



منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

الكيمياء اللاعضوية - 4

الدكتور

محمد خالد الشيباني

مدرّس في قسم الكيمياء

الدكتور

عبد المجيد البلخي

أستاذ في قسم الكيمياء

1428-1429 هـ

2007-2008 م

جامعة دمشق



الكيمياء اللاعضوية - 4



السنة: الرابعة

القسم: الكيمياء

الاختصاص: الكيمياء البحتة



منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

الكيمياء اللاعضوية - 4

الدكتور

محمد خالد الشيباني

مدرّس في قسم الكيمياء

الدكتور

عبد المجيد البلخي

أستاذ في قسم الكيمياء

1428-1429 هـ

2007-2008 م

جامعة دمشق



الفهرس

<u>الصفحة</u>	<u>الموضوع</u>
15	- الفصل الأول: الصوديوم ومركباته
15	- مقدمة
15	- تحضير و صناعة بعض أهم مركبات الصوديوم
16	أولاً: كلوريد الصوديوم (ملح الطعام)
16	- طرائق الحصول على كلوريد الصوديوم
19	- خصائص وصفات كلوريد الصوديوم
21	ثانياً: كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم
21	- وجود كربونات الصوديوم(الصودا)
21	- طرائق الحصول على بيكربونات و كربونات الصوديوم
22	- طريقة سولفي Solvay Process
24	- طريقة لوبلان Leblanc Process
27	ثالثاً: الصود الكاوي
27	- طرائق استحصال الصود الكاوي
27	أ- طريقة لوبلان
28	ب- طريقة التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم
32	- خصائص هيدروكسيد الصوديوم
33	الفصل الثاني: المواد القاصرة
33	1- هيبوكلوريت الصوديوم (ماء جافيل)

34	2- هيبوكلوريت الكالسيوم
35	3- كلوريت الصوديوم
37	4- غاز الكلور
38	5- الماء الأكسجيني
42	6- فوق الأكاسيد
42	7- البربورات والبركربونات
67	الفصل الثالث: صناعة الحموض المعدنية
68	1- حمض كلور الماء
68	- من ملح الطعام
68	- من عناصره الأولية
69	- طريقة كلورة الأجسام الهيدروكربونية (العضوية)
71	2- الكبريت وحمض الكبريت
71	- استحصال الكبريت
74	- تحضير حمض الكبريت بطريقة غرف الرصاص
81	- تحضير حمض الكبريت بطريقة التماس
86	3- الآزوت وحمض الآزوت
86	- استحصال الآزوت
88	- تحضير حمض الآزوت من أملاح النترات
88	- تحضير حمض الآزوت من أكسدة النشادر وساطياً
94	- أملاح الأمونيوم
96	4- الفسفور وحمض الفسفور
96	- تحضير الفسفور الأبيض صناعياً
98	- تحضير حمض الفسفور بالطريقة الرطبة

101	- تحضير حمض الفسفور بالطريقة الحرارية
104	- أملاح الفسفات
110	- ثلاثي بولي فسفات الصوديوم
123	الفصل الرابع: صناعة الإسمنت
123	- مقدمة
124	1- مركبات الإسمنت
125	2- المواد الأولية للإسمنت
127	3- خواص مركبات الإسمنت
129	4- تركيب المواد الأولية
131	5- التفاعلات المختلفة عند تحميل الإسمنت
132	6- تبريد الكلينكر
	7- التحولات الكيماوية والفيزيائية عند درجات الحرارة
132	المختلفة
133	8- أنواع الإسمنت
140	9- مراحل صناعة الإسمنت
142	10- وحدات و أجزاء معمل الإسمنت
143	11- تصلب الإسمنت
145	12- بنية الحجر الإسمنتي
146	13- متانة الإسمنت البورتلاندي
151	14- مقاومة الحجر الإسمنتي للوسط الخارجي
157	الفصل الخامس: صناعة الزجاج
157	- لمحة تاريخية
158	- بنية وخصائص الزجاج

159	- البنية الكيماوية والبلورية للزجاج
163	- خصائص الزجاج
171	- تحليل الزجاج
171	- المواد الأولية المكونة للزجاج
177	- طرائق تصنيع الزجاج
181	- أنواع أفران الصهر
182	- تلوين وتكثيف الزجاج
188	- أنواع الزجاج
195	- الاختبارات الفيزيائية للزجاج
201	الفصل السادس: الصناعات الخزفية
201	- مقدمة
202	1- صناعة الخزف
202	- المواد الأولية المكونة للخزف
203	- صناعة الهيكل الأساسي
	- العمليات الفيزيائية والكيميائية التي يمر بها المنتج
205	الخزفي عند درجات الحرارة المختلفة
206	- عملية التزجيج
206	- أفران شي الخزف
208	2- صناعة السيراميك
208	- المواد الخام - الغضار وأنواعه
211	- الخواص السيراميكية للغضار
213	- تكنولوجيا صناعة المنتجات السيراميكية
217	- أنواع المواد السيراميكية المستخدمة في البناء

226	3- صناعة الآجر
226	- المواد الأولية المكونة للآجر
226	- أنواع الآجر
227	- تكنولوجيا صناعة الآجر
229	- مراحل صناعة الآجر
231	الفصل السابع: صناعة الثقاب
231	- مقدمة
231	- صناعة العيدان
232	- صناعة الصندوق
232	- صناعة الخلطة الكيماوية للثقاب والتطعيم
234	- التجميع
235	- جريان عملية الاشتعال (آلية الاشتعال)
236	- الناريات (أو الألعاب النارية)
236	- لمحة تاريخية
237	- فوائد الناريات
237	- مبدأ الألعاب النارية
239	- حرارة الاحتراق أو الاشتعال
241	- صفات الناريات
243	- أشكال الناريات
247	الفصل الثامن: الهواء السائل
247	- مقدمة
248	- تحضير الهواء السائل
251	- التقطير المجزأ للهواء السائل

254	- غاز الأزوت
255	- الغازات النادرة (الخاملة)
261	الفصل التاسع: صناعة السيليكونات
261	- مقدمة
262	- التسمية
263	- طبيعة الروابط الكيميائية للمركبات الحاوية على السيليكون
264	- خواص السيليكونات
267	- تحضير مركبات السيليكون الوسطية
272	- الجذر العضوي المرتبط
274	- تصنيع وتصليد السيليكونات
276	- تحضير السيليكونات
278	- الأصناف الرئيسة للسيليكونات
289	- تطبيقات السيليكونات
	- دراسة حول استخدام السيليكونات في مضادات الرغوة 294
307	الفصل العاشر: الزيوليتات
307	- مقدمة
309	1- تعريف الزيوليت
310	2- منشأ وأماكن توضع الزيوليت الطبيعي
311	3- مصادر الزيوليت
313	4- أنواع الزيوليت الطبيعي
314	5- التركيب الكيماوي للزيوليت الخام الطبيعي وخصائصه
314	6- أصناف الزيوليت
318	7- بنية الزيوليت

- 322 8- التركيب الفلزي للزيوليت الطبيعي
- 322 9- استخدامات الزيوليت الطبيعي
- 323 9-1 استخدام الزيوليت الطبيعي في الصناعة
- 328 9-2 استخدام الزيوليت الطبيعي في الزراعة والأعلاف
- 329 10- الزيوليتات الاصطناعية
- 332 11- أصناف الزيوليتات الاصطناعية
- 337 12- الزيوليتات والبيئة
- 339 - دراسة حول استخدام الزيوليتات في المنظفات



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

المقدمة

تعد الكيمياء الصناعية محوراً هاماً من محاور حياتنا اليومية، ولا سيما أنّ الكثير من هذه الصناعات أصبحت محلية، وعلى نطاق واسع، ولذلك كان لا بد من التطرق لمثل هذه الصناعات تماشياً مع تطبيق المعارف النظرية، التي تناولها الطالب خلال مراحل دراسته السابقة، مع الواقع الصناعي.

يأتي كتاب الكيمياء اللاعضوية (4) متمماً من حيث الترتيب لما سبقه من كتب الكيمياء اللاعضوية 1,2,3، لكنه يختلف عنها بأنه قد تخصص بصناعة أهم المركبات اللاعضوية التي تصنع محلياً أو تدخل في الصناعات التحويلية المحلية.

وقد توخينا في الكتاب أن يكون مبسطاً قدر الإمكان، كي يستطيع الطالب أن يلم بموضوعاته ويكون قادراً على فهم ما يجري على المستوى العملي الصناعي. يشتمل هذا الكتاب على عدة فصول:

حيث يبحث الفصل الأول في كيفية استحصال وصناعة بعض أهم مركبات الصوديوم، بينما يهتم الفصل الثاني بصناعة المواد القاصرة المختلفة.

ويشمل الفصل الثالث على الحموض المعدنية وأملأها والطرائق المختلفة لتحضيرها. أما الفصول الرابع والخامس والسادس فقد خُصصت للحديث عن الصناعات السيلييسية الغضارية وأهميتها في حياتنا المعاصرة، فالفصل الرابع تناول الحديث عن صناعة الإسمنت، والخامس تحدّث عن صناعة الزجاج، وتقرّد الفصل السادس بالحديث عن الصناعات الخزفية.

وأفردنا بعض الفصول تحت عناوين مميزة , فمثلاً تناول الفصل السابع الحديث عن صناعة الثقاب والألعاب النارية, وعرضنا في الفصل الثامن صناعة الهواء السائل, في حين تفرّد الفصل التاسع والعاشر بالحديث عن صناعتين, هما في غاية الأهمية, ألا وهما صناعة السيليكونات والزيوليتات. وقد أَلَحَقْنَا في نهاية الكتاب المصطلحات العلمية الشائع استعمالها مع ما يقابلها باللغتين الانكليزية والفرنسية. أخيراً نرجو ألا يبخل علينا الأخوة الزملاء والقراء من تقديم ملاحظاتهم ونقدتهم الهادف لكي نتدارك الهفوات لاحقاً. نرجو والأمل يحدونا أن نكون قد وفقنا فيما نهدف إليه بهذا الرافد العلمي المتواضع للمكتبة العربية والله وليّ التوفيق.

المؤلفان

أ.د. عبد المجيد البلخي

د. محمد خالد الشيباني

الفصل الأول

الصوديوم ومركباته

مقدمة:

نظراً لأهمية عنصر الصوديوم ومركباته التي تدخل في مجالات صناعية كثيرة ومختلفة رأينا أن نخص هذا العنصر ومركباته الهامة بفصل منفرد يتناول الحديث عن طرائق صناعة هذه المركبات و مجالات استخدامها. فالصوديوم كما هو معروف من العناصر ذات الكهرجائية العالية التي تميل لخسارة إلكترون عند حدوث التفاعلات الكيماوية، لذلك يوجد الصوديوم في الطبيعة متحداً مع عناصر أو جذور أخرى مثل Na^+Cl^- , Na_2CO_3 ... ولهذا لا يصادف الصوديوم بالحالة الحرة في الطبيعة، فشاردة الصوديوم Na^+ تملك البنية الإلكترونية لغاز النيون Ne الخامل نتيجة انتقال الإلكترون الوحيد في الطبقة الأخيرة لذرة الصوديوم إلى ذرة اللامعدن، حيث تتشكل لدينا رابطة شاردية (أيونية)، وتعد معظم مركبات الصوديوم مركبات شاردية، وهي أجسام صلبة ذات درجات انصهار مرتفعة. وتعتمد طريقة تحضير الصوديوم على التحليل الكهربائي لمصهور كلوريده، أو لمصهور هيدروكسيده.

تحضير و صناعة بعض أهم مركبات الصوديوم:

تعد أملاح الصوديوم من أهم الأملاح التي تدخل في الصناعة، حيث يعتبر ملح الطعام أو كلوريد الصوديوم من أهم هذه الأملاح فهو المادة الأساسية لصناعة عدد كبير من المركبات الكيماوية مثل كربونات وبيكربونات الصوديوم، كبريتات الصوديوم، هيدروكسيد الصوديوم، فسفات الصوديوم وحمض كلور الماء.....

أولاً: كلوريد الصوديوم (ملح الطعام)

يعد كلوريد الصوديوم أحد المكونات الغذائية الهامة للإنسان، حيث يدخل في التفاعلات الحيوية في جسم الإنسان ومن أهمها علاقته بضغط الدم وعملية نقل الإحساس في أعضاء الجسد... الخ. وكما ذكرنا سابقاً يعتبر كلوريد الصوديوم المصدر الرئيس للكثير من المركبات، فتحليل المحلول المائي له كهربائياً يعطي غاز الكلور. كما أنه يلعب دوراً هاماً في تليين الماء وترسيب الأصبغة العضوية، ويستعمل كذلك في عمليات حفظ اللحوم والأسماك والأجبان. ويوجد ملح الطعام في أماكن كثيرة في القشرة الأرضية بشكل (ملح صخري) وتعد مياه المحيطات والبحار من أهم مصادر هذا الملح حيث تبلغ نسبته حوالي 80% من مجمل الأملاح فيها .

طرائق الحصول على كلوريد الصوديوم:

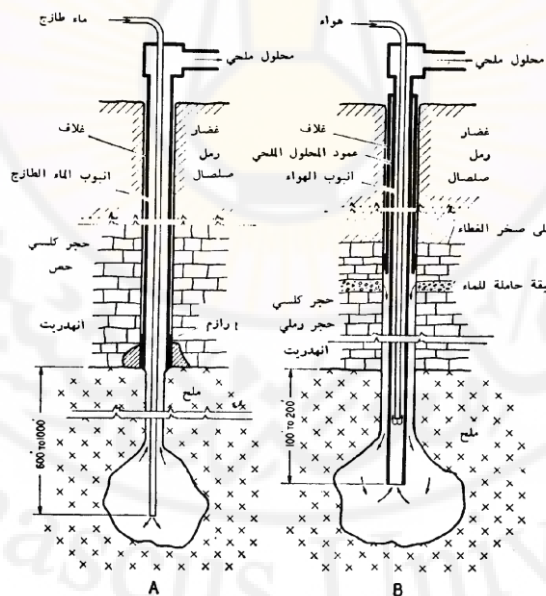
يحضر كلوريد الصوديوم من مصادره الطبيعية وفق ثلاث طرائق رئيسية:

- 1- تعدينه من الصخور الملحية .
 - 2- تبخير المحاليل الملحية للملح الصخري.
 - 3- تكتيف أو تبريد مياه البحر أو البحيرات.
- إن الملح المستخلص من الصخور الملحية يستخدم بشكل رئيس للأغراض الصناعية والتقنية، وتتم عادةً عملية الحصول على الملح الذي يحوي 95 % من NaCl عبر عملية التعويم للشوائب الأخف مثل الدولوميت والانهدرت والغرانيت....

يستخدم عادة الملح غير النقي في الصناعة كأجسام مائنة (ملح يحتوي على NaCl بنسبة (90-95)% أما الملح الذي تكون نقاوته أعلى من ذلك يمكن أن يستخدم كملح للمهن والمصانع ولأعلاف المواشي.

أما إنتاج الملح بالطريقة المائية (أي باستخدام المحاليل الملحية) فيتم عن طريق ضخ تيار من الماء النقي في منجم الصخور الملحية (الشكل 1) وترك الماء فيه فترة من الزمن حتى يصبح مشبعاً بالملح، ومن ثم يتم ضخ المحلول الملحي بواسطة المضخات إلى سطح الأرض ليتم معالجته وتنقيته ثم تبخيره، وتختلف نسبة الأملاح من منجم ملحي إلى آخر وذلك حسب طبيعة الأرض.

أما بالنسبة للمادة التي تصنع منها الأجهزة المستعملة للمياه المالحة فيمكن أن تكون من الفولاذ عديم الصدأ أو الحديد الحاوي على (2-4)% من النيكل وذلك منعاً للتآكل.



الشكل(1): استخراج الملح بالطريقة المائية

أما ملح الطعام فيحصل عليه بشكل رئيس من عملية تبخير المحاليل المائية للملح الصخري، وذلك عن طريق إذابة الملح الصخري لحد الإشباع وتبخير المحاليل الناتجة باستخدام قدور فولاذية مسطحة ومفتوحة وكبيرة، ويمكن إجراء عملية التبخير باستخدام قدور مغلقة حيث يمكن عندها خفض درجة الغليان للمحاليل عن طريق التحكم بالضغط، وفي هذه الطريقة يمكن إذا دعت الحاجة القيام بعملية فصل لشوارد Mg^{+2} [وذلك عن طريق ترسيبها بواسطة $Ca(OH)_2$] وكذلك شوارد Ca^{+2} [بترسيبها بواسطة Na_2CO_3]، وكذلك شوارد SO_4^{--} [حيث تتبلور Na_2SO_4 قبل $NaCl$ فيمكن عزلها].

يتم الحصول على الملح بشكل ناعم جداً بتحريك المحاليل الملحية داخل القدور وتقليبها بشكل جيد، أما الحصول على الملح بشكل بلوري وسط بين الناعم والخشن يتم عن طريق ترك المحاليل الملحية تهدأ دون تحريك وخلط عفيف وذلك عند الدرجة (70-90)°م، أما الملح الخشن (ذو البنية البلورية الكبيرة) يتم الحصول عليه بتبخير المحاليل الملحية عند الدرجة (50-70) بهدوء . يبلغ محتوى كلوريد الصوديوم النقي $NaCl$ في هذا الملح ووفق هذه الطريقة أكثر من 99.95 % .

أما للحصول على ملح الطعام من مياه البحار فهذا يعتمد في الواقع على الطقس. ففي بعض البلدان ذات الطقس الحار (مثل شواطئ البحر المتوسط) يتم إدخال ماء البحر إلى حقول مسطحة وواسعة تقع على الشاطئ وتعرف بإسم (حدائق الملح) وعبر أشعة الشمس يجري تبخير المياه في هذه الحقول، ويمكن لدورة التبخير هذه أن تمتد إلى ستة أشهر، خلال هذه الفترة تبدأ الأملاح في هذه الحقول بالتبلور، فمثلاً يبلغ مقدار ما تنتجه أسبانيا من الملح بدءاً من مياه البحار حوالي 80 % من الناتج الكلي وفي إيطاليا حوالي 66 % وفي فرنسا حوالي 50% . أما في البلدان ذات الطقس البارد (على سبيل المثال بلدان البحر المتوسط

الباردة) فتدخل أيضا مياه البحر إلى حقول مسطحة، وتترك لتتجمد بشكل جزئي، فيما بعد يفصل الماء على شكل ثلج نقي، ثم يعمد إلى تبخير المحلول الملحي المركز المتبقي، يضاف إلى ذلك أن اليابان تستخدم طرائق إلكترونية كهربائية لتركيز مياه البحر، حيث أن 1m^3 من مياه البحر تعطي حوالي 23 كغ NaCl نقي، وفي المحصلة يمكن القول: إن حوالي ثلث الإنتاج العالمي من NaCl يُحصل عليه من مياه البحار.

إن كلوريد الصوديوم النقي كيميائياً لا يمكن تحضيره عبر عملية البلورة في الماء، لأنه يتمتع عملياً بالذوبانية نفسها سواء في الماء الحار أو البارد.

خصائص وصفات كلوريد الصوديوم:

يتبلور كلوريد الصوديوم على شكل مكعبات شفافة عديمة اللون وذلك بدون جزيئات ماء تبلور و تتميز مكعباته ببنية مكعبية مركزية. ويمتلك كثافة قدرها 2.164 g/cm^3 . وتتصهر بلوراته عند $(801)^\circ\text{C}$ وعند الدرجة $(1413)^\circ\text{C}$ يغلي مع تشكل بخار مؤلف من جزيئات مترابطة من $(\text{NaCl})_n$.

لا يمتص كلوريد الصوديوم النقي في الهواء جزيئات ماء، فهو إذاً جسم غير "hygroscopic" ماص للرطوبة. أما ظاهرة ترطب الملح فتعود في الواقع إلى الشوائب الأخرى التي يحتويها مثل كلوريد الكالسيوم أو كلوريد المغنيزيوم. ولتجنب ذلك يمزج الملح عادة بحوالي 1 % من ثلاثي فوسفات الكالسيوم أو كربونات المغنيزيوم، حيث تتشكل عندئذ طبقة واقية حول بلورات الملح تمنعها من الترطب. كما يتم أيضاً تصنيع الملح اليودي بإضافة 0.02 % من يود البوتاسيوم إلى الملح. وجدير بالذكر أن كلوريد الصوديوم يمكن أن يتحد مع جزيئين ماء لتشكيل $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وذلك فقط عند درجات الحرارة المنخفضة وعند ارتفاع

درجة الحرارة قدراً يسيراً أعلى من (0.15 +)م يفقد كلوريد الصوديوم ماء تبلوره ليصبح حراً.

استخداماته:

يعد كلوريد الصوديوم من أهم المركبات الكيماوية وذلك لاستخدامه بشكل مباشر أو غير مباشر في تصنيع عدد كبير جداً من المركبات الكيماوية الأخرى مثل:



ومركبات أخرى مثل: $\text{HCl}, \text{Cl}_2, \dots$

بالإضافة إلى استخدامه لأغراض الحفظ واستخراج الأملاح من المركبات الصباغية العضوية وأغراض أخرى مهنية وصناعية لاحتصاها.

كما أن المزائج المحضرة من الثلج وملح الطعام يستفاد منها في خفض درجات الحرارة (حتى -21 م°) ويستخدم كلوريد الصوديوم لإذابة الجليد والثلج عن الطرقات في أيام الشتاء، والبلورات الكبيرة والضخمة لكلوريد الصوديوم تجد لها تطبيقات في صناعة العدسات والمواشير، وذلك لأنه يتميز بامتصاص الموجات الطويلة حتى مجال الأشعة ما تحت الحمراء بصورة أقل من الزجاج.

ثانياً: كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم

تعد بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 وكربونات الصوديوم Na_2CO_3 من أكثر المركبات الكيماوية المتداولة تجارياً نظراً لاستعمالاتها الكثيرة، وتوجد في الطبيعة بأشكال مختلفة.

وجود كربونات الصوديوم (الصودا) Na_2CO_3 :

توجد في الطبيعة بالشكل البلوري $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ وتدعى الصودا البلورية (Crystal soda) وكذلك على شكل ثرمونتريت (Thermonatrit) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ أو ترونو ————— $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Trona) أو بيرزونيت (Pirssonit) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ وناثروكالسيت $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Natrocalcit). توجد كربونات الصوديوم بكميات هائلة في البحيرات الشمالية لأمريكا وكذلك في بحيرة "Magadi" في شرق إفريقيا و في ليبيا.

طرائق الحصول على بيكربونات و كربونات الصوديوم:

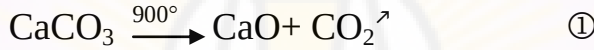
من الجدير بالذكر أنّ استحصال Na_2CO_3 بقي محصوراً في رماد النباتات حتى القرن التاسع عشر، أما اليوم فتحضر بيكربونات الصوديوم ومن ثم كربونات الصوديوم صناعياً باستخدام طريقة مهمة تسمى طريقة سولفي، وكذلك يمكن تحضير كربونات الصوديوم مباشرةً بطريقة أقل أهمية من الطريقة السابقة تسمى طريقة لوبلان.

طريقة سولفي Solvay Process:

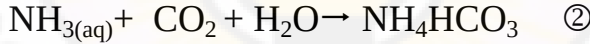
تتلخص ميزات هذه الطريقة فيما يلي:

- 1- اعتمادها على مواد خام رخيصة ومتوفرة مثل $\text{CaCO}_3, \text{NaCl}$
- 2- إمكانية إعادة مفاعلة المواد الفائضة عن التفاعل الرئيس مثل NH_3, CO_2
- 3- إمكانية تحويل المواد الثانوية الناتجة من التفاعل مثل CaCl_2 إلى مواد يمكن استخدامها لأغراض أخرى.
- 4- استخدام مبادئ كيميائية بسيطة في عملية فصل البيكربونات باستخدام ما يسمى البلورة الجزيئية.

تبدأ هذه الطريقة بتحضير ثاني أكسيد الكربون CO_2 وذلك بتسخين الحجر الجيري CaCO_3 عند 900 م° كما في المعادلة:



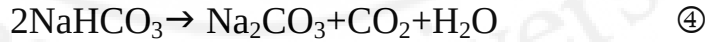
وعند إضافة الامونيا NH_3 إلى الماء وثاني أكسيد الكربون ينتج لدينا محلول NH_4HCO_3 وفق ما يلي:



وعند إضافة محلول مشبع من كلوريد الصوديوم إلى ناتج التفاعل في المعادلة (2) يتكون لدينا راسب أبيض من بيكربونات الصوديوم حسب المعادلة التالية:



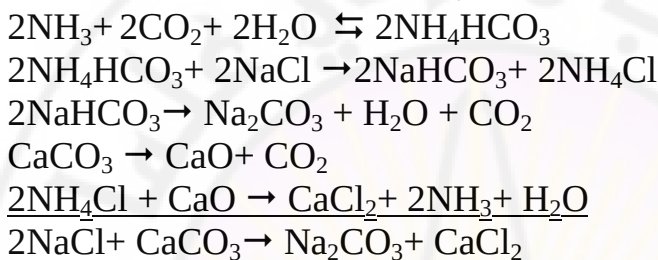
وتتحول معظم البيكربونات الناتجة في هذا التفاعل إلى كربونات الصوديوم وفق المعادلة بالتسخين عند حوالي 300 م°:



أما كلوريد الأمونيوم الناتج في المعادلة (3) فيتم مفاعله مع $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ليعطي كلوريد الكالسيوم الذي له استخدامات صناعية أخرى مهمة:



وكذلك يمكن استخدام NH_3 الناتج في المعادلة الأخيرة ⑤ مع ثاني أكسيد الكربون الناتج من المعادلة ① مرة ثانية في إنتاج المزيد من NH_4HCO_3 . تجمع كربونات الصوديوم الناتجة على شكل مسحوق أبيض ناعم ينحل في الماء ويشكل الكربونات المميهة $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. يمكن تلخيص تفاعلات هذه الطريقة كالآتي:



إن التفاعل الأخير الناتج عن جمع التفاعلات لا يمكن حدوثه من الناحية الكيميائية وفق هذا الاتجاه المعتبر، وذلك لأن التفاعل العكسي هو الذي يحدث لأن كربونات الكالسيوم ضعيفة الانحلال. وقد استطاع سولفي بطريقته المذكورة التغلب على هذا التفاعل غير الممكن حدوثه ببراعة.

في الواقع يمكن إدخال بعض التعديلات على هذه الطريقة باستخدام الثلج الجاف كمصدر لـ CO_2 بدلاً من الحجر الجيري، كما يمكن استخدام محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH بدلاً من استخدام غاز الأمونيا.

