأتي:

- ١- الأحماض الدهنية الحرة: وتصل نسبتها في الزيوت و الدهون المكررة المجهزة للأغراض الغذائية إلى أجزاء من ١ في المئة،
 - ٢- الفوسفاتيدات: تحتوي أغلب الزيوت النباتية الجيدة التكرير على فوسفور يصل الى ٠,٠٠٠ - ٠,٠٠٤ فوسفاتيدات،
- يزال الفوسفور تماما في عملية التبييض بينما يضل ثلث النيتروجين تقريبا في الزيت مما يدل على أن النيتروجين الموجود ليس كله في صورة فوسفاتيدات،
- ٣- المواد الصمغية
 - ٤- الكلوروفيل
 - ٥- الأجسام الملونة
 - ٦- البروتينات و الأجزاء البروتينية
 - ٧- الكربوهيدرات و مشتقاتها
 - ٨- الراتنجات المختلفة
 - ٩- الهيدروكربونات
 - ١٠- المعادن الثقيلة مثل النحاس و الحديد و المنجنيز
- وأثناء التكرير يجب أن يحدث تلف للمواد التالية:

- ١- الزيت المتعادل،
- ٢- مضادات الأكسدة الطبيعية مثل التوكوفيرولات،
- ٣- إزالة جزئية للأسترولات و من ثم يكون السوب استوك مصدر غنى له.

و لهذه الأسباب إن طريقة التكرير لا يمكن إجراؤها بخطوات محددة و لكن يجب أن تكون مرنة لتلائم خواص الزيت الخام. و يوجد طريقتان أساسيتان للتكرير هما:

- ١- طريقة التكرير الكيميائي أو بالقلوي Chemical or caustic refining method وتسمى طريقة التعادل Neutralization.

٢- طريقة التكرير الطبيعي أو بالبخار : Physical or steam refining method

أ: طريقة التكرير بالقلوي: **Neutralization**

في هذه الطريقة تستخدم بعض أنواع القلوي (الصودا الكاوية) و إضافة المحلول القلوي إلى الزيت الخام أو الزيت المنزوع الصمغ تحدث تفاعل كيميائياً و تفاعل طبيعي.

١- التفاعل الكيميائي: **Chemical Reaction**

انه اتحاد القلوي مع الأحماض الدهنية الحرة لموجودة بالزيت لتكوين صابون لا يذوب في الزيت و عند استخدام المزيد من الصودا الكاوية بالحرارة و الوقت تؤدي إلى تصبن بعض الزيت المتعادل فتؤدي إلى زيادة فاقد الزيت.

التفاعل الطبيعي: **Physical Reaction**

- أ- حيث تمتص الفوسفاتيدات و الصمغ القلوي و تتخثر أثناء التميؤ.
- ب- تحتبس المواد الغير ذائبة داخل المواد المتخثرة،
- ت- كثيرا من المواد الملونة تحلل و تمتص بالصمغ أو بتأثير القلوي و تصبح ذائبة في الماء فتزال من الزيت،
- ث- تزال كل المواد الغير ذائبة عندما تتمياً.
- وتحدث جميع هذه التفاعلات عند درجة حرارة منخفضة نسبياً.
- تهتم صناعة التكرير بالقلوي بما يلي:
- ١- الاختيار المناسب للقلوي المستخدم،
 - ٢- كمية القلوي المستخدم
 - ٣- الأسلوب التقني للتكرير المستخدم لإنتاج النوعية المطلوبة بدون زيادة تصبن الزيت المتعادل.
 - ٤- الطريقة المستخدمة للفصل الكافي للزيت المكرر عن السوب استوك.

المعدات اللازمة للتكرير بالوجبات:

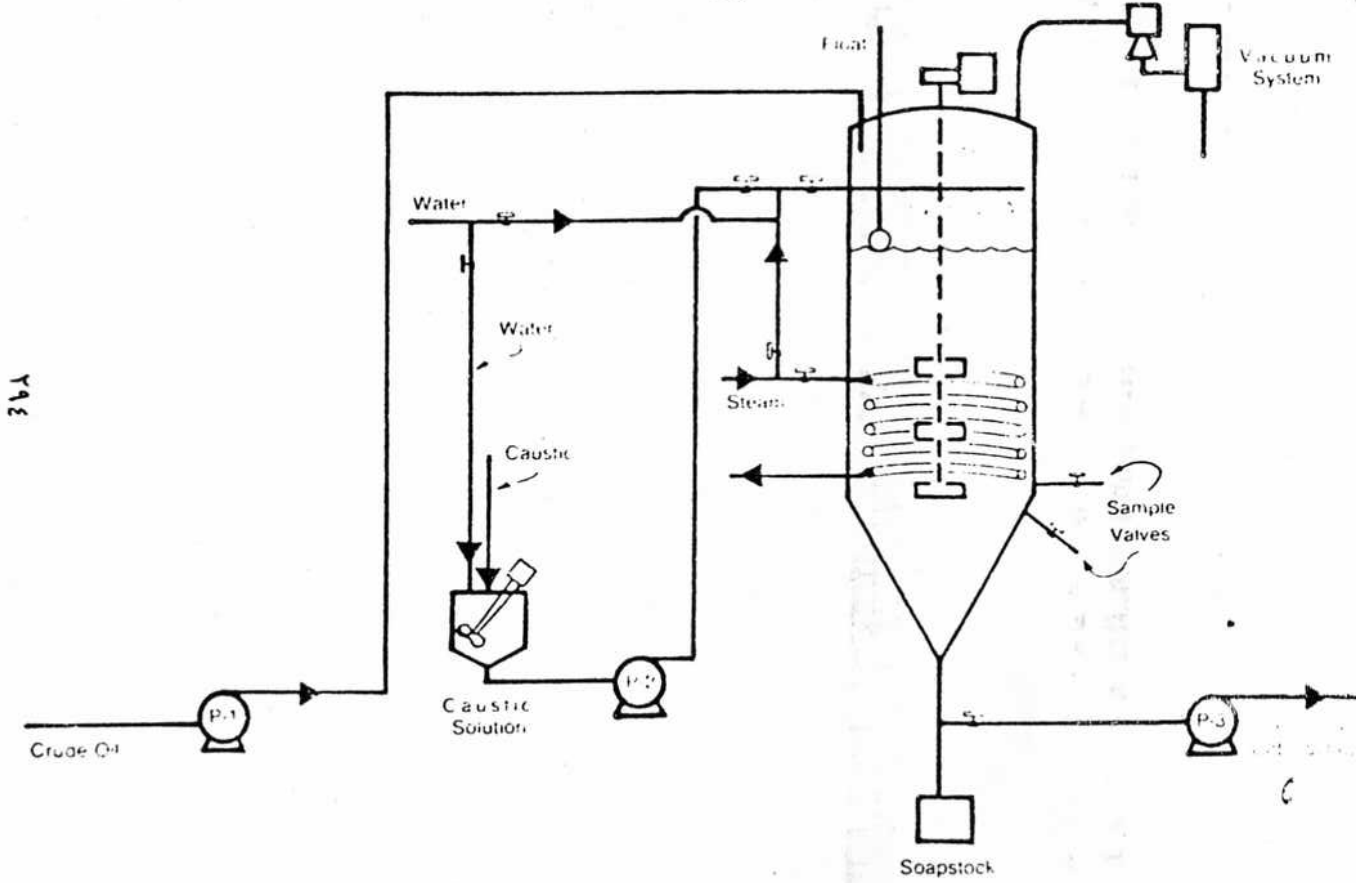
إنها تتكون من (شكل ٣):

- ١- وعاء التكرير
- ٢- ملفات بخار داخلية
- ٣- قلاب بطيء السرعة
- ٤- وسيلة رش المحلول القلوي أو الماء على أسطح الزيت
- ٥- صمام أخذ العينات
- ٦- ترمومتر
- ٧- نظام تفريغ إذا رغب تجفيف الزيت.

خطوات التكرير:

- أ- وضع كميات الزيت الخام أو الدهن المراد تكريره في وعاء التكرير بدون تقليب. و السماح تمدد السائل يجب أن يملأ الوعاء إلى حدود الثلثين فقط،

Batch Refining



شكل ٣: التكرير باستخدام نظام الوجبات

ب- التقليب بسرعة ٤٠ ألف دورة في الدقيقة ثم يسمح بمرور البخار داخل ملفات التسخين كي تصل درجة الحرارة الزيت إلى ٢٢ درجة مئوية أعلى من درجة انصهار الدهن (٤٥ - ٥٠ درجة مئوية) مع تجنب التسخين الشديد لأنها تسيء تصبن الدهن المتعادل كما أن التكرير عند الدرجات المنخفضة ينتج زيتا مكررا فاتحا. وقبل إضافة المحلول القلوي يجب ترك الدهن السائل الدافئ فترة من الزمن حتى يتصاعد ما به من فقائيع هوائية إلى السطح و التي تأتي إليه عن طريق مضخات سحب الدهن لأن الهواء المحبوس يسبب طفو حبيبات الصابون المتكونة بدلا من رسوبها إلى قاع وعاء التكرير.

- ت- ثم تقلل سرعة القلاب إلى ٨٠٠٠ دورة في الدقيقة مع استمرار التسخين إلى ٧٠ درجة مئوية خلال ساعة ثم يوقف التسخين و التقليل.
- ث- ترك حبيبات الصابون تترسب في القاع،
- ج- ترك محتويات الوعاء للراحة لمدة ٣٠ دقيقة للسماح للصابون بالاستقرار عند القاع و كلما طالت هذه الفترة كلما انخفض فاقد التكرير و تكفي مدة ١ - ٤ ساعات لترويق دهن البقر أو الخنزير،
- ح- عند التكرير الجيد نجد من عينة الزيت المسحوبة من الصمام السفلي تكون خالية نسبيا من الصابون،
- خ- يسحب الصابون داكن اللون المترسب في القاع،
- د- غسل إضافي للزيت إذا وجد صابون يطفو على السطح،
- ذ- إذا كانت العينة المسحوبة من صمامات القاع خالية من الصابون أبدا في عملية غسيل الزيت،
- يحدد عدد الغسلات كمية الصابون المتبقية بالزيت ووصولها إلى المستوى المطلوب و يحدد وقت الراحة سرعة ترسب المكونات الموجودة بالزيت و ارتفاع و عاء التكرير و يجب أن يعتمد الصانع على الخبرة و التجربة للوصول إلى أفضل نتيجة في أقصر وقت.

التكرير المستمر: Continuous Refining

تتطلب هذه الطريقة (شكل ٤) إلى استثمارات هامة في المعدات لتكون كفاءة واقتصادية. يوجد العديد من أجهزة الطرد المركزي الممتازة الأداء في ميدان تكرير الزيوت.

الطريقة:

- ١- تضخ كمية الزيت الخام في الخزان سعته تكفي للتشغيل ساعتان على الأقل و الذي زود بقلاب، نظام تسخين و نظام تحكم.
- ٢- يضخ الزيت من الخزان إلى مصفاة ثم إلى منظم المعدل ثم ينساب الخليط إلى وعاء الخلط.

٣- ينساب الزيت من نظام الاستبقاء خلال سخان لتسخين الخليط إلى ٣٨ درجة مئوية وهي المستخدمة لإنتاج زيت مكرر جيد النوعية،

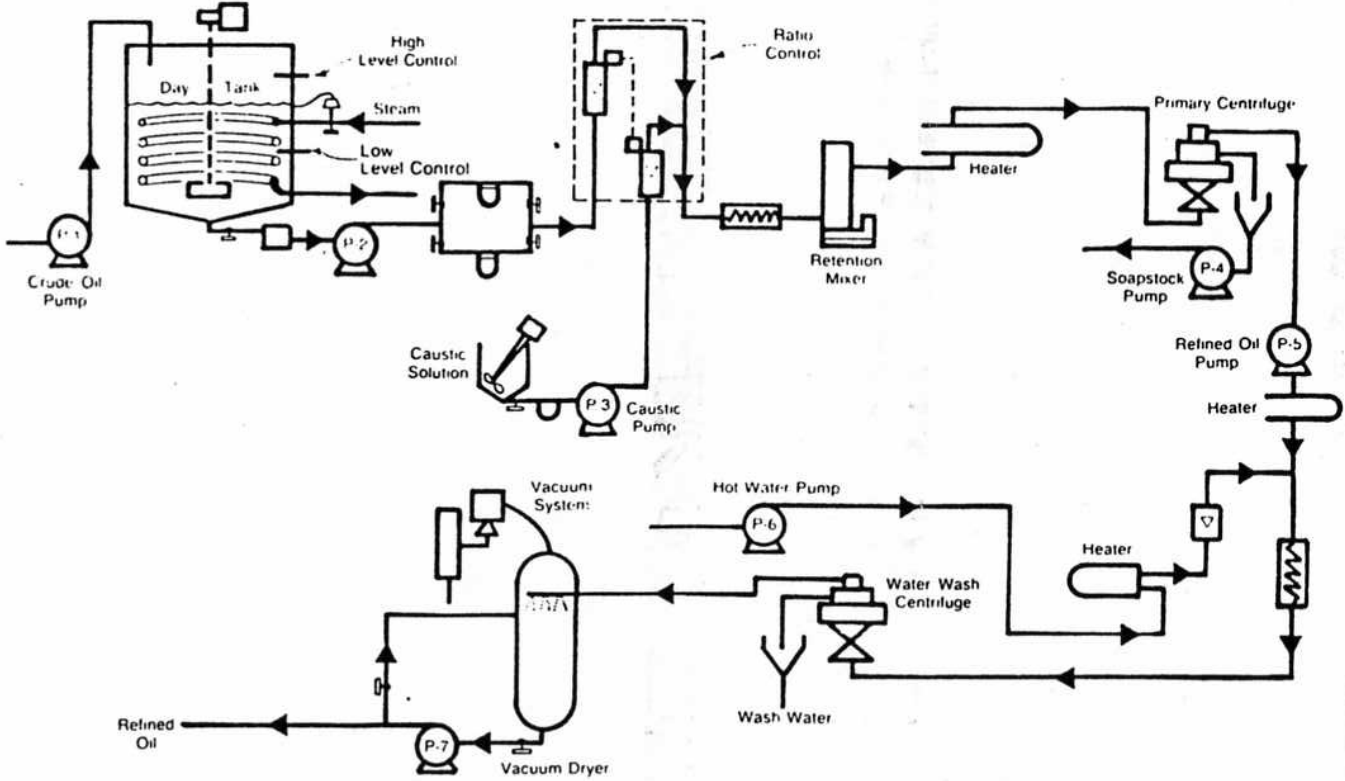
٤- بعد ذلك يضخ الخليط إلى جهاز الطرد المركزي الذي يقوم بفصله إلى صنفين هما:
أ- صنف ثقيل يتكون من صابون، محلول الصودا الزائدة و المكونات الغير جلسريدية.

ب- صنف خفيف يتكون من الزيت المتعادل.

٥- يضخ الزيت المتعادل خلال سخان لرفع درجة حرارته إلى ٨٢,٢ درجة مئوية ثم تضاف إليه الكمية المضبوطة من الماء الساخن إلى ٨٢ - ٨٧,٧ درجة مئوية و يتكون في العادة ١٥٪ ثم يمر الخليط داخل خلاط ساكن للحصول على خليط جيد.

٦- أحيانا يحتاج الزيت إلى غسيل ثان بعد الغسلة الأولى وقبل إجراء التجفيف.

Continuous Refining



شكل ٤: التكرير بالطريقة المستمرة

٧- يمر الخليط إلى جهاز الطرد المركزي حيث يفصل إلى صنفين هما: الماء و الزيت المتعادل المغسول

٨- قبل تجفيف الزيت تحت التفريغ يفضل إضافة كمية صغيرة من محلول حمضي ضعيف مثل حمض الستريك لمعادلة القلوية الخفيفة للزيت. أما إذا كان الزيت قلويا فسوف يبيض باستخدام تراب تبييض منشط محمض فان حموضة التراب سوف تعادل القلوية،

٩- يجفف الزيت المغسول تحت التفريغ،

١٠- تحديد نسبة الصابون بعد الغسيل بالماء و بعد التجفيف

في العادة تجري عملية تكرير الزيوت النباتية بالقلوي عند درجات حرارة مختلفة الا أن درجة الحرارة الغالبة هي ٧١ درجة مئوية و إن كان بعض الزيوت تكرر عند ٨٢ درجة مئوية. و قد تم إنتاج زيت دوار الشمس جيد النوعية عند درجة حرارة ٤٣ درجة مئوية. وعندما يتم التكرير عند درجة حرارة عالية فان ذلك يؤدي إلى إزالة نسبة أكثر من المواد الملونة و زيادة الفاقد في الزيت المتعادل بسبب تصبن الزيت المتعادل إذا استخدمت كمية إضافية عالية من القلوي.

التكرير الطبيعي أو بالبخار: Physical or Steam Refining

تهدف هذه الطريقة إلى:

- ١- تخفيض نسبة الأحماض الدهنية الحرة بالزيت
- ٢- استرجاع الأحماض الدهنية الحرة من نواتج التقطير
- ٣- نزع التام الرائحة للزيت

ومن عيوبها:

١- الطريقة محددة بنوع الزيت (تجرى على الزيوت منخفضة الوزن لجزيئي)

- زيت النخيل

- زيت نوى النخيل

- زيت جوز الهند
- الدهون الحيوانية
- زيت فول الصويا (إلى حد ما)

٢- يجب أن تكون الأجهزة مصنعة من الاستتلس استيل ٣١٦ بسبب الظروف الحمضية و التآكل عند درجات الحرارة العالية،

٣- يجب نزع صموغ الزيت بالكامل و تبييضه قبل بدء التقطير (إزالة كاملة للفوسفاتيدات قبل نزع الرائحة)

٤- عند تكرير زيت دوار الشمس باستخدام هذه الطريقة يجب نزع شمع الزيت بعد التكرير بالبخار و ربما بعدئذ تنزع رائحته مرة أخرى لإنتاج زيت مقبول،

٥- قد لا تكون الطريقة ملائمة للزيوت التي تحتوي على نسبة عالية من الشمع،

٦- كمية تراب التبييض المستخدمة لنزع لون الزيت المكرر بهذه الطريقة تكون اكبر من كمية تراب التبييض المستخدمة لنزع لون الزيت المكرر كيميائياً أو بالقلوي،

٧- الطريقة غير مقبولة في جميع أحوال التكرير لان بعض الأحماض الدهنية يقتم لونها عند درجات الحرارة العالية و بعضها يثبت عند درجات الحرارة العالية بدلا من تبييضها.

٨- كلما كان تركيز الأحماض الدهنية الحرة بالزيت منخفضة كلما كانت إزالتها بالتقطير أكثر صعوبة لذلك تجرى على الزيوت التي تحتوي على أكثر من ١٪ من الأحماض الدهنية الحرة،

٩- لا يمكن إدراك تلف الجلسريدات بالتسخين الطويل في غياب الأكسجين.

التكرير بالبخار: Steam Refining

مراحل التشغيل

المرحلة الأولى: ينزع الهواء من الزيت عن طريق سحب الزيت من وعاء الاستقبال و ضخه خلال فونيه مثبتة داخل خزان نزع الهواء الواقع تحت تفريغ.

المرحلة الثانية: يكرر الزيت عن طريق ضخ الزيت من وعاء نزع الهواء إلى جهاز نزع الرائحة و التكرير و تجرى هذه المرحلة عند:

أ- درجة حرارة ٢٥٠ - ٣٦٠ درجة مئوية

ب- ضغط ٣ - ٥ زئبق

ج- بخار رش ١ - ٣ %

ثم يبرد الزيت الناتج إلى درجة الحرارة المطلوبة.

المرحلة الثانية: يصقل الزيت عن طريق ضخه خلال فترة صقل ثم إلى وعاء تخزين لإجراء عمليات أخرى أو إلى التخزين.

المرحلة الثالثة:

- أ- إذا أضيف إلى الزيت مضادات أكسدة فإنه يجب إضافتها إلى الزيت عند خروجه من فلتر الصقل،
- ب- يجب أن يتداول أو يخزن الزيت تحت غطاء من النتروجين بعد نزع رائحته.

التبييض: Bleaching

الوظيفة الأساسية لعملية التبييض ليست على كل حال تبييض الزيت فقط و لكن وظيفتها تنقية الزيت أو الدهن لتحسين نوعيته و ثباته عن طريق إزالة المواد التالية:

١- إزالة مركبات الأكسدة الأولية Peroxides تماما

تراب التبييض له نشاط في تحفيز تكسير البيروكسيدات إلى منتجات الأكسدة الثانوية ثم يقوم بإزالتها بواسطة ادمصاصها. و إزالة هذه المركبات في مرحلة التبييض هام للغاية لتأكيد النوعية للزيت بعد نزع الرائحة و تقاس البيروكسيدات برقم البيروكسيد و يجب الحصول على رقم بيروكسيد يساوي صفر.

٢- إزالة مركبات الأكسدة الثانوية (تقاس برقم الانيسيدين) و التي لا يمكن إزالتها تحت ظروف نزع الرائحة العادية.