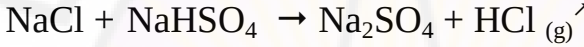
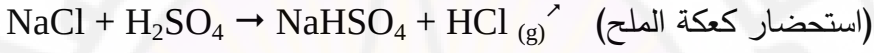
إن تخزين كربونات الصوديوم يؤدي إلى بعض المشاكل نظراً لامتصاص هذا المنتج للرطوبة و CO_2 من الجو، حيث يتحول ما يقارب 5% من وزنه إلى بيكربونات الصوديوم بعد مرور ما يقارب ستة أشهر.

طريقة لوبلان Leblanc Process:

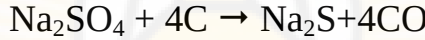
استخدمت هذه الطريقة لفترة من الزمن وما لبثت أن تحولت إلى طريقة كيمياوية مهمة في صناعة كربونات الصوديوم, وذلك يعود إلى بعض الصعوبات التي تعترض هذه الطريقة.

تتلخص هذه الطريقة بالمعادلات التالية:

1- استحضار كبريتات الصوديوم في أفران خاصة يمزج فيها ملح كلوريد الصوديوم مع حمض الكبريت وفق التفاعل:

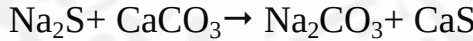


2- إرجاع كبريتات الصوديوم باستخدام الفحم الناعم والتسخين لحوالي (900-1000)°م وفق التفاعل باستخدام الأفران المنقلبة للهب في البدء وفيما بعد استخدام الأفران الدوارة :

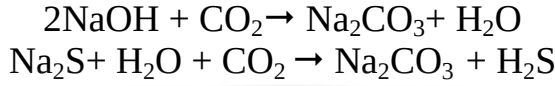


بالإضافة إلى نشوء عدد كبير من المركبات الثانوية في الرماد الأسود الناتج في التفاعل. تكون عملية الإرجاع سريعة لأن كبريتات الصوديوم المصهور تغلف دقائق الفحم.

3- معاملة ناتج التفاعل بكربونات الكالسيوم والغسل:



تؤدي عملية غسل الرماد الأسود الناتج إلى الحصول على السائل الأخضر الذي يحوي كميات لا بأس بها من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم وكبريت الصوديوم وثيوكبريتات الصوديوم وكبريتات الصوديوم غير المرجعة. حيث يمرر فيما بعد تيار من CO_2 في هذا المزيج لتتم التفاعلات للحصول على مزيد من كربونات الصوديوم وفق:



يُرَشَّح المحلول ويبخر ويترك ليبرد فتترسب بلورات $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

إن استهلاك الكميات الضخمة من الوقود والاحتياج إلى عدد كبير من العمال لتشغيل وحدات المصنع وكذلك تعدد العمليات الكيماوية في هذه الطريقة أدى إلى اندثار هذه الطريقة والعدول عنها.

استخدامات Na_2CO_3 :

يقدر الإنتاج السنوي العالمي لها بحوالي 50 ميغا طن ويعد مجال صناعة الزجاج من أكثر المجالات احتياجاً لها حيث يقدر استهلاكه (40-50) % ويلحق ذلك مجال الصناعات الكيماوية مثل صناعة الصابون والمنظفات وكذلك مجال السيللوز والورق وكذلك في مجال النسيج ومجال إزالة قساوة الماء وكذلك أيضاً عند إزالة شوائب الكبريت والفوسفور من الحديد، ولإنتاج العديد من المركبات الصوديومية الأخرى مثل الفوسفات والسيليكا والكرومات وثنائي كرومات والنترات . وتستخدم في ميادين الطب كمواد خافضة لحموضة المعدة، والأهم من ذلك كله هو استخدامها في مجال الكيمياء التحليلية بكثرة لمعايرة المواد الحامضية، حيث تعتبر محاليل كربونات الصوديوم محاليل قياسية أولية وذلك يعود إلى إمكانية تواجد كربونات الصوديوم بصورة نقية في الطبيعة نظراً لثباتيتها العالية نسبياً تجاه العوامل الجوية.

استخدامات NaHCO_3 :

يقدر الإنتاج السنوي العالمي بحوالي 100 كيلو طن. من أهم استخداماته هو استخدامه في مجال المعجنات حيث يقوم الغاز CO_2 الناتج عنه أثناء التسخين بنفش العجين وإبعاد جزيئاته عن بعضها بعضاً:



وكذلك لصناعة المساحيق الفوّارة الممزوجة بحمض العنب أو حمض الليمون حيث تفور وتخرج الفقاعات عند حلها بالماء. وتستخدم في الطب كمادة أو حبوب مزيلة لحرقة المعدة (حموضة المعدة)، وكذلك تدخل البيكربونات في الصناعة في مجالات عدة مثل صناعة الكاوتشوك وصناعة المركبات الكيماوية والمركبات الصيدلانية وكذلك في صناعة النسيج والورق والجلود.... الخ.

ثالثاً - الصود الكاوي (NaOH)

لا يوجد هيدروكسيد الصوديوم حراً في الطبيعة نظراً لفعاليته العالية حيث يمتص بخار الماء و غاز ثاني أكسيد الكربون بشدة من الجو متحولاً بذلك إلى الصودا و قد سمي بالصود الكاوي تمييزاً له عن الصودا (Na_2CO_3) .

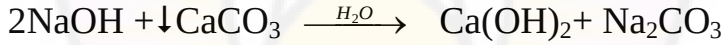
طرائق استحصال الصود الكاوي:

يحضر NaOH وفق طرائق عديدة أهمها:

آ- الطريقة الكيماوية (طريقة لوبلان) ب- الطريقة الكهربائية

آ- طريقة لوبلان:

تعتمد على التفاعل التالي بين محلول كربونات الصوديوم و هيدروكسيد الكالسيوم:

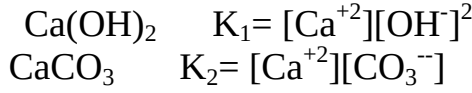


ولقد تحولت طريقة لوبلان في الواقع إلى إنتاج NaOH. فمن المعادلة نرى أن كلاً من Na_2CO_3 و NaOH منحلان في الماء والأمر يتعلق فقط بشروط انحلالية Ca(OH)_2 و CaCO_3 ، فكما هو معروف أن Ca(OH)_2 ينحل بصورة ضعيفة بالمقارنة مع CaCO_3 غير المنحل (إلا بجزء يسير جداً)، ويمكن أن تتساوى انحلالية Ca(OH)_2 و CaCO_3 لدى زيادة تركيز NaOH. ويكون ثابت التوازن لتركيز كل من $[\text{OH}^-]$ و $[\text{CO}_3^{--}]$ هو:

$$k = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}]} \Rightarrow \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{--}]} = \sqrt{\frac{k}{[\text{CO}_3^{--}]}}$$

إنّ تناقص تركيز $[\text{CO}_3^{--}]$ سيزيد من النسبة $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{--}]}$

ثابت جداء التشرّد:

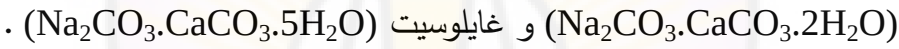


وبما أنه يجب أن تكون شوارد Ca^{+2} في المحلول بحالة توازن مع كلا الطورين الصلبين فإننا نجد:

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{K_1}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_2}{[\text{CO}_3^{--}]}$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}]} \quad \text{ومنه:}$$

ومن ذلك نستنتج أن تركيز شوارد الكربونات في المحلول يزداد مع مربع تركيز $[\text{OH}^-]$ ، أي أن تحول Na_2CO_3 إلى NaOH يتناقص بسرعة بازدياد تركيز Na_2CO_3 في المحلول. ومن جهة أخرى فإن زيادة تركيز Na_2CO_3 سيؤدي إلى تشكيل أملاح مضاعفة غير منحلة مثل بيرسونيت



في الواقع لا تؤثر درجة الحرارة كثيراً في معدل التفاعل ولكن تزيد قليلاً من سرعة التفاعل وتساعد على إبانة CaCO_3 المترسب و تقلل اللزوجة و تمنع تشكل مركبات مضاعفة.

ولكن بسبب تعدد مراحل هذه الطريقة وبعض الصعوبات في عملية إطفاء الكلس وتكاليف عملية التبخر واعتماد سرعة الإبانة على حجم دقائق CaCO_3 وبعض صعوبات عملية الغسل دفع إلى اعتماد الطريقة الكهربائية بشكل أكبر.

ب- طريقة التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم:

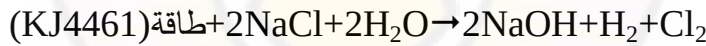
تهدف هذه الطريقة إما لتحضير الكلور و الصود الكاوي أو لتحضير تحت الكلوريت. فإذا كانت التفاعلات الأساسية ذاتها في الطريقتين فإن الاختلاف

العميق بينهما يكمن في التحقيق. و بشكل عام تصنف الخلايا المستخدمة في عملية التحليل الكهربائي إلى أربعة أنواع و هي:

- 1- الخلايا ذات الحاجز.
 - 2- الخلايا ذات المهبط الزئبقي.
 - 3- الخلايا ذات الجرس.
 - 4- الخلايا ذات الملح المصهور.
- و في مايلي سنستعرض أنواع الخلايا الأكثر استخداماً في هذا المضمار.

1- الخلايا ذات الحاجز:

يمكن أن يحضر وفق هذه الطريقة غاز الكلور والصود الكاوي (أو تحت الكلوريت في حال عدم احتواء الخلية على حاجز مسامي). يعبر التفاعل التالي عن جملة ما يحصل في عملية التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم:

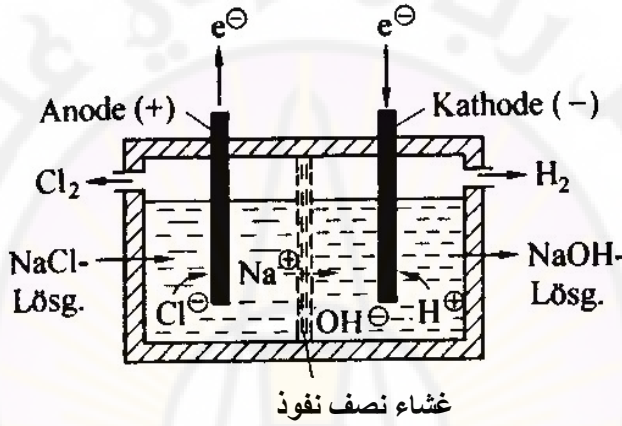
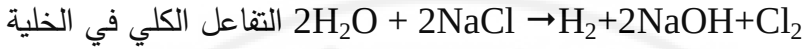
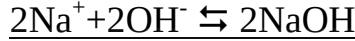
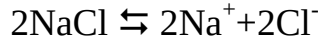


تتألف خلية التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم من كاتود من الفولاذ (مهبط) و أنود من الغرافيت (أو التيتان المنشط) (مصعد) ويفصل بينهما حاجز مسامي من الأسبستوس (Asbest) يمنع جريان السائل بدون أن يعاكس مرور الشوارد. فلدى مرور التيار في محلول كلوريد الصوديوم يتحرر الكلور على القطب الموجب ويتحرر بالمقابل الهيدروجين مع تشكل NaOH على القطب السالب.

تجري التفاعلات على المساري على النحو التالي:



على الأنود:



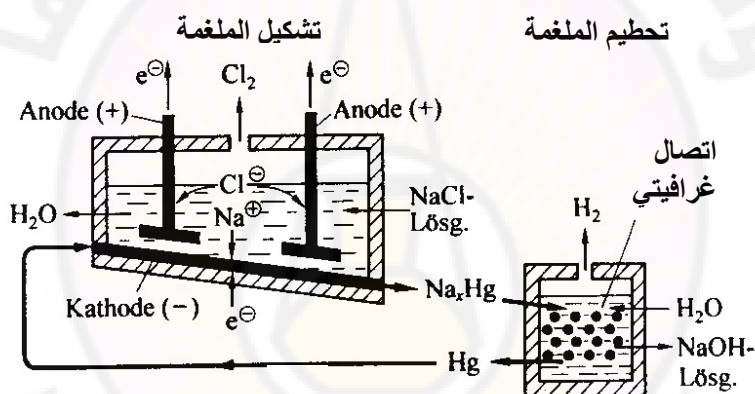
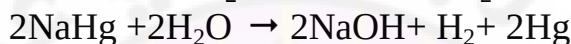
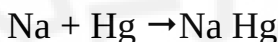
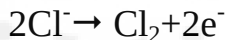
الشكل (2): مخطط لخلية ذات حاجز مسامي

2- الخلايا الزئبقية:

لا يستعمل في الخلايا الزئبقية حاجز مسامي حيث يتم تحليل المحلول الملحي مباشرة بين المصعد الغرافيتي والمهبط الزئبقي و يتم تشكل شوارد الصوديوم و الكلور ومن ثم ينحل الصوديوم في الزئبق مشكلاً ملغمة. هذه الملغمة تسحب من الخلية وتفكك بفعل تطبيق كمون بينها وبين مهبط من الغرافيت حيث يقوم المحلول المتشكل بدور الكهرليت، وهو مبدأ عمل خلية سورنسون "Sorensen". أما في خلية كاستر "Caster" فيقوم الزئبق بعمل مسرى مضاعف حيث يشكل

القطب السالب في غرفة المحلول الملحي و القطب الموجب في غرفة الصود الكاوي وتحرك الملعمة من غرفة إلى أخرى بهز الخلية برفق.

تلخص التفاعلات الحاصلة على النحو التالي:



الشكل (3): مخطط لخلية زئبقية

تعتمد هذه الطريقة على تشكل ملحمة الصوديوم والزئبق التي تتحلل في الماء على المسرى السالب المعزول عن المسرى الموجب. حيث يعزل NaOH ويعاد استعمال الزئبق بواسطة مضخة مخصصة لهذا الغرض. وينطلق الكلور على القطب الموجب وبهذه الطريقة أمكن منع حدوث التفاعل بين الكلور و NaOH. يمرر محلول NaOH الناتج بعد ذلك على مبخرات للحصول على تركيز يصل إلى 50-70% من NaOH، ويمكن الحصول على NaOH الصلب بزيادة التركيز الذي يصل إلى 98-99% من NaOH.

خصائص هيدروكسيد الصوديوم:

يتصف باللون الأبيض، ويمتص الرطوبة بسهولة، وينحل في الماء ليعطي هيدروكسيد مميّه $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (تبلغ انحلاليته في الماء 52 % في الدرجة 26°C) مع نشر حرارة كبيرة، كما يجب تجفيفه فوق الدرجة (500°C) ، وإذا كانت العبوة التي تحويه معرضة للهواء تتحول الطبقة السطحية لـ NaOH إلى كربونات نظراً لامتصاصه CO_2 من الجو، كما أنه قليل الانحلال في الكحول بعكس KOH ، وهو ذو صفات قلوية عالية بسبب تشرده الكبير.

استخداماته:

يستعمل في العديد من الصناعات كصناعة الحرير الصناعي، والصابون، ويدخل في صناعة المنظفات بكميات كبيرة لتعديل حمض السلفونيك، وفي تنقية الزيت المشحم في المصافي، ويدخل في صناعة النسيج لتلميع الخيوط القطنية، وكذلك في صناعة الزيت والشحوم لإزالة الحموض الدهنية الحرة، وكذلك في صناعة المطاط والورق والألمنيوم. ويستعمل في عمليات التعدين لصقل المعادن التي لا تتأكسد.

الفصل الثاني

المواد القاصرة

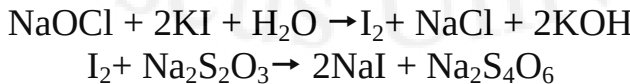
يُعد غاز الكلور من المواد القاصرة، وقد رأينا كيف أن غاز الكلور ينتج على مصعد أجهزة التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم، فقد استخدم الكلور بكثرة في عمليات القصر أو التبييض، وقد كان قديماً يتداول على شكل بودرة قاصرة بعد تحويل الكلور إلى هيبوكلوريت. أما حالياً فيشحن ويتداول الكلور على شكل كلور سائل. ويعبر عن كمية الكلور المفيدة في المواد القاصرة بعدد الغرامات من الكلور في 1/لتر من المحلول القاصر. وفيما يلي سنستعرض أهم المواد المستخدمة في عملية القصر.

1- هيبوكلوريت الصوديوم NaOCl (ماء جافيل):

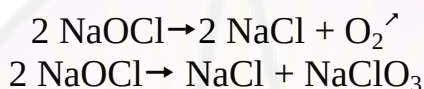
في الواقع إذا سمح للكلور في الخلايا المولدة له بالتفاعل مع NaOH فسيتشكل لدينا NaOCl وفق التفاعل:



وتقاس قوة محاليل الهيبوكلوريت الناتجة بمصطلح الدرجة الكلورية. ويمكننا التعبير عن المحتوى الكلوري بعدد غرامات الكلور الموجودة في 100 مل محلول. وتتم معايرة محاليل الهيبوكلوريت بتقدير كمية اليود الحر المتحرر من محاليل اليود المحمضة وفق التفاعل:



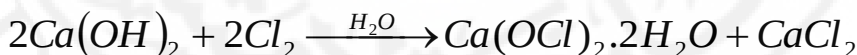
يتم تداول و تخزين محاليل الهيبوكلوريت في وسط قلوي ضعيف, لأنها تتفكك في الوسط الحمضي نظراً لخواصها القلوية الضعيفة. كما تخزن بقرارير زجاجية قاتمة اللون وأماكن مظلمة وباردة (دون 25 م°) حتى لا تتفكك. والجدير بالذكر أن آثاراً قليلةً من شوارد المعادن يمكن أن تجعل محلول الهيبوكلوريت يتفكك, لذلك ينصح عند البدء بعملية تحضير محلول الهيبوكلوريت التخلص من شوارد المغنيزيوم والكالسيوم في المياه المستعملة في التحضير. يمكن لمحلول الهيبوكلوريت أن يتفكك وفق طريقتين تبعاً للحرارة:



يتم تداول محاليل الهيبوكلوريت المنزلية بتركيز يقارب عادةً 5.2%. وأما المحاليل التجارية المستخدمة في الصناعة فيقارب تركيزها (12-15)% حيث يستخدم في مجالات التنظيف وإزالة البقع والشحوم.....

2- هيبوكلوريت الكالسيوم Ca(OCl)_2 :

بدأت صناعته عام 1928 وهو المركب الأكثر ثباتاً للهيبوكلوريتات, والمنتج النموذجي منه يمكن أن يحوي على (70-73) %كلور. وهو يحضر بتمرير تيار من غاز الكلور في الكلس الممزوج مع الماء وعند الدرجة (30-40) م° وفق:

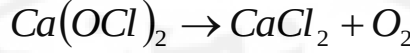


حيث يترسب $\text{Ca(OCl)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ويرشح ويجفف تحت الفراغ ليعطي منتجا حبيبي الشكل.

محلول الكالسيوم القاصر:

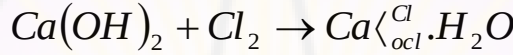
يحضر من تفاعل غاز Cl_2 مع محلول الكلس المطفأ, وذلك في برج يصعد فيه تيار من غاز الكلور بينما يهبط تيار من لبن الكلس من أعلى البرج وتعاد العملية

عدة مرات للحصول على التركيز المطلوب والذي يساوي عادةً 30 غ من الكلور في اللتر. يترك المحلول النهائي ليرقد، ثم يبان السائل الصافي مع ملاحظة وجود كمية زائدة من الكلس للحد من التفكك:



المسحوق القاصر:

يحضر بإجراء تفاعل امتصاص للكلور على الكلس الجاف. حيث أن الكلور لا يتفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم الجاف، ولكن بوجود (4-5)% من الرطوبة حيث يتم التفاعل:



إن ما يحدث هو عملية كلورة جزئية للهيدروكسيد. والمنتج يجب أن يحفظ بعيداً عن الشوائب المعدنية، وكذلك عند درجة حرارة أقل من 40 م° حتى لا يتفكك فوق هذه الدرجة وتتشكل الكلورات وفق التفاعل:



تقدر كمية الكلور المفيدة في المسحوق القاصر بـ 35 %.

يحضر المسحوق القاصر حالياً بأسطوانات أفقية مزودة بجرافات تحمل الكلس وتنتشره من الأعلى خلال غاز الكلور وتبرد الأسطوانات من الخارج بالماء البارد.

3- كلوريت الصوديوم $NaClO_2$:

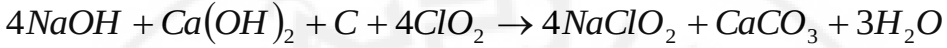
يُحضر بكلورة الكلس والماء في درجات حرارة عالية ليعطي كلورات الكالسيوم وفق:



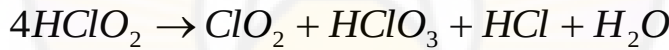
ثم يبرد ويعامل بـ HCl فيتشكل مزيج من غاز الكلور وثنائي أكسيد الكلور :



يمدد المزيج الغازي بالهواء ويمرر فوق الكلس لسحب غاز Cl_2 منه، ثم تجرى عملية امتصاص لغاز ClO_2 في محلول $NaOH$ وبوجود عامل مرجع كالفحم الحيواني (أو السكر):



يرشح راسب $CaCO_3$ ويبخر المحلول ويجفف ويعزل كلوريت الصوديوم. يتوفر كلوريت الصوديوم تجارياً بتركيز $NaClO_2$ (80-82) %، ويتميز بانحلاليته العالية وإمكانية تداوله بتركيزات متباينة. ويفضل عند استخدامه إضافة بعض نترات الصوديوم لتجنب أي تآكل وبخاصة مع الأحواض الفولاذية، ولقد طورت الشركة الألمانية (هوشست) منتجاً صيغته $NaClO_2 \cdot NaNO_3$ يحوي 48-50 % كلوريت صوديوم. إن تحرر غاز ClO_2 في المحاليل القلوية أو المعتدلة يكون بطيئاً جداً في عمليات الغسيل، ويزداد تحرره في الأوساط الحمضية وفق:



ينصح عند استخدام هذا المنتج في عملية التبييض بعدم جعل الوسط حامضياً قوياً حوالي $PH=3$ وما دون لتجنب انطلاق غاز ClO_2 بسرعة والحد من عملية التبييض. وقد ابتكرت شركات عالمية مواد منشطة كثيرة لتوليد غاز ClO_2 من كلوريت الصوديوم (مثل المركبات الألهيدية).

يستخدم مركب $NaClO_2$ كعامل مهم في قصر النسيج وقصر عجينة الورق وكذلك في تبييض الدقيق والشحم الحيواني.

4- غاز الكلور Cl_2 :

يُحضّر غاز الكلور كما نعلم من طرائق مخبرية كثيرة منها:



أما في الصناعة فيحضر غاز الكلور من تحليل كلوريد الصوديوم كهربائياً.



يسحب غاز الكلور من خلايا التحليل بواسطة حمض خفيف يتراوح تركيزه بين 30% إلى 90% حسب نوع الخلية المستعملة. يكون الغاز Cl_2 عادة مشبعاً ببخار الماء عند الدرجة 15 م° ويساق ضمن أنابيب حجرية لتجنب أي تآكل نظراً لفاعلية الكلور ويتم التخلص عادةً من بخار الماء الممزوج مع Cl_2 عبر تمرير الغاز في أنابيب حجرية مبردة عند الدرجة 9.6 م° وليس أقل من ذلك كي لا تتشكل هدرات الكلور $Cl_2 \cdot 8H_2O$.

يُنقى غاز Cl_2 من البخار تماماً بإمراره على حمض الكبريت المركز. يغلي الكلور السائل في الدرجة -34.6 م° ويمكن تمييعه بسهولة إما بالضغط أو بالتبريد. وتجري عملية تمييعه بضغوط يعطي ضغطاً يتراوح بين (1.08-2.16) كغ/سم². ثم ينقل الغاز المضغوط إلى مبادلات حرارية ليجري تبريده على مرحلتين في المرحلة الأولى حتى -15 م° وفي الثانية حتى -25 م° وبعد تكاثف الغاز يؤخذ إلى صهاريج التخزين. يمكن للكلور السائل المحصول عليه أن يحوي كميات ضئيلة من الشوائب نتيجة تفاعله مع العضويات الموجودة في الماء ومع الأجهزة بحد ذاتها ويمكن التخلص منها بإمرار الكلور في عمود تقطير مجزأ. أخيراً يتداول الكلور الجاف تجارياً بدون صعوبات في أسطوانات من الفولاذ وأما الكلور الرطب فمخرش جداً خاصة في درجات الحرارة العالية. فهو مؤكسد من ناحية ويشكل

HCl من ناحية أخرى ولذلك تستعمل في هذه الحالة أوعية حجرية أو من مصهور السيلكا لتداوله.

استخداماته:

يستعمل كمادة مبيضة للخيوط السيللوزية وللب الخشب في صناعة الورق, ويستعمل في استخراج الذهب, وصناعة البروم, ورباعي كلور الكربون, و كلور الكبريت, ويستعمل في الصباغة والصناعات الطبية وفي تعقيم المياه.

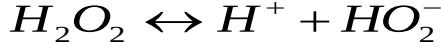
لقد تكلمنا سابقا عن المواد القاصرة التي تعتمد على الكلور في عملية القصر, أما المواد القاصرة التي تعتمد على الأكسجين في عملية القصر فيعد الماء الأكسجيني وكذلك فوق الأكاسيد من أهم هذه المواد.

5- الماء الأكسجيني:

يتم تداوله عادة على شكل محاليل بتركيز 30-35% ويمكن أن تصل الى 50% مادة فعالة, فالماء الأكسجيني حمض ضعيف, ثباتيته عالية في الوسط الحمضي, ويبدأ بالتفكك بالتدريج في الوسط القلوي, ويصل إلى أقل درجات التفكك عند PH=11.5-13 ولذلك يعتمد عند تخزينه إلى إضافة حمض لخفض PH الوسط إلى المجال (1-3). إن درجة الحرارة العالية وكذلك كاتيونات المعادن الثقيلة مثل (Pb, Cu, Fe,...) تزيد من سرعة تحلل الماء الأكسجيني. إن الماء الأكسجيني له قوة أكسدة ضعيفة نسبياً إذا ما قورنت بالمواد المؤكسدة القوية مثل تحت الكلوريت. وهو يعطي الأكسجين بسهولة مع توليد حرارة أثناء عملية التبييض:



وفي الوسط القلوي يتحلل إلى:



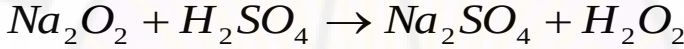
وأثناء عملية التبييض يحدث تفكك للأنيون الناتج وينتج الأكسجين الوليد:



يحضر H_2O_2 صناعياً بطرائق مختلفة:

1- طريقة ميرك:

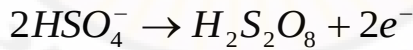
يضاف الحجر الأكسجيني Na_2O_2 إلى محلول 20 % من H_2SO_4 مبرد بالجليد:



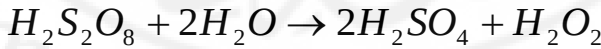
حيث تتبلور الكبريتات $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ على شكل بلورات ويفصل المحلول وتجرى عليه عملية تقطير تحت الفراغ.

2- تحليل حمض الكبريت H_2SO_4 المركز كهربائياً عند درجة حرارة منخفضة:

باستخدام مصعد من البلاتين، يجري تحليل محلول 60 % من H_2SO_4 عند 0 م° فيتشكل عند المصعد حمض فوق ثنائي الكبريت $H_2S_2O_8$ وذلك وفق:



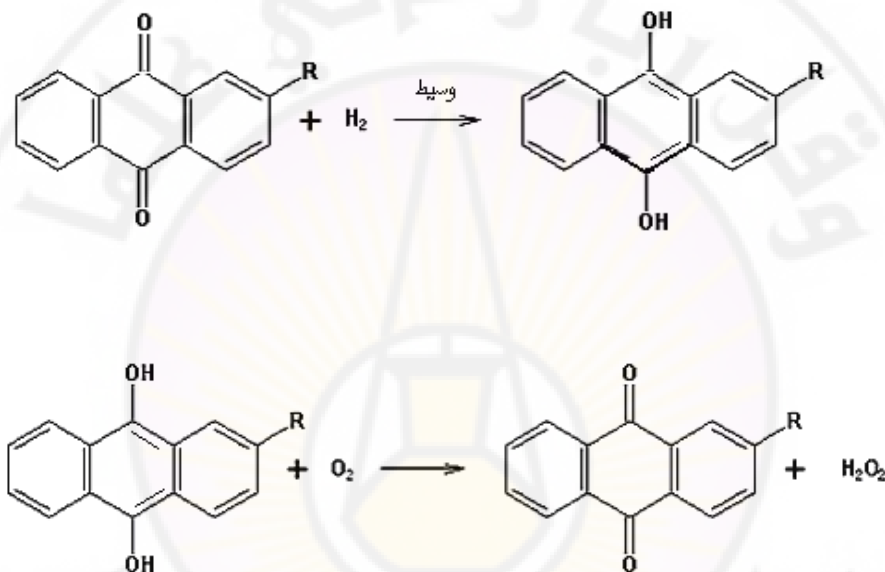
ومع ازدياد تركيز هذا الحمض يُخضع المحلول فيما بعد إلى عملية تقطير تحت الفراغ حيث يتفكك الحمض المتشكل معطياً الماء الأكسجيني.



3- طريقة إيثيل إنتراكينون:

تعد الطريقة الأهم في استحضار H_2O_2 حيث يذاب وفق هذه الطريقة مركب إيثيل إنتراكينون و نرمز له بالشكل $O=A=O$ في محل عضوي ويخضع

لعملية إرجاع باستخدام H_2 الغازي بوجود وسيط من البالاديوم أو النيكل المنشط فيتشكل إيثيل إنتراكينول HO-A-OH. فيما بعد يمرر تيار من الهواء في المحلول حيث يتشكل $O=A=O$ مجدداً و H_2O_2 وفقاً للتفاعلات التالية:



حيث ترمز R الى جذر الإيثيل.

وفق هذه الطريقة نحصل على محلول تركيزه 20 % ويمكن الحصول على تراكيز أعلى بعملية تقطير تحت الفراغ. كما يمكن الحصول على الماء الأكسجيني الالمائي بإجراء عملية تقطير تحت الفراغ لمحلول الماء الأكسجيني ذي التراكيز 60 % وذلك دون رفع درجة الحرارة كيلا يتفكك H_2O_2 ومن ثم نحصل على ماء أوكسجيني بتركيز 99.1%. وإذا

جرى تبريد محلول من H_2O_2 تركيزه 95 % عند الدرجة -10 م ° وزرع فيه بلورة من H_2O_2 فإنه تتشكل بلورات صلبة من H_2O_2 يمكن فصلها.

استخدامات H_2O_2 :

يستعمل في مجالات واسعة مثل قصر عجينة الورق والنسيج وكذلك يستعمل في صباغة الشعر والريش والفرو والعاج والخشب والجلد. ويستعمل محلوله الممدد 3% كمطهر للجروح وكسائل موقف للنزيف، ويستخدم على نطاق واسع كوقود للصواريخ بمزجه مع الهيدرازين N_2H_4 .

و يعد الماء الأكسجيني من المواد الهامة المستخدمة في مجال القصر (التبييض) وقد لاقت عملية التبييض بالماء الأكسجيني نجاحاً كبيراً للأسباب التالية:

- 1- إمكانية استعماله في عمليات التبييض المستمر.
- 2- عدم تصاعد غازات ضارة بالصحة كما في حالة تحت الكلوريت.
- 3- الحصول على درجة بياض ثابتة ومتانة عالية للخامة.
- 4- إمكانية تبييض الخامات التي سبق صباغتها حيث أن الماء الأكسجيني لا يؤثر في ثبات الخامة المصبوغة كما هو الحال مع الكلور.
- 5- عدم وجود عمليات بعد التبييض مثل التحميض وإزالة الكلور لأن نواتج التفكك هي أكسجين وماء.

6- فوق الأكاسيد:

تعد فوق أكاسيد المعادن القلوية و القلوية الترابية و بخاصة الماء الأكسجيني من فوق الأكاسيد الحقيقية، حيث يعطي الماء الأكسجيني لدى تفاعله مع الكثير من المركبات الأخرى مركبات تدعى مركبات اشتمال مثل (البربورات والبركربونات

والبيرو فوسفات.....) فمثلاً يمكن لميتابورات الصوديوم أن تتفاعل مع فوق الأكاسيد معطية منتجاً جيد الثبات. وهذا ما دعا لاعتماد هذه المادة مبيضاً منزلياً في عمليات الغسيل حيث تتحرر فوق الأكاسيد عند رفع درجة الحرارة ليقوم بعملية التبييض. مثل: ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) فوق أكسيد و ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) فوق أكسيد مائي و ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) ثلاثي فوق أكسيد بيرو فوسفات الصوديوم و ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) فوق أكسيد ميتابورات الصوديوم و تدعى بربورات الصوديوم.

كما يمكن للبولة أن تشكل مركب اشتمال مثل $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ فوق أكسيد البولة (فوق الكرباميد) بالإضافة إلى ذلك يوجد الكثير من مركبات القصر أو التبييض المستخدمة في مجالات عدة ومختلفة مثل: الفوسفات ثلاثي الصوديوم المكلور، كلور الأمينات، والمواد المبيضة بالإرجاع مثل ثنائي أكسيد الكبريت و الكبريتيت وبور الصوديوم المائي.

7- البربورات والبركربونات:

تستخدم البربورات والبركربونات كمواد مؤكسدة، وتدخل في الكثير من الصناعات مثل: معالجة السطوح المعدنية، مستحضرات التجميل، وفي صناعة المنظفات حيث أصبحت المواد المبيضة ذات أهمية كبرى في مجال صناعة المنظفات، إذ تصل نسبة هذه المادة في خلطات المنظف إلى حوالي 25%. وتستهلك سورية منها ما يقارب عشرة أطنان بالسنة، وتحتل مادة بربورات الصوديوم المرتبة الأولى في صناعة المنظفات. وتبدو هذه المادة وفق أشكال بلورية ثلاثة تستخدم الصناعة منها اثنين هما الأول والثاني مما يلي:

الاسم والصيغة العامة	نسبة الأوكسجين الفعال %
----------------------	-------------------------

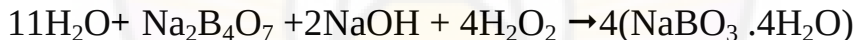
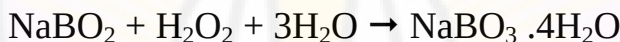
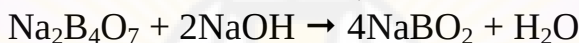
1- بربورات الصوديوم أحادية
16 الماء $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ أو $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

2- بربورات الصوديوم رباعية الماء
10.4 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ أو
 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3- بربورات الصوديوم ثلاثية الماء
11.8 أو $\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

وتصنع البربورات رباعية الماء عادة إما بالطريقة الأولى وإما بالطريقة الثانية:

1- تتفاعل إذابة البوراكس (أو رباعي بورات الصوديوم) في الماء مع هيدروكسيد الصوديوم الصلب والماء الأكسجيني وفق التفاعلين التاليين:



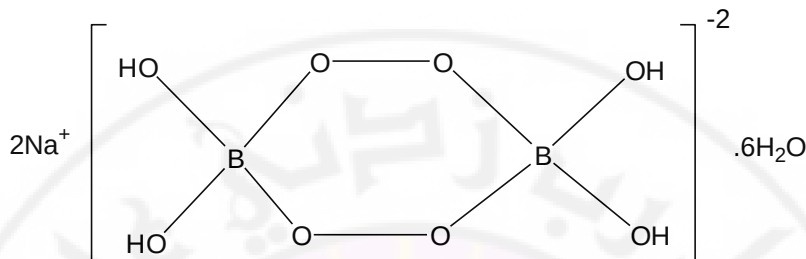
تتبلور البربورات بتبريد المحلول إلى الدرجة عشرة مئوية، وترشح وتغسل وتجفف. ويكون المردود حوالي 96.73 % من البربورات النقية والتي تحتوي حوالي 10.13 % أوكسجين فاعل. يجب أن تجري عملية التحضير بأوعية من المعدن غير قابل للصدأ لمنع وجود شوارد معدنية قد تحفز على تفكك البربورات.

2- تتضمن الطريقة الثانية التحليل الكهربائي لمزيج من محلول رباعي بربورات وكربونات الصوديوم:



ملاحظة: (يمكن نزع الماء من البربورات الرباعية للحصول على البربورات الأحادية).

تغذو البربورات على شكل مسحوق بلوري، أحادي الميل، قابلة للتجفيف بانسيابية جيدة، ويعتقد أن صيغة البربورات الرباعية المفصلة على النحو التالي:

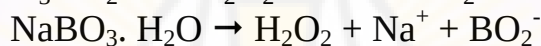
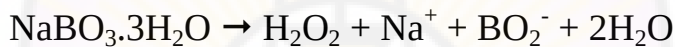


دراسة المحلول المائي لمحلول البربورات:

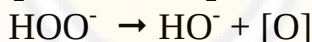
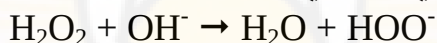
يظهر في المحلول المائي للبربورات الأنواع التالية:



والتي تنتج من آلية تفكك معقدة للبربورات ندرج أهمها:



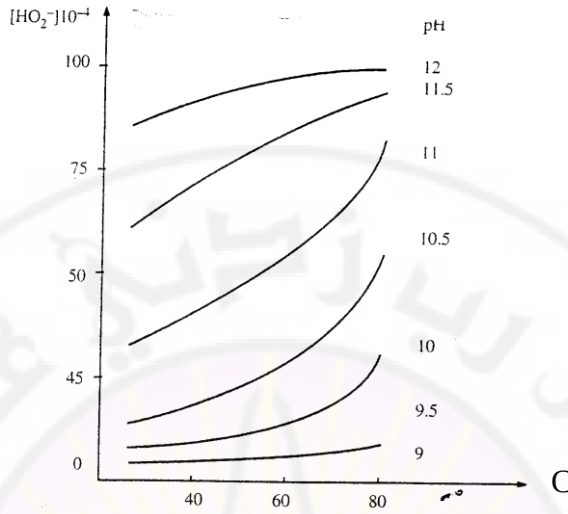
ويتفكك الماء الأكسجيني بدوره في الوسط لقلوي:



وقد أمكن حساب التراكيز التي تتغير مع الحرارة باستعمال قانون حفظ الكتلة وثوابت التوازن K_1 و K_2 و K_3 للتفاعلات المختلفة.

كما وحددت هذه الثوابت تجريبياً بالطريقة الكيمونية عند القوة الشاردية 0.5 ودرجات الحرارة محصورة بين 25 و 70 درجة مئوية.

بينت الأبحاث أن النوع المسؤول عن عملية التبييض هو الشاردة HOO^- ، ويتعلق تركيز هذه الشاردة بدرجة الحرارة والـ PH كما يوضح الشكل (4).



الشكل (4): تغير تركيز الشاردة HOO^- مع درجة الحرارة و pH الوسط حيث يوضح أن تركيز الشاردة يكون صغيراً جداً عند درجة الحرارة 40 درجة مئوية و PH بين 9 و 9.5. وهذا يبين لماذا لا يظهر تأثير البربورات في محلول الغسل قبل الدرجة 60 درجة مئوية إلا إذا نفع المحلول في الماء الساخن ولعدة ساعات فيظهر عندها فعل هذه البربورات.

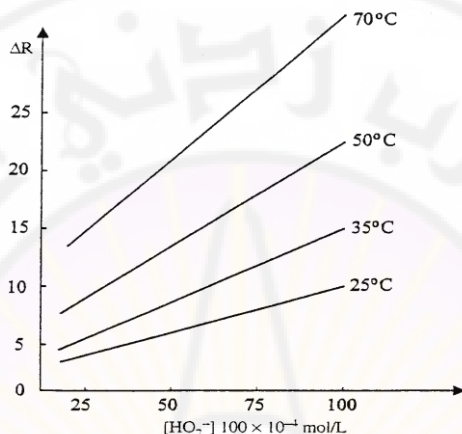
فعل التبييض للشاردة HOO^- :

لتأكيد الفعل المبيض تجريبياً، يمكن إجراء الاختبارات بجهاز قياس الانعكاس الضوئي (جهاز الأداء)، وباستخدام أقمشة قياسية ملطخة بالشاي، حيث تحتوي محاليل الغسل على تراكيز متزايدة من الشوارد HOO^- (أي تراكيز متزايدة من بربورات الصوديوم). يُعبر عن النتائج عادة بفرق الانعكاس الضوئي:

$$\Delta R = R_f - R_i$$

حيث: R_f انعكاس الضوء على قطعة القماش بعد الغسيل (الحالة النهائية)
 R_i انعكاس الضوء على القطعة قبل الغسيل (الحالة البدائية)

يظهر الشكل التالي تغيرات الانعكاس ΔR بتابعة تركيز HO_2^- حيث يبين أن بياض قطعة القماش الملطخة بالشاي ما هو إلا تابع خطي لتركيز الشوارد HO_2^-



الشكل (5): تغيرات الانعكاس ΔR بتابعة تركيز $[\text{HO}_2^-]$

إن الأكسدة تسبب سلاسل تحطم جزيئات الأصبغة أو الألوان ويؤدي ذلك إلى إنقاص البلمرة، ويتشكل في نهاية السلسلة الوظائف الألدهيدية أو الحمضية.

خصائص ومقارنة بين البربورات الأحادية والرباعية:

تتفوق البربورات الأحادية بالصفات التالية عن الرباعية:

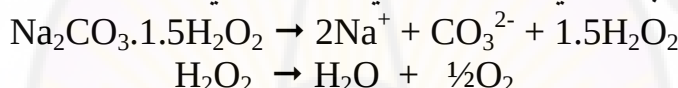
- ثباتية جيدة و بخاصة بوجود الزيوليت سواء كان ذلك في البلاد الحارة أو الرطبة.
- قدرة سريعة على تشكيل فوق الحمض HOO^- بحضور المواد المحضرة.
- سعة جيدة لامتصاص المواد الفعالة سطحياً بخاصة المواد غير الشاردية.
- قابلية جيدة لتحرير كمية أكبر من أكسيد الهيدروجين للوزن نفسه.

- ذوبانية أسرع في الماء, إذ يحتاج 2 غ/لتر إلى أقل من عشرة ثوان عند درجة حرارة 15 درجة مئوية في حين يحتاج ذوبان البربورات الرباعية إلى حوالي 7 دقائق, وتزداد ذوبانية البربورات بوجه عام بازدياد الحرارة.
- لكن بالمقابل تمتص البربورات الأحادية الرطوبة بسرعة وتتحول إلى الرباعية لذلك ينصح بالتعبئة محكمة الإغلاق.
- تتمتع البربورات الأحادية والرباعية بثبات عند التخزين و لا يزيد معدل الفقد عن 2% خلال عام. ويمكن أن تقوم شوارد المعادن الانتقالية كالحديد والنحاس و المنغنيز بتسريع التفكك, و تكون البربورات الأحادية أكثر ثباتاً على التخزين من الرباعية, إذا كانت محكمة الإغلاق, ويعود ذلك إلى التحول الجزئي للأحادية إلى الرباعية.
- تساهم المركبات الفسفورية بإنقاص فعالية البربورات الرباعية, إذ تفقد كامل فعاليتها خلال أربعة أسابيع عند الدرجة 45 درجة مئوية ورطوبة 80%. بينما تحتفظ البربورات الأحادية بفعالية 60% بالظروف نفسها.
- بسبب الانحلالية الضعيفة للبربورات الرباعية يتشكل ما يعرف بالفقد الآلي (الميكانيكي) لجزء من المنتج نظراً لانجذابه نحو أسفل الغسالة قبل وجود تفريغ عند نهاية الغسل. ويصل هذا الفقد عند بعض الغسالات إلى حوالي (30-40)%. تجدر الإشارة إلى وجود فقد آخر لفوق أكسيد الهيدروجين بسبب العوامل المحفزة والتي يمكن أن تكون عبارة عن أنزيمات عالقة من وسخ الملابس, ومصدرها منابع متنوعة مثل: الفواكه والجلد البشري. تؤدي هذه المحفزات إلى تفكك فوق أكسيد الهيدروجين تفككاً ذاتياً يمكن أن يتراوح هذا الفقد بين (50-60)%. يمكن أحياناً إضافة مواد تكبح فعل المحفزات إلى مساحيق التنظيف مثل الهيدروكسيل أمين.

بركربونات الصوديوم (Sodium carbonate peroxhydrate):

تقوم البركربونات بدور هام جداً في عمليات التبييض وبدأت تدخل عالم المنظفات وإن كان ذلك ببطء شديد نظراً لخواصها التي سنأتي على ذكرها لاحقاً. تأخذ البركربونات الصيغة الكيميائية $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ والتي تحتوي على بيروكسيد الهيدروجين المتبلور، ويمكن التعبير عنها بالصيغة $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ وعلى العكس من البربورات فإن البركربونات ليست بروكسيداً حقيقياً ولكنها فوق هدرات.

تعطي البركربونات في المحلول المائي التوازن التالي:



وتحضر البركربونات من تفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع كربونات الصوديوم بوجود مواد مثبتة لمنع التفكك، ويمكن للمكونات H_2O_2 و HOO^- أن توجد في المحلول تبعاً لقلوية المحلول.

تمتاز البركربونات بخصائص قد تؤهلها لأن تحل مكان البربورات وهي:

- تتمتع البركربونات بذوبانية جيدة حيث يذوب 175 غ/ل عند درجة 30 درجة مئوية وهذا يؤدي إلى سرعة تكوين المادة المؤكسدة بحضور المنشط TAED.

- منبع جيد لـ H_2O_2 مما يكسبها فعالية عند الدرجات المنخفضة (أقل من 40 درجة مئوية لكن البربورات الأحادية تشكل جلاً عند الدرجات المنخفضة) وتعطي مستويات مرتفعة من الأكسجين الفعال لا يقل عن 13.5% وتحقق مفعولاً قلوياً

(في محلول 1% عند $\text{PH} = 10.5$).

- ليس للبركربونات أثرٌ في البيئة على غرار البربورات.
- تتمتع بنبات جيد في مساحيق المنظفات ذات الكثافة المنخفضة وبحضور المركبات الفسفورية وفقاً لشروط التعبئة 30 درجة مئوية ورطوبة 80%.
- كثافة عالية لا تقل عن 1000 غ/ل مقارنة مع البربورات الأحادية 500-650 غ/ل والرباعية 650-800 غ/ل مما يؤهلها للاستعمال في أقراص المنظفات (Tablets) والمنظفات ذات التراكيز العالية (Super compact) على أن تكون البركربونات محمية بغلاف واق من مواد عضوية أو غير عضوية أو من البولييمرات للتغلب على قلة الثباتية، وهذا يؤدي إلى رفع تكلفتها ويمكن ذكر بعض المآخذ على البركربونات:

1. تميل إلى التكتل لدى إضافتها بالوسائل الآلية (الأوتوماتيكية).
2. تقل ثباتيتها عند استخدامها في مساحيق المنظفات الحاوية على الزيوليت ويعود ذلك إلى الرطوبة المرتفعة لهذا النوع من صيغ الخلطات هذا من جهة، وإلى وجود شوارد المعادن الثقيلة في الزيوليت من جهة أخرى.
3. تتأثر في المواد الأخرى أكثر من البربورات ومن ثم تعد أقل ثباتاً من البربورات.
4. على الرغم من أن البركربونات تؤمن قلوية لمحلول الغسيل لكن وجود شوارد الكربونات بحضور شوارد الكالسيوم يسمح بترسب كربونات الكالسيوم التي يمكن أن تترسب بدورها على القماش، وتؤدي إلى ما يدعى بالتحويل، ويتعزز ذلك بغياب المواد المعقدة التي تمنع تكون ونمو بلورات كربونات الكالسيوم مثل (الفسفونات أو البولييمرات الخاصة

التي تقوم هذه الأخيرة بدور مانع ترسيب ومانع لهجرة الألوان من على القماش.

أخيراً تدخل البركربونات في تصنيع أقراص المنظفات حالياً بوجود حمض الستريك، مما يسمح بانطلاق غاز ثنائي أكسيد الكربون الذي يساعد على تقطيت هذه الأقراص أثناء عملية الغسيل، كما أن البركربونات تحتوي على معدل منخفض من المحتوى المائي بالمقارنة مع البربورات. هذا ونضيف إلى أن البركربونات تقوم بدور فعال في القضاء على البكتريا من خلال سرعة ذوبانها و قلويتها، وذلك على غرار البربورات الأحادية المستعملة لهذا الغرض بحضور المحفز TAED.

آلية عمل المنشط بوجود المبيض (بربورات أو بركربونات):

يتوقع مستهلك المواد المنظفة عادةً أفضل النتائج أثناء عملية الغسيل باستخدامه لهذه المواد. وتكون أهم متطلباته الأساسية: إزالة البقع المستعصية من على القماش المغسول دون إحداث أي عيب فيه، سواء ذلك على مستوى الألياف المكونة للنسيج أو على مستوى الألوان. وتجري عادة عملية الغسيل والتبييض بآن واحد ويمكن للمستهلك أن يضيف إلى ذلك عملية النقع في حالة غسل الأوساخ العنيدة. وتتضمن عملية الغسل أولاً: إزالة الأوساخ، وثانياً: تبييض الملابس. ويمكن أن تتم إزالة الألوان غير الثابتة في هذه المرحلة.

وتعد عملية التبييض من أهم مراحل عملية الغسيل باستخدام المواد المبيضة التي تعتمد أصلاً على تفاعل كيماوي يتم بين احد أملاح الصوديوم (مثل البربورات أو البركربونات) مع مادة منشطة تدخل كعامل وسيط أو حفاز لهذا التفاعل. إذ يتشكل فوق حمض الخل بأعلى فعالية له في سائل الغسل بدءاً من 20 درجة مئوية بالإضافة إلى تحرير فوق أكسيد الهيدروجين (الماء الأكسجيني) والذي تعتمد

نسبته على كمية الملح المستخدم. وينشأ عن ذلك عملية تبييض جيدة تمتد على أكبر عدد ممكن من البقع المستعصية، أضف إلى الدور المطهر والمعقم لهذه التفاعلات الناتجة. وستتأثر عملية الغسل النهائي إيجاباً دون أن تتخرب الألياف والألوان والتي تبقى محمية. إن الغسيل عند درجة الغليان لن يكون ضرورياً حيث أعطت نتائج الغسل عند درجات الحرارة المحصورة بين 40 و 60 درجة مئوية أداءً جيداً مما قلل ذلك من استهلاك الطاقة والكلفة.

إن استخدام المنشط مأمون من الناحية البيئية إذ أنه جيد من ناحية التحلل البيولوجي وهو غير سام، وهو منتج صناعي يحضر من جملة من العمليات المستمرة والخالية من المنتجات الثانوية إذ يستفاد من جميع المواد الداخلة في عملية الإنتاج دون هدر أو خسارة.

يكون المنشط ثابتاً عند التخزين، ويتلائم مع مكونات المنظفات مثل: السيليكات و الأنزيمات والمنظفات الضوئية، كما يلبي معظم متطلبات مساحيق التنظيف التقليدية والمضغوطة.

يعتمد عمل هذا المنشط على تحرير حمض فوق الخل بفعالية كبيرة في سائل الغسيل وعند درجات حرارة الغرفة، ويقوم فوق حمض الخل بالتفاعل مع عدد كبير من البقع المستعصية بفعل كمونه المؤكسد المرتفع، إضافة إلى دوره كمعقم و مطهر لقتل الجراثيم وبذلك يساعد على التخلص من الروائح غير المستحبة كرائحة الدخان والطبخ وغير ذلك إذ تتفكك هذه بفعل الأكسدة وتسمح لرائحة العطور الأساسية الموجودة في المنظف بالظهور.

وبما أن فوق حمض الخل من المركبات المؤكسدة اللطيفة فإنه يتلائم مع معظم المواد الصبغية، ولا يسبب تلفاً ملحوظاً في ألياف النسيج، على الرغم من الاستخدامات المتكررة في عمليات الغسيل. أصبح من المؤكد كما اتضح آنفاً أن فعالية هذا المنشط تبدأ عند الدرجة 20 درجة مئوية وتصل أعظم فعالية له بين 30

و60 درجة مئوية، ويساعد على نزع الأوساخ في هذا المجال من الحرارة بالمقارنة مع المنظفات التي لا تحتوي هذا المنشط. ويمكن لارتفاع الحرارة فوق الـ 70 درجة مئوية أن تعزز من أثر فوق أكسيد الهيدروجين الذي يدعم بدوره فعالية فوق حمض الخل.

يمكن أن تظهر فعالية المنشط فيما لو استخدم فوق حمض الخل نقياً ولوحده عوضاً عن استخدام جملة المبيض (المنشط مع البربورات).

إن استخدام جملة المبيض تجعل إمكانية الاستفادة منه من ناحية الحجم والوزن كمادة مبيضة مضغوطة، فمن الممكن إنقاص تركيز الملح إلى النصف دون إضعاف فعاليته. وقد تبين أن مثل هذه الجملة تكون صديقة للبيئة عندما يدخل بركربونات في جملة المبيض، مما يمنح الوسط قلوية توفر استخدام المواد الكيماوية الأخرى لتحقيق هذا الغرض.

تكون الثياب أو الأقمشة بوجه عام على تماس مباشر يومياً مع الأصبغة التركيبية سواء كانت صناعية أو طبيعية. ويمكن أن يكون منشأ هذه الأصبغة المشروبات (كالكهوه والشاي وعصير الفواكه والخمر الأحمر وغير ذلك) ومن الفواكه والخضرة (كالبانخ والجزر والمربيات) وكذلك من المرق (مربي الطماطم و الصويا....) أو حتى من البهارات.