وكلما زاد نشاط تراب التبييض زادت كفاءته في خفض نواتج الأكسدة و كلما زادت كمية تراب التبييض كلما زاد ادمصاص منتجات الأكسدة الثانوية و بالتالي يقل رقم الانيسيدين و بالتالي يقل رقم توتوكس،

٣- إزالة المواد الملونة و التي قد تكون ذاتية في الزيت أو توجد على صورة جسيمات غروية الانتشار. و من هذه المواد:

أ- الكاروتينات

ب- الكلوروفيل

٤- الفوسفاتيدات

٥- الصابون

٦- إزالة المركبات المعدنية

٧- الأحماض الدهنية

٨- التوكوفيرولات

مواد التبييض

تتم عملية التبييض العادية بادمصاص المواد الغير مرغوب فيها الموجودة بالزيت على أسطح مادة ادمصاص و أكثر المواد المستخدمة انتشارا هي:

- ١- تراب تبييض منشط بالحمض و يسمى بالتراب المحمض. و الحمض المستخدم للتشيط هو حمض الايدروكلوريك أو حمض الكبريت،
- ٢- تراب تبييض أو الطفلة أو بنتونيت
- ٣- الكربون المنشط

الخواص التي تؤثر على نوعية تراب التبييض

- ١- الحموضة الكلية
- ٢- تركيز ايون الهيدروجين
- ٣- الرطوبة
- ٤- كثافة الكتلة
- ٥- مساحة السطح الفعالة و التي يجب أن يكون حجمها مناسباً لسهولة الترشيح ، كفاءة الادمصاص و الفاقد في الزيت.

كمية تراب التبييض:

تتوقف كمية تراب التبييض المستخدمة على الإزالة المطلوبة لكل من:

- أ- مركبات الأكسدة الأولية و الثانوية
- ب- الكاروتينات و الكروفيل
- ج- الفوسفوليبيدات
- د- الحديد

أن الاستخدام المفرط في كمية تربة التبييض يجعل الزيت بعد نزع رائحته اقل ثباتا نحو الأكسدة بسبب خفضها الشديد للتوكوفيرولات. و يمكن تحديد تراب التبييض على أساس:

- iv. الحصول على تركيز بيروكسيد يساوي صفر
 v. الانخفاض المطلوب في اللون (مراقبة كمية الكلوروفيل)
 vi. نوعية الزيت المراد تبييضه

و عادة يضاف تراب التبييض إلى الزيت بنسبة ١ - ٢ ٪ من وزن الزيت الخام (و قد تتراوح ما بين ٠,٣ - ٠,٥ ٪ في حالة الزيوت جيدة الاستخلاص و التكرير).

العوامل المؤثرة على التبييض:

- ١- الزمن: بعد ٣٠ دقيقة تكون الإزالة في اللون اقل ما يمكن أما إذا زادت عن ٩٠ دقيقة فيحدث تثبيت غير عكسي كبير خاصة اذا في وجود الهواء و عند درجات حرارة أعلى من ١٠٥ درجة مئوية.
- ٢- درجة الحرارة: كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما: أ- ارتفع معدل نزع اللون، ب- انخفض زمن الوصول إلى اقل لون، ت- انخفض رقم البيروكسيد بالزيت، ث- ارتفعت كمية الأحماض الدهنية الحرة.

التوصيات الهامة أثناء التبييض:

- ١- حماية الزيت من الأكسدة و التلف الحراري عن طريق: ١- التبييض عند أدنى درجة حرارة، ٢- التبييض في وعاء تحت تفريغ أو تحت غطاء من النتروجين، ٣- لا تزيد مدة التبييض عن ٣٠ دقيقة.
- ٢- إزالة الصابون من الزيت المتعادل بالصودا الكاوية إلى اقل من ٥٠ جزء في المليون قبل التبييض،
- ٣- يضاف تراب التبييض إلى الزيت البارد نسبيا عند اقل من ٨٠ درجة مئوية ثم ترفع تدريجيا إلى درجة الحرارة المطلوبة،
- ٤- استخدام تراب التبييض الأكثر وفرة و نشاطا و خاصة الذي يتلاءم مع نزع الزيت،

٥- إذا كان الزيت معالج بحمض الفوسفوريك يجب إزالة كل آثار الحمض المتبقية بواسطة الغسيل أو التبييض قبل إخضاع الزيت إلى عملية الهدرجة أو نزع الرائحة.

الفاقد في الزيت أثناء العملية:

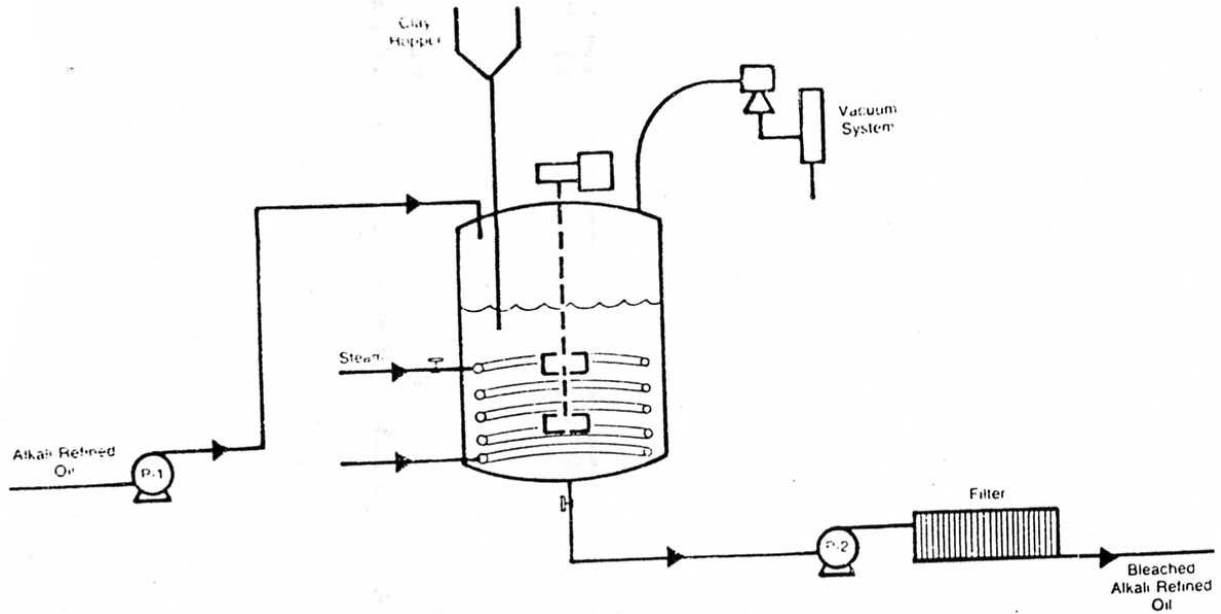
- ١- تراب التبييض المتعادل يمتص ٣٣٪ من وزنه زيت خام
- ٢- تراب التبييض المحمض يمتص ٥٠٪ من وزنه زيت خام
- ٣- الفحم المنشط يمتص ٩٠٪ من وزنه زيت خام.

مواصفات الزيت بعد التبييض:

- ١- رقم البيروكسيد يساوي صفر
- ٢- رقم الانيسيدين (Insidine Value) يساوي ٢٣٠ ميكرون
- ٣- رقم الامتصاص يساوي ٢٧٠ ميكرون
- ٤- الكلوروفيل أقل من ٥٠ جزء في المليون
- ٥- الحديد ٠,١ جزء في المليون كحد أقصى
- ٦- الفوسفور ١٠ جزء في المليون كحد أقصى (الأفضل اقل من ٥)
- ٧- الأحماض الدهنية الحرة: ٠,٠٥ - ٠,٣٪ بالنسبة للزيوت النباتية و ٠,٥ - ١٪ بالنسبة للشحوم الحيوانية.

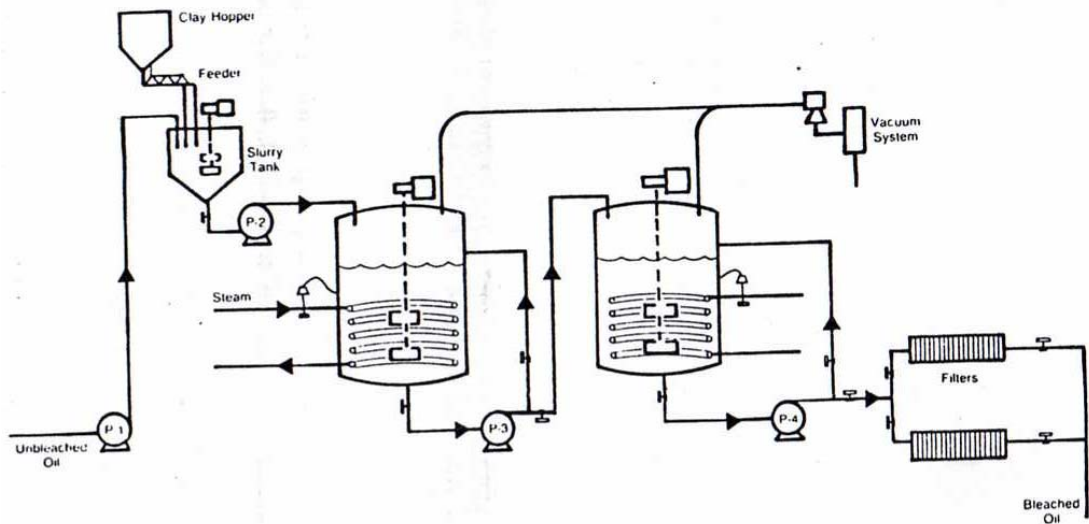
الشكلان ٥ و ٦ يعرضان على التوالي طرق تبييض الزيوت بطريقة الوجبات و بالطريقة المستمرة.

Batch Bleaching



شكل ٥: التبييض بطرية الوجبات

Continuous Bleaching

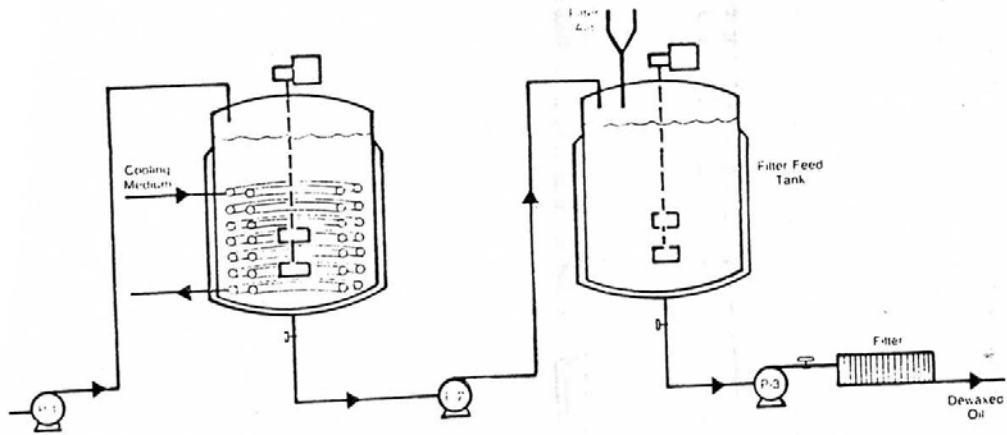


شكل ٦: التبييض بالطريقة المستمرة

نزع الشموع: Dewaxing

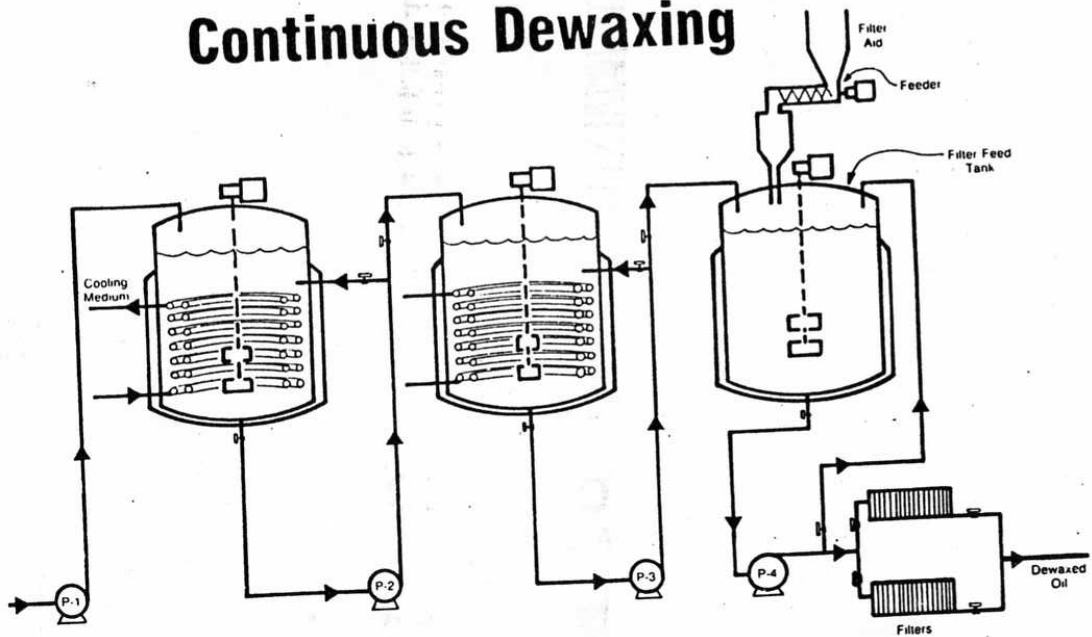
الهدف من العملية هو ازالة النوع الشمعي للمكونات الغير زيتية و التي لا تزال بواسطة عملية نزع الصمغ أو عملية التكرير بالقلوي. و توجد عدة طرق يمكن استخدامها لنزع الشموع من الزيت مثل: طريقة الوجبات و الطرق المستمرة. (الأشكال ٧ و ٨).

Batch Dewaxing



شكل ٧: تزالة الرائحة بطريقة الوجبات

Continuous Dewaxing



شكل ٨: ازالة الرائحة بالطريقة نصف المستمرة

نزع الرائحة: Deodorization

ويطلق عليها أيضا:

التقطير بالبخار:

التقطير بالبخار تحت التفريغ:

الهدف من العملية هو أن يصير الزيت:

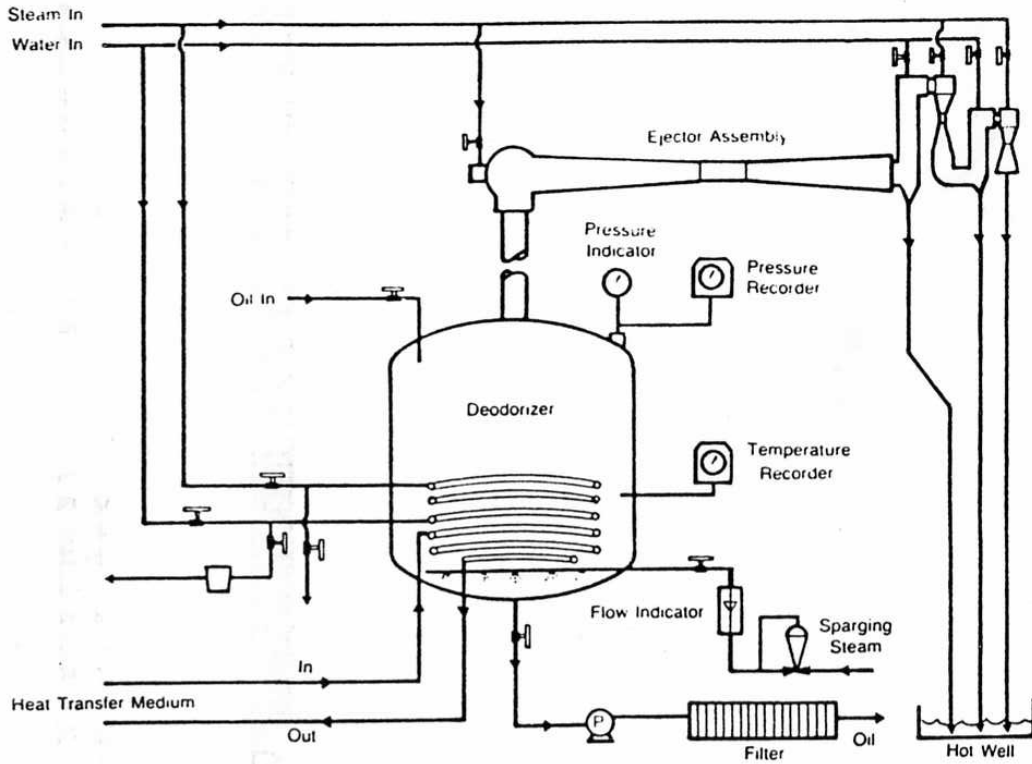
- ١- عديم الرائحة
- ٢- عديم الطعم
- ٣- فاتح اللون: تتراوح من ٠,٥ - ١,٥ %
- ٤- ثابت نحو الأكسدة: رقم البيروكسيد يساوي صفر
- ٥- تكون نسبة الأحماض الدهنية الحرة منخفضة (أقل من ٠,٠٣ %).

طرق نزع الرائحة

توجد ٣ أنواع رئيسية لأجهزة نزع الرائحة هي كالاتي:

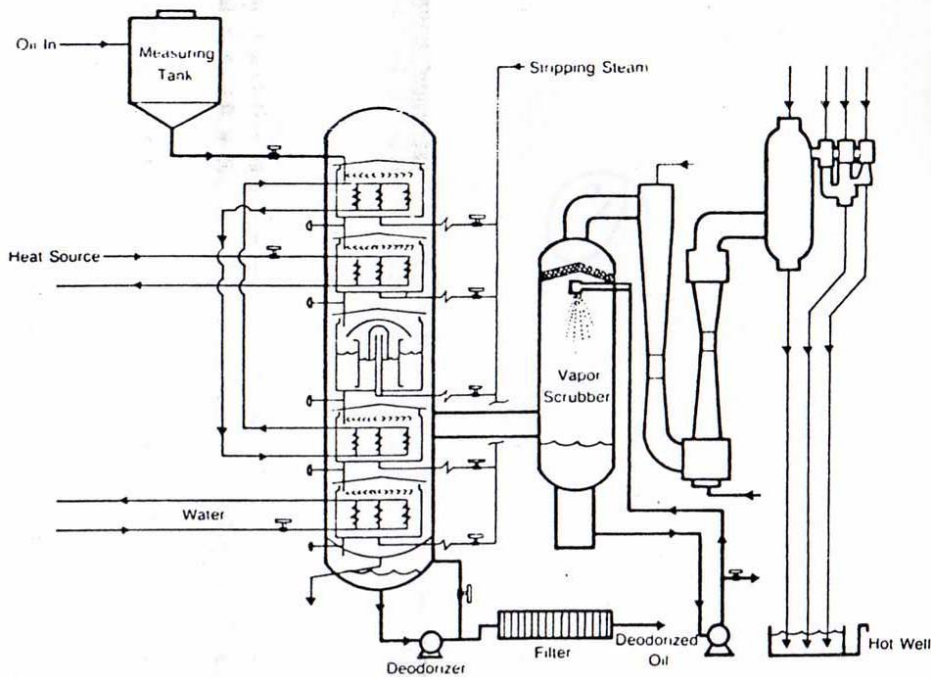
- ١- أجهزة الوجبات (الشكل ٩): Batch Type
 - ٢- الأجهزة نصف المستمرة (الشكل ١٠).
 - ٣- الأجهزة المستمرة و منها:
 - أ- وحدات أحادية الغلاف (الشكل ١١): Single Shell
 - ب- وحدات ثنائية الغلاف (الشكل ١٢): Double Shell
- وتحتوي جميع وحدات نزع الرائحة على بخار الانتزاع لإزالة الأحماض الدهنية الحرة.

BATCH DEODORIZER



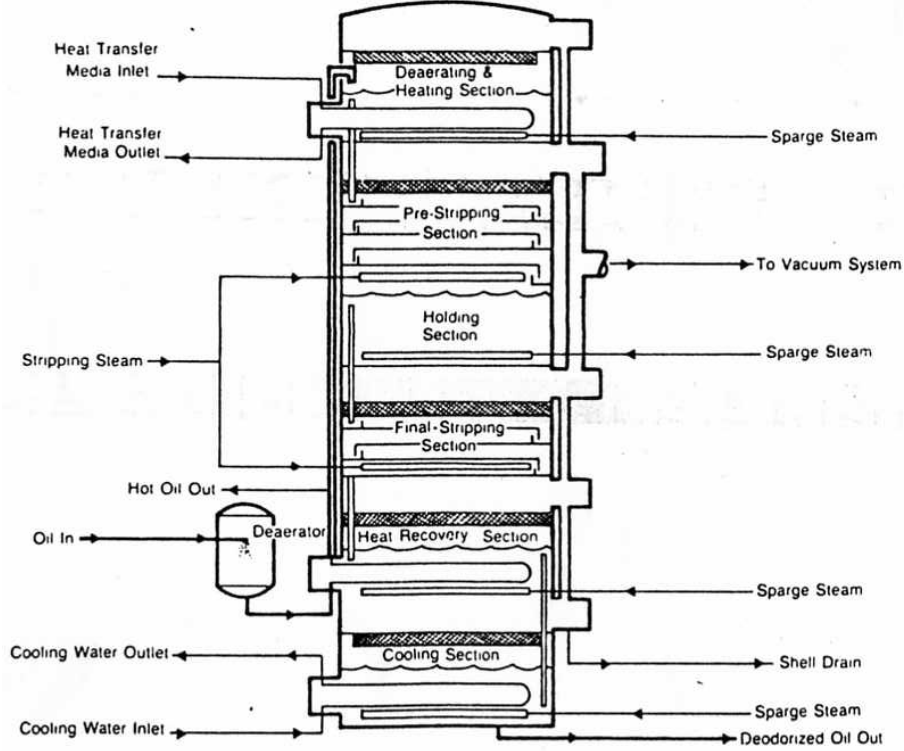
شكل ٩: ازالة الرائحة: التشغيل بالوجبات

SEMI-CONTINUOUS DEODORIZING



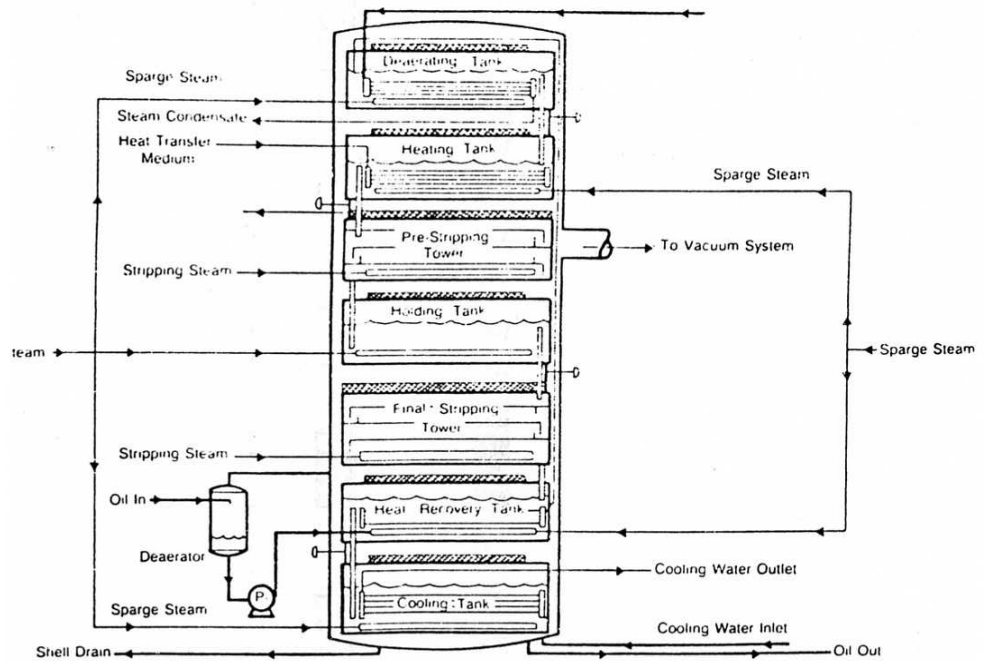
شكل ١٠: ازالة الرائحة: الأجهزة نصف المستمرة

SINGLE SHELL DEODORIZER



شكل ١١: وحدة احادية الغلاف

DOUBLE SHELL DEODORIZER



شكل ١٢: وحدة ثنائية الغلاف

تبريد الزيت: Cooling Oil

يجب تبريد الزيت الغير مهدرج إلى درجة حرارة ٣٨ - ٤٩ درجة مئوية قبل تعرضه للهواء الجوي. أما الزيت لمهدرج جزئياً و الذي درجة انصهاره أعلى من درجة حرارة الغرفة فانه أكثر مقاومة للأكسدة نسبياً و يبرد إلى درجة حرارة أعلى من درجة انصهاره بحوالي ١٥ درجة مئوية.