تتكون الأصبغة الطبيعية والمسببة للبقع أحياناً من مزيج من المواد ذات التركيب الكيماوي المعروف جزئياً، ويمكن لهذه البقع أن تزول بسرعة عند غسلها ما لم يمر عليها زمن طويل، أما الأنواع الأخرى من البقع المستعصية فإنها تحتاج إلى تحطيم كيماوي لمكونات الأوساخ و الأصبغة.

تعتمد كل منطقة في العالم على عوامل منظمة خاصة بها تختلف من منطقة لأخرى. ففي الدول التي تعتمد على نظام الغسيل البارد بين 10 و 30 درجة مئوية كأمریکا الشمالية واليابان فإنها تستعمل المواد المبيضة من نوع الكلوريد

(هيبوكلوريت الصوديوم) إذ أن محلولاً قدره 5% من هذه المادة سيعطي تركيباً فعالاً كعامل مؤكسد ومعقم. ويمكن أن يسبب زيادة التركيز إلى تخريب الأنسجة والألياف و الأصبغة في القماش. يضاف إلى ذلك تشكل المواد الحاوية للهالوجين (الكلور) أثناء الاستخدام والتخزين سيكون غير محبب مما دفع الكثير إلى البحث عن بدائل أكثر أمناً وأكثر ملائمة للبيئة.

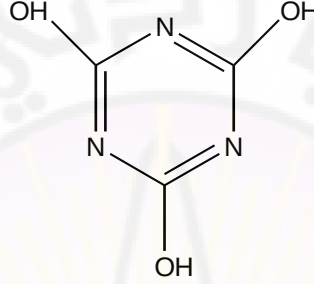
لقد استعملت بربورات الصوديوم في أوروبا كعامل مبيض منذ مطلع القرن العشرين. وقد سمحت بنيته البلورية لتأمين ثباتية جيدة أثناء التخزين ولإدخاله مباشرة في المسحوق المنظف. ولسوء الحظ فإن فوق أكسيد الهيدروجين في المحلول المائي لا يظهر خصائصه المؤكسدة إلا عند الدرجات المرتفعة والأعلى من 80 درجة مئوية في مجال PH محصوراً بين 11 و 12.

ولو استخدم فوق الملح لوحده فإن مفعول التبييض سيكون ضعيفاً في المجال الحراري 30 و 60 درجة مئوية، ولكن إدخال المنشط ضمن هذا المجال الحراري سيعزز عملية التبييض بصورة أكيدة.

يمكن تصنيف الأصبغة الطبيعية تبعاً لقطبيتها المختلفة. إن الصباغ الأحمر أو الضارب إلى الأحمر البني ينشأ عن الزمر التي تحتوي الفينول كما في الأنثوسيانين (خمر أحمر) أو الفلافين (الشاي) وتكون هذه المواد متأينة في الماء ويسهل مهاجمتها بالعوامل المبيضة المحبة للماء (Hydrophilic) مثل فوق حمض الخل. لكن بالمقابل فإن بعض الأصبغة الأخرى غير ذوابة في الماء من النوع غير المحب للماء (Hydrophobic) ويصعب أكسدها مثل مركبات بورفورين (porphorin) كلوروفيل في الشحم والفلفل الأحمر وزيتوت الموتورات أو في مركبات الفحوم الهيدروجينية كالجزر والطماطم والزعفران وطعام الأطفال.

المواد المبيضة في العالم:

يعد سائل الكلورين المبيض من أكثر العوامل المبيضة خطورة لأنه يتشكل من هيبوكلوريت العناصر القلوية أو من الكلورين العضوي المانح للماء (كلوريد السيانوريك $(C_3H_3N_3O_3)$):



يتحرر فوق أكسيد الهيدروجين في محلول الغسل من فوق الأملاح اللاعضوية (برورات الصوديوم أو بركربونات الصوديوم). وتكون الفعالية الحركية مكبلة ولن تتحرر إلا بعد الدرجة 80 درجة مئوية، لكن بالمقابل وباستخدام جملة فوق الملح مع المنشط من فوق الحمض العضوي سيعطي فعالية تبييض بدءاً من الدرجة 30 درجة مئوية.

العوامل المؤثرة في عملية التبييض:

لا تتعلق عملية التبييض بقساوة الماء ولا بطريقة الغسل الميكانيكي على العكس من فعل المواد الفعالة سطحياً التي تتعلق بذلك لكن بالمقابل يكون لعملية النقع آثار مهمة في عملية التبييض. ومن بين العوامل المؤثرة في عملية التبييض طبيعة وكمية الأوساخ الملتصقة على القماش، وهي عموماً محددة أو مقدرة، لكن هناك عوامل أخرى تتغير مثل درجة حرارة الغسل ودورة الغسل، وتتعلق فعالية

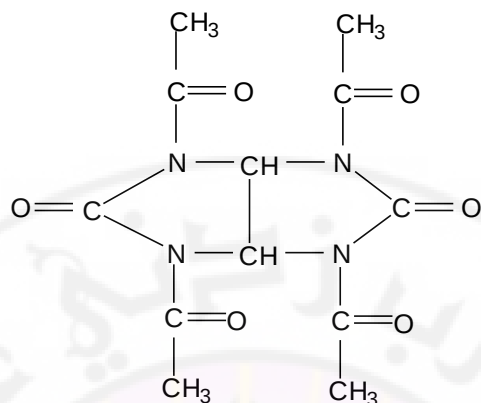
التبييض العظمى بنوع وتركيز جملة التبييض، وكذلك بتركيب وقيمة PH محلول الغسل.

منشط أو محفز فوق أكسيد الهيدروجين:

المنشطات الهيدروفيلية:

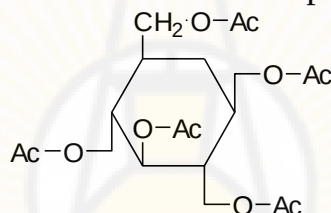
تعد البربورات من العوامل المبيضة الجيدة لكن لا تظهر فعاليتها إلا فوق الدرجة 60 درجة مئوية، ولتوفير الطاقة لا بد من البحث عن عوامل تجعل البربورات ذات فعالية تبييض جيدة عند درجات حرارة أقل وتعطي فوق الحموض التي تحتوي على الزمر HOO^- أفضل قدرة على التبييض من فوق أكسيد الهيدروجين، ولذلك تم البحث عن كيفية إدخالها في مساحيق التنظيف. ويمكن لفوق الحموض أن يدخل في المنظفات بطريقتين:

- 1- إما مباشرة كفوق حموض حرة وهي متاحة فوراً.
 - 2- و إما أن يتشكل بفعل الحلمهة عن طريق تفاعل كيماوي يحصل بين المنشط و شرسبة فوق الحلمهة المتشكلة من البربورات أو البركربونات.
- توجد أربعة أنواع من المنشطات تستخدم للحصول على فوق الحمض:
- 1- Terta acetyl glycol Urea (TAGU)



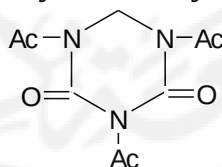
يعد هذا المركب غالي الثمن وتحلله البيولوجي ضعيفاً جداً.

Glucose penta acetate(GPA) -2



لا يعد هذا المركب ثابتاً، وطريقة تصنيعه معقدة ومن المفروض التخلص من بعض المنتجات وبخاصة حمض الخل.

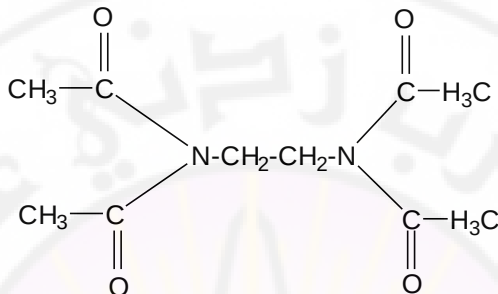
Diacetyl di oxohydro triazine(DADHT) -3



لا يستعمل هذا المنشط في المساحيق المنظفة بالإضافة إلى أنه يماثل المنشط GPA من حيث عدم ثباته وتعقيد الحصول عليه.

TAED -4

يدخل هذا المنشط في صناعة المنظفات على نطاق واسع جداً بالاسم المختصر T.A.E.D المأخوذ من الاسم العلمي رباعي أستيل إيثلين ثنائي أمين (Tertra acetyl ethlen diamin) وصيغته هي:



وزنه الجزيئي 228g/mol. عُرف هذا المركب في مطلع 1911 لكن لم تعرف أهميته كعامل منشط في عمليات التبييض إلا في الخمسينيات، واستعمل على نطاق واسع في مجال المنظفات في مطلع الثمانينيات، وقد عمّ استعماله في أكثر دول العالم لأنه آمن من الناحية الكيماوية وأصبح يحمل الاسم الشائع المنشط. يتصف هذا المركب باعتدال كهربائي، لكن يتميز بخاصية قطبية تنتج عن بنيته التي تتضمن زمري أميد، ويقوم بحضور المستقبلات كعامل أستلة بانتقال زمري أستيل. انحلاليته في الماء محدودة لكن تتزايد بصورة ملحوظة بارتفاع درجة الحرارة، ويكون ثابتاً في الماء ضمن مجال الـ PH بين 4.5 و 5 بصفات حمضية ضعيفة. ويتحلل في المحلول في الوسط الحمضي وكذلك في الوسط القلوي المتوسط مع تشكل جزئيتين من حمض الخل. هذا ويكون أقل انحلالاً في المحلات العضوية التجارية باستثناء هاليدات الفحوم الهيدروجينية مثل كلوريد الميثيلين و الكلوروفورم. يمكن الحصول عليه متبلوراً وعديم اللون. إن ارتفاع درجة انصهاره تكسبه ثباتاً كيمياوياً وميكانيكياً، وتزداد هذه الصفات عند استعمال المنشط مع المنظفات ذات الطبيعة القلوية، ويضاف عادة إما على شكل حبيبات عادية أو حبيبات مغلفة.

يتميز المنشط برائحة حمض الخل الخفيفة. ومن الضروري إتباع الإرشادات والشروط الخاصة بالأمان خلال مراحل تصنيعه أو التعامل معه.

الخصائص الفيزيائية للمسحوق المنشط:

يحضر بدرجة عالية من النقاوة أعلى من 98.5% ويتميز بدرجة انصهار مرتفعة نسبياً حوالي 152 م° ويكون محتوى الأكسجين الفعال نظرياً 140 mg/g. إن الآثار القليلة من حمض الخل في المنتج هي المسؤولة عن قيم الـ PH والرائحة الخفيفة في المنشط.

انحلاليته في الماء:

تبلع انحلالية المنشط في الماء البارد حوالي 1.5g/L وهي أعلى ما يصل إليه بالمقارنة عند استعماله في المنظفات والعوامل المنظفة (عادة ينحل منه 0.2g/L إلى 0.5). إن الانحلال التام والاستعمال الأفضل للمنشط يتم بإتباع التعليمات ضمن مجال حراري بين (10-90) م°.

معدل أو نسبة الانحلال:

تحت حد الذوبانية يذوب المنشط بسرعة بدءاً من الدرجة 20C° وتكون الذوبانية كاملة في أقل من دقيقة لا سيما في حالة الغسل الميكانيكي ضمن نظام التحريك. يتعلق معدل الذوبانية بحجم حبيبات مسحوق المنشط المستعمل.

المنشط كأفضل الطرائق للوصول إلى عملية التبييض:

إن أثر الأكسجين الفعال في التبييض عبارة عن تفاعل كيميائي معقد ويتم وفق مرحلتين: تحدث فوق الحلمهة في المرحلة الأولى بتفاعل المنشط مع فوق أكسيد الهيدروجين (الناتج عن البربورات أو البركربونات) وينشأ عن ذلك جزيئات من فوق حمض الخل بالإضافة إلى ثنائي أستيل إيثيلين ثنائي أمين

(Diacetyl ethylene di amine DAED) الذي يتحلل بيولوجياً بسهولة ودون سمية أو أذى. وتجدر الإشارة إلى أن التفاعل يحدث خلال بضع دقائق في مجال PH محصوراً بين 10 و 11 بغض النظر عن درجة الحرارة إذ يبدأ التفاعل عند حرارة الغرفة.

إن الآلية التي يتم فيها مهاجمة فوق حمض الخل مع جملة صباغ الأوساخ لم تتضح نهائياً بعد. إن تشكل الأكسجين الفعال، أي: انتقال ذرتي أكسجين من فوق الأكسيد إلى فوق الحمض والمسبب لعملية التبييض، سيتأثر أصلاً بالتركيز وقيمة الـ PH، حيث يمكن للأكسجين من جهة أولى أن يكون عاملاً مبيضاً كما في فوق الحمض أو شرسبته، ومن جهة ثانية إن تفاعل التبييض هو تفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى العامل المؤكسد، ويعتمد تماماً على درجة الحرارة ضمن المجال 20 م° إلى 50 م°. والعامل الآخر والحاسم لإعطاء نتيجة تبييض جيدة هو معدل اقتراب فوق الحمض من سطح الألياف المتسخة.

يتحرر 0.67g من فوق الحمض (أو 0.14g أكسجين فعال) لكل واحد غرام من المنشط. وتبعاً لذلك ستكون النسبة بين المنشط و البربورات الرباعية هي 1 إلى 1.35 وبين المنشط و البربورات الأحادية هي 1 إلى 0.90 ومن المفروض زيادة نسبة الملح للتعويض عن فقدان الفعالية أثناء التخزين والتفكك الناتج عن التأثير المتبادل مع الأنزيم الذي قد يحفز على هذا التفكك، وكذلك لتأمين استعمال أفضل لكلا المنتجين أثناء الغسيل بكل درجات الحرارة.

وتجدر الإشارة إلى أن فوق حمض الخل لا يتأثر هو بنفسه بفعل التحضير. ويمكن أن تكون نسبة المنشط المطلوبة حوالي 5% وزناً لتنشط نسبة تتراوح ما بين (8-10)% من البربورات الأحادية ونسبة تتراوح ما بين (12-15)% من البربورات الرباعية.

منشط رباعي:

100 منشط

5

228 كتلة

$$X \rightarrow X = 11.4$$

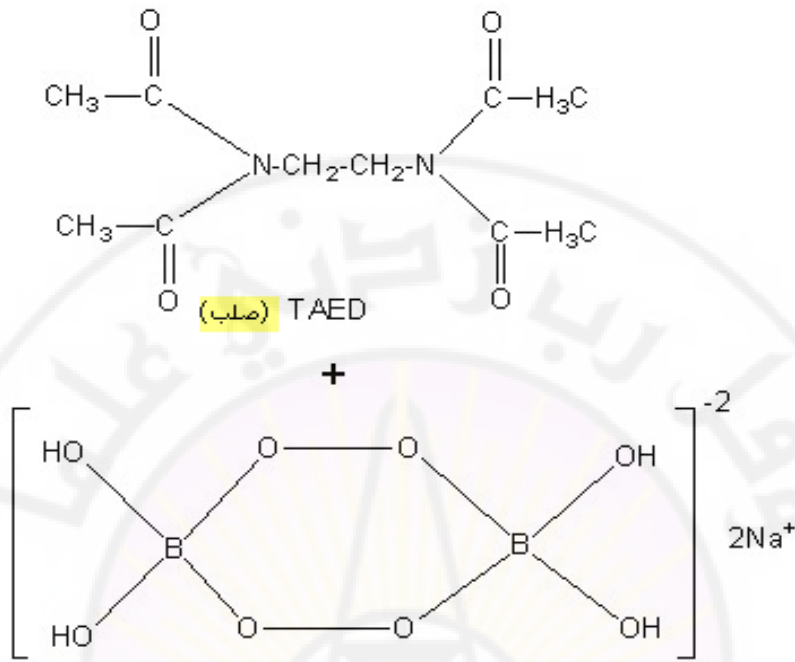
$$11.4 \times 1.35 = 15.4$$

$$11.4 \times 0.88 = 10 \quad \text{منشط أحادي:}$$

فوق الحلمهة:

آلية فوق الحلمهة:

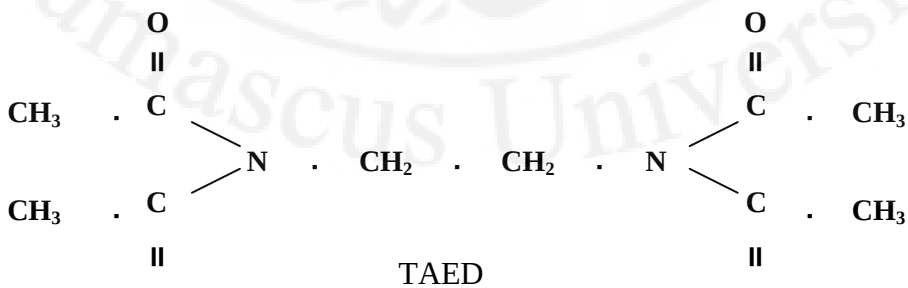
عندما يذوب فوق الملح في الماء يتحرر فوق أكسيد الهيدروجين الذي يتفكك بدوره في الوسط القلوي في محلول الغسل. ينشأ تشكّل شرسبة فوق الهيدروكسيل الضرورية في مرحلة الحلمهة بفعل الـ PH المرتفع حيث (Pka=11.3). ويتشكل جزيئان من فوق حمض الخل بفعل الهجوم النيكلوفيلي لشاردة OOH^- على الروابط الأميدية غير الثابتة في المنشط المنحل. إن تفاعل فوق الحلمهة يحدث بسرعة أكبر من تفاعل الحلمهة. ويمكن لهذا التفاعل الثانوي أن يستبعد في وسط PH أدنى من 11. لا يتشكل فوق أكسيد ثنائي أسيل باستخدام المنشط.

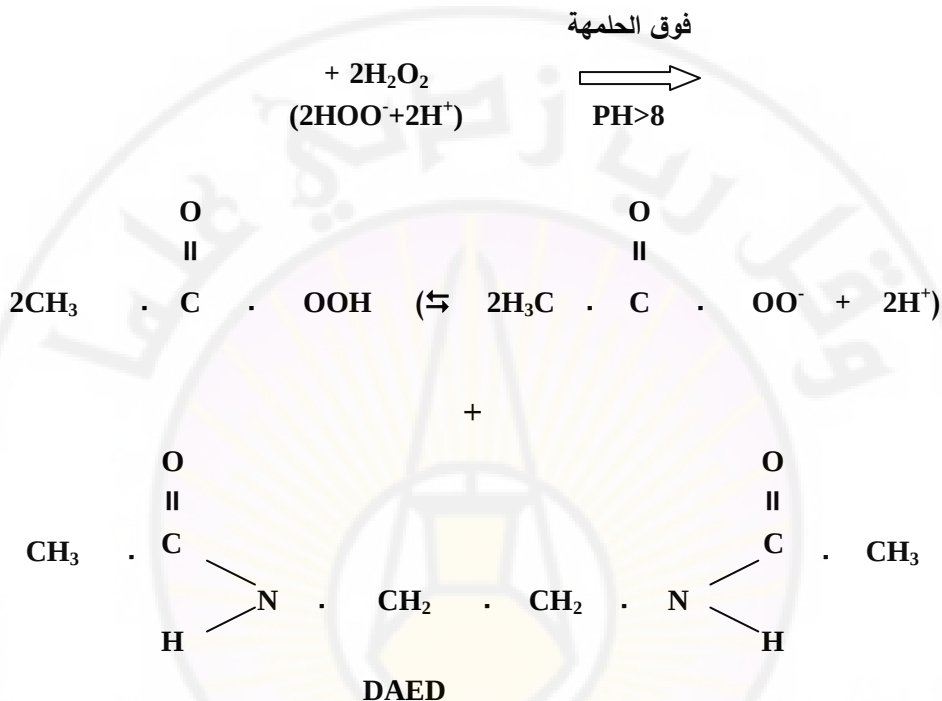


↓
ذوبان



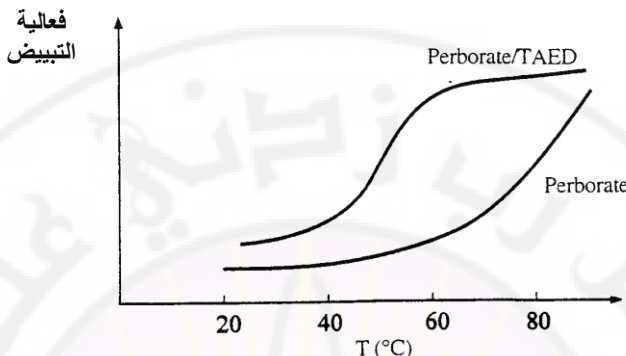
وهذا بدوره يؤدي إلى تشكل فوق حمض الخل وفق تفاعل فوق الحلمهة عند PH أكبر من 8 على النحو الآتي أي اختصاراً:





من المفروض نظرياً أن يستمر تفاعل فوق الحلمهة ليعطي أربعة مولات من فوق الحمض ناتجة عن واحد مول TAED ولكن يظهر توقفه عند هذه المرحلة. ويعود ذلك إلى تزايد Pka للحمض المرافق حيث تزداد من $\text{Pka} = 17$ في حالة الشكل أميد إلى 35 الشكل أمين. ويكون فوق الحلمهة مثالياً عندما يكون الـ PH بين (9.5-10) ومن جهة أخرى يجب أن تكون قيمة PH منخفضة عند التبييض. عند بدء عملية الغسل يمكن للـ pH أن يكون مرتفعاً (تشكل فوق الحمض) ثم يتناقص بسبب الأوساخ. يكون فوق الحمض المتشكل ذواباً في الماء ويعود فعله

المبيض إلى التصادم العشوائي بسطح الملابس, ويغدو فعالاً فوق الدرجة 40 م° كما يوضح الشكل الآتي:



الشكل (6): تغير فعالية المبيض مع درجة الحرارة

القدرة المبيضة لبربورات الصوديوم لوحدها وللبربورات مع المنشط TAED : إن المفعول الرئيس لفوق الحمض هو التبييض, لكن الفائدة الثانوية هو الفعل المعقم للملابس من العضويات المجهريّة التي تسبب الأمراض والعدوى والعفن والرائحة الكريهة والفعل المعقم لمياه الغسل التي تكون ملوثة كذلك.

تشكل الأكسجين الفعال وعملية التبييض:

اعتماداً على آلية فوق الحلمهة فإن انتقال ذرة أكسجين من فوق الحمض إلى الركيزة لإجراء التبييض تعد مرحلة ثانية في عملية التبييض. إن الخطوات الوسيطة المدركة أي التي يمكن تصورها هي الأكسجين المفرد والذي يلاحظ تشكله بخاصة عند قيمة Pka لفوق حمض الخل 8.3 أو في البنى الطنينية الميزوميرية لفوق حمض الخل أو شرسبته. إن عملية التبييض تتأثر بفاعلية فوق الحمض وليس بمعدل تشكله.

الفعالية تجاه مختلف البقع:

يكون المنشط فعالاً تجاه العديد من البقع المختلفة، وتكون النتائج جيدة بخاصة مع البقع المحبة للماء (Hydrophilic) كالشاي والقهوة والخمر. ومع ذلك فيمكن بالأكسدة تحطيم معظم البقع المستعصية من النوع الدفوع للماء (Hydrobobic) مثل الشحم والعصير أو بقع الكوكا التي تحتوي البروتينات، و يمكن تعزيز نتيجة الغسل بإضافة مواد فعالة سطحياً أو بإضافة الأنزيمات.

علاقة التبييض بالزمن:

يتعلق مفعول التبييض بالزمن ودرجة الحرارة، وفوق ذلك فإن نوع الوسخ أيضا يقوم بدور مهم في ذلك عندما تكون درجة حرارة الغسل 60 م° فإن 80% من البقع المحبة للماء تتحطم خلال الدقائق الثلاثين الأولى. وعموماً حتى في الدقائق الخمس عشرة وعند درجة حرارة الغرفة فإن التفاعل يتم ببطء أكثر مع الأخذ بعين الحسبان تأثير الزمن الذي يقوم هنا بدور مهم.

تأثير تركيز المنشط:

إن النقطة الحرجة في نتيجة التبييض هي تركيز المنشط في سائل الغسل ويحدد بمحتوى المنشط في منظف الغسل وبمعايرته. ولا يظهر إلا تأثير طفيف للمنشط عند التركيز الأدنى من 50mg/L والتراكيز المستعملة من المنشط في محلول الغسل تتراوح بين 100-400mg/L. إن استعمال التراكيز العالية تعود إلى تحسينات هامشية في نتيجة التبييض، لكن يمكن أن يكون لذلك فائدة في حالة البقع المستعصية بخاصة في حالة النقع.

التركيز الأمثل لفوق الملح:

إن نسبة المنشط إلى بربورات أحادية الماء هي حوالي 1/1 ومن الضروري التقيد بهذه النسبة التي يكون فيها المنشط فعالاً عندما تكون حرارة الغسل حوالي 40 م°، و لا يلاحظ أي مفعول تبييض إضافي عند هذه الدرجة من الحرارة حتى ولو

أضيفت زيادة من فوق الملح لكن يمكن أن تتحسن النتيجة بإضافة زيادة من فوق الملح عند ارتفاع درجة الحرارة إلى 60 م° طبعاً عند تركيز ثابت من المنشط.
التركيز الأمثل لمزيج من فوق الملح والمنشط:

إنَّ استبدال جزئي للبربورات (والتي لا تكون فعالة جداً عند درجة أقل من 60 م°) بالمنشط يؤدي إلى تحسن ملحوظ بعملية التبييض لمختلف البقع وضمن مجال حراري محصور بين 40-80 م°. ويظهر أن أفضل النتائج تشير إلى النسبة المثلى بين المنشط إلى البربورات الأحادية وهي 6/4 عند الدرجة 80 م° مع الاحتفاظ بمبدأ عدم زيادة البربورات إلى محلول الغسل لأن ذلك لن يكون ضرورياً.

علاقة الـ PH والتبييض والبقع المحبة للماء والبقع الكارهة للماء:

باستعمال جملة المبيض والمنشط في مجال PH محصور بين (8-10) تنتزع

البقع من النوع المحب للماء مثل بقع الفلفل الحاد Paprika WFK 10P

وبقع الشاي EMPA RW 114, CFT BC-1

وتكون عملية التبييض المثلى نوعية أي تتعلق بالمادة.

إن إزالة وتبييض البقع الكارهة للماء أكثر صعوبة من تلك المحبة للماء، و يمكن تعزيز عملية التبييض والنزع بإضافة الأنزيم الملائم والمواد الفعالة سطحياً الملائمة وذلك ضمن مجال PH محصور بين (9.5-10.5).

ويمكن عملياً إنجاز مفعول جملة المبيض والمنشط بحيث تقوم بدورها لنزع وتبييض البقع المحبة والكارهة للماء بآن واحد ضمن مجال عام من الـ PH محصور بين (9-9.5).

التحكم الأفضل بقيمة الـ PH:

إن لقيمة الـ PH أهمية كبيرة في عملية التبييض ويجب أن تكون ضمن جملة المنشط والمبييض 10.5 عند بدء الغسل لتأمين سرعة وتشكل تام لفوق الحمض.

إن الانخفاض اللاحق لقيم الـ PH دون 10 سيعزز عملية التبييض لمعظم البقع. إن قيمة PH هذه تأخذ دورها ذاتياً في محلول منظف موقى يحتوي المنشط حيث يتحول في هذه المرحلة فوق حمض الخل إلى حمض الخل. كما يمكن التحكم بسلوك الـ PH في معظم المنظفات بإضافة مركبات حامضية ملائمة (حمض الليمون و كربونات الصوديوم الحامضية).

الفصل الثالث

صناعة الحموض المعدنية

مقدمة:

تعد الحموض المعدنية المادة الأساسية لكثير من المركبات والصناعات الكيماوية، والواقع أن هذه الحموض أصبحت تلعب دوراً مهماً في حياتنا المعاصرة، وقد اعتبر مقدار استهلاك هذه الحموض مقياساً لتطور الصناعة في بلد ما. وفيمايلي سنستعرض طرائق صناعة أهم هذه الحموض وهي:

- حمض كلور الماء
- حمض الكبريت
- حمض الآزوت
- حمض الفوسفور

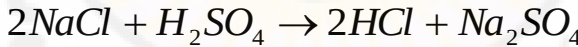
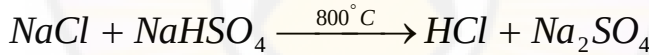
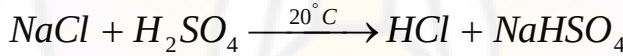
كما سنلقي الضوء على كيفية تطور هذه الصناعات والمراحل الهامة التي مرت بها، وكذلك الخصائص والاستخدامات الهامة التي تتمتع بها هذه الحموض.

حمض كلور الماء

توجد طريقتان رئيستان لتحضير كلور الهيدروجين HCl الأولى باستخدام ملح الطعام والثانية من العناصر الأولية المؤلفة له وهي الكلور والهيدروجين. وينتج كذلك HCl كنتاج ثانوي عند كلورة مركبات الكربون الهيدروجينية صناعياً وبكميات كبيرة.

1- من ملح الطعام:

يتم الحصول على HCl بإضافة حمض الكبريت المركز على كلوريد الصوديوم عند درجات الحرارة المرتفعة (Leblanc-process) حيث يتم الاستبدال على مرحلتين وفق مايلي:



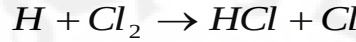
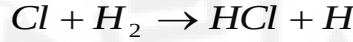
مازالت هذه الطريقة تحظى ببعض الأهمية الصناعية، ومن الممكن أن يستخدم أيضاً NH_4Cl ككلوريد بشكل أفضل.

2- من عناصره الأولية:

يمكن الحصول على HCl النقي بشكل خاص عبر مفاعلة غاز الكلور مع غاز الهيدروجين مع نشر حرارة عالية:



تستعمل في الواقع الغازات Cl_2 , H_2 الناتجة من خلايا التحليل الكهربائي لإنتاج غاز HCl , وهذا التفاعل تسلسلي، حيث يمكننا كتابة معادلات التفاعل في درجات الحرارة والضغط المنخفضة بالشكل:



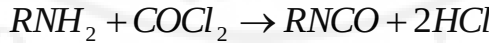
يصبح هذا التفاعل منفجراً في درجات الحرارة والضغط المرتفعة لذلك ينبغي تمديد الغازات المتفاعلة أو تبريدها، كذلك إن عملية امتصاص غاز HCl في الماء ناشرة للحرارة، لذا يجب تبريد أجهزة الامتصاص أيضاً، كما تصنع غرف التفاعل في الأجهزة المنتجة لـ HCl من الفولاذ أو النحاس المبطن بالآجر وكذلك أنابيب الإدخال و الإخراج و أجهزة الامتصاص من السيلكا أو الخزف خوفاً من التآكل. يمكن أن تصل نسبة غاز HCl في الغازات الناتجة إلى 99% وبسبب ذلك فقد حظيت هذه الطريقة باهتمام صناعي كبير ومتزايد.

3- طريقة كلورة الأجسام الهيدروكربونية (العضوية):

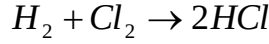
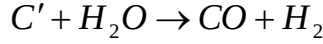
عوضاً عن الهيدروجين يمكن في الواقع استخدام المركبات الهيدروكربونية لمفاعلتها مع غاز الكلور وفي هذه الحالة ينطلق HCl كمركب ثانوي وفق:



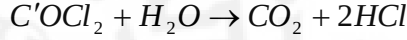
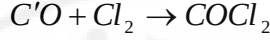
يتم أيضاً تحضير غاز HCl عند استحضار مركبات الإيزوسيانات وفق التفاعل:



أو عبر تفاعل غاز الكلور مع بخار الماء وبوجود فحم الكوك عند الدرجة 900م:



وكذلك:



في الحقيقة لم تتعدى نسبة غاز HCl المحصول عليه بهذه الطريقة في عام 1939 (16%) أما اليوم فقد أصبح القسم الأكبر للحصول على HCl صناعياً يعتمد على هذه الطريقة حيث يمثل فيها HCl ناتجا ثانوياً.

خواص HCl:

غاز HCl لا لون له، أثقل من الهواء، وينحل بشدة في الماء، يؤثر في الأغشية الحيوانية، ويؤثر في الأواني التي تحويه، لذلك يحفظ في الأواني المصنوعة من مصهور السليكا و الأدوات الحجرية والزجاج والمواد الخزفية والغرانيت. كما تجدر الإشارة إلى أن حمض HCl يلعب دوراً حيوياً هاماً في جسم الإنسان حيث تبلغ حموضته في المعدة $PH = 2.3-0.9$ فهو يساعد الأنزيمات على تفكيك الأطعمة والبروتينات.

استخداماته:

يستعمل حمض كلور الماء لاستحضار الكلوريدات، وفي التفاعلات الكيماوية بكثرة، وكذلك لعمليات التنظيف، وعمليات التعديل، وعمليات حلمة البروتينات و الكربوهيدرات، وكذلك في آبار البترول لحل الحجر الكلسي.

الكبريت وحمض الكبريت

الكبريت:

يوجد الكبريت في الطبيعة إما حراً أو على شكل مركب فالكبريت الحر يوجد في أماكن الاندفاعات البركانية كما يوجد حراً نتيجة تفكك بعض الكبريتات أو الكباريت ومن أهم مركبات الكبريت في الطبيعة البيريت FeS_2 و البلند ZnS و الغالين PbS و Sb_2S_3 و HgS و الجص $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

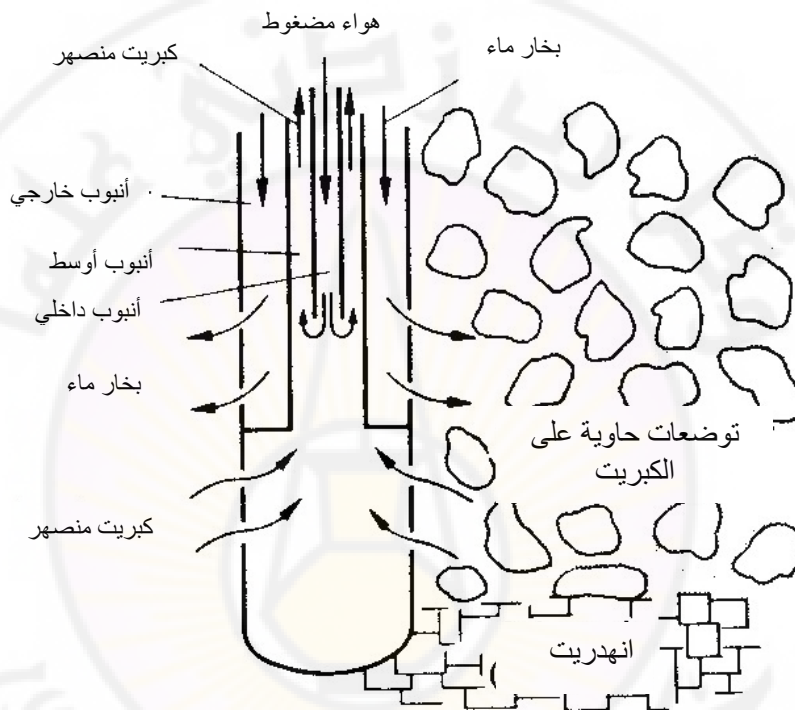
استحصاله:

كان كبريت العالم بأسره قبل عام 1900 يحصل عليه من توضعاته الموجودة في صقلية، وكان سعره عالياً، وقد أدى ازدياد الطلب عليه إلى البحث عن مصادر أخرى للكبريت.

طريقة فراش:

لقد أدى وجود الكبريت في أماكن عميقة بعيداً عن سطح الأرض، كما في الولايات المتحدة، وصعوبة حفر المناجم لاستخراجه نتيجة انطلاق الغازات الكبريتية الخائفة مثل H_2S , SO_2 ؛ إلى وضع طريقة تعرف بطريقة فراش. تعتمد هذه الطريقة على استعمال ثلاثة أنابيب متداخلة في بعضها بعض وتدخل في الأرض حتى طبقة الكبريت حيث يمرر في الأنبوب الداخلي تيار من الهواء المضغوط ويمرر في الأنبوب الخارجي تيار من بخار الماء في الدرجة 180°C حيث يقوم هذا البخار بصهر الكبريت الموجود في طبقة تحت سطح الأرض فيندفع المزيج المتشكل من الماء الغالي والكبريت من الأنبوب الأوسط بفعل الهواء المضغوط. يجب أن تكون

درجة الحرارة محصورة ما بين (160-163) م° لأن الكبريت لن ينصهر دون هذه الدرجة و أعلى منها يتلمر ويصعب استخراجه. يبين الشكل (7) بئراً نموذجياً لاستخراج الكبريت.

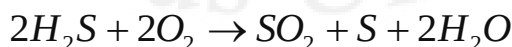


الشكل (7): استخراج الكبريت بطريقة فراش

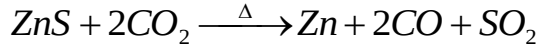
كما يستحصل على الكبريت حالياً من إرجاع غاز SO_2 المتحرر من عمليات التعدين بواسطة الفحم الساخن:



كما يحضر من أكسدة كبريت الهيدروجين المنطلق من تقطير الفحم الحجري الموجود في الغازات الطبيعية أو الناتج عن تكرير البترول. وذلك بوجود وسيط:



أو باستخدام CO₂ والتسخين:



استخداماته:

يستعمل الكبريت وكذلك SO₂ كمادة أولية للتبييض, وللحصول على الكبريتيت لصناعة الخشب, ولصناعة حمض الكبريت, كما يستعمل في مسحوق البارود, وعود الثقاب, والمطاط, وكذلك كمادة مضادة للتعفن, وفي الأدوية, والصناعات الكيماوية العضوية.

حمض الكبريت

إن معظم المراجع الأوروبية والعالمية ترجح أن أول من حضر حمض الكبريت هو العالم العربي جابر بن حيان من تقطير أملاح الشب, كما حضره العالم الكبير أبو بكر الرازي من الزاج الأخضر (FeSO_4) وأسماه بزيت الزاج. كما يوجد حمض الكبريت في مياه بعض الينابيع المعدنية التي هي على تماس مع الكبريت كالبيريت. فحمض الكبريت سائل, لا رائحة له, ولا لون, ينحل في الماء بشتى النسب, ويرافق ذلك انتشار حرارة عالية.

تحضير حمض الكبريت بطريقة غرف الرصاص:

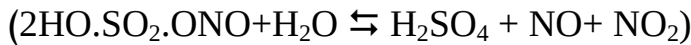
يتألف المعمل في هذه الطريقة من الأقسام الآتية:

1- برج غلوفر:

عبارة عن برج أسطواني الشكل, مبطن من الداخل بمادة لا تتأثر بالحموضة كالقرميد الكيماوي, أو بقميص خارجي من الرصاص, يحكم إغلاق البرج خارجياً. تستخدم صفائح من الرصاص في مداخل ومخارج وسقف هذا البرج. يوجد داخل البرج شبك من الطوب يحمل أجراً كيماوياً أو كوارتز أو قطع سيراميك, وظيفتها زيادة سطح التماس بين الغازات والسوائل المتفاعلة. ويقوم هذا البرج بالوظائف التالية:

آ- استعادة أكاسيد الآزوت القادمة من برج غاي لوساك (أي تخلص

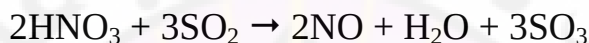
حمض الكبريت النتروزيلى من النتر (أكاسيد الآزوت) الموجود فيه)



ب- تبريد غازات الاحتراق حتى الدرجة 70-110 م° قبل دخولها غرف الرصاص

ج- تركيز حمض الكبريت النازل من أعلى البرج والآتي من غرف الرصاص من 55 إلى 80% حيث تقوم غازات الاحتراق الساخنة بتبخير الماء من الحمض الممدد في غرف الرصاص.

د- إرجاع حمض الآزوت وذلك بأكسدة SO₂ جزئياً:



ح-تنظيف غازات الاحتراق حيث يقوم الحمض النازل بغسل جميع الغبار و الأبخرة المرافقة للغازات التي لم يُتخلص منها سابقاً.

2- غرف الرصاص:

يتراوح عددها عادة بين (3-12) غرفة، وهي مصنوعة من صفائح رصاصية، يتساقط رذاذ الماء من أعلى الغرفة حيث يمتزج مع أكاسيد الآزوت و أكاسيد الكبريت الآتية من برج غلوفر. يجب أن تبقى هذه الغرفة باردة حتى تسمح لحمض الكبريت المتشكل أن يتكاثف و يجمع من أسفل الغرفة بتركيز بين (50-60)% وتقوم غرف الرصاص بالوظائف التالية:

1- تعطي هذه الغرفة مكاناً واسعاً ووقتاً طويلاً لامتزاج الغازات وتحول غاز SO₂.

2- إشعاع الحرارة الناتجة عن التفاعل الكيماوي.

3- تؤمن سطوحاً لتكاثف أبخرة الحمض المتشكل.

وكذلك يمكن التحكم بالعمليات الجارية داخل الغرفة عن طريق:

1- التحكم بدرجة الحرارة:

بما أن التفاعلات ناشرة للحرارة فيتوجب التخلص من هذه الحرارة بسرعة وإن تغيراً مقداره 3 م° بين درجات حرارة الغرفة يؤدي إلى مشاكل حيث يدل نقصان الاختلاف إلى نقص في كمية النتر بينما يدل ازدياد الاختلاف إلى زيادة كمية النتر ولهذا يجب أن تنقص.

2- لون غاز الغرفة:

حيث يتم ملاحظة اللون من خلال نوافذ موجودة على الغرفة، فغماقة اللون تدل على ازدياد كمية النتر في الغاز (لأن لون NO_2 أحمر بني)

3- تحليل الغاز:

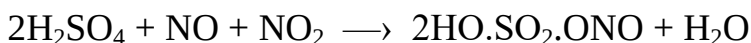
حيث يتم تحليل الغاز الداخل إلى برج غلوفر أو إلى الغرفة.

4- قياس تركيز قطرات الحمض المتشكل:

لأن قلة الماء المضاف تسبب تشكل بلورات على الجدران الرصاصية ويؤدي إلى تخرشها كما يعطي زيادة الماء حمضاً ممدداً وتشكل حمض الآزوت الذي يخرش الجدران الرصاصية.

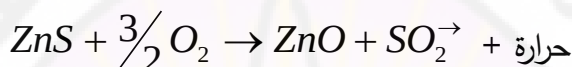
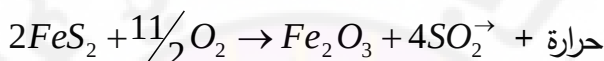
3- برج غاي لوساك:

يُملاً هذه البرج عادة بقرميد خاص ليعطي أكبر سطح ممكن للتفاعل، وينحصر عمله الوحيد في استعادة أكاسيد الآزوت من الغازات الخارجة من آخر غرفة رصاص حيث تلاقي هذه الغازات في صعودها في برج غاي لوساك تياراً هابطاً من حمض الكبريت المركز والآتي من أسفل برج غلوفر فيمتص هذا الحمض الأكاسيد الآزوتية الصاعدة ويتشكل حمض الكبريت النتروزي $[\text{HO}.\text{SO}_2.\text{ONO}]$ الذي يخرج من أسفل البرج حيث يُدفع إلى أعلى برج غلوفر ممزوجاً مع حمض الكبريت الآتي من أسفل غرف الرصاص:

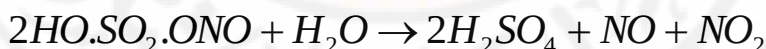


آلية سير العمل وفق هذه الطريقة:

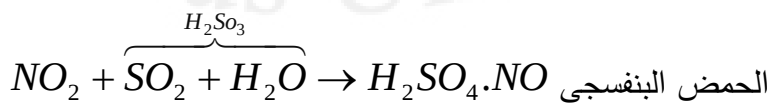
بادئ ذي بدء يتم عملية حرق الكبريت أو شي البيريت أو الغالين لتشكل غاز SO_2



يُدخل غاز SO_2 مع الهواء و أكاسيد الآزوت مثل NO , NO_2 (التي تلعب دور الوسيط الغازي في هذا التفاعل ويطلق عليها النتر "nitre" والتي يتم الحصول عليها من إرجاع حمض الآزوت بغاز SO_2 أو من أكسدة غاز النشادر أكسدة وساطية بالأكسجين $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$) من أسفل برج غلوفر بدرجة حرارة تتراوح (425-650) م° (حيث أن درجة حرارة أقل من ذلك لا تحرر النتر من حمض الكبريت النتروزيلى في برج غلوفر و لا يتم أيضاً تركيز حمض الغرف) حيث تصطدم مع حمض الكبريت النتروزيلى الآتي من برج غاي لوساك و يتم التفاعل التالي مع بخار الماء:

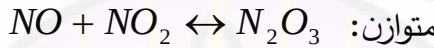
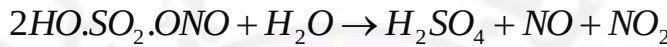
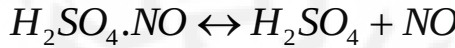


إن الغازات الناتجة و الساخنة تلاقي حمض الكبريت الآتي من غرف الرصاص فتركزه إلى حمض كبريت بتركيز (78-80)% و يجمع الحمض من أسفل البرج باسم حمض الغرف. وفي الوقت نفسه تدخل أكاسيد الكبريت برفقة أكاسيد الآزوت والهواء إلى غرف الرصاص حيث تجد وقتاً كافياً لتتم عملية الأكسدة.

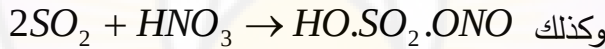
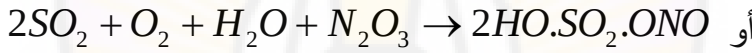
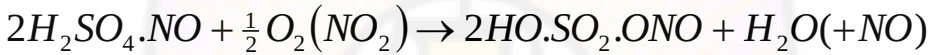


وكذلك يتحول $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$

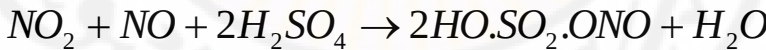
ونتيجة لانخفاض درجة الحرارة يبدأ الماء بالتكاثف على شكل ضباب مما يهيئ الفرصة أمام الحمض البنفسجي والحمض النتروزيلي لأن يتحدوا مع الماء معطياً حمض الكبريت الذي يجمع من أسفل الغرف بتركيز (50-60)% وفق:



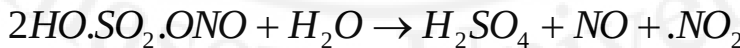
ينشأ في هذه الحالة حمض كبريت بتركيز (50-60)% كما أن قسماً من الغازات الكبريتية تشكل قليلاً من حمض الكبريت النتروزيلي في غرف الرصاص (وقد أمكن إثبات ذلك)



تتابع أكاسيد الآزوت المتبقية سيرها إلى برج غاي لوساك لتتصادم مع حمض الكبريت المركز الآتي من أسفل برج غلوفر لتشكل حمض الكبريت النتروزيلي

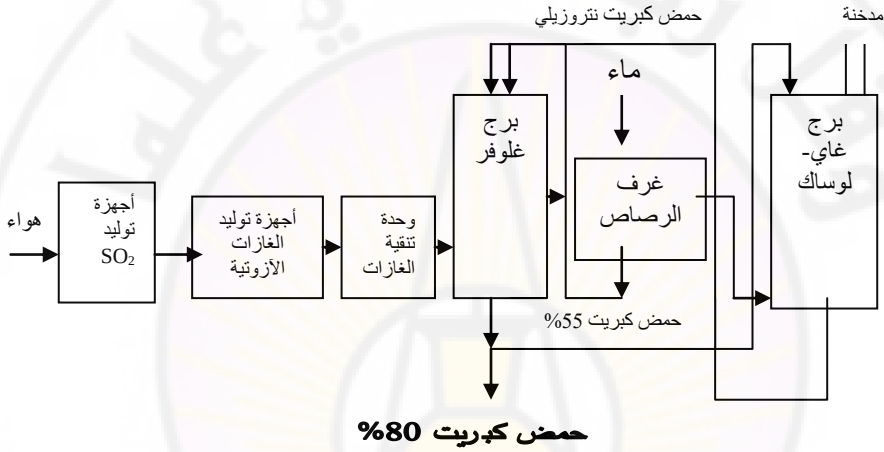
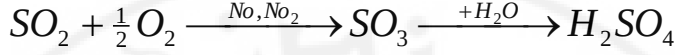


الذي يسحب بدوره إلى أعلى برج غلوفر، وهذا الحمض النتروزيلي يتفكك إذا ما واجه بخار الماء معطياً حمض الكبريت الذي يزيد من تركيز الحمض الآتي من الغرف حسب التفاعل:



كما يجب أن تعوض غازات أكاسيد الآزوت من وقت لآخر.

في الواقع يمكن القول: إن العملية الجارية وفق هذه الطريقة لا تتعدى أكثر من نقل الأكسجين الموجود في أكاسيد الآزوت إلى غاز SO_2 فتحوله إلى SO_3 الذي يتحول بدوره إلى حمض الكبريت وفق التفاعل:



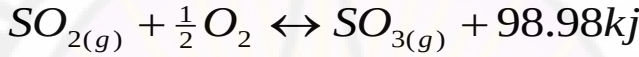
الشكل (8): مخطط معمل لصنع حمض الكبريت وفق طريقة غرف الرصاص

يتم خزن الحمض المحصول عليه بصهاريج متعددة، مبنية من صفائح الرصاص، ويكون الصهريج الأول والثاني مبطنان بالأجر الكيماوي، خوفاً من تفاعل حمض الكبريت الساخن مع الرصاص، وتكون هذه الصهاريج مجهزة من الداخل بأنابيب من الرصاص يجري فيها الماء للتبريد حيث يخرج الحمض من برج غلوفر بحرارة تتراوح ما بين (130-150)°م ويترك المبرد الأخير بدرجة حرارة (30-40)°م. أخيراً يكون تركيز الحمض الناتج وفق هذه الطريقة حوالي 80%. لذلك يجب صرف مزيد من الطاقة لتركيزه أكثر من ذلك. وهناك عدد من التعديلات التي أجريت على الغرف لتعطي حمضاً بتركيز أعلى منها:

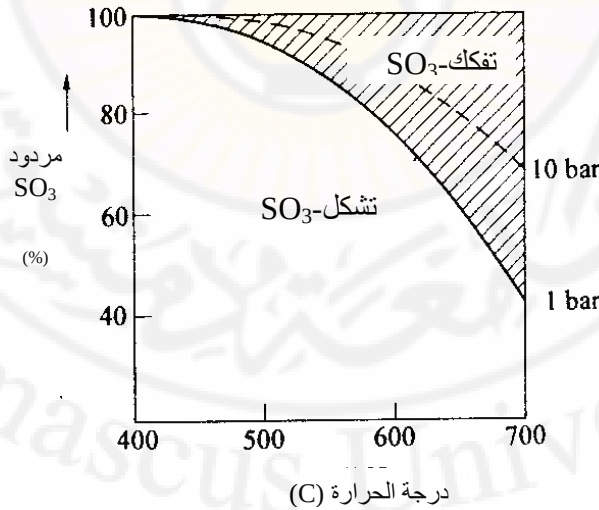
- تعديلات غرفة ميلز-باكرد:الذي استعمل غرفة مخروطية الشكل حيث ينساب الماء البارد على السطح الخارجي لها مما يؤدي إلى سرعة في التبريد والتكثيف.
 - تعديلات غيلارد-باريش:الذي استعمل موزع دوّار يسبب هبوط حمض الغرف على شكل رذاذ يهبط على السطح ويصطدم بغاز الغرف.
 - تعديل أوبل:الذي استخدم ستة أبراج محشوة تشبه أبراج غلوفر وغاي لوساك بدلاً من الغرف .
 - تعديل لاريسون: الذي استخدم أبراج مبنية من الآجر المقاوم للحموضة حيث ارتفعت نسبة النتر فيها من 20-70 %.
- ومن ذلك نخلص إلى أن زيادة سرعة التفاعلات في هذه الطريقة يعتمد على:
- 1- زيادة امتزاج الغازات واصطدامها على السطوح الرطبة.
 - 2- زيادة محتوى الغازات من النتر.
 - 3- زيادة سرعة التبريد.
- تنقية الحمض: إنّ الحمض المصنوع من الكبريت يحوي كميات صغيرة من $PbSO_4$, أكاسيد الآزوت, $FeSO_4$ و مواد خزفية, حيث يتم التخلص من أكاسيد الآزوت بإضافة كبريتات الأمونيوم ثم تسخين الحمض حتى $100^{\circ}C$.
- أما الحمض الناتج من البيريت فيحوي إضافة لما سبق شيئاً من الزرنيخ و السيلينيوم وبعض الغبار, ويتم التخلص من الزرنيخ بقرقة H_2S حيث يترسب على شكل كبريتيد As_2S_3 .

تحضير حمض الكبريت بطريقة التماس:

تلاقي طريقة التماس لتحضير حمض الكبريت صناعياً اهتماماً متزايداً وينحسر بذلك استخدام طريقة غرف الرصاص يوماً بعد يوم. إن كلا الطريقتين تبدآن من غاز SO_2 المحضّر كما قلنا من حرق الكبريت أو الكباريت أو مركبات الكبريت الهيدروجينية أو عبر التفكك الحراري لمركبات الكبريتات أو حمض الكبريت ومن ثم أكسدة غاز SO_2 بوجود الوسطاء والهواء إلى SO_3 .