وأثناء التبريد للزيت داخل جهاز نزع الرائحة يجب أن يكون معدل سريان بخار الرش يكفي لإحداث التقليب المطلوب للحصول على تبادل حراري جيد. و بعد خروج الزيت الجاف من جهاز نزع الرائحة فانه يبرد أكثر إلى درجة الحرارة المناسبة داخل المبادل الحراري ثم يضخ إلى مرشح الصقل.

الإضافات: Additives

لحماية الزيت من الأكسدة و تحسين ثبات النكهة تستخدم بعض المواد التي تسمى ب:

vii. مثبطات الآثار المعدنية

viii. كاسحات المعادن

ix. العوامل الكلابية

المثبتات: Stabilizer

وتسمى أيضا بمضادات و هي بخلاف المواد المثبطة للمعادن و نظرا لأن هذه المواد هي الأخرى تتحطم بالحرارة فإنها تضاف إلى الزيت عندما تكون درجة حرارته اقل من ٨٣ درجة مئوية أثناء الحالات الآتية:

١- عند تبريد الزيت في نزع الرائحة

٢- إلى الزيت عند التخزين

٣- عند الشحن و تتطلب الإضافة الى تقليب فعال، زمن الخلط وذلك للحصول على انتشار منتظم و محلول حقيقي.

الترشيح: Filtration

عند تبريد الزيت المنزوع الرائحة إلى ٦٦ درجة مئوية أو اقل يرشح خلال مرشح الصقل و يستخدم فيه ورق ترشيح لإزالة المواد الصلبة التي تظهر في الزيت للأسباب الآتية:

- أ- تلوث الزيت (من تراب التبييض أو صهاريج التسخين)
- ب- قد توجد جسيمات صغيرة مكرونية بسبب تعرض الزيت إلى درجة الحرارة العالية و التسخين الموضعي الشديد أثناء عملية نزع الرائحة
- ت- قد لا تكون كل كمية الستريك المضافة إلى الزيت أثناء التبريد مذابة،

و يمكن للفلتر أن يزيل الجسيمات ذات قطر ٣٠ ميكرون في حالة الزيوت عادية الاستخدام و الجسيمات ذات قطر ١٠ ميكرون.

يجب أن يكون الفلتر سهل التنظيف و التركيب و صغير الحجم للإقلال من مخاطر التلوث.

التغطية بالنيتروجين:

الهدف من العملية هو حماية الزيت المنزوع الرائحة أثناء: التخزين ، التعبئة و الشحن. في الصناعة أحيانا يحبذ التبريد إلى ٣٨ درجة مئوية على التغطية بالنيتروجين اعتقاد أن هذه الطريقة أفضل لحماية الزيت خاصة اذا كانت نقاوة الغاز منخفضة.

الهدرجة: Hydrogenation

وهي عبارة عن إضافة غاز الهيدروجين إلى روابط الكربون الغير مشعبة في الأحماض الدهنية ليتحول إلى حالة التشبع و عندها يكون الدهن الناتج أكثر صلابة و له نقطة انصهار أعلى (أحيانا تسمى الهدرجة بعملية التصلب).

إن الهدرجة تعزز الثبات ضد الأكسدة و التزنخ و تحسن اللون و في حالات الزيوت البحرية تزيل رائحتها المميزة.

وتحتاج الهدرجة إلى عامل مساعد و الذي يكون عادة نيكل منشط مع حامل مناسب مثل كيسلجهر .keselguhr

تتم الهدرجة للزيوت بخلط السائل بالغاز و العامل المساعد الصلب تحت ظروف معينة من الضغط و الحرارة. و يمكن إنجاز العملية في عدة أشكال من المفاعلات و المحبذ هو النوع المتقطع لأنه ذو أكثر مرونة.

و في نظام الوجبات يخلخل المفاعل تماما من الهواء الجوي بعد ملئه بالزيت مع العامل المساعد مع التقليب إلى حين إتمام الهدرجة.

صناعات كيميائية

صناعة الصابون

الفصل السابع: صناعة الصابون

١- عملية التصبن

ما هي إلا التطبيق العملي لإجراء التفاعل الكيميائي الحقيقي و الذي يحدث بين قلوي قوي مثل الصودا الكاوية و بين الأحماض الدهنية الضعيفة التي توجد في الطبيعة على صورة دهن أو زيت أو أحماض دهنية طليقة.

في البداية نجد أن سرعة التفاعل تتزايد تدريجيا مع الزمن إلى أن تتكون كمية من الصابون تقوم بدور العامل المساعد الذي يستحلب المواد الدهنية مع المحلول القلوي و يؤدي ذلك إلى ارتفاع سرعة التفاعل بشكل ملحوظ و فجائي و يتصبن اثر ذلك ٩٠٪ من المواد الدهنية. و في نهاية التفاعل تنخفض سرعة التفاعل و يستغرق التصبن الكامل حوالي ٤ ساعات هذا عند التصبن داخل القيزانات. أما في التصبن المستمر ترتفع بقوة سرعة التفاعل منذ البداية و يتحول تقريبا ٩٠٪ من المواد الدهنية إلى صابون خلال ٣ دقائق و قرب نهاية التفاعل تنخفض سرعة التصبن و يتم التصبن الكامل خلال ٢٠ دقيقة. من العوامل المؤثرة على سرعة التصبن نذكر:

- طبيعة المواد المتفاعلة (الدهنية أو القلوية). فالأحماض الدهنية تتفاعل بسهولة مع المحاليل القلوية مهما كان تركيزها و بدون تسخين. أما الدهون الزيتية فتحتاج إلى طاقة حرارية للتفاعل و تركيز معين من القلوي حسب نوع الدهن أو الزيت المستخدم حتى تتمكن ايونات فلز القلوي أن تحل محل الجلسرين المتحد بالدهن مكونا الصابون. فزيوت الأنوية (زيت جوز الهند و زيت نوى النخيل) تحتاج إلى تركيز أعلى من محلول الصودا الكاوية (٣٠ - ٣٥٪).
- بالنسبة للمواد القلوية نجد أن الصودا الكاوية تتفاعل مع الأحماض الدهنية و الدهون و الزيت مكونة صابونا صلبا ، كذلك بالنسبة للبتوتاسا الكاوية مع إنتاج صابون رخو أما كربونات الصوديوم فيتفاعل إلا مع الأحماض الدهنية فقط.
- مساحة سطح التلامس: العلاقة طردية بين سطح التلامس و نوع المواد المتفاعلة. و تعتمد مساحة سطح التلامس على نوع وسط التفاعل و الذي يكون إما متجانسا (محاليل تامة الامتزاج و بالتالي تفاعل سريع) أ و غير متجانس (زيت و دهن مع محلول مائي لصودا كاوية). و لزيادة سرعة التفاعل في الحالة الثانية نستعين بالتقليب (التقليب بالبخار المباشر او بتدوير مكونات التفاعل)، الاستحلاب (كسر الصابون).

- تركيز المواد المتفاعلة
- الضغط
- درجة الحرارة

٢- أسس اختيار الدهون

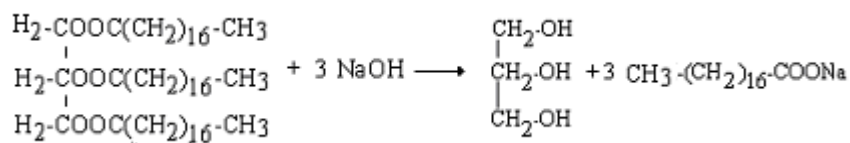
إن الاختيار الدهون والزيوت المناسبة لصناعة الصابون دورا هاما في تحديد نوعية الصابون المنتج. فتوجد عدة عوامل تقنية و اقتصادية يجب عدم إهمالها قبل أن يقرر صانع الصابون تحديد نوعية الدهون و الزيوت المطلوبة. و من هذه العوامل ما يلي:

- سهولة الحصول على المواد الدهنية،
- السعر المناسب،
- الخواص الطبيعية للمواد الدهنية،
- التزنخ الموجود بالمادة الدهنية و المعالجة المسبقة المطلوبة،
- الرقم اليودي و رقم التصبن و درجة الصلابة،
- نوعية الصلابة المطلوبة (الصلابة و القوة التنظيفية ، اللون...،)،
- الاستعمال النهائي للصابون،
- الجلسرين المسترجع،
- طريقة التصنيع (الباردة، النصف ساخنة أو الساخنة).

٣- طرق صناعة الصابون

يتكون الصابون من تفاعل الدهون و الزيوت مع هيدروكسيد الصوديوم. يتم التفاعل على مرحلتين كالتالي:

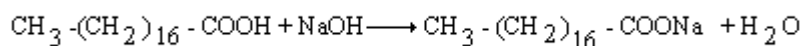
- المرحلة الأولى: و هي مرحلة التشقق او التحلل حيث يتشقق الدهن او الزيت الى احماض دهنية و جلسرين.
- المرحلة الثانية: حيث يتفاعل القلوي مع الأحماض الدهنية المنطلقة.
- أ- التفاعل التالي يمثل تفاعل التصبن و هو تفاعل طارد للحرارة و يعتبر اساس في صناعة الصابون.



صوديوم استيرات (صابون) جلسرول صودا كاوية حمض ن ثلاثي الجلسريد

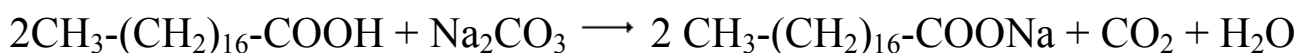
ومن المعروف ان انواع صابون الصوديوم و البوتاسيوم تذوب في الماء، اما صابون الكالسيوم و الماغنسيوم فيرسبان على صورة صابون معدني لا يذوب.

ب- و تتفاعل الصودا الكاوية مع الأحماض الدهنية كما يلي:



ماء استيرات الصوديوم صودا كاوية حمض استياريك

ج- و يتفاعل كربونات الصوديوم مع الأحماض الدهنية كما يلي:



ماء ثاني اكسيد الكربون استيرات الصوديوم كربونات الصوديوم حمض استيرات

ويمكن التعبير عن التركيب الكيميائي الفلزي للصابون بالصيغة العامة R-COOM حيث: R- COO تمثل الحمض الدهني. M : تمثل مجموعة الكاتيون المشتق من الفلز القلوي المتفاعل.

ملاحظات عامة في صناعة الصابون من الوجهة العلمية

- ١- نقاء المواد المتفاعلة: المواد الدهنية، الصودا الكاوية، الملح المستخدم و ماء التصنيع
- ٢- الزيوت و الدهون المتعادلة تذوب بدرجة ضعيفة جدا في المحلول القلوي، و لذلك فان التفاعل بين الدهون و القلوي يبدأ بطيئاً للغاية
- ٣- الزيوت و الدهون لا تذوب في الماء وقد وجد ان الجلسريدات الثنائية تكون اكثر ذوبانا من الثلاثية، كما ان الجلسريدات الأحادية اكثر ذوبانا من الثنائية،
- ٤- انطلاق طاقة حرارية كبيرة عند اتحاد الصودا مع الدهن
- ٥- علاقة تفاعل التصبن بالعوامل التالية:
 - درجة الحرارة
 - سرعة تشقق الدهن الى أحماض
 - سرعة ذوبان الدهن و القلوي في الصابون المنتج
- ٦- تاثر جودة الصابون بأسلوب التصنيع
- ٧- تاثير الرائحة العطرية للمنتج على المستهلك

تأثير المحاليل القلوية على الصابون عند التصبن

- ١- عدم امكانية تصبن المواد الدهنية المتعادلة باستخدام محلول كربونات القلوي مع امكانية تصبن الأحماض الدهنية باستخدام الكربونات التي تتحد معه تماما (مع انطلاق غاز CO_2 الذي يؤدي الى انتاج صابون هش)
- ٢- الصابون و الدهون لا يقبلان الذوبان في المحاليل القلوية المركزة
- ٣- تحتاج كل مادة دهنية لتصببها بالقلوي الى تركيز قلوي مختلف عن غيرها حسب نوع الدهن
- ٤- بعد اضافة القلوي الى الدهن، و في بداية خطوات تصنيع الصابون يتكون المستحلب، الذي يتحول بالتدرج مع استمرار التفاعل الى غراء الصابون و الذي بدوره يقوم بدور العامل المساعد، لأنه يقوم باذابة الكثير من المادة الدهنية داخله ليتحول بعد ذلك الى صابون،
- ٥- في بعض المصانع تضاف كمية محلول الصودا الكاوية للتصبن دفعة واحدة اما في اخرى يضاف المحلول على دفعات (هذه الطريقة الأفضل)،

- ٦- اذا لم تكن حرارة التصبن كافية لاستمرار التفاعل يمكن تسخين مواد التفاعل بالبخار المباشر. البخار يزيد من سرعة الحصول على الحرارة اللازمة و يساعد في تقليب و مزج محتوى التفاعل. الماء الناتج من تكثف البخار يعمل على تخفيف درجة تركيز القلوي و يزيد من كمية الماء في المفاعل. من الممكن الاستعاضة بالبخار الغير مباشر الا انه أبطأ في عملية التسخين،
- ٧- اختلاف درجات حرارة التصبن (منها منخفضة Cold Process و منها متوسطة Semi Boiling Process و منها مرتفعة Full Boiling Proess).

خواص الصابون المصنع

أ- الصابون الناتج بالطريقة الباردة و نصف الساخنة:

- ١- من الصعب ضبط نسب القلوي و الدهن بالدرجة التي لا يوجد معها زيادة من احدهما عن الآخر
- ٢- من الصعب الحصول على تصبن كامل للدهن حتى اذا كانت النسب مضبوطة،
- ٣- عند عدم كفاية كمية القلوي فان ذلك يؤدي الى:
 - أ- احتواء الصابون على كميات من المواد الدهنية الغير متصينة (لتفادي هذا من الممكن اضافة مواد مضادة للأكسدة مثل سليكات الصوديوم)،
 - ب- يكون الصابون اسفنجيا،
- ٤- الزيادة في كمية القلوي تؤدي الى: (i) صابون صلب و هش، (ii) يحدث التهاب في بشرة الانسان الحساس، (iii) يمحو الألوان و يضعف ألياف الملابس و يضفي نغمة صفراء الى الألوان البيضاء،
- ٥- لا يحدث فصل الشوائب الشيء الذي يجعل الصابون عرضة للأكسدة،
- ٦- لا يمكن الحصول على الجلسرين الناتج و يظل محتويا بالصابون،
- ٧- الصابون الناتج رديء
- ٨- يعتبر الصابون مقنعا اذا احتوى الصابون على صودا حرة اقل من ٣٪ مع عدم وجود دهون غير متصينة.

ب- الصابون الناتج بالطريقة الساخنة:

- أ- صابون نقي و جيد
- ب- فاتح اللون
- ج- خالي تماما من الدهون الغير متصينة
- د- لا تتعدى نسبة القلوي الحر عن ١٪
- هـ- لا تتعدى نسبة الجلسرول بالصابون عن ١٪.
- و- العسل المنفصل اثناء التصبن يحتوي على الصابون المعدني المتجمع و المزال و بعض الشوائب الأخرى.

صناعة الصابون بالطريقة الباردة

لا يتحد القلوي مع الدهون المتعادلة او الزيت في الحال، و لكن لا بد ان يمضي بعض الوقت حتى يبدأ الصابون في التكوين، و قدرت هذه المدة بحوالي ٩٠ دقيقة، و خلال هذه الفترة يتكون مستحلب من الزيت و القلوي. و عند بداية انتاج الصابون فان معدل اختفاء القلوي من الخليط يمثل سرعة التفاعل و اعتمادا على تجارب معملية وجد ان:

- ١- التقليل يساعد على سرعة التصبن (قبل ٣٠ ٪ من التحول)
- ٢- بعد نسبة ٣٠٪ ترتفع سرعة التفاعل بسرعة الى ٥٠ ٪ من التفاعل ثم تصير بطيئة نوعا ما مقارنة ببدايتها، و بعد ٩٠٪ من التحول تكون السرعة ضعيفة جدا،
- ٣- سرعة التصبن تكون اكبر عند استعمال KOH منها عند استخدام NaOH .

مميزات و عيوب الطريقة الباردة

أ- المميزات

- ١- الطريقة بسيطة و سهلة التنفيذ،
- ٢- الاستخدام على نطاق ضيق لانتاج كميات محدودة و في زمن وجيز يصل الى ٣ ايام،
- ٣- تستعمل لصناعة انواع خاصة من الصابون،
- ٤- تجرى عند الدرجات المنخفضة،
- ٥- ذات راس مال صغير (تكلفة منخفضة و تجهيزات قليلة)،
- ٦- لا تحتاج الى مهارة عمال،
- ٧- امكانية اضافة عطور رخيصة كما يمكن انتاج صابون تواليت ذي مظهر جيد و بسرعة،
- ٨- سهولة ذوبان المنتج مع تكوين رغوة وفيرة،
- ٩- صابون شديد البياض مقارنة بالصابون المنتج بالطريقة الساخنة مع استخدام نفس الدهون.

ب- العيوب

عدم انتاج انواع نقية و جيدة من الصابون.

الظروف المثلى لاجراء التصبن البارد

- ١- يجب ان تكون الدهون المستخدمة في الطريقة الباردة من الأنواع الجيدة الخالية من الأحماض الدهنية الحرة، و الدهون التي تحتوي على نسبة اكبر من ٥٪ احماض دهنية حرة تكون غير مناسبة للطريقة الباردة، لأن القلوي المضاف للتصبن يميل الى الاتحاد السريع من هذه الأحماض، اكثر من ميله للاتحاد مع الدهون المتعادلة، و تتكون كتل من الصابون على شكل حبيبات تتفصل عن المادة الدهنية تاركة الدهن المتعادل و بعض القلوي بدون اتحاد.
- و على ذلك فان الصابون النهائي يكون رديء النوعية غير متجانس، و احيانا يحتوي على قلوي حر و دهون غير متصينة.
- ٢- اذا احتوى الدهن على على احماض دهنية حرة و يجب تقدير نسبتها المئوية ثم معادلتها بالقلوي ضعيف التركيز ثم تحويلها الى صابون يرسب في القاع ثم يفصل عن الدهن.
- ٣- افضل الزيوت المناسبة لهذه الطريقة هو زيت جوز الهند بسبب سرعة تصبئه، كما يمكنه الاحتفاظ بكمية معقولة من المواد المائلة،
- ٤- يحتاج زيت جوز الهند الى كمية اكبر من المحلول القلوي لاكتمال تصبئه، يليه الشحم الحيواني ثم دهن الخنزير و زيت بذرة القطن، و يحتاج زيت الخروج الى اقل كمية من المحلول،
- ٥- يجب التأكد من رقم تصبن الخليط الدهني بالتحليل،
- ٦- ان تكون درجة حرارة المواد الدهنية عند درجة الحرارة المطلوبة (اعلى من درجة حرارة الانصهار للدهن) حتى لا تتجمد اثناء التفاعل، ولا تكون عالية الحرارة حتى لا يتم التصبن بسرعة لجزء من الدهون و تكون حبيبات الصابون. و بالنسبة الى درجة الحرارة المناسبة للتصبن يجب ان تحفظ درجة حرارة الشحم الحيواني اثناء تفاعل التصبن عند ٦٠ - ٦٥ درجة مئوية و اذا استخدم مع زيت جوز الهند يجب حفظ درجة حرارته اثناء التفاعل عند ٤٠ - ٤٥ درجة مئوية، و كلما زادت كمية زيت جوز الهند يجب خفض درجة الحرارة اثناء التفاعل.
- ٧- يجب ان تكون الصودا الكاوية عالية الرتبة، أي تكون نقية خالية من الماء،
- ٨- يجب ان يكون الماء المستخدم ماء يسرا لأن الأملاح الموجودة فيه تسبب في تفاعل أول مع بعض المواد الدهنية مكونة صابونا معدنيا، و تفاعل ثاني مع الصودا الكاوية وبذلك تقل كمية القلوي اللازمة للتصبن ويبقى جزء من الدهن غير متفاعل،
- ٩- تقليب جيد طول الوقت،

١٠- القوالب الخشبية يجب ان تكون صغيرة و غير مرتفعة لتمكين تصلب الصابون بسرعة.