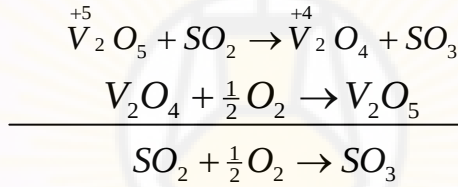


في الواقع إن ارتفاع درجة الحرارة بسبب تحرر الكميات الهائلة من الطاقة يؤدي إلى عكس التفاعل الأخير إلى اليسار، فقد وجد أنه عند الدرجة 400 م° يبلغ مقدار تفكك SO_3 إلى SO_2 و O حوالي 2% وعند الدرجة 600 م° يبلغ 24% وهذا ما يوضحه المنحنى البياني في الشكل (9).



الشكل (9): تابعة مردود غاز SO_3 لدرجة الحرارة

لذلك يُنصح بالعمل عند درجات الحرارة المنخفضة للحصول على مردود جيد ويُفضل العمل عند الدرجات ما دون 400 م°، لكن في هذه الحالة تصبح سرعة التفاعل بطيئة جداً وحتى عند العمل أيضاً في المجال الحراري (400-600) م° تصبح سرعة التفاعل بطيئة الأمر الذي دفع إلى التفكير لاستخدام الوسطاء الصلبة المسرّعة للتفاعل. فمثلاً يحدث التفاعل بسرعة جيدة ومعقولة عند 400 م° فيما لو استخدم البلايتين كوسيط وكذلك عند الدرجة 600 م° عند استخدام أكسيد الحديد كوسيط ولكن اليوم وبعد التجارب الكثيرة أثبتت فعالية خماسي أكسيد الفاناديوم V₂O₅ والممزوج معه بيرسلفات البوتاسيوم K₂S₂O₇ كمنشط والمحمول على SiO₂ كجسم حامل في تسريع التفاعل بشكل جيد جداً. والتفاعلات التي تحدث هي:



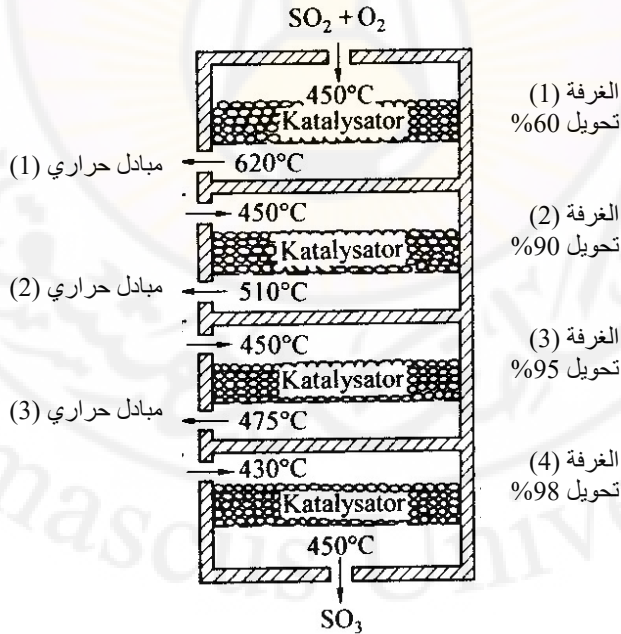
في الحقيقة تسير العملية في هذه الطريقة وفق أربع مراحل:

- 1- تحضير مزيج الغازات هواء/SO₂
- 2- تنقية المزيج الغازي
- 3- تحويل المزيج الغازي باستخدام الوسطاء
- 4- مفاعلة SO₃ الناتج مع الماء لإعطاء H₂SO₄

آلية سير العمل بطريقة التماس:

بعد عملية استحضار غاز SO₂ من مصادره كما مرّ معنا، تُمزج غازات الاحتراق الحاوية على SO₂ بتيار من الهواء الجاف ويمرر هذا المزيج في أبراج مليئة بالفحم لتخليصه من الشوائب والمركبات التي يمكن أن تسمم وتشل الوسيط

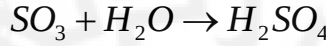
المستخدم وتجرى عملية فلترة كهربائية على المزيج الغازي لتخليصه من الغبار. بعد ذلك تجري عملية تحويل غاز SO_2 إلى SO_3 بإدخال المزيج الغازي هواء/ SO_2 بنسبة 1:5 وحتى 1:8 إلى غرف التماس حيث يجري التفاعل مع انخفاض الحجم، وعند درجة مناسبة حوالي 400 م° يمرر الغاز الخارج من غرفة التماس الأولى الذي درجة حرارته 600 م° في مبادل حراري حتى تصبح حرارته أعلى بقليل من 400 م° قبل أن يدخل إلى غرفة التماس الثانية. وهكذا تجري عملية إمرار المزيج الغازي من غرفة تماس إلى أخرى عبر إمراره على المبادلات الحرارية لتخليصه من الحرارة العالية التي تعيق عملية تشكل SO_3 كما ذكرنا. إن معظم المعامل الحديثة لحمض H_2SO_4 تتألف من ثلاث إلى أربع غرف تماس حيث يخرج غاز SO_3 في آخر المطاف من آخر غرفة تماس بتركيز يبلغ حوالي 98% كما في الشكل (10).



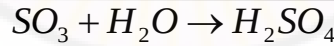
الشكل (10): غرف التماس في معمل صناعة حمض الكبريت

أثبتت المفاعلات ذات الطبقات الدوّارة في الوقت الحاضر فعاليتها حيث يتوضع الوسيط فيها في طبقات دوّارة.

لا يمكن للغاز الناتج SO_3 من آخر غرفة تماس بتركيز 98% أن يتحد بسهولة مع الماء لتشكيل الحمض وفق.



لأن جزءاً كبيراً منه سوف يضيع. لذلك يُعتمد إلى امتصاصه بواسطة حمض مركز من H_2SO_4 (98%) حيث يجري امتصاص SO_3 بشكل كامل لأن ضغط البخار فوق سطح حمض الكبريت المركز يكون منخفضاً جداً، ولا يتشكّل حمض الكبريت الضبابي فوق سطح الامتصاص الذي يعيق عملية الامتصاص بشكل كبير، وتجرى عملية الامتصاص في الواقع بتشكيل حمض فوق الكبريت $H_2S_2O_7$ والحموض الكبريتية العليا في الحمض المركز، وعبر تيار خفيف من الماء يجري داخل الحمض يتم تفكك هذه الحموض العليا لتعطي حمض الكبريت بتركيز ثابت:



ومن ثمّ يتم إنتاج حمض الكبريت في الصناعة، ويباع بتركيز 98% وفق هذه الطريقة، أو يباع على شكل حمض الكبريت المدخن (أوليوم) أي: حمض الكبريت المركز الممتص كمية كبيرة جداً من غاز SO_3 .

استخداماته:

يجد حمض الكبريت في الصناعة استخدامات متعددة الجوانب والجزء الأكبر منه يستخدم لصناعة الأسمدة الصناعية، السوبر فسفات وكبريتات الأمونيوم. من جهة أخرى يستخدم لتحضير معظم الحموض المعدنية الأخرى (مثل حمض كلور الماء

وحمض الفسفور و حمض الكروم....) وكذلك في مجال الكيمياء اللاعضوية لاستحضار مركبات الكبريتات, وكذلك لإنتاج ثنائي أكسيد التيتانيوم ولتحضير اليورانيوم والنحاس.

أما في الكيمياء العضوية فيستخدم لعملية السلفنة (إدخال زمرة HSO_3) ويستخدم لإدخال زمر النترو NO_2 في السيللوز والجليسرين والبنزول..., أي في صناعة المتفجرات و الأصبغة وكذلك في عمليات الطلي الكهربائي. ويعد حمض الكبريت من أهم المركبات المستخدمة في مجال الكيمياء وقديماً كان يقياس رقي وتقدم الأمة الصناعي بما تستهلكه من هذا الحمض.

الآزوت وحمض الآزوت

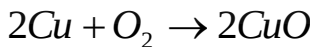
الآزوت:

يعد الآزوت من أكثر العناصر انتشاراً في الطبيعة و يوجد في الغلاف الجوي وتبلغ نسبته الحجمية حوالي 78% , كما يوجد في قشرة الأرض على شكل مركبات مثل NaNO_3 (في تشيلي) وكذلك KNO_3 (في الهند) وفي كثير من المركبات العضوية و اللاعضوية الأخرى, كما يعد أحد المكونات الأساسية للكائنات الحية النباتية والحيوانية. وقد تم اكتشافه في عام 1772 من قبل عدة علماء إنكليز وألمان وسويديين.

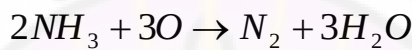
استحصله:

يتم الحصول عليه صناعياً فقط من الهواء حيث يتم فصله عن بقية الغازات الموجودة في الهواء وفق طرائق سواءً فيزيائية أو كيميائية, فعبر عملية تقطير الهواء السائل (طريقة Linde) تقطيراً مجزأً يمكن التخلص من الأكسجين الذي هو القسم الأكبر الثاني الموجود إلى جانب الآزوت في الهواء حيث تبلغ النسبة ($\text{O}_2:\text{N}_2=1:4$) في الهواء الجوي, بينما في الماء تبلغ ($\text{O}_2:\text{N}_2=1:2$), وهذا ضروري لحياة الأسماك في الماء.

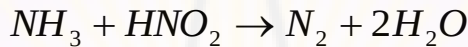
يغلي الآزوت السائل العديم اللون عند الدرجة -195.82 م° ومن ثمّ يمكن أن يعزل عن الأكسجين الذي يغلي عند -182.9 م°, ومن أجل تخليص غاز الآزوت من آثار الأكسجين يمرر هذا الغاز على أنبوب من السيليكا والمرسب عليه النحاس عند الدرجة 160 - 180 م° حيث يحدث التفاعل:



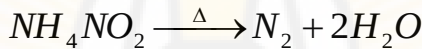
كما يمكن أن يخلص غاز الآزوت من غاز الكربون CO₂ بإمراره في محلول NaOH وكذلك يمكن تخليصه من الرطوبة بإمراره في حمض الكبريت. إن غاز الآزوت الناتج عليه وفق هذه الطريقة يحوي 1 % من الغازات النادرة كالآرغون Ar والنيون Ne, ونظراً لخمول هذه الغازات فإنه يصعب فصلها كيميائياً. أما غاز الآزوت النقي فيحصل عليه من المركبات الآزوتية مثل الأمونيا NH₃ الذي يمكن تحويله بسهولة عبر أكسدته إلى:



أو عبر مفاعله مع حمض الآزوتي:



كما يمكن الحصول على الآزوت النقي الخالي من الأرغون عبر تسخين محلول ممدد من نترات الأمونيوم:



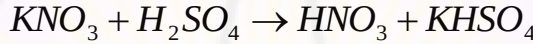
كما يوجد العديد من التفاعلات لتوليد غاز الآزوت النقي مخبرياً.

حمض الآزوت

أثبتت التجارب أنه عند حدوث شرارة كهربائية في الجو يمكن أن يتحد الأكسجين مع الآزوت وبوجود بخار الماء يمكن أن يتشكل حمض الآزوت.

تحضير حمض الآزوت من أملاح النترات:

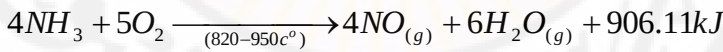
يمكن أن يحضر مخبرياً وكذلك صناعياً من تفاعل حمض الكبريت المركز الساخن مع أملاح النترات:



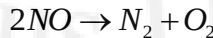
حيث يتبع هذا التفاعل عملية تقطير تحت الفراغ للحصول على HNO_3 بشكل نقي. يتكاثف غاز NO_2 كغاز بني ناتج عن تفكك حمض الآزوت وينحل في الماء ليعطي HNO_3 .

تحضير حمض الآزوت من أكسدة النشادر وساطياً:

إنَّ استحصاله من أكسدة النشادر وساطياً يتم وفق التفاعل:

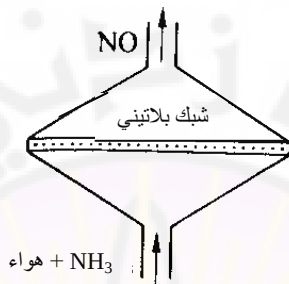


تعتمد عملية الحصول على غاز NO بمردود عالٍ يصل إلى 98% على سرعة وزمن تماس الغازات المتفاعلة مع الوسيط والذي يجب أن يكون من مرتبة 1/1000 من الثانية، وإلا حصل تفكك عكسي لغاز NO وفق التفاعل:



وغالباً تستخدم شبكة من البلاتين كوسيط لملامسة الغازات المتفاعلة، كما في الشكل (11)، و يمكن كذلك استخدام شبكات من خليط البلاتين و الروديوم

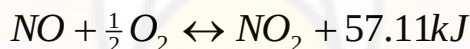
(Rh 10% + Pt 90%) يمكن أن يصل عددها إلى حوالي 50 شبكة تتوضع فوق بعضها بعض بمسافة 4 متر. وتكون خلال التفاعل متوهجة لإتمام التفاعل ويجب تبديل هذه الشبكات من وقت لآخر نظراً لتسممها.



الشكل (11): عملية تحويل غاز NH_3 إلى غاز NO

أكسدة غاز NO إلى HNO_3 :

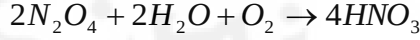
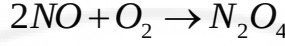
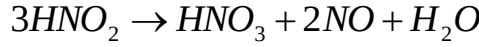
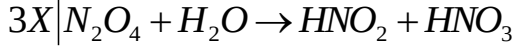
إن غاز أول أكسيد الآزوت الناتج يتفاعل مع الأكسجين الموجود في وسط التفاعل أو المضاف للتفاعل لتشكل NO_2 :



إن جزيئات غاز NO_2 المتشكلة تتماثر مع بعضها لتعطي غاز N_2O_4



إن المزيج الغازي الناشئ N_2O_4/O_2 يحوّل فيما بعد عبر جعله ينساب في أبراج مصنوعة من الفولاذ المشوب بالنيكل والكروم ومملوءة بقطع زجاجية دائرية الشكل (طريقة راشي) عند الضغط (1-10) bar وبوجود تيار من الماء يحوّل إلى حمض الآزوتي وحمض الآزوت، حيث يتحول مباشرة حمض الآزوتي بسبب عدم ثباته إلى حمض الآزوت و أكسيد الآزوت، بحيث ينتج في النهاية حمض الآزوت فقط وفق التفاعلات:



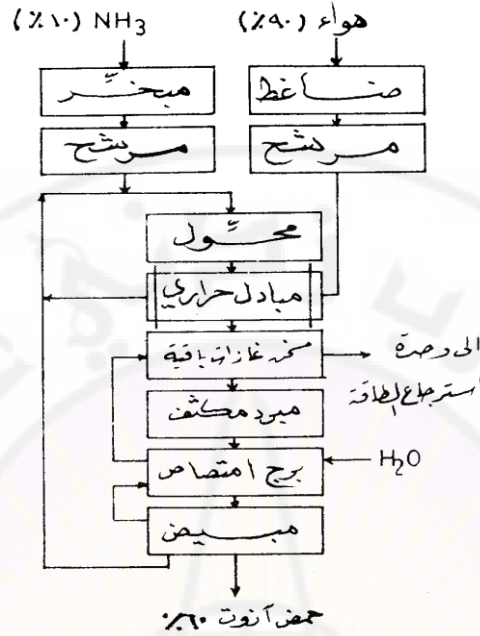
يجب الانتباه إلى أن جميع هذه التفاعلات هي تفاعلات ناشرة للحرارة وتجرى مع انخفاض حجم المواد المتفاعلة. من أجل الحصول على مردود جيد وتراكيز عالية يجب العمل عند درجات الحرارة المنخفضة (20-35) °م وكذلك عند الضغوط (10-3) بار.

في الواقع تلاقي صناعة حمض الآزوت صعوبات وذلك في كيفية التخلص من الغازات الناتجة عن التفاعل والمنطلقة إلى الجو، وهي غازات النتروز N_2O , NO_2 , NO التي تسمم الغلاف الجوي (ويمكن أن يصل تركيزها حتى 2000ppm) ولكن يمكن أن ينخفض محتوى هذه الغازات إلى 200ppm عند استخدام الضغوط العالية ودرجات الحرارة المنخفضة، ويمكن كذلك التخلص من هذه الغازات السامة المنطلقة إلى الغلاف الجوي عبر مفاعلها بـ $NaOH$ أو عبر إرجاعها وساطياً بالهدروجين والميثان وغاز CO أو الأمونيا NH_3 . يتم وفقاً لهذه الطريقة الحصول على HNO_3 بتركيز من (50-60)% و لكن للحصول عليه بتركيز أعلى من (98-99)% من هذا الحمض يضغط غاز أول أكسيد الآزوت NO وبوجود O_2 النقي في المحلول المائي لحمض الآزوت إلى حوالي (50 bar).

آلية سير العمل في معمل صناعة حمض الآزوت:

في البداية يتم إدخال الهواء عبر ضاغط إلى مرشح من أجل تنقيته من آثار الزيت و الغبار حيث تكون درجة حرارته تتراوح بين (250-300) °م و يتم تسخين الهواء بواسطة المبادل الحراري الذي يقوم بتبريد الغازات الخارجة من

المحوّل. يبخر النشادر السائل بحرارة البخار و يمزج بالهواء الساخن بحيث تكون نسبة النشادر في المزيج 10 %، بعد ذلك يدخل المزيج إلى المحوّل الحاوي على وسيط البلاتين أو خليطة من البلاتين و الروديوم، وتتم الأكسدة في درجة حرارة حوالي 900 م° ، تخرج الغازات الساخنة من المحوّل إلى مبادل حراري حيث يقوم بتبريدها، ثم تخرج الغازات من مسخن الغازات الباقية الموصول مع وحدة لاسترجاع الطاقة حيث يستفاد من الغازات المتبقية الساخنة في عملية ضغط الهواء، بعد ذلك تتابع الغازات مسيرها إلى المبرّد الذي يخفض درجة حرارة الغاز إلى (20-30) م° بالتبريد المائي الخارجي. يتكاثف الماء المتشكل أثناء عملية الأكسدة ويشكل حمض الآزوت الممدد، كما يتأكسد غاز NO إلى NO₂. و يمرر الغاز من أسفل برج امتصاص يهبط من أعلاه تيار من الماء، كما يدخل حمض الآزوت المتشكل في المبرّد من منتصف البرج. و يمكن التخلّص من الحرارة الناتجة عند كل صفيحة من صفائح برج الامتصاص بواسطة ملفات يمر فيها ماء بارد. يساق حمض الآزوت المتشكل في البرج إلى مبيّض يمرر فيه كمية قليلة من الهواء لتخليص الحمض من أكاسيد الآزوت المنحلة فيه. يؤخذ الهواء والأكاسيد المحمولة معه إلى برج الامتصاص لاستعادتها ثانية. يبلغ تركيز حمض الآزوت المتشكل 60 % أو أكثر. يمثل الشكل (12) مخططاً توضيحياً لمعمل صناعة حمض الآزوت عبر أكسدة النشادر.



الشكل (12): مخطط لمعمل صناعة حمض الآزوت

إن أجزاء برج الامتصاص مصنوعة إما من السيراميك أو من خليط الحديد الكرومي لمقاومة فعل الأكسدة القوي لـ HNO_3 , وهي محشوة بأجر حلزوني الشكل. كما أن المبادلات الحرارية تبنى عادة من الألمنيوم، وذلك لأن الألمنيوم يقاوم فعل الأكسدة القوي لحمض الآزوت، حيث تتشكل طبقة من الأكسيد تقي المعدن من التفاعل. ويباع حمض الآزوت في الأسواق بتركيز تتراوح بين (52-67)% وذلك في قوارير زجاجية أو براميل من الفولاذ غير القابل للصدأ أو الألمنيوم.

استخداماته:

إن القسم الأكبر من حمض الآزوت في العالم يستخدم لإنتاج مركبات النترات المستخدمة في الأسمدة، وكذلك يستخدم لإذابة المركبات الفسفورية الخام، ولتنظيف

أنابيب الوقود في المفاعلات النووية، وكذلك لنتيجة المركبات الأروماتية و
السليلوز ومركبات أخرى عديدة.



أملاح الأمونيوم

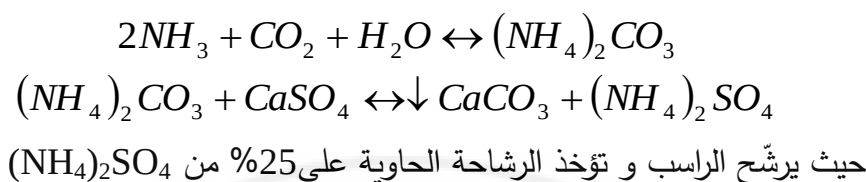
يشكل الآزوت عدداً كبيراً من أملاح الأمونيوم الهامة في الصناعة. حيث تدخل كبريتات الأمونيوم في صناعة الأسمدة، وتعتبر نترات الأمونيوم من أهم الأسمدة الآزوتية، وكذلك يستعمل لصناعة المتفجرات، كما يستعمل NH_4Cl في صناعة البطاريات الجافة، وكذلك تستعمل أملاح فسفات الأمونيوم كسماد.

NH_4NO_3 :

تحضّر نترات الأمونيوم عبر قرقرة غاز النشادر في حمض الآزوت (40%) وبسبب حرارة التفاعل المنتشرة يحصل تركيز نترات الأمونيوم الناتجة إلى (45-68)%. يبخّر المحلول الناتج حتى تصبح نسبة الماء فيه حوالي 2% ثم ينقل إلى وعاء تحبيب حيث يحرك الملح بمحركات فولاذية، ويجفف، حتى تصبح نسبة الرطوبة فيه 0.1%.

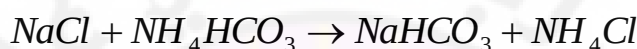
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

تحضّر كذلك كبريتات الأمونيوم بطرائق أخرى تعتمد جميعها على غاز النشادر. ومن هذه الطرائق طريقة فاوذر الجافة، حيث يدخل غاز النشادر إلى غرفة التفاعل من عدد من الثقوب الموجودة في أسفل الغرفة، ويجري إدخال حمض الكبريت بتركيز 56.6% على شكل رذاذ إلى غرفة التفاعل، حيث تؤدي حرارة التفاعل المنطلقة إلى تبخير الماء ومنه الحصول على الملح. كما يجري تحضيره بدءاً من الجص أو من الإنهدريت حيث يحرك مسحوق CaSO_4 الناعم في حوالي ضعف حجمه من الماء، ثم يمرر في هذا المزيج تيار من غاز النشادر و CO_2 :

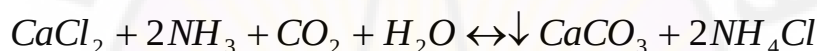


: NH_4Cl

يُحضّر وفق طريقة سولفي الأنفة الذكر.



كما يمكن تحضيره عبر إمرار تيار من غاز NH_3 و CO_2 في محلول $CaCl_2$ حتى الإشباع. بعد ذلك يرشح المحلول ويبخر حيث يتبلور كلوريد الأمونيوم:



الفسفور وحمض الفسفور

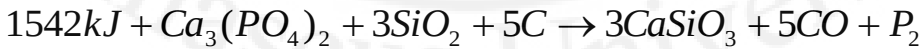
الفسفور:

نظراً لسرعة تأكسد الفسفور بالهواء فهو لا يوجد حراً في الطبيعة، وإنما يوجد على شكل فسفات الكالسيوم و فلوريد الكالسيوم (Apatit) $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$ أو الفسفوريت $3Ca_3(PO_4)_2.Ca(OH)_2$ أو (Monazit) $CePO_4$.

ويعد الفسفور من العناصر الهامة، فهو يدخل في المركبات العضوية البيولوجية بكثرة في الكائنات الحية، فيوجد في الدم، والحليب، والعضلات، والخلايا العصبية، والدماغ، والعظام، لذلك يعد عنصراً هاماً في التغذية بالنسبة للحيوان والنبات، ويمتاز الجبن وصفار البيض ونخالة القمح بغناها بالفسفور وكذلك الأسماك و السرطانات البحرية. وقديماً كانت تصنع عيدان الثقاب بغمس العود الخشبي في مزيج من الفسفور الأبيض و كلوريد البوتاسيوم والصمغ حيث يشتعل هذا المزيج بمجرد حكه على سطح خشن، ولكن بسبب سمية الفسفور الأبيض و تسببه في مرض نخر العظام عُدل عن هذا المزيج.

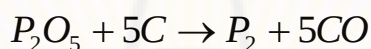
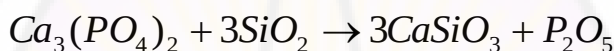
تحضير الفسفور الأبيض صناعياً:

يحضر الفسفور الأبيض من مركب الأباتيت $Ca_5F(PO_4)_3$ عبر مفاعلتها مع الفحم و السيليكا في فرن كهربائي ما بين الدرجة (1400-1500) م° وذلك وفق التفاعل:



حيث يتبلر الفسفور بعد التبريد إلى الفسفور الأبيض والسام جداً ذي البنية البلورية $(2P_2 \rightarrow P_4)$. وينشأ الفسفور الأحمر P_n عبر تسخين الفسفور الأبيض ما

بين (200-400) م° في جو خامل، ويمتاز بعدم سميته. وكذلك يوجد الفسفور الأسود والبنفسجي اللذان يمتازان بكثافتهما العالية، حيث تبلغ كثافة الفسفور الأبيض 1.82 g/cm^3 بينما الأسود 2.69 g/cm^3 والبنفسجي 2.36 g/cm^3 . أما قديماً فقد كان يستخدم العظم لاستحصال الفسفور، حيث تعامل العظام مع بعض المحلات كالبنزن لإزالة المواد الدسمة، ومن ثم تعامل بالماء تحت الضغط لإزالة المواد الجيلاتينية، ثم يسخن الناتج المتبقي في الهواء فيبقى رماد العظام الحاوي على كمية كبيرة من فسفات الكالسيوم. يمزج الرماد مع الرمل وفحم الكوك ويسخن في فرن كهربائي حيث تتم التفاعلات:



حيث ينتج الفسفور بشكل سائل من أسفل الوعاء، ويجمع تحت الماء نظراً لسرعة اشتعاله بالهواء، ويمكن تجزئته إلى قطع صغيرة.