الخطوات

المفاعل: يمكن ان يكون قاع المفاعل اسطواناني الشكل، قائم الزاوية، قاعه مسطحا او قمعي الشكل.

القلاب: مناسب الشكل مع سرعة دوران مناسبة تلائم طريقة التصنيع،

الخطوات كالتالي:

- ١- يوضع في المفاعل كمية من الدهون المحسوبة الوزن و المعروف رقم تصبئها
- ٢- تسخن الدهون الى ٤٥- ٥٠ درجة مئوية اما اذا زادت درجة الحرارة عن ٥٠ درجة مئوية فان التفاعل سوف يأخذ زمنا اطول حتى يغلظ القوام، و احيانا لا تتحد المكونات على الاطلاق،
- ٣- تضاف كمية القلوي المتكافئة التي يحددها رقم التصبئ بالتدرج، و بحيث توزع بانتظام على السطح، و يجب ان تكون درجة حرارة المحلول القلوي من ٢٧- ٣٢ درجة مئوية او عند درجة حرارة الدهن. و على وجه التقريب فان كل ١٠٠ جزء من الدهن تحتاج الى ٥٠ جزء من محلول القلوي تركيزه ٣٧- ٣٨ بومي. و يراعى في التقليب الاستمرار و الاستقرار و في الاتجاه الواحد و تفضيل التقليب الميكانيكي من الاسفل الى الأعلى.
- ٤- يستمر التقليب حتى يندمج كل المحلول القلوي مع الدهون الى التماسك التام
- ٥- يوقف التقليب حتى لا يصل القوام الى التماسك الشديد
- ٦- يضاف كسر الصابون الناتج من تقطيع الصابون او تخيمه من عملية سابقة،
- ٧- تضاف الملونات و المواد العطرية و المواد المالئة (الدقيق او النشا، محلول ملح الطعام، محلول سليكات الصوديوم، بعض المواد الكاحته (رمل، حجر الخفاف، البوراكس، كبريتات الصوديوم لتحين المظهر، السكر)،
- ٨- يصب الخليط بعد ذلك و في الحال داخل قوالب خشبية مبطنه بالورق، و يقلب الخليط بعض الوقت داخل القوالب نفسها،
- ٩- اذا كانت درجة حرارة الغرفة التي يصنع داخلها الصابون اقل كثيرا من درجة الحرارة الأولية لخليط الدهن و محلول القلوي، فمن الضروري تغطية القوالب الخشبية ببطانية او خيش لحفظ حرارة التفاعل،
- ١٠- يتقدم داخل القوالب الخشبية تفاعل التصبئ و ترتفع حرارة الخليط الى ٨٢- ٩٠ درجة مئوية نتيجة الحرارة الذاتية للتفاعل، ثم تاخذ في الانخفاض و يتم التصبئ خلال ٢٤ ساعة (و

- في بعض الحالات اقل من ٦ ساعات)، و عادة يصبح الصابون صلبا بدرجة كافية و يصبح متصبنا بصورة حقيقية بعد اليوم الثالث.
- ١١- بعد ٣ ايام تخرج كتلة الصابون من القوالب و تقطع الى مسطحات ثم الى اعمدة او قطع ثم تختتم.

صناعة الصابون نصف الساخنة

تستخدم هذه الطريقة في إنتاج كميات كبيرة من انواع الصابون الجيد خلال فترة زمنية قصيرة. ومن هذه الأنواع ما يلي:

- ١- صابون الغسيل المنزلي سواء الذي على صورة رقائق او مبشور
- ٢- الصابون الرخو المستخدم في صناعة النسيج (صابون البوتاسيوم)
- ٣- أصابع الحلاقة
- ٤- اذا كانت نوعية الدهون و القلوي المستخدم جيدة امكن انتاج صابون ذي نوعية صابون غسيل جيدة
- ٥- يمكن انتاج صابون تواليت.

و تختلف هذه الطريقة عن الطريقة الباردة بما يلي:

- ١- يمكن استخدام زيوت شديدة الاختلاف
- ٢- لايزيد تركيز القلوي عن ٣٥ بومي
- ٣- يسخن كل من المواد الدهنية و المحلول القلوي الى درجة حرارة تتراوح ما بين ٤٣ - ٨٠ درجة مئوية قبل المزج
- ٤- يمكن ادماج نسبة كبيرة من القلونية و المواد المائلة
- ٥- يستمر التقليب حتى يتم التصبن تقريبا قبل وضعه في القوالب و لا يترك التصبن للصدفة كما هو الحال في الطريقة الباردة (ليكون الصابون المنتج افضل)

و لكن يجب الا تصل حالة تصنيع الصابون الى الحالة كاملة الغليان "الطريقة الساخنة"

الخطوات

- ١- توضع المواد الدهنية و القلونية المفتتة في ومفاعل التصبن، و يصهر الجميع مع التقليب، و عندما تصل درجة الحرارة الى ٧٠ درجة مئوية يضاف محلول القلوي على دفعات، بحيث تظل المحتويات في الحالة القلوية. وبالرغم من ان الغليان يقوم ببعض التقليب، الا ان التقليب اليدوي بوسائل خاصة ضروري للغاية.

- ٢- اذا وجد أي كسر صابون فانه يضاف الى الخليط فزيد من سرعة التصبن
- ٣- يجب تعويض بخار الماء الذي يتصاعد اثناء الغليان باضافة ماء بنسب صغيرة
- ٤- بعد الانتهاء من اضافة كل القلوي يصل الغليان المعتدل لمدة ٢- ٣ ساعات حتى يتم التصبن، و اثناء الغليان يختبر الصابون لمعرفة وجود أي زيت لم يتصبن او وجود قلوي حر، و تصحح المكونات اما باضافة القلوي او الزيت بالكميات المطلوبة المناسبة كما يلي:
- أ- اذا كان الصابون جيدا فان قوامه يكون رائقا معتما قليلا للضوء و يعطي لسعة ضعيفة على طرف اللسان، و يبدي مقاومة عند ضغطه بين الأصابع،
- ب- اذا كان الصابون به دهونا لم تتصبن فان قوامه يكون لزجا و له لسعة ضعيفة جدا، و قد لا توجد على الاطلاق، و له صلابة ضعيفة للغاية،
- ج- اذا كان الصابون به زيادة من القلوي فان قوامه يكون صلبا عند ضغطه بالأصابع و له لسعة قوية.
- ٥- بعد الانتهاء و اتمام التصبن نجد ان العينة المأخوذة منه تبدو براقه و متجانسة،
- ٦- عند نهاية الغليان يمكن اضافة المواد الملونة و الاضافات الأخرى مع التقليب الجيد،
- ٧- يسكب الصابون الساخن في قوالب خشبية للتبريد و تركه لمدة ١- ٢ يوم،
- ٨- يقطع الى مسطحات ثم اعمدة ثم الى قطع أو أقراص حسب المطلوب.
- و من الواضح أن الصابون يظل محتويا على الجلسرين المنطلق اثناء التفاعل.

صناعة الصابون من الأحماض الدهنية

لقد توسع التطور التقني في صناعة الصابون ليشمل أيضا المواد الدهنية المستخدمة في إنتاجه، و بدلا من استخدام الدهون و الزيوت في صورتها المتعادلة امكن تشققها الى أحماض دهنية و جلسرين.

و من فوائد ذلك ما يلي:

- ١- امكن الاستفادة من الدهون و الزيوت المنخفضة الرتبة، و التي كانت تدخل في صناعة الصابون الرديء النوعية، و بتشققها امكن انتاج احماض دهنية جيدة و التي تستخدم في انتاج صابون جيد النوعية،
- ٢- أمكن تقطير الأحماض الدهنية الى احماض دهنية منفردة ذات نوعية جيدة و بكميات كبيرة، وبذلك أمكن فصل الأحماض الدهنية الفعالة في صناعة الصابون عن الأحماض الدهنية الغير فعالة، و استخدامها في صناعات أخرى،
- ٣- التحكم في صفات الأحماض الدهنية الناتجة عن طريق هدرجتها لتحسين خواصها،
- ٤- استعادة كل الجلسرين الموجودة في الدهون و الزيوت بفاعلية أكثر من استعادته من المياه الحمراء.

و قد لاقى استخدام الأحماض الدهنية في صناعة الصابون ترحيبا عظيما للأسباب التالية:

- ١- سهولة و سرعة تصبن الأحماض الدهنية حتى باستخدام كربونات الصوديوم
 - ٢- الصابون الناتج خال من الأوساخ التي ازيلت اثناء التقطير و الترشيح، من المواد الملوثة و المسببة للرائحة، من الفوسفاتيدات و المواد الزلالية و الصمغ و المواد الغير قابلة للتصبن و التي تسبب عدم ثبات الصابون، و ازلتها تحسن رائحة المواد الدهنية،
 - ٣- الناتج له رائحة سارة اذا استخدم فيه الأحماض الدهنية الناتجة من زيت النخيل،
 - ٤- صابون التواليت المصنوع من الأحماض الدهنية يعطي رغوة جيدة
- الصابون المصنوع من احماض دهنية يكون اطرى و متميزا في نسيجه و مختلفا في بناءه المجهري عن الصابون المصنوع من الدهن نفسه،
- ٥- الصابون خال من العيوب التي تنتج من التصبن الغير كامل عند استخدام الدهون و الزيوت المتعادلة،

٦- يجب ان تكون الأحماض الدهنية المستخدمة فاتحة اللون وصفاتها كما يلي:

○ اللون: عتد استخدام جهاز لوفيبوند (خلية ١ بوصة)

أصفر	احمر
١٠	٢

رقم التصبن:

٢١٦	٢١٤
-----	-----

رقم المحموضة

٢٠٠	١٩٧
-----	-----

الرقم اليودي

٤٩	٤٨
----	----

النتر

٣٩ م°	٣٨
-------	----

و الصابون الناتج سوف يكون كريمي اللون لطيفا ذا رغوة ممتازة و له صفات تنظيفية جيدة.

اقتصاديات استخدام الأحماض الدهنية لصناعة الصابون

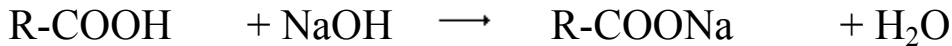
- ١- لكل ١٠٠ كغ من الأحماض الدهنية تنتج ١٦١ كغ صابون، بينما ١٠٠ كغ من الدهن المتعادل تنتج ١٥٠ كجم صابون،
- ٢- تصبن الأحماض الدهنية يكون سهلا و سريعا عن تصبن الزيوت المعتادة، لأن التفاعل بينهما و بين القلوي لحظي،
- ٣- تصبن الأحماض الدهنية يتطلب أجهزة و طاقة و عمالة أقل،
- ٤- يمكن استخدام كربونات الصوديوم لتصبن ٨٥٪ من كمية الأحماض الدهنية، لرخص ثمنها و سهولة الحصول عليها ثم استخدام الصودا الكاوية، لتصبن ١٥٪ المتبقية من الأحماض الدهنية.
- ٥- بعد تصبن الأحماض الدهنية مباشرة يمكن تجهيزه من المفاعل بعد ذلك، لأنه لا يحتاج الى فترة للراحة بجانب عدم انتاجه للعسل.

طرق صناعة الصابون من الأحماض الدهنية

١- باستخدام الصودا الكاوية:

يجري التفاعل بين الأحماض الدهنية و الصودا الكاوية داخل خلاط مناسب و هو عبارة عن وعاء خلط مزود بقلاب مناسب و مجهز بقميص تسخين بالبخار.

يجري التفاعل كالتالي:



خطوات التصبن:

- ١- توضع كمية معينة من الأحماض الدهنية في الخلاط ثم تسخن بالبخار الغير مباشر لتتصهر مع التقليب المنظم السريع لمدة ٥ دقائق،
- ٢- بعد اتمام الانصهار و مع التقليب المستمر تضاف كمية محسوبة سلفا من القلوي (٢٥٪) ببطء على شكل جرعات صغيرة مع مراقبة شديدة لدرجة الحرارة (يجب ان لا تتعدى ٥٠ درجة مئوية)،
- ٣- تضاف كمية المحلول القلوي بالكامل خلال ٥ دقائق، حيث يحدث التفاعل بين الأحماض و القلوي في الحال، الا ان كتلة الصابون المتكون في البداية تكون رقيقة، و بعد ٥ - ١٠ دقائق يثقل القوام، و من الضروري وجود زيادة قليلة من القلوي لاتمام التفاعل،
- ٤- تضاف المواد المائلة مثل سليكات الصوديوم او كربونات الصوديوم،
- ٥- يستمر الخلط السريع لمدة ١٠ - ٣٠ دقيقة، و تكون درجة الحرارة ما بين ٦٠ - ٧٠ درجة مئوية بواسطة بخار الجاكت،
- ٦- اذا كان المطلوب هو صابونا متعادلا محبب فانه يمكن فصل الصابون بمحلول الملح،
- ٧- يسحب الصابون للتجفيف و التبريد و التقطيع و التختيم.

التطور في طرق صناعة الصابون

تطورت طرق صناعة الصابون، و اخترع لها اجهزة حديثة مستمرة وآلية في الدول الغربية و منها:

- ١- طريقة الفا- لافال بالسويد De Laval
- ٢- طريقة سي - تي - بي هوفمان(برلين): C.T.P Erich Hofman
- ز- طريقة جي- مازوني (ايطاليا) Bustourizio G Mazzoni
- ٤- طريقة مونسافون: Monsavon
- ٥- طريقة شاربلز: Sharpls
- ٦- طريقة كلايتون: Clayton

وامكن حاليا تشغيل هذه الوحدات الآلية بنظام التحكم بالحاسب لانتاج يصل الى ٣٠٠ طن يوميا.

و من مميزات الطرق المستمرة ما يأتي:

- ١- سرعة الانتاج حيث يتم انتاج الصابون في زمن قليل يصل الى نصف ساعة او اقل حسب نوع الطريقة المستمرة المستخدمة بدلا من طريقة القازانات التي تستغرق عدة ايام.
- ٢- وفرة الانتاج اليومي اذا يمكن انتاج ما يصل الى ٣٠٠ طن يوميا للوحدة الواحدة،
- ٣- الصابون المصنوع من الدهن الخام افضل لونا و بدون معالجة مسبقة،
- ٤- استعادة افضل للجلسرين المنطلق وبتركيز اعلى،
- ٥- التحكم السهل
- ٦- تشغل مساحة أصغر و عمالة أقل وتوفير في الطاقة،
- ٧- سرعة تداول راس المال،
- ٨- تحليل الصابون الناتج منها كما يلي:

أحماض دهنية	٥٩	٪٦٠
صودا حرة	٠,٠٠٢	٪٠,١
ملح طعام	٠,٢	٪٠,٦
رطوبة	٪٣٠	

ومن بين الطرق العديدة للتصبين المستمرة طريقة الفا - لافال التي سنشرحها في ما يأتي.

وحدة تصنيع الصابون المستمرة: ألفا - لافال: ALFA-LAVAL

الفرق الكبير بين هذه الطريقة و طريقة التصبن بالقيزانات Batch Method هو:

- ١- يتصبن الدهن داخل عامود التصبن بسرعة متناهية، اذ تصل سرعة التصبن الى ٩٩٪ خلال دقيقتين،
- ٢- يمكن ضبط نسبة المواد الدهنية و القلوي الداخلة في عامود التصبن آليا باستخدام نظام التكوين الثابت و بالتالي يمكن الحصول على صابون جيد النوعية بزيادة محدودة من القلوي لضمان عملية التصبن،
- ٣- يمكن ادارة الوحدة من خلال لوحة تشغيل الأجهزة

تتكون الوحدة (شكل ١) من ٣ أقسام هي:

- ١- قسم التصبين:
- ٢- قسم الغسيل
- ٣- قسم المحلول (التوفيق)

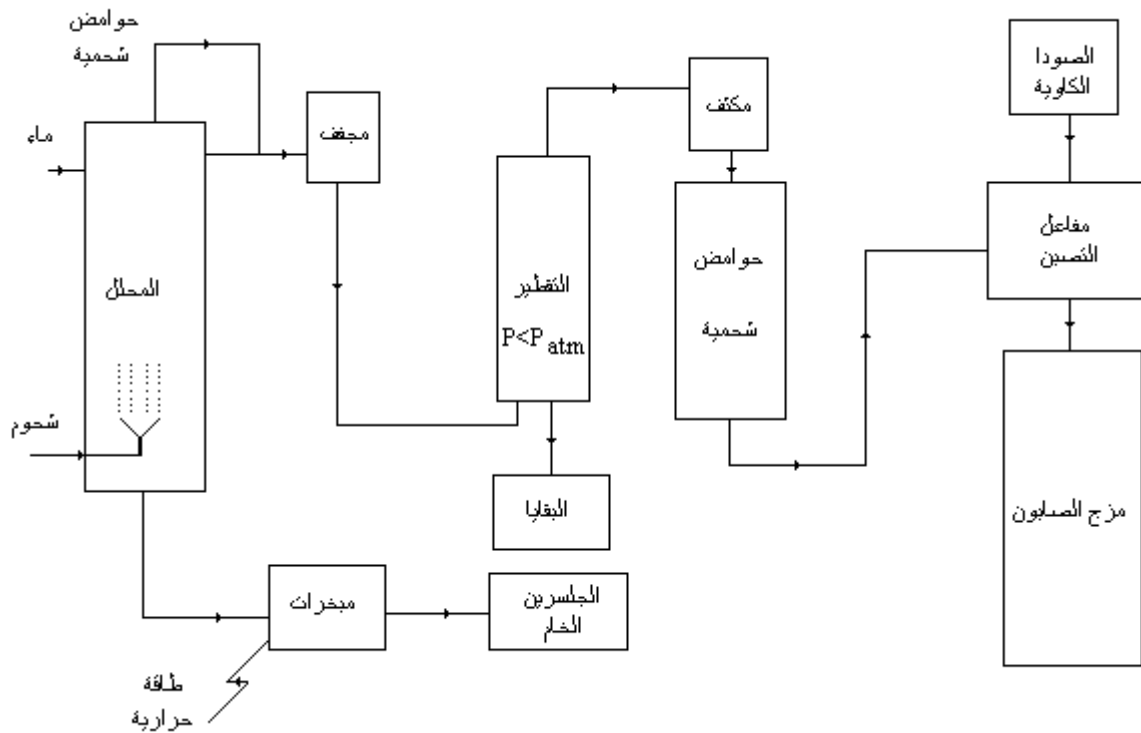
اعداد المواد الخام للتشغيل

- ١- يستخدم جهاز الطرد المركزي ذاتي التنظيف Cleaner Centrifuge لغسل الدهن من المواد العالقة بالماء الساخن،
- ٢- يحضر محلول من الصودا الكاوية تركيزها ٣٠٪
- ٣- يسخن الدهن و محلول القلوي و هما داخل صهاريج التسخين الى درجة حرارة ٧٥ درجة مئوية قبل البدء في استخدامهما،
- ٤- يمر كل من المواد الدهنية و محلول الصودا الكاوية كل على انفراد خلال مرشحين، ثم خلال مبادلين حراريين كل منهما موزد بمنظم لدرجات الحرارة للمحافظة على درجة حرارة ثابتة للمواد الخام المستخدمة عند درجة حرارة ٧٥ درجة مئوية،
- ٥- تنقل المواد الخام الى خزانات على ارتفاع معين بحيث تكون المواد داخلها عند مستوى ثابت لكي:
 - أ- تحافظ على ضغط ثابت لتغذية مضخة التوزيع التناسبي للدهون و القلوي،

ب- القيام بنزع الهواء المحتمل وجوده في المواد الخام،

٦- تمرر المواد بعد ذلك الى مضخة التوزيع التناسبي كل منهما تضخ مادة خام بنسبة ثابتة تماما حسب المطلوب،

٧- عن طريق مضخة التوزيع التناسبي تضخ المواد الخام داخل عمود التصبين عند قاعه.



شكل ١: مخطط صناعة الصابون بالطريقة المستمرة

١- مرحلة التصبين

و يتكون من عمود تصبين مزود بمضختين للخلط و التقليب. قبل التشغيل المستمر له يحضر بداخله أولاً كمية من الصابون لكي تقوم بدور العامل المساعد الذي يزيد من سرعة التفاعل. وتحضر كمية الصابون كما يلي:

١- بواسطة مضخة التوزيع التناسبي تضخ كمية الدهن و القلوي اللازمة لتصبينها لملء المفاعل بشرط أن يكون مجموع الدهن و محلول القلوي لا يملآن المفاعل تماماً و لا يقل مستوى الدهن و محلول القلوي داخل المفاعل عن مستوى ماسورة التدوير الراسية ثم توقف مضختا التوزيع التناسبي.

٢- تدار مضخة الخلط الأفقي و مضخة التدوير الرأسية فترة من الزمن للمزج و حتى يتم التصبن الكامل يستغرق ذلك ٢٠ دقيقة لعدم وجود صابون سابق يعمل كعامل مساعد يسرع من عملية التصبن.

بعد ذلك تشغل الوحدة للإنتاج المستمر كما يلي:

- ١- بعد التأكد من تمام تصبن الكمية الموجودة داخل مفاعل التصبن، يبدأ تشغيل مضختي التوزيع التناسبي مرة أخرى على ان يبدأ بمضخة القلوي اولاً فيدخل محلول الصودا الكاوية داخل مفاعل التصبن عند قاعه و بواسطة مضخة الخلط يمتزج القلوي داخل الصابون التام السابق اعداده و يتكون صنف الصابون والقلوي،
- ٢- عند دخول الدهن على صنف الصابون و القلوي يتصبن بسرعة شديدة اذ يعمل الصابون التام السابق اعداده بدور العامل المساعد، و نظراً لأن تفاعل الدهن مع القلوي تفاعل طارد للحرارة فان حرارة المكونات داخل المفاعل ترتفع الى ١١٥ درجة مئوية.

يتم التحكم الآلي في مفاعل التصبن بنظام التكوين الثابت و الذي يعتمد على ان لزوجة الصابون التام تتغير بتغير نسبة الالكتروليت به. تضبط هذه النسبة يدوياً أولاً و يضاف إليها ٠,٠٥ ٪ و بمساعدة التحكم الآلي لمضختي التوزيع التناسبي يمكن الحفاظ على هذه القيمة ثابتة على تحويلة التشغيل الأوتوماتيكي. و يقاس التغيير في لزوجة الصابون على صورة التغيير في ضغط الصابون المار في ماسورة التدوير بواسطة أجهزة كهربائية تعمل بالهواء المضغوط و التي تقوم بضبط كمية القلوي اللازم للتصبن تلقائياً.

٢- مرحلة الغسيل

- تتم هذه المرحلة داخل وحدة الغسيل التي تتكون من ٣ اجهزة للفصل بالطرد المركزي، كل منها مزود بخلاط - يقوم بخلط الصابون بمحلول الغسيل الملحي و ذلك ل:
- أ- استخلاص الجلسرين المنطلق عن الصابون المتكون، و يتم ذلك سحب قواعد التيار المعاكس بمعنى ان اتجاه سريان محلول الغسيل الملحي يعكس اتجاه سريان الصابون.

- ب- الحصول على مياه حمراء بها أعلى نسبة من الجلسرين و اقل نسبة من الصودا الحرة،
ج- الحصول على صابون غير محبب خال من الجلسرين (أقل من ١٪)
د- عدم الحصول على عسل.

صناعات كيميائية

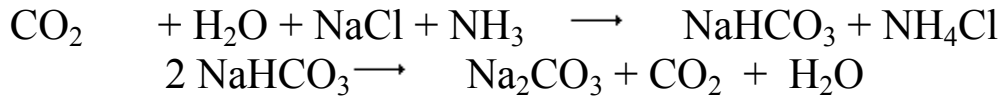
الصناعات الأساسية

الفصل الثامن : صناعة غاز الأمونيا (النشادر) : NH₃

١- استعمالات النشادر

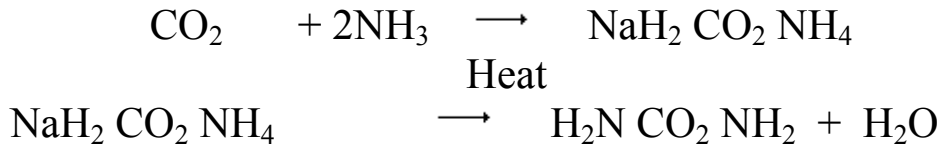
للنشادر عدة استعمالات في الصناعات الكيميائية:

- في عمليات التبريد و الثلج
- في تحضير حمض النيتريك تجاريا و الأسمدة النيتروجينية مثل كلوريد و نترات و كبريتات النشادر.
- في صناعة كربونات الصوديوم بطريقة سولفاي (Solvey) حسب المعادلات التالية:

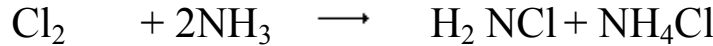


- في إنتاج اليوريا حسب التفاعلات التالية:

كاربامات النشادر NH₄CO₂NaH₂



- في معالجة المياه حيث يحضر منه الكلورامين حسب التفاعل التالي:



- في تحضير العديد من المركبات الكيميائية الهامة مثل الأنيلين C₆H₅NH₂ الكثير الاستعمال في الصباغة.

- يستعمل أيضا كمنظف في إزالة الشحوم و الدهون.

٢- طرق التحضير

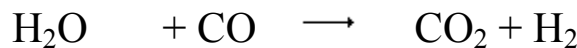
ينتج غاز النشادر بعدة طرق منها:

- ١- طريقة هابر بوش: Haber Bosch Synthetic Ammonia Process (شكل ١)
 - ٢- كمنتج ثانوي من التقطير الاتلافي للفحم
 - ٣- طريقة السيناميد
 - ٤- طريقة نتريد الألومنيوم
- تعتبر الطريقة الأولى من أهم الطرق الصناعية لإنتاج هذا الغاز.

١- طريقة بوش لتحضير مخلوط من غاز

الهيدروجين و النيتروجين بنسبة ١/٣ بالحجم.

- تتلخص هذه الطريقة في تحضير المخلوط المطلوب من غاز الماء و غاز المولد. و يلاحظ أن الغاز الأول يتكون من هيدروجين و أول أكسيد الكربون بنسبة ١/١ حجما مع قليل من الشوائب، أما الغاز الثاني فيتكون من النيتروجين و أول أكسيد الكربون بنسبة ١/٢ حجما مع قليل من الشوائب.
- يخلط غاز الماء مع كمية محسوبة من غاز المولد بحيث تكون نسبة النيتروجين/الهيدروجين هي ٣/١ حجما.
- مخلوط غاز الماء و غاز المولد المحتوي على نيتروجين و هيدروجين و أول أكسيد الكربون (نسبة قليلة) و شوائب مثل الأتربة و غازات أخرى، ينقى ثم يخلط بكمية كبيرة من بخار الماء ثم يسخن المخلوط حتى 500 °C و يمرر على عامل حفاز حيث يقع التفاعل الآتي:



- يحتوي المخلوط بعد هذا التفاعل على النيتروجين ، الهيدروجين ، ثاني أكسيد الكربون ، قليل من أول أكسيد الكربون و نسبة كبيرة من بخار الماء.

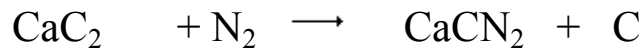
- لتنقية المخلوط يبرد حيث يتكثف بخار الماء ثم يمرر في الماء تحت ضغط ٢٠ جوي حيث يذوب ثاني أكسيد الكربون فيمكن التخلص منه بامرار المخلوط في محلول كلوريد النحاسوز النشادري.

٢- النشادر كمنتج ثانوي أثناء عملية التقطير الاتلافي للفحم

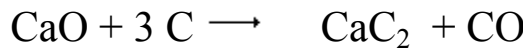
يحتوي السائل القلوي المتكون من التقطير على غاز النشادر و أملاح النشادر. يعامل هذا السائل أولاً ببخار الماء ليطرده غاز النشادر الحر و تتحلل أملاح النشادر الناتجة من حامض ضعيف مثل كربونات النشادر و يعامل الباقي مع لبن الجيرو و تكون النتيجة تصاعد غاز النشادر و يمرر في حامض الكبريتيك أو الكلوريدريك أو النيريك ليكون كبريتات أو كلوريد أو نترات النشادر التي تبرد و تركز و تتبلور و تستعمل كسماد.

٣- طريقة السيناميد

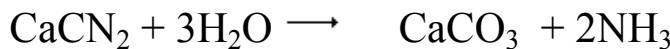
إذا مرر غاز النتروجين النقي الجاف على كربيد الكالسيوم في 1000°C فإنه ينتج سيناميد الكالسيوم و كربون حسب التفاعل الآتي:



ويسمى هذا المخلوط الناتج نتروليم و يباع كما هو كسماد حيث يتحلل سيناميد الكالسيوم بالماء منتجا نشادر صالحا لتغذية النبات على عنصر النتروجين. يحضر النتروجين اللازم لهذا التفاعل من الهواء السائل أما كربيد الكالسيوم فيحضر بتسخين مخلوط من الجيرو و فحم الكوك إلى درجة 3000°C في أفران كهربائية حسب التفاعل التالي:

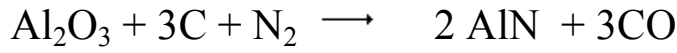


هذا و يلاحظ أنه عولج سيناميد الكالسيوم ببخار الماء تحت ضغط ٣- ٤ جوي. و في أجهزة الضغط يتصاعد منها غاز النشادر حسب المعادلة الآتية:



٤- طريقة نتريد الألومنيوم

تتلخص هذه الطريقة في تسخين أكسيد الألومنيوم مع الكربون في وجود النتروجين مكونا نتريد الألومنيوم و عند معاملة النتريد بالماء يتصاعد غاز النشادر حسب المعادلات التالية:



و يمكن استعمال هيدروكسيد الألومنيوم المتكون مرة أخرى.

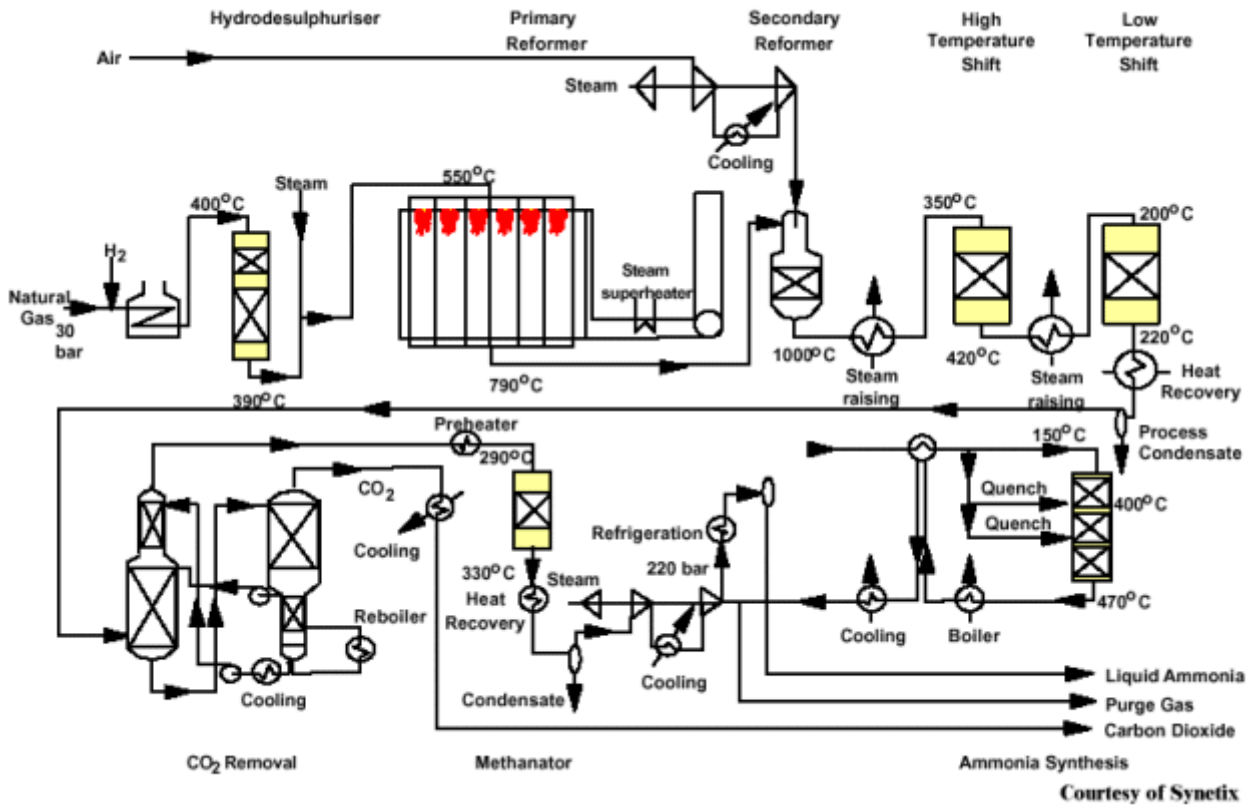
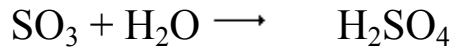
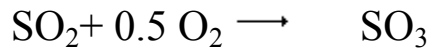
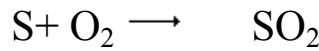


Figure 1: Overall Layout of a Steam Reforming Plant for Ammonia Synthesis

شكل ١: مخطط إنتاج الأمونيا

الفصل التاسع : صناعة حمض الكبريتيك : H_2SO_4

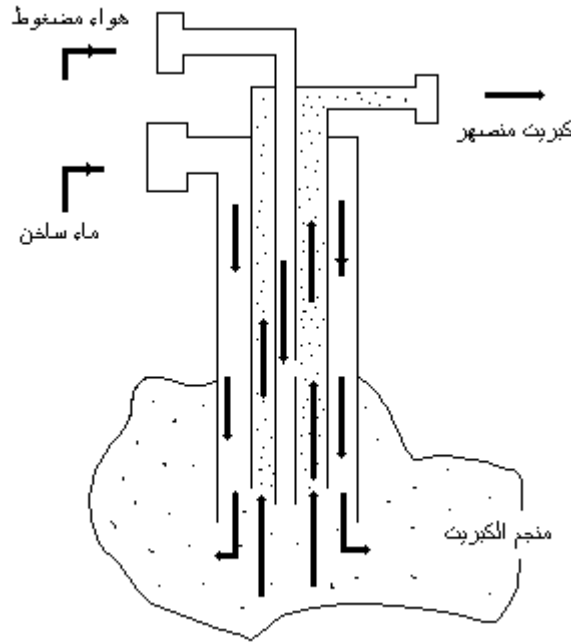
حمض الكبريتيك يعد من أهم الأحماض لأنه يستخدم في كثير من العمليات الصناعية المختلفة، كما يستعمل في تحضير عدة مئات من المواد الكيميائية الهامة. يصنع الحمض عادة بأكسدة الكبريت أولاً إلى غاز ثاني أكسيد الكبريت الذي يتفاعل بعد ذلك مع أكسجين الهواء معطياً غاز ثالث أكسيد الكبريت الذي ينتج عند امتصاصه في الماء حمضاً مخففاً هو حمض الكبريتيك:



تتم الخطوة الأولى للتفاعل بسهولة كبيرة، وذلك بحرق الكبريت في تيار من الهواء، أما التفاعل الثاني و الذي يتحول فيه SO_2 إلى SO_3 لا يتم بسهولة لأنه تحتاج إلى عامل مساعد لإتمام الأكسدة. ونظراً لضخامة الكميات التي تحتاجها الصناعات المختلفة من حمض الكبريتيك، فإن الأمر يقتضي البحث عن عنصر الكبريت واستخراجه من باطن الأرض بكميات تكفي للاحتياجات. يستخرج الكبريت من باطن الأرض في أمريكا بطريقة أحدث تعرف باسم طريقة "فراش" Frasch " نسبة إلى مبتكرها.

تتلخص الطريقة في دفع عدة أنابيب تحيط كل منها بالأخرى إلى باطن الأرض في المنطقة التي يوجد بها الكبريت الخام.

ويدفع في الأنبوبة الخارجية (شكل ١) ماء ساخن، و يصل قطر الأنبوبة إلى نحو ١٥ سنتيمتر، و عندما يصل هذا الماء الساخن إلى رواسب الكبريت يبدأ هذا الأخير في الانصهار، ثم يصعد إلى سطح الأرض عن طريق الأنبوبة الوسطى التي يصل قطرها إلى نحو ٧,٥ سنتيمترات، و يساعد على ذلك تيار من الهواء المضغوط يدفع في الأنبوبة الداخلية التي يصل قطرها إلى نحو ٢,٥ سنتيمترات. و يستفاد في هذه الطريقة من انخفاض درجة حرارة الانصهار للكبريت ثم إن العملية بحد ذاتها اقتصادية مع نقاوة عالية للكبريت.



شكل ١: طريقة فراش لاستخراج الكبريت من باطن الأرض

هناك طريقتان لإنتاج حمض الكبريتيك صناعيا ، تعرف الأولى باسم طريقة الغرف الرصاصية و الثانية باسم طريقة التماس و تعتمد كلتا الطريقتين على أكسدة غاز SO_2 إلى SO_3 في وجود عامل حفاز.

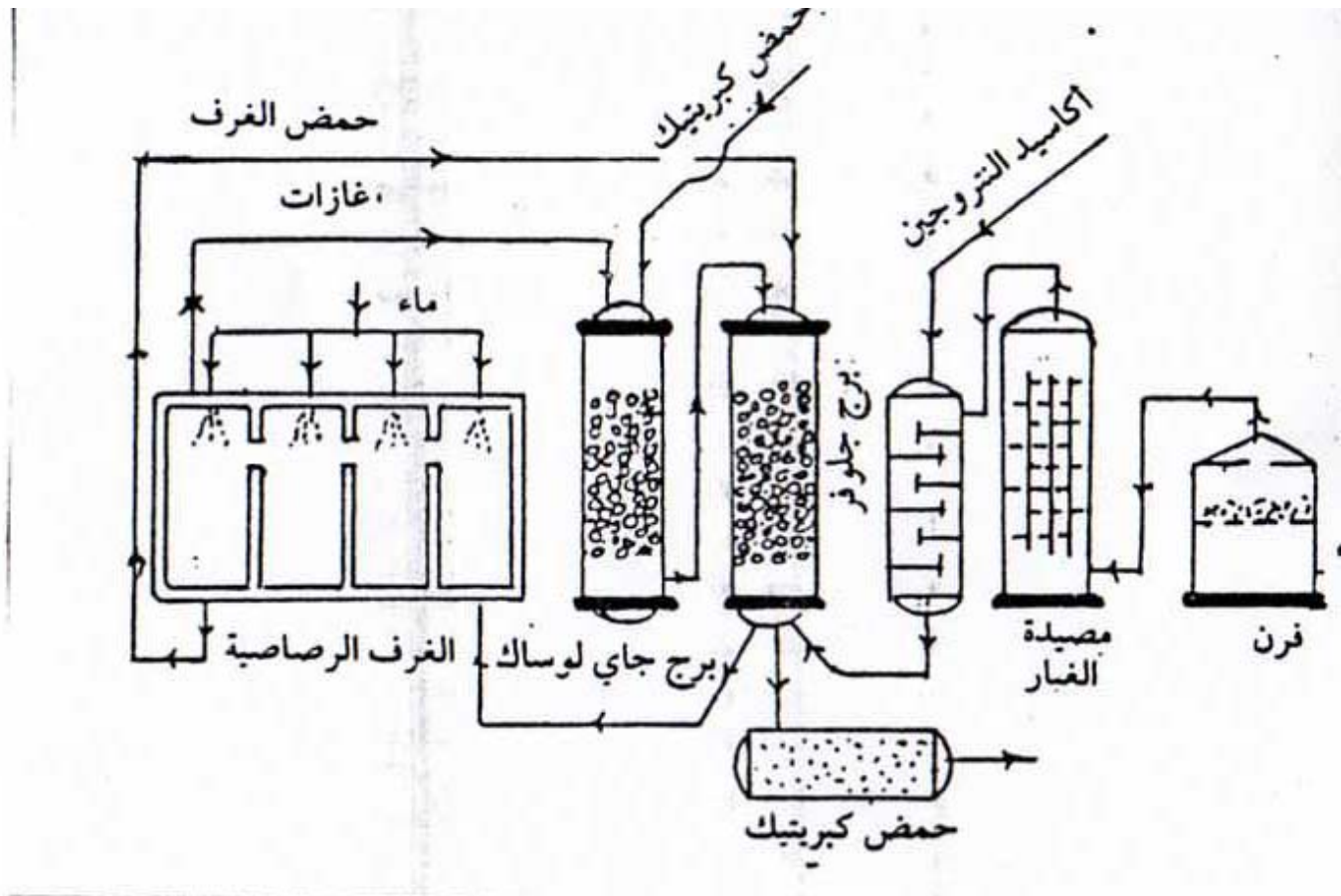
١- طريقة الغرف الرصاصية: Lead Chambers Process

استخدمت هذه الطريقة صناعيا خلال القرن ١٨ ، تعتمد الطريقة على أكسدة SO_2 باستخدام بعض أكاسيد النتروجين (بكمية قليلة) و التي يتم إحضارها إما بامرار تيار الهواء و SO_2 فوق أحواض خاصة تحتوي على حمض النتريك أو يتم تحضيرها بأكسدة النشادر بالهواء على شبكة من فلز البلاتين.

غاز SO_2 يتم إنتاجه بحرق بعض كبريدات الفلزات مثل كبريد الحديد أو كبريتيد الرصاص أو كبريتيد النحاس و كان من الأفضل استخدام كبريتيد الحديد لأنه يحتوي على قدر زائد من الكبريت الشيء الذي يمكن من إنتاج كمية كبيرة من SO_2 عند حرقه في الهواء.

وبعد ارتفاع الطلب على حمض الكبريتيك لم تعد كميات بايريت الحديد تكفي لإنتاج SO_2 المطلوبة و لذلك استبدل البايريت بالكبريت .

تتم في هذه الطريقة أكسدة SO_2 بأكاسيد النتروجين في غرف من الخشب يغطي سطحها الداخلي بطبقة من فلز الرصاص (ولهذا عرفت بهذا الاسم).
 إن السبب في استخدام شرائح من فلز الرصاص لتبطين الغرف هو أن الرصاص عندما يتفاعل مع أبخرة حمض الكبريتيك الناتجة من الأكسدة تتكون على سطحه طبقة رقيقة من كبريتات الرصاص التي لا تذوب في الماء أو الحمض و لهذا فهي تحمي طبقة الرصاص التي تحتها و تمنعها من التآكل و الذوبان.
 وعادة ما يستعمل في هذه الطريقة ٤ غرف متتابعة، و تبلغ سعتها آلاف الأمتار المكعبة، و يسمح هذا الحجم الكبير بالتقاء خليط الغازات معا و حدوث الأكسدة، و يرش من قمة كل غرفة من هذه الغرف رذاذ من الماء لإذابة حمض الكبريتيك الناتج (شكل ٢).