حمض الفسفور

من المفيد قبل البدء بالحديث عن حمض الفسفور تذكر أن الفسفور يشكل عدداً من الحموض هي:

1- حمض هيبوالفسفوري H_3PO_2 4- حمض الفسفور H_3PO_4

2- حمض الفسفوري H_3PO_3 5- حمض الفسفور الناري $H_4P_2O_7$

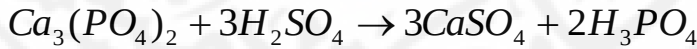
3- حمض هيبو الفسفور $H_4P_2O_4$ 6- حمض متا الفسفور HPO_3

و فيما يلي سنستعرض صناعة أحد أهم هذه الحموض ألا و هو حمض الفسفور. يُحضر حمض الفسفور صناعياً وفق طريقتين:

الطريقة الرطبة حيث يعامل فيها الحجر الفسفاتي (غالباً الأباتيت $(Ca_5F(PO_4)_3)$) مع حمض الكبريت. والطريقة الحرارية التي يُرجع فيها الحجر الفسفاتي إلى الفسفور الأبيض بواسطة الفحم وزجاج الكوارتز في فرن كهربائي، حيث يؤكسد بدوره إلى P_2O_5 الذي يحول عبر امتصاصه للماء إلى حمض الفسفور.

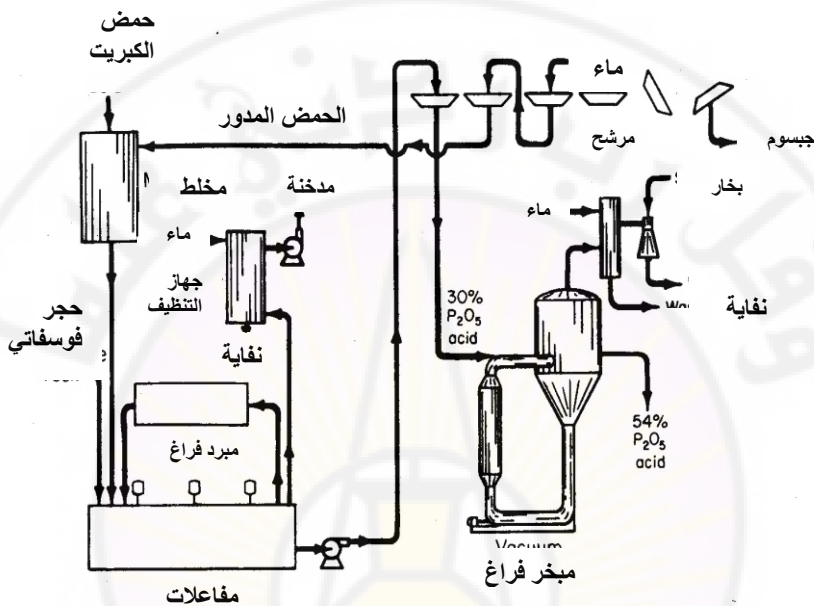
1- الطريقة الرطبة:

إن فوسفات الكالسيوم الموجودة في حجر الأباتيت تتفاعل مع حمض الكبريت وفق:



حيث ينتج وفق هذه الطريقة الجص بأشكال مختلفة، وذلك حسب درجة حرارة التفاعل. فعند الدرجة 80 م° ينتج $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ، وعند 95 م° ينتج $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. يتم فيما بعد ترشيح الجص المتشكل و تركيز الرشاحة الحاوية على محلول حمض الفسفور من (30-50)% إلى حوالي 70%. ويمثل

الشكل (13) رسماً تخطيطياً لعملية استحصال حمض الفسفور وفق الطريقة الرطبة والتي تعرف باسم (طريقة دوركو).



الشكل (13): مخطط لمعمل صناعة حمض الفسفور بالطريقة الرطبة

يتطابق وفق هذه الطريقة الرطبة جزء الفلوريد المحتوي في الحجر الفسفاتي بوجود حمض السيليسيوم على شكل SiF_4 , وكذلك يتطابق جزء الكربونات على شكل CO_2 , أما الأجسام الأخرى المحتواة في حجر الأباتيت مثل (حمض السيليسيوم, U, Al, Fe) فإنها إما أن تذهب إلى المحلول أو تترسب مع CaSO_4 خلال عملية التركيز ((في الواقع إن شوارد الفلوريد F^- تترسب بوجود كل من SiO_2 و Na^+ على شكل Na_2SiF_6)).

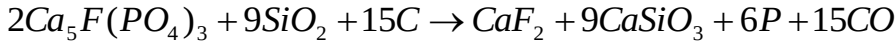
آلية العمل:

يتم في البداية تمديد حمض الكبريت إلى حدود 30 % بسائل الغسل الضعيف (حمض فسفور منخفض التركيز ناتج من غسل بقايا الجص في مرشح لورجي) كما يتم أيضاً طحن الحجر الفسفاتي بشكل ناعم جداً، ويساق بعدها كل من الحمض الممدد و الحجر الفسفاتي إلى مجموعة خلاطات أولية ليتم خلطها بشكل جيد، ثم إلى مجموعة محركات تعمل على فصل الوحل الناتج، وهو عبارة عن سائل طيني ممدد بـ حمض الكبريت و يحوي على نوى بلورات الجص المفيدة في نمو البلورات وكبرها، ومن ثم سهولة ترسيبها، هذا الوحل يساق مجدداً إلى مجموعة الخلاطات الأولية لإغناء المزيج القادم بنوى بلورات الجص. يساق السائل الطيني القوام الناتج إلى مرشح يدعى مرشح لورجي يقوم بفصل السائل عن بقايا الجص، ومن ثم يساق السائل الحاوي على حمض فسفور بتركيز (40-44) % إلى مبخر لرفع تركيز الحمض الناتج إلى حوالي (50-52) % . إن الحمض الناتج يستخدم غالباً لإنتاج السماد نظراً لانخفاض نقاوته.

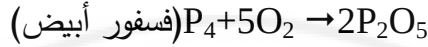
يمكن تنظيف و تنقية حمض الفسفور غير النقي والمحصول عليه وفق هذه الطريقة والحاوي على (Cu, Fe, Al, Mg, Zn, Kبريتات, فلوريد, أجسام عضوية, أجسام غير منحلة في الماء) إما عبر عملية ترسيب للشوارد الشائبة مثل $Cu^{+2} \leftarrow CuS$, $AsO_3^{-3} \leftarrow As_2S_3$, $SO_4^{-2} \leftarrow BaSO_4$ بضخ تيار من H_2S و إضافة الحجر الكلسي، أو عبر عملية استخلاص لحمض H_3PO_4 بواسطة المحلات (ميتانول، بوتانول، ثلاثي n-بوتيل فسفات) إلى درجة جعله مناسباً حتى للمواد الترمينية.

2- الطريقة الحرارية:

يتم وفق هذه الطريقة الحصول في البدء على الفسفور الأبيض:



الذي يحوّل بحرقه بوجود كمية فائضة من الهواء إلى:



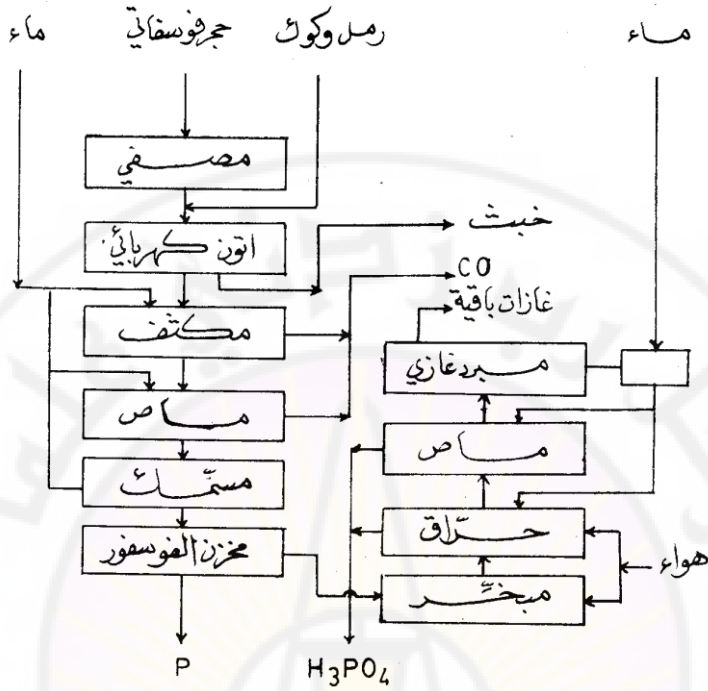
يتم امتصاص غازات الاحتراق الناتجة والحاوية على P_2O_5 على شكل دخان في محلول حمض الفسفور ذي التركيز (75-85)% حيث يجري التفاعل:



و يتم المحافظة على تركيز الحمض الممتص في المجال (75-85)% عن طريق إضافة ماء بشكل مستمر لحوض الامتصاص (كما وجدنا في عملية امتصاص SO_3 في H_2SO_4).

يتم وفق هذه الطريقة الحصول على محاليل نقية لحمض الفسفور بتركيز 85%, حيث يمكن التخلص من آثار الزرنيخ السام جداً الموجود في هذه المحاليل على شكل H_3AsO_3 عبر ترسيبه بواسطة H_2S على شكل كبريتيد الزرنيخ As_2S_3 . إن أكثر من 90% من الفسفور الناتج يتم تحويله وفق هذه الطريقة إلى حمض فسفور حراري.

عند عملية تبخير و تركيز محاليل حمض الفسفور يبدأ حمض الفسفور H_3PO_4 بالتماثر والتحول إلى $H_4P_2O_7$ و الحموض الفسفورية الأعلى, وكذلك يمكن بلورة حمض الفسفور باستخدام محاليل مائية مركزة لحمض الفسفور وإضافة الكمية المحسوبة من P_2O_5 إلى هذه المحاليل.



الشكل (14): مخطط لمعمل تحضير الفسفور وحمض الفسفور بالطريقة الحرارية

آلية العمل:

يُطحن الحجر الفسفاتي بشكل جيد و يمرر على مصفاة لتخليصه من الأجزاء الكبيرة و يمزج فيما بعد مع الرمل و فحم الكوك بنسب معينة، ثم تدخل الكتلة بعد مزجها بشكل جيد إلى فرن كهربائي عند حوالي الدرجة 1400 م ° حيث يتم صهر الكتلة و فصل الخبت الذي هو عبارة عن غضار و مركبات الزرنيخ و حديد الفسفور و السيليكات.....الخ، بعد ذلك تساق الكتلة المتبقية من الفرن إلى مكثف و من ثم إلى ماص يرز فيهما الماء من أجل تكثيف و امتصاص أبخرة الفسفور و من ثم إلى مستك يعمل على إعادة استعمال الماء الناتج عن المكثف عدة مرات لأن الفسفور ينحل قليلاً في الماء، بعد ذلك يساق الفسفور الناتج إلى مخزن الفسفور حيث يخزن تحت الماء نظراً لقابليته للاشتعال. و من أجل الحصول على

حمض الفسفور يؤخذ الفسفور من مخزنه إلى مبخّر , ومن ثم إلى حرّاق , يجري فيه تيار من الهواء , حيث يتحول الفسفور إلى خماسي أكسيد الفسفور P_2O_5 . تنقل الغازات الناتجة و الحاوية على P_2O_5 على شكل دخان إلى ماص , ومن ثم إلى مبرّد غازي , يرذ فيهما الماء للحصول على حمض فسفور بتركيز يتراوح بين (80-85) % , فالمبرّد الغازي يقوم بفصل الغازات المتبقية و يوقف أبخرة P_2O_5 التي خرجت من برج الامتصاص .

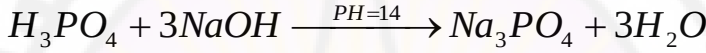
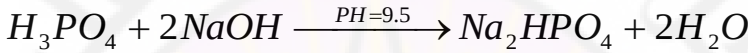
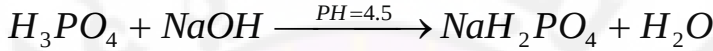
تجدر الملاحظة أن معظم قطع هذا المعمل مصنوعة من الفولاذ المبطن من الداخل بالآجر الحراري , كما تكون بعض الأجزاء و الأنابيب في هذا المعمل مغطاة من الخارج بطبقة مطاطية لكيلا تتفاعل مع الحمض , كما تستعمل أوعية خشبية مغطاة بغلاف من الرصاص لخزن حمض الفسفور المركز والبارد أما الحمض المركز الساخن فيخزن في خلائط الحديد السيليسي .

استخدامات H_3PO_4 :

يُعد حمض الفسفور مركباً هاماً أولاً لصناعة مركبات أحادي الفسفات (Mono-) والثنائي فسفات والبولي فسفات المستخدمة بشكل خاص في الأسمدة . كما يستخدم لأغراض الغسيل والتغذية والتنظيف ومعالجة المياه وكما مادة واقية للحريق (كما في معالجة النسيج) وكذلك في معجون الأسنان . كما يستعمل لمعالجة المعادن حيث يستخدم كمادة واقية من التآكل في الأجزاء المعدنية للسيارات والمحركات والبرادات والغسالات وذلك عبر غمس هذه الأجزاء المعدنية في حمض الفسفور الحاوي على Zn, Fe, Mn عند الدرجة 90 م ° (فمثلاً يبلغ سمك طبقة فسفات الزنك المتشكلة حوالي $0.6 \mu m$) علاوة على ذلك يستخدم H_3PO_4 لتلميع أجزاء الألمنيوم , كما تجدر الملاحظة أن حمض الفسفور يمنح الكثير من المشروبات مثل (الليمونادة , الكولا , البيرة ...) طعم حامض مائل إلى المرار .

أملاح الفسفات

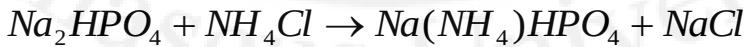
تعد أملاح الفسفات من أهم أملاح الفسفور مثل فسفات الصوديوم والبوتاسيوم و الأمونيوم والكالسيوم. يتم الحصول على فسفات الصوديوم عبر إضافة حمض الفسفور إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم:



يدخل الملح Na_3PO_4 كجزء مهم في مواد تنظيف المعادن وكذلك الدباغة والصقل والتلميع ومزيلات الشحوم كما يستعمل في المنظفات ومعالجة المياه بسبب تأثيره القلوي.

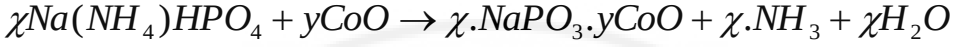
بينما الملح Na_2HPO_4 يستخدم بسبب تأثيره الموقى كمادة استحلاب، وكمثبت للمواد التموينية و الأطعمة مثل (الجبن ومسحوق الحليب، اللحم، النشاء، مسحوق البودينغ و المعجنات). ويستخدم الملح NaH_2PO_4 بسبب تأثيره الحمضي لعمليات فسفرة (تشكيل الفسفات) الطبقات السطحية للفولاذ وكذلك لتنظيم PH الوسط لماء القدور والغلايات، وكجزء لا يتجزأ من مواد التأسيس للصباغة وحبوب الإسهال.

يشكل ملح الفسفات Na_2HPO_4 الذي يستخدم بكثرة مع كلوريد الأمونيوم ملحاً صيغته



إن هذا الملح (الفسفات الحامضية للأمونيوم والصوديوم) يتشكل في الجسم البشري، ويمكن فصل عدة غرامات منه من البول يومياً. يتحول هذا الملح

بالتسخين إلى الشكل $\chi[\text{NaPO}_3]$ ويستخدم في التحليل النوعي الكيفي لإنتاج بلورات ملحّية فسفورية ملوّنة ومميّزة لكشف العناصر المعدنية مثل:



أما فسفات البوتاسيوم K_3PO_4 فتستخدم لامتصاص غاز H_2S بينما K_2HPO_4 كمانع للتآكل في ماء التبريد للسيارات.

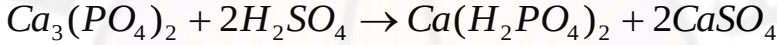
أما مركبات فسفات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ التي تنتج من تفاعل H_3PO_4 مع NH_3 فتستخدم لأغراض الأسمدة وعلفًا للحيوانات ومادة واقية من الحريق، حيث تضاف إلى مواد إطفاء الحريق، وكذلك إلى الأقمشة والورق. والمركب المهم ضمن هذه الطائفة من المركبات هو فسفات الكالسيوم مثل $\text{CaHPO}_4, \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ اللذان يحضران من تفاعل CaO مع H_3PO_4 . فمركب CaHPO_4 يستخدم بكثرة في الأسمدة، وكذلك يمزج مع علف الحيوانات و يستخدم أيضاً كمادة تلميع في معجون الأسنان الخالي من الفلوريد، و كمادة حمضية في مسحوق (البيكم بودار). أما الملح $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ فيستخدم لتحسين مقدرة التناثر لمُح الطعم والسكر البلوري و البيكم بودار و الأسمدة....

الأسمدة الفسفاتية:

لا يحتاج فقط النبات الأخضر من أجل نموه و إثماره الضوء والهواء والحرارة والماء، وإنما يحتاج أيضاً إلى سلسلة من أملاح التغذية، وقبل كل شيء أشباه المعادن مثل: الآزوت والفسفور والكبريت، وكذلك المعادن $\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{K}$. فبعد كل حصاد يجب تغذية التربة بالعناصر الضرورية كالأزوت والفسفور والبوتاسيوم وأحياناً كالسيوم وذلك على شكل أسمدة، فيمكن للفسفور أن يدخل إلى التربة كسماد على شكل فسفات الكالسيوم أو فسفات الأمونيوم أو نيتروفسفات.

أملاح فسفات الكالسيوم:

إن فسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ الموجودة في التربة على شكل كربونات-آباتيت $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ أو على شكل فلور-آباتيت $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH, F, Cl)_2$ هي عملياً صعبة الذوبان، ولا تستطيع النباتات لذلك امتصاصه بكمية كافية. لذلك عمد المختصون إلى تحويل هذا الشكل من الفسفات إلى فسفات كالسيوم ذوّابة في الماء. وقد نجحوا بذلك عبر تحويل فسفات الكالسيوم الطبيعية إلى فسفات ذوّابة بمعالجتها بحمض الكبريت نصف المركز.



إن المزيج الناشئ عبر هذا التفاعل من فسفات الكالسيوم الأولية و الجص يسمى (سوبر فسفات) ويحتوي حوالي (16-22)% وزناً من P_2O_5 الذواب في الماء، وللحصول على نسبة أعلى من ذلك تعالج فسفات الكالسيوم بحمض الفسفور عوضاً عن حمض الكبريت للحصول على (السوبر فسفات المضاعف) الذي يحتوي على حوالي 35% وزناً من P_2O_5 وفق:



وكذلك تم الحصول على ثلاثي سوبر فسفات الذي يحتوي على 46% وزناً P_2O_5 .

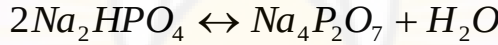
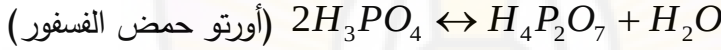
كما توجد أنواع مهمة من أملاح فسفات الكالسيوم مثل ملح فسفات الكالسيوم رباعي الهيدروجين المميّه و اللامائي $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ الذي يستخدم في الخمائر. ويحضر بمفاعلة حمض الفسفور مع الكلس وترك المزيج فترة من الزمن ليجف. ويوجد ملح فسفات الكالسيوم أحادي الهيدروجين $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ المميّه واللامائي، فالملح المميّه يستخدم لإضافة الكالسيوم و الفسفور إلى الغذاء كما في

الخبز , واللامائي يستعمل كعامل منظف للأسنان في معاجين الأسنان غير القلوية.

وتستخدم المركبات الفسفاتية بكثرة في صناعة الخمائر , فالخميرة عبارة عن مزيج مادة حمضية التفاعل مثل (حمض الطرطير أو أحد أملاحه أو الأملاح الحمضية لحمض الفسفور أو مركبات الألمنيوم) وثاني كربونات الصوديوم وقد يضاف إليها النشاء أو الدقيق.

أملاح فسفات الصوديوم:

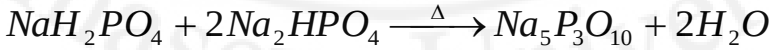
1- بيرو فسفات الصوديوم $Na_4P_2O_7$: يحضر حمض بيرو الفسفور بتبخير حمض أورثو الفسفور H_3PO_4 عند الدرجة (250-260) م° ويمكن تحويل أملاح الصوديوم لحمض أورثو الفسفور إلى البيروفسفات بالتسخين:



إن حمض الفسفور حمض قوي ويمكن إبدال هيدروجيناته الأربعة. وأهم أملاحه الملح الثنائي للصوديوم $Na_2H_2P_2O_7$ الذي يستعمل في المعجنات, والملح الرباعي للصوديوم $Na_4P_2O_7$ الذي يستعمل في المنظفات وآبار البترول.

2- ثلاثي بولي فسفات الصوديوم (تربولي فسفات الصوديوم) $Na_5P_3O_{10}$:

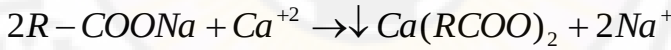
لهذه الأملاح الصيغة العامة $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$ يحضر بصهر مزيج من ملح الفسفات أحادي الصوديوم وملح الفسفات ثنائي الصوديوم:



والملح الناتج هو ملح لا مائي ينحل بالماء ويتبلور من جديد على شكل $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ويستعمل بكثرة في صناعة الصابون والمنظفات. و سنفرد لهذا المركب بحثاً خاصاً نظراً لأهميته.

3-أملاح ميتا الفسفات $(\text{NaPO}_3)_n$: توجد أملاح حمض ميتا الفسفور HPO_3 بصورة متماثرة $(\text{HPO}_3)_n$ إن صهر هذا الملح مع القلوي مثل NaOH وتبريده بسرعة يعطي سلسلة من الأملاح الحاوية كميات مختلفة من القلوي. فإذا كانت نسبة Na_2O إلى P_2O_5 هي 1.5:1 ينتج ملح رباعي فسفات الصوديوم $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ ويستخدم هذا الملح وغيره لمعالجة المياه.

إن أهم استعمال لمركبات الفسفات هو حقل معالجة قساوة المياه، ومنذ القديم كان تشكل الطبقات الملحية على سطوح القدور والمراجل مشكلة المشاكل بسبب تشكل وترسب كبريتات وسيليكات الكالسيوم. وقد حلت هذه المشكلة بإضافة أملاح الصوديوم الفسفاتية إلى مياه المراجل. حيث تقوم هذه الأملاح مثل (ميتا فسفات، ثلاثي بولي الفسفات، وبيروفسفات) بعملية عزل وربط شوارد Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} وبعض شوارد المعادن الثقيلة مشكلة معها أملاحاً معقدة منحلة، ومن ثم لا يستطيع الصابون مثلاً ترسيب الكالسيوم من الماء على شكل أملاح غير منحلة تعلق على الملابس وأجزاء الغسالات.

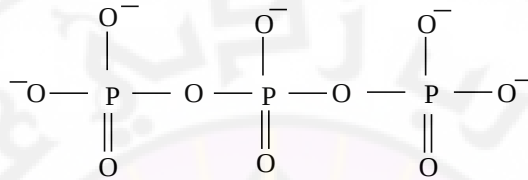


وهكذا يتحول الماء القاسي إلى ماء لين، وأكثر أملاح الفسفات قابلية لتشكيل معقدات هي متماثرات الميتافسفات فتلاثي بولي الفسفات ثم البيروفسفات. تستعمل أملاح الفسفات بكثرة في المواد المنظفة. فكثير من المواد المنظفة المنزلية تحوي كمية كبيرة من ملح فسفات ثلاثي الصوديوم Na_3PO_4 وإن قيمة الـ PH لهذا الملح مرتفعة $\approx 12-13$ ويمكن تخفيض هذه القيمة بإضافة الملح الثنائي Na_2HPO_4 $\text{PH} \approx 8.5$ لمنع تلف المادة المراد تنظيفها، ويستخدم ملح رباعي الصوديوم بيروفسفات $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ، لأن قيمة الـ PH التي يعطيها للوسط أقل، وله القدرة على عزل الشوارد الثقيلة، لذلك يستعمل بكثرة في آبار البترول

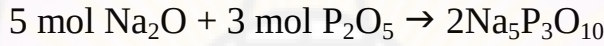
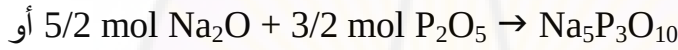
لتعطي سيولة أكبر. كما تستعمل أملاح فسفات أحادية الأمونيوم وثنائية الأمونيوم
كعوامل معيقة للحريق. وتستعمل بعض أملاح فسفات النحاس كمبيدات
للحشرات، وتستعمل بعض أملاح فسفات المعادن كمكونات في صناعة الزجاج
والخزف والطلاء.

ثلاثي بولي فسفات الصوديوم

تمثل صيغة شاردة تربولي فسفات بأبسط صورها على النحو التالي:

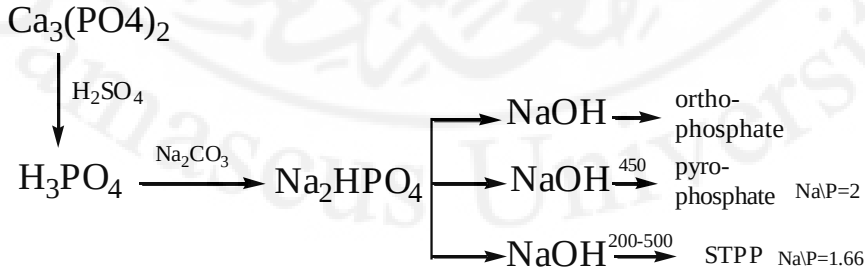


وينشأ تربولي فسفات الصوديوم عادة وفق التفاعل التالي:

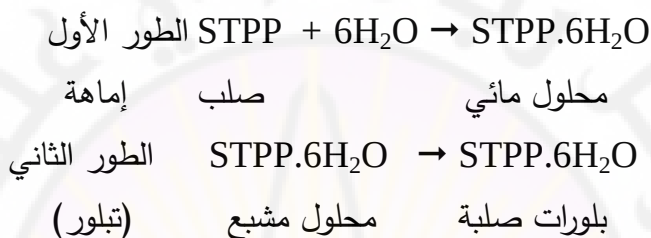


عند التجفيف بين (350-400) درجة مئوية يتكون نوع من التربولي يدعى الطور الثاني، ويتشكل بين (450-615) درجة مئوية النوع الآخر ويدعى الطور الأول. إن التحول بين النوعين يكون بطيئاً جداً، وتكون درجة التحول حوالي 450 درجة مئوية. وعند الدرجة العادية من الحرارة يمكن أن يتشكل النوعان، وأكثر أنواع التربولي فسفات التجارية تحتوي النوعين.