شكل ٢: إنتاج حمض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية

و تبدأ هذه الطريقة بإحراق الكبريت في فرن خاص يمر فيه تيار من الهواء، ثم يمرر خليط الغازات الساخنة الذي يتكون من SO_2 و الهواء في ممر طويل لترسيب ما قد يعلق بهذا الخليط من شوائب أو

غبار، ثم يمرر على أوعية خاصة بها بعض حمض النيريك حتى يحمل معه هذا الخليط بعض أكاسيد النتروجين المطلوبة لإتمام الأكسدة. وقد يستبدل هذا المر بمرج خاص ليمتص الشوائب و الغبار، كما قد يستخدم برج آخر لخلط الهواء و غاز SO_2 بأكاسيد النتروجين.

ويدفع خليط الهواء و SO_2 و أكاسيد النتروجين بعد ذلك في قاع برج خاص يحتوي على حلقات من السيراميك أو البورسلين، و يعرف هذا البرج باسم برج "جلوفر Glover" و يسقط من قمة هذا البرج رذاذ من خليط من حمض الغرف، وهو الحمض المتكون في الغرف الرصاصية، و بعض حمض الكبريتيك المحمل باكاسيد النتروجين الوارد من برج آخر يعرف باسم برج "جاي لوساك Gay Lussac".

وتحمل الغازات الساخنة الخارجة من الجزء السفلي من برج جلوفر أكاسيد النتروجين معها، كما تحمل معها بخار الحمض، و تدخل بها إلى الغرف الرصاصية بحيث تتم أكسدة غاز SO_2 إلى SO_3 ، و يلاحظ أن الغازات تكون عديمة اللون تقريبا في الحجرة الأولى لعدم احتواءها على الأكاسيد العليا للنتروجين، ثم يتلون خليط الغازات في الغرفة الأخيرة بلون أحمر ضاربا إلى البني بسبب تكون فوق أكاسيد النتروجين.

ويؤدي رذاذ الماء المتساقط من سقوف هذه الغرف إلى إذابة بعض هذه الغازات و بعض أبخرة الحمض الناتجة من أكسدة SO_2 إلى SO_3 ، و يتجمع الحمض الناتج الذي يعرف باسم حمض الغرف على قاع هذه الغرف على حين تعاد الغازات إلى قمة برج جاي لوساك.

وتتكون الغازات الخارجة من الغرف من خليط أكاسيد الكبريت و بعض أكاسيد النتروجين، بالإضافة إلى بعض غاز النتروجين الناتج من الهواء المستخدم في أفران حرق الكبريت.

ويقابل هذا الخليط عند دخوله إلى برج جاي لوساك تيار حمض الكبريتيك المخفف نسبيا و الذي لا يزيد تركيزه عن ٨٪، و تساعد قطع فحم الكوك التي يشحن بها برج جاي لوساك على الاختلاط الجيد بين تيار الحمض و تيار الغازات، و يقوم حمض الكبريتيك بامتصاص أكاسيد النتروجين من هذه الغازات مكونا مركبا يعتقد انه $NOHSO_4$ ، و يعيدها مرة أخرى إلى برج جلوفر.

ويتضح من ذلك أن برج جاي لوساك يحتفظ باكاسيد النتروجين في دورة الغازات، أما برج جلوفر فهو يعيد هذه الأكاسيد إلى الغرفة الرصاصية، بالإضافة إلى انه يساعد على خفض درجة حرارة الغازات إلى نحو ٥٠ درجة مئوية بالإضافة إلى انه يساعد على تركيز الحمض الوارد من الغرف.

٢- طريقة التماس : Contact Process

لا يتفاعل SO_2 مع الأكسجين مباشرة، و يمكن الاحتفاظ بخليط جاف منهما مدة طويلة دون أن يحدث تفاعل بينهما. و يستلزم حدوث هذا التفاعل و جود عامل حفاز مثل اكاسيد النتروجين في طريقة الغرف الرصاصية.

و قد استعمل فيما بعد فلز البلاتين المجرأ تجزئاً دقيقاً لإحداث هذا التفاعل و عرف باسم اسود البلاتين و كان يرسب على ألياف الأسبستوس في الطريقة التي عرفت باسم طريقة "Badische"، أو يرسب على كبريتات المغنسيوم اللامائية في الطريقة التي عرفت باسم طريقة "Grillo". وقد استبدل البلاتين في طرق أخرى أكثر حداثة بأكسيد الفناديوم (V_2O_5) الذي يصنع على هيئة أقراص صغيرة يعبا بها برج التفاعل.

تعتمد هذه الطريقة على نشاط العامل الحفاز، و لذلك يجب المحافظة على نشاطه طول الوقت، و يقتضي ذلك تخليص SO_2 المنتج من جميع الشوائب الموجودة به لأنها تسبب تسمم الحفاز و بالتالي تفقده نشاطه. لذلك يجب التخلص من الشوائب (غبار دقيق من ذرات الكبريت، زرنخ، زئبق، فوسفور) في أبراج خاصة مع الغسل للغاز و الترشيح وهو رطب.

وقد وجد أن كمية SO_3 المنتجة ترتفع مع نسبة الأكسجين، و لهذا السبب تزداد كمية الهواء المصاحبة لغاز SO_2 بحيث يتكون خليط التفاعل الغازي من نحو ٧٪ من SO_2 و من ١٠٪ الأكسجين و ٨٣٪ من النتروجين.

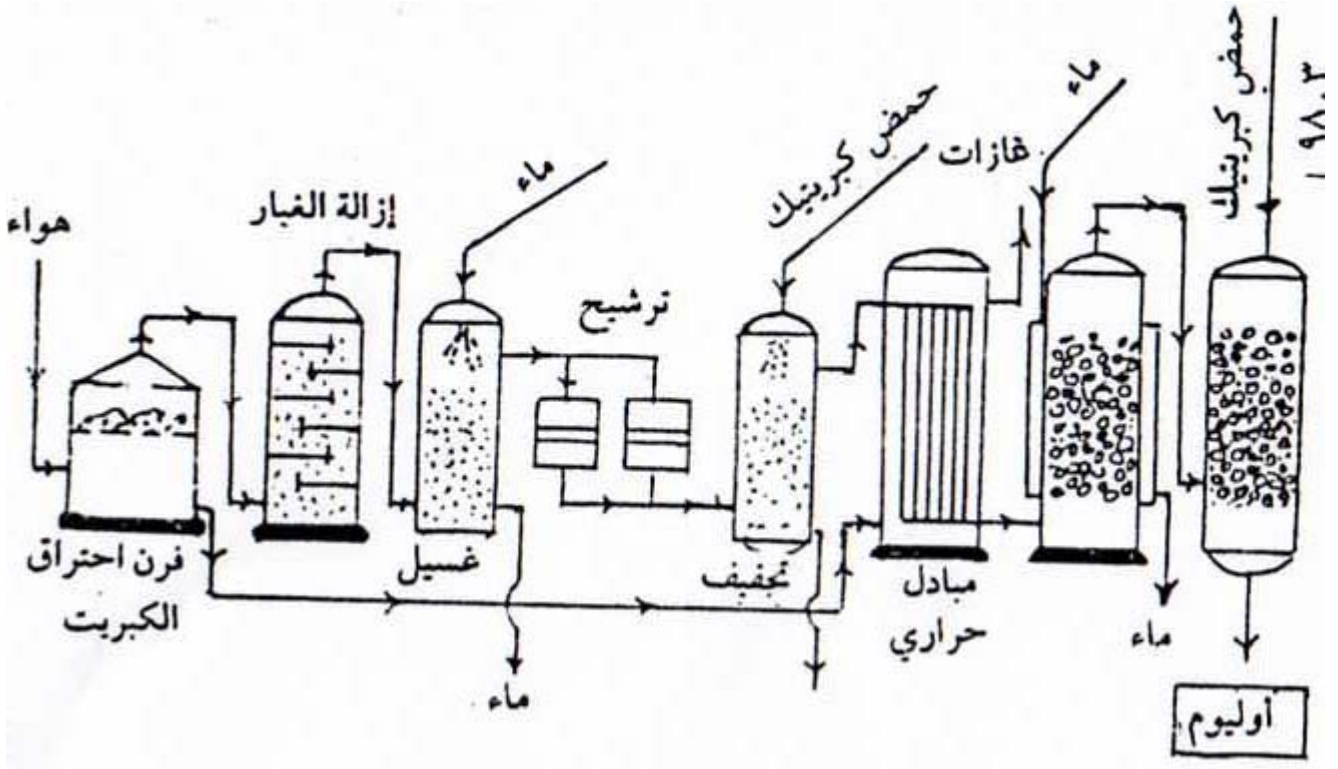
يجب المحافظة على درجة حرارة خليط التفاعل عند حدود معينة (تفاعل طارد للحرارة و إمكانية تفكك SO_3 عند درجة الحرارة المرتفعة) للحصول على أعلى نسبة تحول لغاز SO_2 ، فقد وجد أن الخليط السابق ينتج ٩٦٪ من SO_3 عند ٥٠٠ درجة مئوية و ينخفض إلى ٨٥٪ فقط عند ٧٠٠ درجة مئوية.

ولا يحدث التفاعل بين الغازين إلا بعد رفع درجة الحرارة للخليط إلى حد معين لا يزيد عن ٥٠٠ درجة مئوية، و لهذا فانه بعد انتهاء ترشيح خليط الغازات يجفف الخليط بامراره في برج مملوء بالكوارتز و يتساقط من قمته حمض كبريتيك متوسط القوة، ثم يدفع إلى مبادل حراري يعمل بالاستفادة من الحرارة

الناتجة من فرن حرق الكبريت، و ذلك لرفع درجة حرارة الخليط إلى نحو ٤٠٠ درجة مئوية، ثم يدفع إلى برج التفاعل حيث ترتفع درجة حرارته مرة أخرى إلى نحو ٥٥٠ درجة مئوية.

ونظرا لأن التفاعل طارد للحرارة، فانه يلزم تبريد برج التفاعل من الخارج بامرار الغازات الداخلة إليه مما يساعد على خفض درجة الحرارة في داخل البرج إلى نحو ٤٢٠ درجة مئوية. كما انه يساعد على تسخين الغازات الداخلة إليه إذا لم تكن عملية التبادل الحراري عالية الكفاءة. و يمكن إجراء هذا التبريد بتيار ماء يمر في قميص يحيط ببرج التفاعل، و ذلك للمحافظة على كفاءة الحفاز و الحصول على نسبة عالية من SO_3 .

ولا يذوب SO_3 في الماء بسهولة و لذلك فهو يدفع إلى برج خاص يتساقط من قمته رذاذ من حمض الكبريتيك تركيزه نحو ٩٨,٣% و تؤدي هذه الطريقة إلى إنتاج حمض كبريتيك مدخن يعرف باسم "Oleum" وهو عادة ما يكون نقيًا و خاليًا من الشوائب و يمكن الاحتفاظ بتركيز الحمض الناتج عند ٩٨,٣% بإدخال تيار محسوب من الماء من قمة البرج، ثم استخدام هذا الحمض مرة أخرى في امتصاص SO_3 (شكل ٣).



شكل ٣: إنتاج حمض الكبريتيك بطريقة التماس

الفصل العاشر: صناعة حمض الفوسفوريك

حمض الفوسفوريك من أهم الأحماض الغير عضوية و يغلب استخدامه في إنتاج الأسمدة الفوسفاتية. يحضر الحمض في المصانع من صخر الفوسفات الذي يعد مصدرا أساسيا لهذا الحمض و للمخصبات الفوسفاتية.

يحضر الحمض صناعيا من صخر الفوسفات المصدر الأساسي للحمض و الأسمدة. يتكون صخر الفوسفات من فوسفات ثلاثي الكالسيوم، و غالبا ما تكون الخامة مختلطة ببعض فلوريد الكالسيوم، و يتم تركيزها بعد استخراجها من مناجمها للتخلص مما بها من شوائب كالرمال و بعض المواد الأخرى، حتى ترتفع بها نسبة الفوسفات التي تحسب على أساس خامس أكسيد الفوسفور وتعتبر الخامة التي تحتوي على نحو ٣٤٪ من خامس أكسيد الفوسفور بالخامة عالية الدرجة.

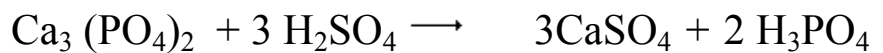
توجد صخور الفوسفات في كثير من البلدان مثل الولايات المتحدة الأمريكية، المغرب، تونس، الجزائر، مصر و الأردن....

يحضر حمض الفوسفوريك من صخور الفوسفات بإحدى الطريقتين:

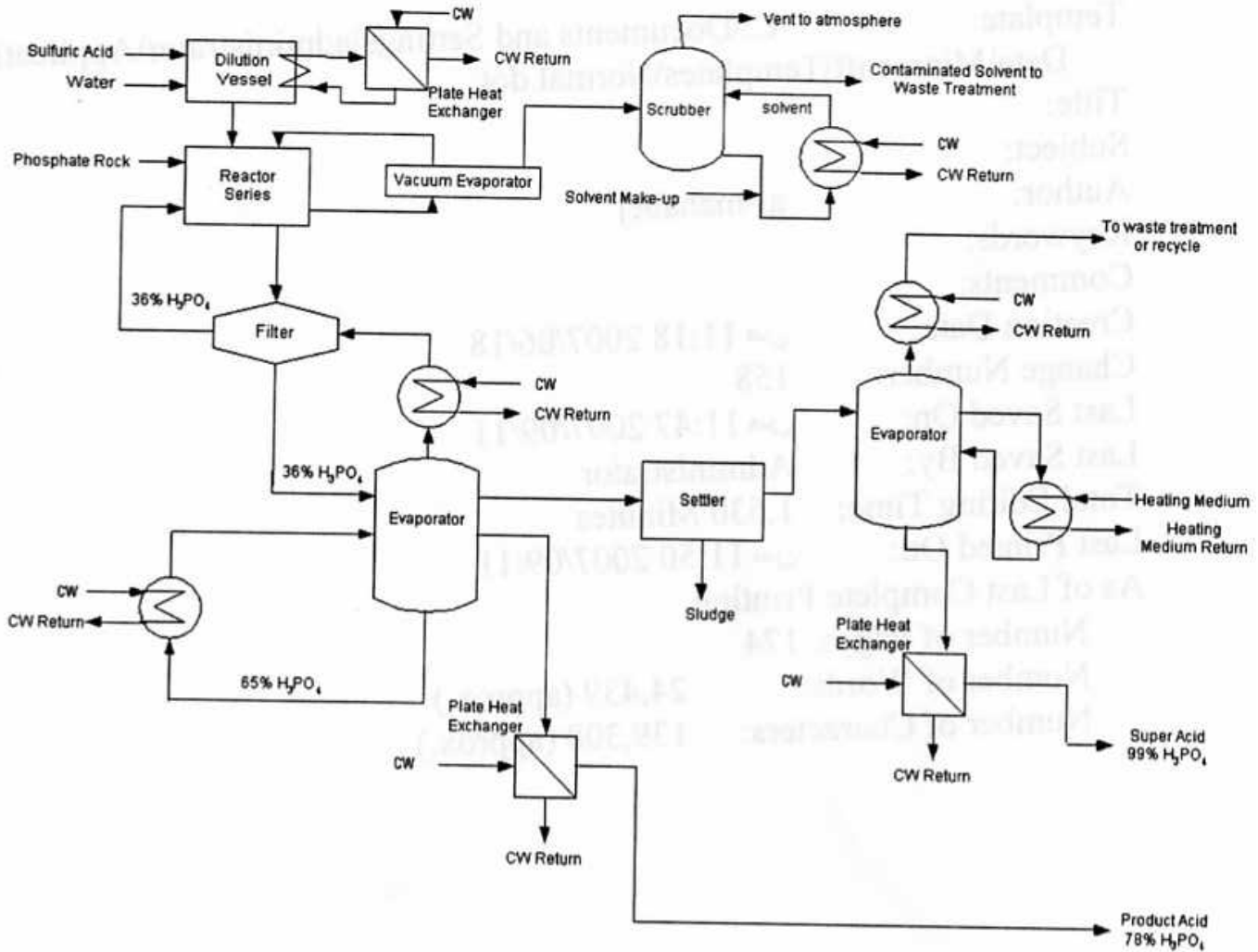
- ١- الطريقة الرطبة
- ٢- طريقة الفرن الكهربائي

١- الطريقة الرطبة

تعتبر هذه الطريقة الأكثر شيوعا و فيها يطحن الخام جيدا ثم يعالج بحمض الكبريتيك متوسط التركيز (لا يزيد عن ٥٥٪) و قد يصل التركيز أحيانا إلى ٧٠٪ و تؤدي الحرارة الناتجة من تخفيف الحمض إلى بدء التفاعل حيث يتكون حمض الفوسفوريك و كبريتات الكالسيوم حسب التفاعل الآتي.



ولا تذوب كبريتات الكالسيوم في الماء، لذلك فهي ترش وتغسل بقليل من الماء، أما حمض الفوسفوريك فيبقى في المحلول (شكل ١).



شكل ١: مخطط صناعة حمض الفوسفوريك بالطريقة الرطبة.

والحمض التجاري المنتج بهذه الطريقة يصل تركيزه إلى ٧٥٪ H_3PO_4 أي ما يكافئ ٥٤٪ من خامس أكسيد الفوسفور، وهو لا يكون نقياً عادة بل يحتوي على أغلب الشوائب المحتوية في خام الفوسفات، فهي تذوب بدورها في حمض الكبريتيك وتبقى مختلطة بحمض الفوسفوريك المنتج. ولا يصلح H_3PO_4 الناتج لتحضير أملاح الفوسفات النقية ولا لاستخدام في المختبرات، ولكنه يستخدم في صناعة الأسمدة.

ويحتاج إنتاج ١ طن من H_3PO_4 ٧٥٪ إلى ١,٨ طن من الفوسفات الخام ٣٢٪ خامس أكسيد الفوسفور و إلى ١,٧ طن من حمض الكبريتيك ٩٤٪ و تقريبا ٦٠ مترمكعب من الماء.

يتكون على اثر هذه العملية نحو ٣ أطنان من كبريتات الكالسيوم (الجبس: $CaSO_4, 2H_2O$) كمنتج غير مرغوب فيه (ثانوي).

إن أغلب الإنتاج العالمي من H_3PO_4 ينتج بهذه الطريقة للحاجة الماسة إليه في إنتاج الأسمدة الفوسفاتية و التي لا تحتاج إلى حمض ذو نقاوة مرتفعة.

٢- طريقة الفرن الكهربائي

يستعمل أيضا الفوسفات الخام في هذه الطريقة و هي تتم باختزاله أولا إلى عنصر الفوسفور في فرن كهربائي بواسطة فحم الكوك و الرمل عند درجة حرارة عالية، حيث تتكون سليكات الكالسيوم و تختزل مجموعة الفوسفات إلى الفوسفور.

ثم تتم أكسدة الفوسفور بهواء الجو إلى خامس أكسيد الفوسفور الذي يذوب في الماء منتجا H_3PO_4 .

يستخدم لإنتاج ١ طن من H_3PO_4 ١٠٠٪ بهذه الطريقة نحو ٢,٥ طن من الفوسفات الخام و ٤٤٠ كيلوجرام من فحم الكوك و نحو طن من الرمل و يتكون من العملية نحو ٢,٣ طن من سليكات الكالسيوم كمنتج ثانوي يمكن استخدامه في رصف الطرق أو في صناعة الزجاج.

إن الحمض المنتج بهذا الأسلوب يعتبر عالي النقاوة و لهذا يمكن استعماله في إنتاج أملاح الفوسفات النقية و يمكن كذلك استعماله في المختبرات و في صناعة الأدوية.

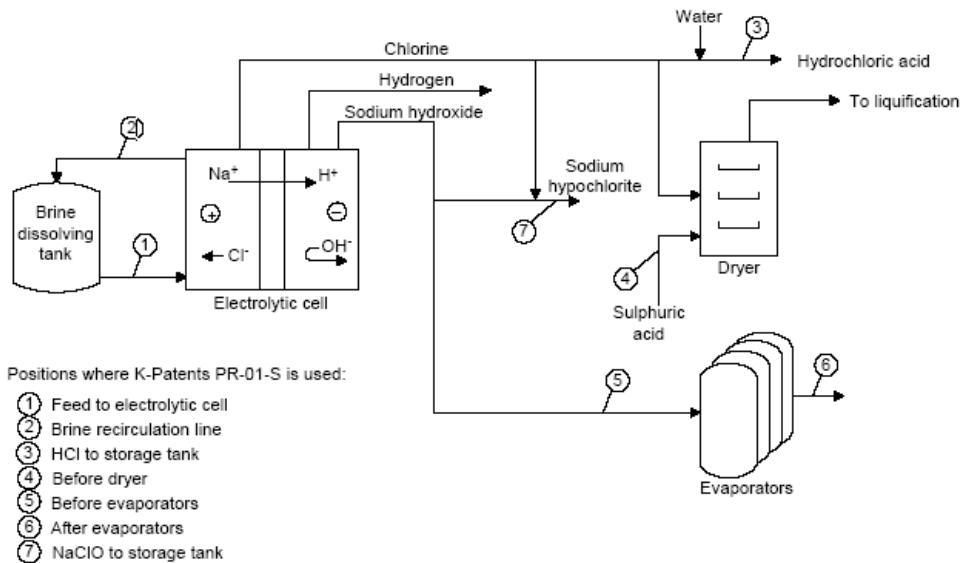
الفصل الحادي عشر: صناعة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)

يعرف هيدروكسيد الصوديوم عند اغلب الناس باسم "الصودا الكاوية" و ذلك بسبب تأثيرها الكاوي و الحارق على جلد الإنسان.

كان هيدروكسيد الصوديوم يصنع فيما مضى من كربونات الصوديوم، و ذلك بتسخين محلولها في الماء مع الجير في أوعية من الحديد، و يحدث في هذا التفاعل تبادل مزدوج بين كل من كربونات الصوديوم و هيدروكسيد الكالسيوم فيتكون عنه كربونات الكالسيوم و هيدروكسيد الصوديوم.

و أهم طرق إنتاج هيدروكسيد الصوديوم هي طريقة التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) (شكل ١).

Chlor-Alkali Process



شكل ١: إنتاج هيدروكسيد الصوديوم هي طريقة التحليل الكهربائي

عند امرار التيار الكهربائي في المحلول يتصاعد غاز الكلور عند الأنود و يتكون هيدروكسيد الصوديوم عند الكاثود، مع ملاحظة الفصل بين نواتج التحليل المتكونة عند كل من الأنود و الكاثود لضمان نجاح عملية التحليل، بالإضافة إلى أن تفاعل غاز الكلور الناتج مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المنتج قد يؤدي إلى إنتاج أملاح الهيبوكلوريت و الكلورات التي قد تؤدي إلى حدوث انفجار.

تتم عملية التحليل بعدة اساليب، ففي أسلوب كاستنر - كلنر " Castener Kellner " يحلل محلول ملح الطعام بين أنود من الكربون، و كاثود من الزئبق الذي يكون طبقة سفلى في قاع وعاء التحليل.

وعند امرار التيار الكهربائي في خلية التحليل تتجه ايونات الصوديوم إلى الكاثود (إلى طبقة الزئبق) حيث تتفاعل معها مكونة ملغما مائعا ينقل باستمرار إلى خلية تحليل كهربائي ثانية، يتحول فيها الزئبق إلى أنود، و يكون فيها الكاثود من الحديد في وسط من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

وتنتقل ايونات الصوديوم في الخلية الثانية من ملغم الزئبق إلى الكاثود، و تتحد هناك مع الماء مكونة هيدروكسيد الصوديوم، و في اللحظة نفسها تتحد ايونات الهيدروكسيل المتجه إلى الأنود مع الصوديوم الموجود بالملغم لتكون مزيدا من هيدروكسيد الصوديوم.

و يعزل غاز الكلور المتصاعد في خلية التحليل الأولى، و يمرر في أنابيب، و قد يحول إلى سائل بضغطه في اسطوانات خاصة أو يستخدم في إنتاج حمض الهيدروكلوريك بمفاعله مع الهيدروجين، أو يمرر على رفوف بها بعض الجير لتكون مسحوق قصر الألوان.

وهناك طرق أخرى تجري فيها عملية التحليل الكهربائي في خلية خاصة بها حاجز مسامي يمنع اختلاط نواتج التحليل الكهربائي معا، و لكن مثل هذه الحواجز يجب أن تتوافر بها صفات معينة، منها أن لا يتسبب هذا الحاجز في تعطيل حركة الأيونات بين قطبي الخلية، و كذلك أن تكون مادة خاملة نسبيا و لا تتفاعل مع محلول الصودا الكاوية أو غاز الكلور.

و تصنع بعض هذه الحواجز من الأسبستوس مع مادة كبريتات البار يوم، أو يصنع بعضها من الاسمنت الذي أضيف إليه بعض الملح في أثناء شكه. و عندما يذوب الملح في الماء بعد أن يجمد الاسمنت يترك خلفه مسام دقيقة و يصبح بذلك حاجز الاسمنت مساميا يفي بالغرض.

و لا تعيش هذه الحواجز طويلا، و يتم تغييرها عادة كل مدة من الوقت لا تزيد عن شهر أو شهرين على الأكثر.

و يصنع الأنود من هذه الخلايا من الجرافيت، أو من البلاتين أو الايريديوم حتى تقاوم التآكل بواسطة غاز الكلور، كما يصنع الكاثود الذي يتصاعد عنده غاز الهيدروجين من فلزات تسمح بخروج هذا الغاز بأقل قدر من فرق الجهد مثل فلز الحديد أو فلز النيكل.

و ترتب الخلايا التي من هذا النوع عادة على التوالي، و لايزيد فيها جهد التيار الكهربائي المستعمل عن ٣,٦ - ٣,٧ فولت، كما يلاحظ ألا ترتفع درجة الحرارة فيها عن ٩٥ درجة مئوية.

ولتوفير التيار الكهربائي، توقف عملية التحليل عندما يصل تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم حول الكاثود إلى نحو ٧٪، و يؤخذ هذا المحلول فيما بعد، ثم يركز بالتبخير و يفصل منه الكلوريد أولاً، و يلاحظ أن زيادة تركيز هيدروكسيد الصوديوم قد تؤدي إلى انحلال القلوي و تصاعد غاز الأكسجين حول الأنود.

وكذلك يمكن إنتاج هيدروكسيد الصوديوم بتحليل محلول الملح في خلية كهربائية تعرف باسم خلية "هوكر HOOKER" و يمنع فيها اختلاط غاز الكلور بالقلوي.

و يمكن تنقية هيدروكسيد الصوديوم بالإذابة في الكحول ثم ترشيح المحلول الناتج للتخلص من كلوريد الصوديوم و كربونات الصوديوم، و هي مواد لا تذوب في الكحول، ثم يبخر المحلول الناتج في أوعية من الفضة.

و يستخدم هيدروكسيد الصوديوم إما على هيئة محلول قد يصل تركيزه إلى نحو ٣٠٪، و إما على هيئة قشور أو قضبان. وهي تستعمل في صناعة الصابون و الجلسرين و في صناعة المنظفات الصناعية و الدواء و الأصباغ و البترول و غيرها.

الفصل الثاني عشرة: صناعة الزجاج

١- مقدمة:

إن الزجاج له مجموعة خواص كثيرة منها لا يمكن أن تتوفر في مادة واحدة غيره و منها:

- ١- مقاومة الاحتكاك و الكيمياويات و عوامل التعرية،
- ٢- قابليته لمرور و امتصاص و انكسار الضوء،
- ٣- الشفافية،
- ٤- خاصية سرعة التكسير في حين أن المعادن مطاوعة.

ونظرا لأن الخامات التي يصنع منها الزجاج رخيصة و متوفرة فقد ساعد ذلك على انتشار الزجاج علاوة على تعدد منتجاته من الزجاج العادي إلى الزجاج الذي يستعمل في الطاقة النووية.

٢- المواد الخام

١- الرمل: (ثاني أكسيد السيلكون SiO_2)

و أفضلها الرمل الأبيض لأن الأنواع الأخرى مثل الأصفر و الأحمر تكون مختلطة ببعض الشوائب مثل أكسيد الحديد. تكون نسبة أكسيد السيلكون في الرمل أكثر من ٩٩ ٪ و لا يجب ألا يحتوي على أكثر من ٠,٠٥ ٪ من أكسيد الحديد، و أن تكون حبيبات الرمل متجانسة و دقيقة و ذلك لتسهيل عمليات الصهر و احيانا ينقى الرمل و ذلك بغسله بالماء أو بطرق كيميائية لإزالة الأتربة و الشوائب.

يستعمل كسر الزجاج بنسب مختلفة لمساعدة الرمل على الانصهار و إعطاءه التجانس المطلوب شرط أن يكون الكسر ذو تركيب قريب من الرمل.

٢- كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)

وهو أهم مصدر لأكسيد الصوديوم مثل كبريتات الصوديوم. الفرق بين المركبين هو أن الأول يتحلل بسرعة في الفرن في حين أن الثاني يحتاج إلى كربون ليختزل الكبريتات إلى كبريتيت الصوديوم قبل اتحادها بثاني أكسيد السلكون.

و لتركيبية معينة فيستعمل كبريتات الصوديوم أكثر من كربونات الصوديوم لأن الأول يعطينا ٤٣٪ Na_2O أما الثاني فينتج ٥٨٪ Na_2O . و عند استعمال كبريتات الصوديوم فان درجة حرارة الفرن تكون أعلى لتحلل كبريتات الصوديوم و لذلك تستهلك طاقة اكبر. و هذه خلطة زجاج النوافذ: رمل نقي ٥٩,٥٪، حجر جيرى ٢٢٪، كربونات صوديوم ١٥٪، كبريتات صوديوم ٣,٥٪. يمكن استعمال كربونات الصوديوم في إنتاج الزجاج العادي أما كربونات البوتاسيوم فتستخدم في إنتاج العدسات و آلات البصر.

٣ - كربونات الكالسيوم أو الحجر الجيري CaCO_3

وهو مصدر أكسيد الكالسيوم و في بعض الأحيان يستعمل الدولوميت وهو مخلوط من كربونات الكالسيوم و المغنسيوم و يستعمل الحجر الجيري في إنتاج الزجاج العادي. أما الدولوميت فيستعمل في إنتاج الزجاج المسطح و ذلك لما للمغنسيوم الموجود في الدولوميت من خواص تكسب الزجاج صلابة و مقاومة للحرارة و فائدة الحجر الجيري أو الدولوميت هو منع تأثير الزجاج بالماء.

٤- مواد أخرى

لإكساب الزجاج بعض الخواص المعينة تضاف بعض مواد أخرى مثل الألومينا و الفلسبار لتعمل لإقلال من احتمال تشقق الزجاج و تبلوره بعد خروجه من أفران الصهر أثناء التشكيل. و البوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $10 \text{H}_2\text{O}$ الذي يستخدم في إنتاج الأجهزة العملية لخفض معامل التمدد الحراري للزجاج. و الرصاص الذي

يعطي للزجاج بعض الخواص مثل رفع معامل الانكسار الضوئي. و تستخدم كبريتات الصوديوم لأنها تساعد على سهولة تشكيل الزجاج و إزالة الفقائيع و خاصة في عملية التشكيل بالنفخ.

٥- مواد ملونة

هذا و يحتاج الزجاج لتلوينه إلى بعض المواد الكيميائية مثل أكسيد الكروم و أكسيد النحاس و أكسيد الحديد لإكسابه اللون الأخضر و أكسيد الكوبالت للون الأزرق و ثاني أكسيد المنجنيز للون البنفسجي و السليسيوم و الذهب للون الأحمر و أكسيد الزنك و فوسفات الكالسيوم و فلوريد الكالسيوم و أكسيد القصدير للون الأبيض.

٦- مواد كيميائية مساعدة

مثل نترات الصوديوم و البوتاسيوم كعوامل مؤكسدة و الفلورسبار و كلوريد الكالسيوم كعوامل صاهرة و أكسيد الزرنيخ و الانتيمون لإزالة الفقائيع هذا خلاف المواد اللازمة لعمليات الحفر و الزخرفة و مواد اللف و الحزم.

٢- مراحل الإنتاج في صناعة الزجاج

- ١- طحن المواد الأولية
- ٢- غسل بعض المواد الأولية و نخلها
- ٣- خلط المواد بنسب معينة
- ٤- صهر المواد الأولية (إلى حدود ١٤٠٠ درجة مئوية)
- ٥- التشغيل و يتم بعدة طرق و هي:
 - أ- بالضغط و ذلك بوضع العجينة في مكابس و قوالب
 - ب- النفخ في العجينة المصهورة

ج- النفخ و الضغط

د- تشكيل الألواح بواسطة درافيل تتحكم في سمك الألواح

هـ- الغزل و البرم

ز- الصب

٦- التبريد البطيء

٧- التجهيز النهائي مثل الصنفرة و الطبع و النقش و الزخرفة

٣- أفران صهر الزجاج

هناك نوعان من الأفران:

١- فرن البودقة و هو من النوع الغير المستمر و يستعمل في إنتاج الكميات القليلة للزجاج

الخاص مثل زجاج البصريات

٢- فرن الحوض و هو من النوع المستمر، إنتاجه يصل إلى ٩٠ طن يوميا و هو عبارة عن حوض

طويل أرضيته مصنوعة من بلوكات الطوب الحراري و سقفه مصنوع من طوب السلكا.

٤- خواص الزجاج

يمكن تعريف الزجاج بأنه مصهور مخلوط من سلكات القلويات مثل الصوديوم مع احد العناصر الثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم مع إضافة أكسيد السلكون.

الصلابة مع المرونة، و ليس للزجاج درجة انصهار محدودة و لكنه حين يسخن يلين تدريجيا حتى يتحول إلى سائل، و الزجاج يتجمد تدريجيا دون أن يتبلور و لا تزداد لزوجة الزجاج في أثناء التبريد زيادة

مفاجئة و من ثم يمر في مرحلة الدونة ليتشكل فيها بالكبس أو النفخ.

و للزجاج خواص ميكانيكية و حرارية و كهربائية و بصرية خاصة.

وينقسم الزجاج عامة إلى نوعين:

أ- زجاج يحتوي على الجير

ب- زجاج يحتوي على الرصاص

ويمكن تقسيم الزجاج حسب نوع القلوية المستعملة إلى:

١- زجاج الصودا و الجير (النوافذ و المرايا)

- ٢- زجاج البوتاس و الجير
- ٣- زجاج البوتاس و الرصاص (الكرستال)

ويمكن تقسيم الزجاج أيضا حسب طريقة الصناعة إلى مضغوط و مصبوب و مجوف.

ويقسم الزجاج للأعمال بعد الصناعة إلى:

- ١- زجاج البصريات
- ٢- زجاج الأجهزة الكيماوية
- ٣- زجاج الأجهزة الطبية و العلمية
- ٤- زجاج لاستعمال في البناء (مثل الزجاج المسطح و المنقوش)
- ٥- زجاج للاستخدام المنزلي
- ٦- زجاج للإضاءة
- ٧- زجاج للاستعمال للسوائل.

صناعات كيميائية

مسائل

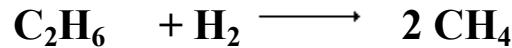
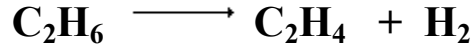
مسائل



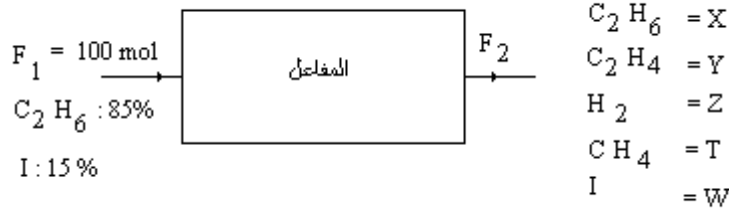
مسائل

مسألة ١:

التفاعلات التالية:



يحدثان عند الاستقرار و داخل مفاعل مستمر. التغذية تحتوي على ٨٥% الايثان (C_2H_6) و المتبقي غاز خامل (I). نسبة تحول الايثان كانت ٥٠,١% اما كفاءة انتاج الاثيلين فكانت ٤٧,١%. المطلوب حساب الكسر المولي لمكونات المنتج و انتقائية التفاعل.



الحل:

١- الايثان الخارج:

$$X = (1 - 0.501) * 85 = 42.42 \text{ mol}$$

٢- الغازات الخاملة:

الداخل = الخارج

$$W = 15 \text{ mol} \text{ أي:}$$

٣- الاثيلين الخارج

$$Y = 0.471 * 85 = 40 \text{ mol}$$

٤- غاز الميثان

نقوم بموازنة الكربون: الكربون الداخل = الكربون الخارج

$$2 * 85 = 2X + 2Y + T = 2 * 42.42 + 2 * 40 + T$$

$$T = 5.2 \text{ mol} \text{ ومنه:}$$

٥- غاز الهيدروجين

نقوم بموازنة الهيدروجين: الهيدروجين الداخل = الهيدروجين الخارج

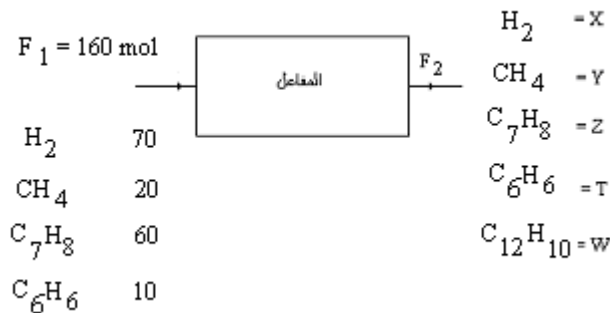
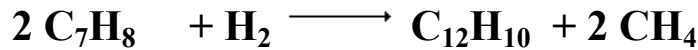
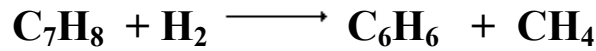
$$6 \cdot 85 = 6X + 4Y + 2Z + 4 \cdot T = 6 \cdot 42.42 + 4 \cdot 40 + 2Z + 4 \cdot 5.2$$

$$Z = 37.34 \text{ mol} \quad \text{ومنه:}$$

المركبات	الداخل		الخارج	
	عدد المولات	الكسر المولي	عدد المولات	الكسر المولي
C ₂ H ₆	٨٥	٨٥	٤٢,٤٢	٣٠,٣
C ₂ H ₄	-	-	٤٠	٢٨,٦
H ₂	-	-	٣٧,٤	٢٦,٧
CH ₄	-	-	٥,٢	٣,٧
I	١٥	١٥	١٥	١٠,٧
المجموع	١٠٠	١٠٠	١٤٠	١٠٠

مسألة ٢:

الرسم ادناه يبين مفاعلا لانتاج البنزين (C₆H₆) وثنائي الفينيل (C₁₂H₁₀) بهدرجة التولوين (C₇H₈) وذلك وفقا للتفاعلين التاليين:



احسب معدل تدفق البنزين و ثنائي الفينيل في الخط (٢) من كل ١٦٠ مول في خط التغذية (١) علما ان معدل التحول الكيميائي من التولوين الى البنزين ٨٠٪ و من التولوين الى ثنائي الفينيل ٨٪.

الحل:

١- البنزين الخارج: البنزين الداخل + البنزين المنتج = ١٠ + ٦٠ * ٨٠٪ = ٥٨ مول

٢- ثنائي الفينيل الخارج = ثنائي الفينيل المنتج = ٢ / (٦٠ * ٨٪) = ٢,٤ مول (حسب التفاعل الثاني فان ٢ مول من التولوين تنتج ١ مول من ثنائي الفينيل).

٣- التولوين الخارج = التولوين الداخل - التولوين المتفاعل في التفاعلين = ٦٠ - (٤٨ + ٤,٨) = ٧,٢ مول

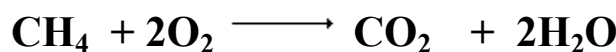
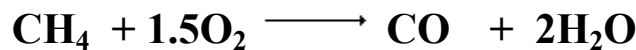
٤- الميثان المنتج = الميثان الداخل + الميثان المنتج (يساوي البنزين المنتج) + ٢ * ثنائي الفينيل المنتج = ٢٠ + ٤٨ + ٤,٨ = ٧٢,٨ مول

٥- الهيدروجين الخارج = الهيدروجين الداخل - الهيدروجين المتفاعل في التفاعلين = ٧٠ - (٤٨ + ٢,٤) = ١٩,٦ مول

المركبات	الداخل		الخارج	
	عدد المولات	الكسر المولي	عدد المولات	الكسر المولي
C ₇ H ₈	٦٠	٣٧,٥	٧,٢	٤,٥
C ₆ H ₆	١٠	٦,٢	٥٨	٣٦,٣
H ₂	٧٠	٤٣,٨	١٩,٦	١٢,٣
CH ₄	٢٠	١٢,٥	٧٢,٨	٤٥,٥
C ₁₂ H ₁₀	-	-	٢,٤	١,٥
المجموع	١٦٠	١٠٠	١٦٠	١٠٠

مسألة ٣:

تحت عملية احتراق غاز الميثان بالهواء في فرن صناعي كان الغاز الخارج يحتوي على بخار الماء و اول اكسيد الكربون و ثاني اكسيد الكربون حسب التفاعلات التاليان.



التغذية تحتوي على ٧.٨٪ مول ميثان و ١٩.٤٪ مول أكسجين و ٧٢.٨٪ مول نتروجين.
نسبة تحول الميثان تساوي ٩٠٪ و الغاز الخارج يحتوي على ٨ مول ثاني اكسيد الكربون لكل مول اول
اكسيد الكربون.

المطلوب حساب نسب مكونات الغاز الخارج من الفرن.

الحل:



المركبات	الداخل		الخارج	
	عدد المولات	الكسر المولي	عدد المولات	الكسر المولي
CH_4	٧,٨	٧,٨	0.78	٠,٧٨
CO_2	-	-	6.24	٦,٢
N_2	٧٢,٨	٧٢,٨	٧٢,٨	٧٢,٥
CO	-	-	0.78	٠,٧٨
H_2O	-	-	14.04	١٤
O_2	١٩,٤	١٩,٤	٥,٧٥	٥,٧٠
المجموع	١٠٠	١٠٠	١٠٠,٤	١٠٠

١- موازنة النتروجين:

$$\text{النتروجين الداخل} = \text{النتروجين الخارج} = ٧٢,٨$$

٢- موازنة الكربون

$$\text{الداخل} = \text{الخارج}$$

$$\text{الكربون الداخل} = \text{الكربون الخارج}$$

$$7.8 = X + Y + Z \quad (1)$$

٤- موازنة الأكسجين

الداخل = الخارج

$$2*19.4 = 38.8 = Y + 2Z + T + 2W \quad (2)$$

٤- موازنة الهيدروجين

الداخل = الخارج

$$2*7.8 = 15.6 = 2X + T \quad (3)$$

٥- نسبة التحول:

$$(7.8 - X)/7.8 = 90\% = 0.9 \quad (4)$$

$$X = 0.78$$

٦- نسبة ثاني أكسيد الكربون / أول أكسيد الكربون

$$Z = 8Y \quad (5)$$

أي صار عندنا ٥ معادلات بخمس مجاهيل :

$$X + Y + Z = 7.8$$

$$Y + 2Z + T + 2W = 38.8$$

$$2X + T = 15.6$$

$$X = 0.78$$

$$Z = 8Y$$

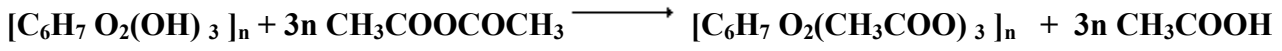
$$X = 0.78, Y = 0.78, Z = 6.24, T = 14.04, U = 72.8, W = 5.75$$

مسألة ٤:

احسب معدل انتاج خلاص السليلوز (ton/day) الناتج عن تفاعل كمية من السليلوز مقدارها 50 kg/h مع الكمية المطلوبة من حمض الخليك اللامائي.

الحل:

١- التفاعل الكيميائي:



□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □

٢- الأوزان الجزيئية:

أ- السليلوز: $[C_6H_7 O_2(OH)_3]_n$

لما تكون $n = 1$ الوزن الجزيئي يساوي: 162 g/mol

ب- حمض الخليك: $CH_3COOCOCH_3$ (جزئين من حمض الخليك بنزع جزيئين ماء): 102 g/mol

ث- خلات السليلوز: $C_6H_7 O_2(CH_3COO)_3$: 288 g/mol

ج- حمض الخليك: CH_3COOH : 60 g/mol

٣- الانتاج:

أ- خلات السليلوز:

حسب التفاعل الكيميائي فان الانتاج يكون كالتالي:

$$(50 \cdot 288 / 162) \cdot 24 / 1000 = 2.13 \text{ ton/day}$$

ب- حمض الخليك المنتج: $3 \cdot 2.13 \cdot 60 / 288 = 1.33 \text{ ton/day}$

ث: كمية حمض الخليك اللازمي المطلوبة: $2.13 \cdot 102 \cdot 3 / 288 = 2.26 \text{ ton/day}$

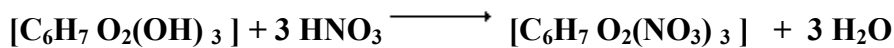
مسألة ٥:

احسب معدل انتاج نترات السليلوز (ton/day) الناتج عن تفاعل كمية من السليلوز مقدارها 50

kg/day مع الكمية المطلوبة من حمض النيتريك:

الحل:

١- التفاعل الكيميائي:



□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □

٢- الأوزان الجزيئية:

أ- السليلوز: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$

لما تكون $n = 1$ الوزن الجزيئي يساوي: 162 g/mol

ت- حمض النيتريك: 63 g/mol

ث- نترات السليلوز: 297 g/mol

ج- الماء: 18 g/mol

٣- الإنتاج:

أ- نترات السليلوز:

حسب التفاعل الكيميائي فان الإنتاج يكون كالتالي:

$$(50 \cdot 297 / 162) \cdot 24 / 1000 = 2.2 \text{ ton/day}$$

ب- الماء المنتج: $3 \cdot 2 \cdot 18 / 297 = 0.4 \text{ ton/day}$

ث: كمية حمض النيتريك المطلوبة: $2.2 \cdot 63 \cdot 3 / 297 = 1.4 \text{ ton/day}$

سالة : 6

إذا كان تركيز محلول الغسيل عند درجة حرارة ١٥ درجة مئوية ١٤,٥ بوميا فاحسب ما يلي:

١- كثافته النوعية عند ١٥ درجة مئوية

٢- كثافته النوعية و البومية عند ٨٠ درجة مئوية.

الحل:

١- تعديل القراءة من البومية الى الكثافة و العكس.

٢- يستخدم لذلك احد القانونين التاليين:

$$\text{البومية} = ١٤٥ - (١٤٥ / \text{الكثافة النوعية})$$

$$\text{الكثافة النوعية} = (١٤٥ - \text{البومية}) / ١٤٥$$

٣- تعديل قراءة المقياس للتعويض مع درجة حرارة المحلول كما يأتي:
عن كل درجة حرارة أعلى من درجة حرارة ١٥ درجة مئوية يضاف ٠,٠٠٠٥٥ لقراءة الكثافة أو يضاف ٠,٠٥٩ لقراءة البومية.

ملاحظة: هذا التصحيح يصلح لمحاليل الصابون التي تتراوح كثافتها النوعية من ١,١ الى ١,٤.

$$أ \text{ كثافة المحلول عند } ١٥ \text{ درجة مئوية} = (١٤٥ - ١٤,٥) / ١٤٥ = ١,١١١$$

$$ب- \text{ كثافة المحلول عند } ٨٠ \text{ درجة مئوية} = ١,١١١ - ٠,٠٠٠٥٥ (١٥ - ٨٠) = ١,٠٧٥٤ \text{ كثافة نوعية}$$

$$ج- \text{ البومية عند } ٨٠ \text{ درجة مئوية} = ١٤,٥ - ٠,٠٥٩ (١٥ - ٨٠) = ١٠,٦٦٥ \text{ بوميا}$$

مسألة ٧:

احسب كتلة الصودا الكاوية اللازمة لتصبين ١٠٠٠ كجم من خليط دهني (٣٠٪) رقم تصبئه ٢١٢.

الحل:

يحول رقم التصبن المحسوب من هيدروكسيد البوتاسيوم الى هيدروكسيد الصوديوم كما يلي:

$$151,4 \text{ كجم} = 56 / (40 \times 212)$$

ويعنى أن كل ١٠٠٠ كجم من الخليط الدهني تحتاج لكي تتصبن الى ١٥١,٤ كجم من هيدروكسيد الصوديوم الصلب.

لكي تكون عملية التصبن في وحدات التصبن المستمرة فعالة يجب ان يكون تركيز محلول الصودا الكاوية ٣٠٪، لذلك يحول الوزن الصلب لهيدروكسيد الصوديوم الى محلول تركيزه ٣٠٪ كما يلي:

$$504,7 \text{ كجم} = 30 / 100 \times 151,4$$

مسألة ٨:

إذا فرض أن:

- ١- كمية الصابون مقدارها ١٠٠٠ سم ٣ وتحتوي على A جم من الجلسرين
 - ٢- كمية المحلول الملحي المستخدمة لاستخلاص الجلسرين هي ١٠٠٠ سم ٣
 - ٣- نسبة توزيع الجلسرين مرتين في صالح المحلول أي = ٢/١
- احسب كمية الجلسرين المستخدمة اذا استخدم المحلول الملحي في:

أ- غسلة واحدة،

ب- غسلتين

الحل:

أالحالة الأولى:

أ- إذا استخدمت كمية المحلول الملحي كلها في غسلة واحدة (١٠٠٠ سم^٣):

ب- كمية الجلسرين التي تغادر الصابون الى محلول الغسيل هي W :

فيكون: (تركيز الجلسرين في الصابون)/(تركيز الجلسرين في المحلول الملحي) = $2/1$

$$\text{أي: } 2/1 = (A - W)/W$$

$$2/3 = W/A$$

أي أن كمية الجلسرين المستخدمة = $3/2$

أالحالة الثانية:

إذا استخدمت كمية المحلول الملحي على دفعتين كل منهما ٥٠٠ سم^٣.

أولاً: في الغسلة الأولى تكون كمية الجلسرين التي تغادر الصابون الى المحلول الملحي الأول هي W_1 :

فيكون: (تركيز الجلسرين في الصابون بعد الغسلة الأولى)/(تركيز الجلسرين في المحلول الملحي بعد

$$\text{الغسلة الأولى}) = 2/1$$

أي:

$$(A - W_1)/1000/ W_1/500 = 1/2$$

$$W_1/A = 1/2$$

أي أن كمية الجلسرين المستخلصة ٥٠٪.

ثانياً: في الغسلة الثانية تكون كمية الجلسرين التي تغادر الصابون الى المحلول الملحي الثاني هي W_2 :
و بما أنه قد تم استخلاص ٥٠٪ من الجلسرين في الغسلة الأولى فتكون الكمية المتبقية من الجلسرين
بالصابون المراد استخلاصها أيضاً ٥٠٪ و بعد اضافة كمية المحلول الملحي اللازمة للغسلة الثانية فيكون:

$$(0.5 - W_2)/1000/W_2/500 = 1/2$$

$$W_2 = 0.25 = 25\%$$

و بذلك يكون اجمالي الجلسرين المستخلص هو: ٥٠٪ + ٢٥٪ = ٧٥٪

و بالمثل يمكن توضيح انه عند استعمال كمية المحلول الملحي على ٤ غسلات (الغسلة الواحدة ٢٥٠ سم^٣)
فانه يمكن استخلاص ٨٠,٣٪.

أما اذا وزعت على ٥ دفعات فيمكن استخلاص ٨١,٥٪ من الجلسرين.

مسألة ٩:

اذا كان رقم تصبن خليط من الدهن (٨٠٪ شحم حيواني و ٢٠٪ زيت جوز هند) هو ١٤٨,١ محسوبة
بالنسبة لهيدروكسيد الصوديوم فاحسب كمية المحلول اللازمة للتصبن.

الحل:

يعتمد حساب الصودا الكاوية اللازمة للتصبن أساساً على قياس رقم التصبن و الذي يعرف بعدد
مليجرامات البوتاسا الكاوية النقية الخالية من الماء التي تلزم التصبن الكامل لجرام من الزيت او الدهن.

و من معرفة رقم التصبن يمكن معرفة ما يأتي:

- أ- كمية الصودا الكاوية لتصبن المادة الدهنية
- ب- معرفة نوع الدهن او الخليط الدهني المصنوع منه الصابون

مثال: اذا كان رقم تصبن شحم البقر مثلا ١٩٣ فيعني ان واحد جرام من شحم البقر يحتاج الى ١٩٣ ملليجرام من هيدروكسيد البوتاسيوم النقية الخالية من الماء.

أي ان ١٠٠٠ جم من شحم البقر يلزمه ١٩٣ جم KOH.

اما كمية الصودا الكاوية اللازمة للتصبن فهي: $193 \times 50/56 = 137.86 \text{ g}$

و عليه ١٠٠٠ جم من الدهون يلزمها ١٣٧,٨٦ جم من الصودا الكاوية.

فاذا كان رقم تصبن الخليط الدهني (٨٠٪ شحم حيواني و ٢٠٪ زيت جوز الهند) هو ١٤٨,١ محسوبة بالنسبة لهيدروكسيد الصوديوم فانه:

١٠٠٠ جم من الدهن يتطلب ١٤٨,١ جرام صودا كاوية

١٠٠ جم من الدهن يحتاج ١٤,٨١ جم من القلوي المذكور

قد جرت العادة استخدام محلول صودا كاوية تركيز (٣١,٢٢٪ أي ٣٧ بوميه) في حالة تصبن خليط المواد الدهنية الحبيبية و الغروية و على ذلك تكون كمية المحلول اللازمة للتصبن:

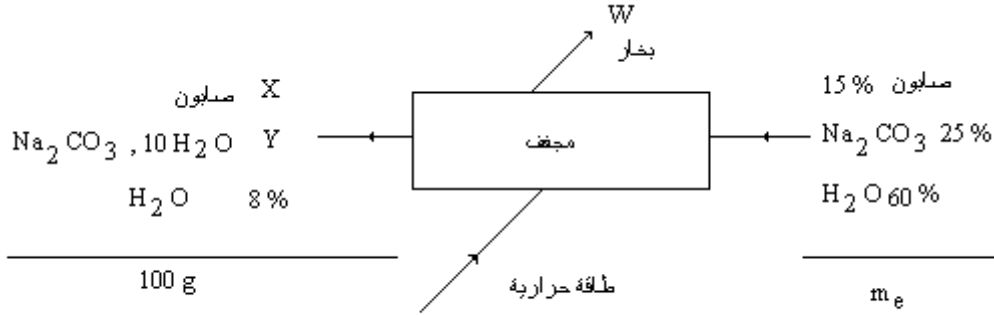
$$100 \times 14.81/31.22 = 47.50$$

وقد جرت العادة ايضا استخدام محلول صودا كاوية تركيز ٣٤,٩٦٪ = ٤٠ بومي لتصبن المواد الدهنية الغروية مثل زيت جوز الهند او زيت نوى النخيل.

مسألة ١٠ :

صنع مركب منظف بتجفيف محلول يحتوي على ١٥٪ وزنا من مادة صابونية و ٢٥٪ من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3). خلال التجفيف يتحول الكاربونات اللامائية الى كاربونات عشائرية الهيدرات كما في الصيغة التالية ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) و تكون على نحو ذلك في المركب الناتج و الذي يحتوي على ٨٪ من الماء. كم يؤخذ من المحلول لانتاج ١٠٠ جم من المركب المنظف.

الحل:



$$X + Y = 100 - 8 = 92 \quad (1)$$

$$X = 0.15 m_e \quad (2)$$

$$2Y/286 = 2 \cdot (0.25 m_e)/106 \quad (3)$$

$$X = 16.76 \text{ g}$$

$$Y = 75.27 \text{ g}$$

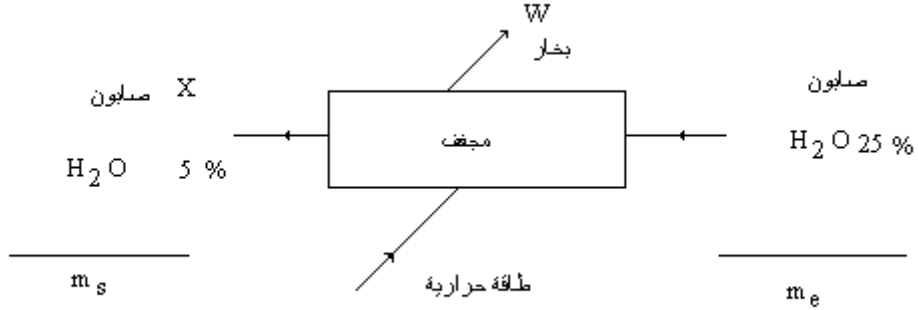
$$m_e = 111.56 \text{ g}$$

$$W = 111.56 - 100 = 11.56 \text{ g}$$

مسألة ١١:

يبيع مصنع للصابون انتاجه من الصابون ب ٢٢ هلاله / كجم قبل تجفيفه و يحتوي الناتج على ٢٥٪ من الرطوبة. و اذا جفف الى نسبة ٥٪ من الرطوبة. فاذا كانت تكلفة التجفيف و العمليات التصنيعية المتعلقة به تبلغ ٤ ريال لكل ١٠٠ كجم ماء مبخر بعملية التجفيف. ماهو سعر المرسوم للصابون الجاف؟

الحل:



$$m_e - m_s = 1000 \quad (1)$$

$$0.75 m_e - = 0.95 m_s \quad (2)$$

$$m_e - = 4750 \text{ Kg}$$

$$m_s = 3750 \text{ kg}$$

$$3750 P = 400 + 22 * 3750$$

$$P = 28 \text{ هـللة}$$

- ١- الكيمياء الصناعية للمهندسين
محمد محمد مجاهد، دار الراتب الجامعية - لبنان ١٩٨٨ م
- ٢- الصناعات الكيميائية
محمد ابراهيم الحسن، الطبعة - ٢ الخريجي - الرياض ١٩٨٧ م
- ٣- صناعة الصابون
فؤاد عبد العزيز احمد الشيخ- دار النشر للجامعات المصرية- القاهرة- ١٩٩٥ م
- ٤- صناعة الزيوت و الدهون
فؤاد عبد العزيز احمد الشيخ- دار النشر للجامعات المصرية- القاهرة- ١٩٩٣ م
- ٥- الصناعات البترولية و البتروكيميائية و مجالات الاستثمار في المملكة العربية السعودية
سالم سليم الذياب- الطبعة ٢- الرياض- ١٩٩٧ م
- ٦- الكيمياء الصناعية- الصناعات النتروجينية و الفوسفاتية
عبد العزيز احمد الأمين- العراق- ١٩٧٥ م
- ٧- إدخال إلى الكيمياء الصناعية
شيت نعمان- بغداد- ١٩٧٥ م

8- Industrial Chemistry

J. A Cent, V.N.R Co 7th Ed. 1974

9- Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants

E. E. Laudwing- Gulf Publishing Co. USA- vol. 1974

10- Industrial Chemistry

E. Raymond-Reigel- Reinold publishing Co.-USA-1970

11-Chemical Process Industries

R M Shreve's- Mc-Graw-Hill, USA 1985

الصفحة

الموضوع

الفصل الأول

١	أصناف البترول
٢	تصفية البترول الخام
٢	منتجات مصافي البترول
٣	الخواص الفيزيائية والكيميائية للبترول
٦	الغاز الطبيعي
٧	سوائل الغاز الطبيعي
٧	استخدامات الغاز الطبيعي

الفصل الثاني

٨	الصناعات البتروكيميائية
٨	مصادر الصناعات البتروكيميائية
٩	المنتجات البتروكيميائية
١١	المركبات الأليفاتية الأساسية في الصناعات البتروكيميائية

الفصل الثالث: البوليمرات

٢٤	تاريخ علم البلمرة
٣٥	تصنيف البوليمرات
٣٥	التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر
٣٦	التصنيف التكنولوجي للبوليمرات
٤٠	التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر
٤١	التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات

الفصل الرابع

٤٥	تكنولوجيا البوليمرات
----	----------------------

٤٥	بلمرة الكتلة
٥٢	البلمرة في المحاليل
٥٣	البلمرة في العوالق
٥٥	البلمرة في المستحلبات
٥٨	مكونات نظام البلمرة المستحلبة
٥٩	موقع حدث تفاعلات البلمرة في المستحلبات
٦١	البلمرة الترسيبية
٦٢	الفصل الخامس
٦٢	طرق تشكيل المعادن
٦٢	معامل الانسياب
٦٤	تصنيع البولمرات بواسطة القولية بالكبس
٦٦	متطلبات التصنيع بواسطة القولية بالكبس
٦٦	مساوئ و مزايا القولية بالكبس
٦٨	القولبة بالقذف
٦٨	القولبة بالقذف المكبسية
٦٩	القولبة بالقذف الحلزونية
٦٩	القولبة بواسطة البثق
٧٨	الفصل السادس
٧٨	صناعة الزيوت و الدهون
٧٨	مقدمة
٨١	نزع الصموغ
٨١	المواد الصمغية
٨٢	معدات نزع الصموغ بنظام الوجبات
٨٤	طرق نزع الصموغ باستخدام نظام الوجبات

٨٤	معدات نزع الصمغ المستمرة
٨٦	طرق نزع الصمغ بالماء باستخدام النظام المستمر
٨٨	تأثير المعالجة بحمض الفوسفوريك
٨٩	التكرير
٩٠	طريقة التكرير بالقلوي
٩٢	خطوات التكرير
٩٤	التكرير المستمر
٩٦	التكرير الطبيعي بالبخار
٩٨	التكرير بالبخار
٩٩	التبييض
١٠٠	مواد التبييض
١٠٠	كمية تراب التبييض
١٠١	العوامل المؤثرة على التبييض
١٠١	التوصيات الهامة أثناء التبييض
١٠٢	الفاقد في الزيت أثناء العملية
١٠٢	مواصفات الزيت بعد التبييض
١٠٤	نزع الشموع
١٠٥	نزع الرائحة
١٠٨	تبريد الزيت
١٠٨	الإضافات
١٠٨	المثبتات
١٠٩	الترشيح
١٠٩	التغطية بالنتروجين
١٠٩	الهدرجة

١١١	الفصل السابع
١١١	صناعة الصابون
١١٢	اسس اختيار الدهون
١١٢	طرق صناعة الصابون
١١٤	ملاحظات عامة في صناعة الصابون من الوجة العلمية
١١٤	تأثير المحاليل القلوية على الصابون عند التصبن
١١٥	خواص الصابون المصنع
١١٥	الصابون الناتج بالطريقة الباردة و نصف الساخنة
١١٦	الصابون الناتج بالطريقة الساخنة
١١٧	صناعة الصابون بالطريقة الباردة
١١٧	مميزات و عيوب الطريقة الباردة
١١٨	الظروف المثلى لاجراء التصبن البارد
١١٩	الخطوات
١٢١	صناعة الصابون النصف الساخنة
١٢٣	صناعة الصابون من الأحماض الدهنية
١٢٤	اقتصاديات استخدام الأماض الدهنية لصناعة الصابون
١٢٥	طرق صناعة الصابون من الأماض الدهنية
١٢٦	التطور في صناعة الصابون
١٢٨	وحدة تصنيع الصابون المستمرة
١٢٩	مرحلة التصبن
١٣٠	مرحلة الغسيل
١٣٢	الفصل الثامن
١٣٢	صناعة عاز الأمونيا
١٣٢	استعمالات النشادر

١٣٣	طرق التحضير
١٣٣	طريقة بوش
١٣٤	طريقة السيناميد
١٣٥	طريقة تبريد الألومنيوم
١٣٦	الفصل التاسع
١٣٦	صناعة حمض الكبريتيك
١٣٧	طريقة الغرف الرصاصية
١٤٠	طريقة التماس
١٤٢	الفصل العاشر
١٤٢	صناعة حمض الفوسفوريك
١٤٢	الطريقة الرطبة
١٤٤	طريقة الفرن الكهربائي
١٤٥	الفصل الحادي عشرة
١٤٥	صناعة هيدروكسيد الصوديوم
١٤٨	الفصل الثاني عشرة
١٤٨	صناعة الزجاج
١٤٨	مقدمة
١٤٨	المواد الخام
١٥٠	مراحل الانتاج
١٥١	افران صهر الزجاج
١٥١	خواص الزجاج
١٥٢	مسائل