يلخص المخطط التالي أبسط التفاعلات التي تؤدي إلى المركبات الفسفاتية بما في ذلك التربولي:



يكون التربولي مادة صلبة، بيضاء اللون، بكتلة حجمية وحجم حبيبي مختلفين، ويحتوي على كميات متغيرة من أورثو وبيروفسفات. ويمكن أن يكون غير مميه أو مميه جزئياً (ويدعى التربولي المميه مسبقاً) أو يمكن أن يتميه كلياً بستة جزيئات ماء. وتحصل الإماهة على مرحلتين:



لا توجد اختلافات من حيث الصفات الكيماوية بين تربولي الطور الأول والطور الثاني وبين التربولي المميه وغير المميه. والاختلافات الجوهرية هي سرعة الإماهة (يتميه النوع الأول بسرعة أكثر من النوع الثاني)، وحرارة الإماهة ونوع التبلور. وتعد هذه الصفات الفيزيائية مهمة في تصنيع العجينة المخصصة لتحضير مساحيق المنظفات.

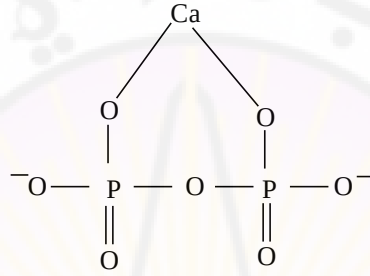
يمكن تمييز أنواع التربولي بطرائق تحليلية عدة نذكر منها:

- 1- الإماهة (الماء الضائع في الفرن).
- 2- أشعة X للتمييز بين البنية البلورية للنوع الأول والثاني (بنى مختلفة).
- 3- قياس معدل حرارة الإماهة أي معدل ارتفاع الحرارة الناتج والفرق بين حرارة إماهة كل من النوعين.
- 4- استعمال الكروماتوغرافيا لتحليل التربولي والأنواع الأخرى من الفسفات مثل أورثو وبيروفسفات.

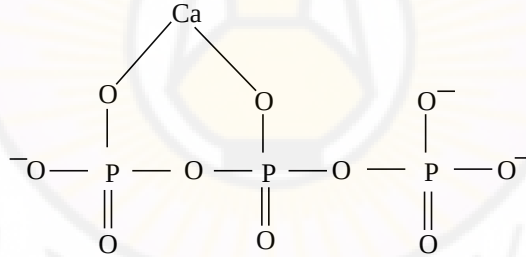
المعقدات بفعل المركبات الفسفاتية:

تقوم المركبات الفسفاتية بتعقيد الشوارد الموجبة متعددة التكافؤ وبخاصة Ca^{2+} و Mg^{2+} في المحاليل المائية حيث تتشكل معقدات ذوابة في الماء. وتأخذ هذه المعقدات أشكالاً متنوعة:

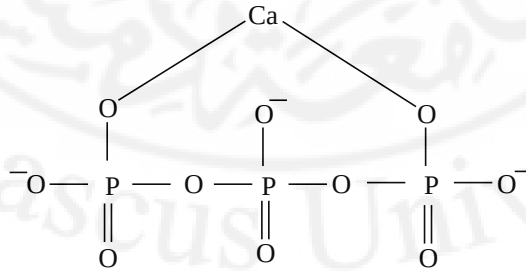
أولاً: مع بيروفسفات



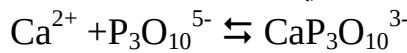
ثانياً: مع التربولي يمكن أن يكون التعقيد مع الكالسيوم على شكلين:



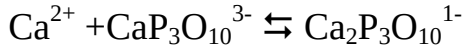
أو



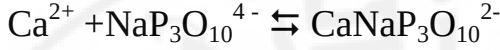
ويعبر عن ذلك بالتفاعل الكيماوي البسيط:



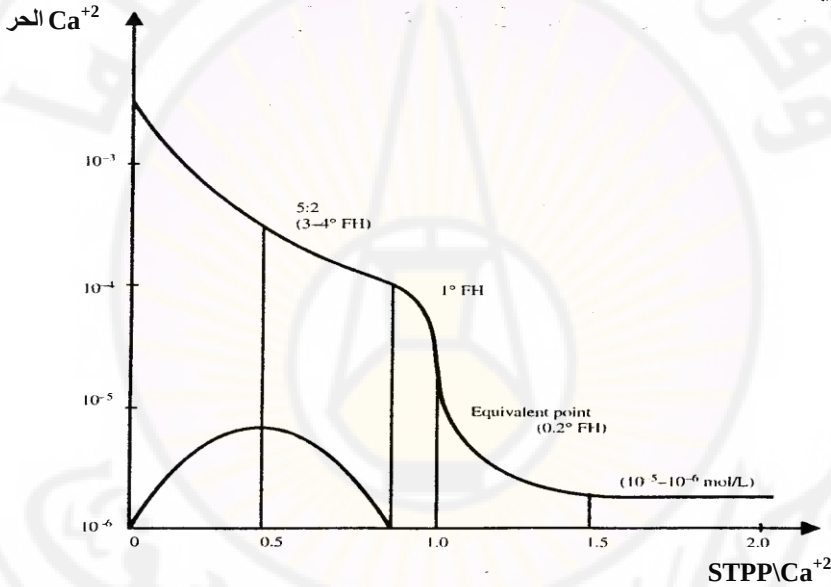
أو يمكن أن يتشكل كمية قليلة من $\text{Ca}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{-1}$:



ويمكن للمغنزيوم أن يسلك السلوك ذاته، وكذلك يمكن لشوارد الصوديوم أن تساهم بالتفاعل التالي:



يبين الشكل (15) تغيرات تركيز الكالسيوم الحر بتابعة المعدل المولاري للتربولي/ Ca^{2+} بدءاً من قسوة الماء 40 درجة فرنسية.



الشكل (15): تغيرات تركيز الكالسيوم الحر بتابعة المعدل المولاري

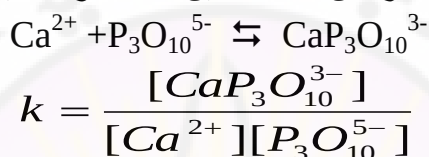
للتربولي/ Ca^{2+}

يعبر عن Ca^{2+} بالعلاقة $P_{\text{Ca}} = -\log (\text{Ca})^{2+}$ عند نقطة التعادل، أي عندما يكون التركيز المولاري لـ STPP مساوياً لتركيز الكالسيوم ويكون تركيز الكالسيوم الحر ضئيلاً. وبعد نقطة التعادل يتناقص تركيز الكالسيوم الحر بشدة عند إضافة STPP إلى المحلول. وقبل نقطة التعادل أو عندما تغدو النسبة $\text{STPP} / \text{Ca}^{2+}$ أقل من 1 سيظهر الراسب:

$5\text{Ca}^{2+} + 2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \downarrow$
 ويكون الترسيب كبيراً عندما تصل النسبة إلى $\text{STPP} / \text{Ca}^{2+} = 2/5 = 0.4$.

ثبات المعقدات:

تميز المعقدات بمعامل الثباتية الذي يكون مقياساً كمياً لإلفة غوازل التعقيد للشاردة المعدنية الذي يعبر عن التفاعل بين STPP والكالسيوم:



ويظهر من هذا التوازن أن قيمة k تكون كبيرة عندما تكون النسبة مرتفعة، وهذا يعني أن المعقد ثابت. ويعبر عادة عن معامل الثبات بلوغاريتم k أو

$$\text{Pk} = -\log k$$

إن العوامل المؤثرة في ثباتية المعقدات تتضمن الـ PH والقوة الشاردية. يتأثر معامل الثباتية k بتغير الـ PH ويأخذ التربولي STPP الشكل $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ أو $\text{NaP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ عند PH أعلى أو يساوي 9.5.

وعندما يتناقص الـ PH فإن جزءاً من التربولي يتحول إلى $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ أو $\text{NaHP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ بحيث يكون تواجد هذه الشوارد هو الغالب عند مجال PH أقل من 7-8. وتقوم هذه الشوارد بتعقيد شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم بصورة أقل من تعقيد الشاردة $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ أو $\text{NaP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ لشوارد Ca^{2+} و Mg^{2+} . وهكذا يلاحظ أن ثابت التعقيد يتناقص بازدياد الـ PH.

إن عملية التعقيد هي توازن شاردية، وتكون عملية عادية عندما تكون الشوارد غير معقدة بتركيزها المرتفعة في التفاعل.

وبوجه عام عندما يكون تركيز الشوارد السالبة و الموجبة مرتفعاً في محاليل المنظفات (سيليكات، كبريتات، K^+ أو Na^+) تتناقص ثباتية المعقدات الفسفاتية مع

الأخذ بعين الحسبان عوامل أخرى تؤثر في معامل ثباتية المعقدات من حرارة وقوة شاردية.

وقد تبين من خلال بعض الأعمال الحديثة أن التربولي يعطي معقدات مع المغنيزيوم أكثر ثباتاً من المعقدات مع الكالسيوم، وتنعكس الحالة عند استخدام

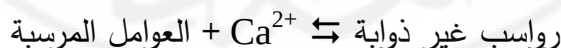
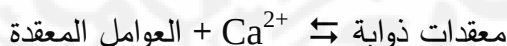
EDTA(ethylenediaminetetraacetate) و NTA(nitrilotriacetate)

حيث تكون معقدات الكالسيوم مع هاتين المادتين أكثر ثباتاً. وبوجه عام يكون ترتيب ثبات المعقدات مع الكالسيوم وفقاً لما يلي:



تفاعلات الترسيب:

يمكن لكثير من الشوارد السالبة في محاليل مساحيق المنظفات أن تشكل أملاحاً غير ذوابة (رواسب) مع الكالسيوم في المحاليل المائية، وتقوم بالمقابل المواد المعقدة بحل هذه الرواسب لتشكيل معقدات منحلة. ونكون أمام تفاعل تنافس بين تشكيل المعقدات وترسيب الشرسبات مع الكالسيوم. وينشأ ترسيب الشرسبات من الكربونات وألكيل بنزن سلفونات والصابون (لوريت Laurate وأوليت Oleate والستاريت Stearate). بينما ينشأ تعقيد الشرسبات من التربولي و البيروفسفات و EDTA ويشرح ذلك التفاعلات البسيطة التالية:



للمقارنة بين الترسيب والتعقيد من الوجهة العملية ينظر إلى تركيز الكالسيوم الحر في كل التفاعلات، إذا كان تركيز الكالسيوم الحر في تفاعل التعقيد أقل من تركيزه في تفاعل الترسيب فإن الراسب سيذوب، ونكون إزاء تفاعل التعقيد، أي: تشكيل المعقد والعكس صحيح.

حلمهة التربولي و البيروفسفات:

يمكن تلخيص تفاعلات الحلمهة على النحو التالي:



في الحالة الأولى يتحلّمه البيروفسفات ببطء (سرعة حلمهته تبلغ 1/3 من سرعة حلمهة التربولي) وبسبب سرعة الحلمهة يصبح المحلول أكثر حمضية وترتفع حرارته وتتأثر سرعة الحلمهة في المحيط الشاردي، حيث تتزايد سرعة الحلمهة من الوسط الصوديومي إلى الوسط الذي يحتوي شوارد ثنائية أو ثلاثية التكافؤ. ويمكن القول: إن الشرجبات (بما في ذلك H^+) تسرع الحلمهة. و تزداد بدورها عندما تكون شحنات الشوارد عالية، ويكون العامل الرئيس في هذه الحلمهة درجة الحرارة (ضمن مجال من 0 إلى 100 درجة مئوية أي بمعامل من 1 إلى 10). يوجد في المحلول المنظف مزيج من التربولي والبيرو والأورثوفسفات، لا يأتي البيرو والأورثو من تفاعل الحلمهة خلال عملية الغسل، لكن من منبعين رئيسيين.

يتشكل البيرو خلال تصنيع التربولي ((يحتوي التربولي عادة ما بين (4-8) % بيرو)). كما أن التربولي يتكسر خلال عملية التصنيع (عند تشكل العجينة والتجفيف بالرداذ).

وظيفة الفسفات في مساحيق التنظيف:

إن وظائف وخصائص الفسفات التي نبحث عنها تكون جوهرية في المنتجات التي تحتوي فسفات كموايد بناءة.

تتضمن عملية التنظيف عدة مراحل مستقلة عن بعضها قليلاً:

- تبلل وتوتر سطحي.
- امتزاز المواد الصلبة على ما بين السطوح (امتزاز نوعي).

- استحلاب.
 - نزع الأوساخ وبعثرتها في محلول الغسيل.
- إن عملية التنظيف عملية معقدة جداً، وضبط عمل كل مكون من مكونات المسحوق المنظف يكون على غاية من الصعوبة. فمن الواضح مثلاً أن التربولي فسفات يقوم بدور فعال في عملية الغسل، وغيابه سينقص فعالية الغسل. ويمكن أن نذكر أهم الميزات التي يتمتع بها التربولي فسفات أثناء الغسل:
- يشكل معقدات ذوابة مع شوارد العناصر القلوية الموجودة في المياه العسرة.
 - يساهم بالمحافظة على القلوية.
 - يتمتع بخصائص مضادة لإعادة توضع الأوساخ على القماش.
- و سنشرح كل عامل من هذه العوامل على حدة:

1- تشكيل المعقدات:

تساعد شوارد الكالسيوم الموجودة في الماء على تثبيت الدقائق المعدنية و الأوساخ العضوية، مثل الحموض الدسمة الحرة بسلاسلها الكربونية الطويلة الموجودة في الشحوم أو الدهون. وتتمتع معظم الجسيمات الصلبة في معلق محلول الغسيل بشحنة سالبة. وتكون كذلك شحنة سطح النسيج سالبة على سبيل المثال (الوظائف الكربوكسيلية على السيلولوز المتأكسد). ففي هذه الحالة يقوم الكالسيوم كجسر بين الوسخ و سطح الألياف، وتترسب الدهون والحموض الدسمة بوجود الكالسيوم مما يؤدي بعد ذلك إلى ترسبها على الألياف.

يكون الكالسيوم موجوداً في الوسخ المثبت على القطن أو على ألياف البوليستر. ويضاف إلى ذلك سلبية أخرى لشوارد الكالسيوم بقدرتها على تشكيل رواسب مع ألكيل بنزن سلفونات، مما يقلل من تركيز هذه المواد الشرسبية الفعالة

سطحياً، ولأجل ذلك كان لابد من استخدام المواد التي تساهم في تشكيل المعقدات مثل التربولي في مساحيق التنظيف.

2- قدرة التربولي على المحافظة على القلوية **Reserve alkalinity**:

إن قلوية المواد القادرة على تشكيل المعقدات هي مقدار سعتها لتأمين تراكيز عالية من شوارد الهيدروكسيل (PH مرتفع) في محاليل المنظفات. وإن خاصية هذه المواد كمحلول موقى ما هي إلا قابليتها للمحافظة على الـ PH فوق مجال واسع لمقاومة إضافة حمض أو أساس. إن مجال الـ PH الأفضل لتشكيل المعقدات والقدرة على التنظيف محصور بين 9-10.5، فيجب على PH محلول المنظف أن يحافظ على هذا المجال بحضور الحموض.

يوجد منبعان رئيسان لتأمين حموضة جملة المنظف:

- الحموضة الناشئة عن الأوساخ كالحموض الدسمة.

- والحموضة الناشئة من تحرر البروتونات خلال عملية التعقيد.

إن شرسبة التربولي فسفات $[P_3O_{10}]^{5-}$ ضعيفة الحموضة وتكون قوية التفكك عند تشكيل معقدات الكالسيوم. كما أنّ تحرر البروتونات من الحموض الدسمة المرتبطة بالأوساخ الزيتية سيقلل من قيمة الـ PH في المحلول المنظف.

إن مادة التربولي تؤمن القلوية لمحلول المنظف وتحافظ على الـ PH (إن أملاح الحموض الضعيفة مع الأسس القوية تعطي محلولاً قلويّاً و موقياً.....).

أخيراً تجدر الإشارة إلى أن إمكانية تحقيق المحلول القلوي والمحلول الموقى في المنظفات يحصل بحضور الأملاح الأخرى مثل السيليكات، البورات و الكربونات.

سنبحث لاحقاً بمشاكل التوضع وتشكل القشرة المعدنية **Redeposition problems and mineral incrustation**

3- دور مضادات إعادة توضع الأوساخ **Anti Redeposition**:

سنناقش لاحقاً مشاكل التوضع وسنطرح الآن المظاهر الرئيسة للمشاكل. إن الكهرليات تؤمن الشرجبات لمحلول الغسيل والتي تنقص الطبقة الكهربية المضاعفة مما يؤدي إلى إنقاص قوى التدافع بين الجسيمات والألياف، كما أن هذه الكهرليات تسهل عملية التوضع. يزداد هذا التأثير بارتفاع تركيز الكهرليات والشرجبات ثنائية وثلاثية التكافؤ (Ca^{2+} أو Al^{3+}). وهذا يشرح لماذا يقوم التربولي بإنقاص التوضع بقدرته على تعقيد هذه الشرجبات.

إن تحسين البياض محقق في التجارب المخبرية، حين تتجاوز كمية التربولي النسبة الموافقة لنقطة التعادل، وإذا تجاوزت كمية التربولي حداً معيناً فيمكن أن ينشأ مفعول تأثير معاكس، ويحصل تزايد في إعادة توضع الأوساخ الذي يكون مقارناً مع مفعول الملح المنوه عنه آنفاً.

إن آلية الربط لوظيفة التربولي كمضاد إعادة توضع الأوساخ تتم بإمتزاز الشرسبات $[P_3O_{10}]^{5-}$ على الجسيمات الصلبة، وهذا يزيد من شحنتها حيث تدفع الجسيمات الصلبة المشحونة الدقائق الأخرى. وتنشأ حالة تبعثر ثابتة تمنع إعادة توضع جسيمات الوسخ على الألياف. وتنشأ حالة مماثلة مع دقائق الحموض الدسمة أو الزيوت. يفضل زيادة تركيز التربولي عن الحد المطلوب للوصول إلى تركيز كاف من شوارد $[P_3O_{10}]^{5-}$.

تشكل القشرة المعدنية: (ash) mineral incrustation

إن مركب بيروفسفات الكالسيوم $Ca_2P_2O_7$ أقل ذوباناً من تربولي فسفات الكالسيوم $Ca_5(P_3O_{10})_2$. إذا مزج التربولي مع البيروفسفات في الماء العسر فإن البيروفسفات يترسب بصورة أفضل من تربولي فسفات الكالسيوم، ويحدث ذلك حتى ولو كان تركيز البيرو يشكل 10 % من الفسفات الكلية. وقد أظهرت التجارب أن الأملاح المعدنية المتوضعة على المواد المغسولة تتشكل على الأغلب من بيرو

فسفات الكالسيوم، كما تتمتع الأملاح المتوضعة بشكل بللوري يجعلها أضعف ذوباناً من الشكل اللابلوري. وللوقاية من هذا التوضع يتوجب زيادة محتوى تربولي فسفات في المسحوق المنظف لتذويب أملاح بيروفسفات الكالسيوم المتوضعة أثناء عملية الغسل المتقدم.

تتوقف كمية التربولي فسفات المضافة إلى المسحوق على كمية ونسبة البيرو فسفات (الناتج عن حلمة التربولي خلال مرحلة التصنيع). إذا كان الراسب متشكلاً من بيرو و تربولي فسفات الكالسيوم، فإن الأول من هذين الراسبين ينحل أولاً عند الغسلة الثانية، إذا كانت كمية الفسفات كافية لتشكيله. وعندما يحتوي المحلول على زيادة من التربولي فإن فعله المعقد يتغلب، وتكون مساهمة البيرو مهمة، ويكون ثابت التوازن لمعقداته عشر أضعاف ما هو عليه في حالة التربولي. وعندما لا يكون التربولي كافياً، والمسحوق لا يحتوي مركبات بيرو فإن الراسب المتشكل هو تربولي فسفات الكالسيوم، وكما يوضح شكل المنحني العلوي في الشكل (15) أن هذا الراسب يكون أعظمياً عندما تكون النسبة (تربولي/شوارد كالسيوم = 2.5).

إن درجات الحرارة المرتفعة تساعد على توضع القشرة المعدنية على الألياف بفعل تناقص ثباتية معقدات البيرو والتربولي فسفات، وبفعل تشكل تربولي وبيرو فسفات الكالسيوم الأقل ذوباناً، وبينت التجارب أن نسبة الرماد تزداد بارتفاع حرارة الغسيل. ولتجنب تشكل القشرة المعدنية يتوجب إنقاص كمية البيرو فسفات في المسحوق، لأن ملحه الكالسيومي عديم الذوبان. ويمكن تجنب ترسب تربولي فسفات الكالسيوم بإضافة كمية كافية من التربولي فسفات لإذابة الأملاح المتوضعة خلال مرحلة الغسيل المتقدمة.

إعادة التوضع وتشكل القشرة المعدنية:

تبين أن تجنب إعادة التوضع يتطلب أن تكون بعثرة الأوساخ ثابتة. وسيتم ذلك عندما يحتوي المحلول كمية كافية من التربولي لإنقاص تركيز شوارد الكالسيوم الحرة ولرفع تركيز شوارد التربولي $[p_3O_{10}]^{5-}$. وفي هذه الحالة لن يتوضع ولن تتشكل القشرة المعدنية، وفي الحالة المعاكسة يمكن أن يترسب الكالسيوم (على شكل رماد)، ويتوضع الوسخ (عدم ثبات البعثرة بسبب شوارد الكالسيوم الحرة). ويمكن القول في معظم الحالات: إن التوضع الثقيل سيرافق أو يصاحب بتشكيل القشرة المعدنية.

الوظائف الإضافية للتربولي:

إن تحسين أداء المواد الفعالة سطحياً الشرسبية واللاشاردية بحضور المواد المعقدة بخاصة تربولي فسفات، لا يعود فقط لتفاعلات التعقيد أو للفعل المبعثر. لكن توجد عوامل أخرى أهمها إنقاص التوتر السطحي و CMC (التركيز الحرج للجزيئات الغروية)

(critical micelle concentration) والتوتر السطحي بين السطوح. وقد تطرق الباحثون لتأثير المعقدات في التركيز الحرج للجزيئات الغروية (micelle)، حيث تبين أن التربولي ينقص من هذا التركيز الحرج CMC الذي يزيد بدوره من قوة ذوبان المواد الفعالة سطحياً. ولهذا يكون ممكناً من الناحية النظرية إنقاص تركيز المواد الفعالة في صيغة المنظف الذي يحتوي نسباً مرتفعة من التربولي (لكن من الناحية البيئية لن يكون ذلك ممكناً في الوقت الراهن). وقد تبين أيضاً أن المحلول الذي يحتوي التربولي والمواد الفعالة سطحياً يتمتع بتوتر سطحي أقل من المحلول الذي يحتوي فقط المواد الفعالة سطحياً. إن ما ذكر آنفاً من تأثيرات تكون ذات أهمية كبيرة لنزع الوسخ الدسم بفعل الاستحلاب.

بيّن Hollingsworth أن شوارد الكالسيوم في محلول الغسيل لا تأتي فقط من مياه الصنبور، وإنما من الملابس أيضاً. و لتحديد كمية التربولي الواجب استعمالها، من الضروري معرفة الكمية الكلية من الكالسيوم في الماء أي الشوارد من مياه الصنبور والملابس.

وقد حددت الكثير من الدراسات تركيز الشوارد الحرة من الكالسيوم اللازمة للحصول على تنظيف جيد، و هو من رتبة (5-10) مول/ليتر بوجود كمية كافية من التربولي. ويمكن أن تتحدد كمية التربولي بعد معرفة ماذا يوجد في محلول الغسيل: الوزن، شروط الغسل (درجة الحرارة والـ PH والقوة الشاردية) وثابت المعقدات لمختلف المكونات الموجودة في محلول الغسيل (LAS واللاشاردية والكربونات والبيرو والأورثو).

الفصل الرابع

صناعة الإسمنت

مقدمة:

يعد الإسمنت من أهم صناعات السيليكا نظراً لاستخداماته الكثيرة في الإنشاء والتعمير. فهو عبارة عن مزيج مشوي من الغضار والحجر الكلسي، وهو يحضر بخلط هاتين المادتين إما بالطريقة الرطبة أو الجافة، ثم يشوى المزيج، فيتفكك بذلك الحجر الكلسي إلى أكسيد الكالسيوم القلوي الذي يتفاعل مع أكسيد السيليسيوم الحمضي و أكسيد الألمنيوم المذبذب اللذين يحويهما الغضار مشكلاً بذلك ألومينوسيليكات الكالسيوم.

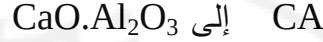
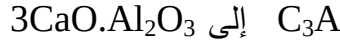
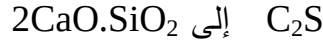
يعرّف الإسمنت بشكل عام بأنه ناتج خلط الكلينكر مع كمية صغيرة من مادة مبطئة للتصلب كالجص و الشوارد السالبة كالنترات، الخلات و الكلور....التي تشكل مع الكالسيوم أملاح منحلة. والكلينكر هو المادة التي تنتج مباشرة بعد شي مزيج المواد الأولية مع الماء في الفرن (أي المزيج الناتج من الفرن بعد حصول التغيرات الكيماوية اللازمة عليه).

يتعلق نجاح صناعة الإسمنت بما يلي:

- 1-نعومة المواد الأولية.
- 2-درجات الحرارة العالية.
- 3-خلط المواد بشكل جيد.
- 4-ضبط نسبة المواد الأولية المتفاعلة مع بعضها .

1- مركبات الإسمنت:

حيث ترمز: C_3S إلى $3CaO.SiO_2$



و درس العالمان LEA and PARKER في عام 1935 الجملة الرباعية $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ثم دُرست الخواص الهامة للإسمنت بالنسبة لكل المواد الأولية المشكلة له كل على حدة.

2- المواد الأولية للإسمنت:

تؤلف المواد الخام الرئيسة مثل (الحجر الكلسي، الصخور الإسمنتية، الحوار، كربونات الكالسيوم، الغضار) ما يقارب 85 % من وزن الكلينكر. أما المواد الخام الثانوية مثل (البوكسيت، فلزات الحديد، الحجر الرملي، الرمل) فتؤلف ما يقارب 15 % وهي تضاف لتصحيح النسب المئوية اللازمة لصناعة الكلينكر. لا تكون عادة المواد المستخدمة في صناعة الإسمنت نقية، حيث تمزج المواد الخام وهي غالباً الحجر الكلسي و الغضار مع بعضها بعض.

1- الغضار:

يتألف الغضار بشكل رئيس من جزيئات غروية كبيرة هي سيليكات الألمنيوم المائية، ويمكن تقسيمه إلى قسم غضاري و آخر غير غضاري:

* القسم الغضاري: الكاؤولين $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$ و الغالوزيت $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$ و المونتموريللونيت $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$.

* القسم غير الغضاري: كوارتز SiO_2 ، ميك، شوائب و أكاسيد أخرى.

إن الغضار يتحول عند مزجه بالماء إلى عجينة يمكن قولبتها بالشكل الذي نريد، نظراً لتمتعه بالليونة و اللدونة والقدرة الرابطة والجفاف والتقلص. فعند شي الغضار

في درجة حرارة ما دون 400 م° تنكمش جزيئاته، ويتقلص حجمها، ولكنها تكون ضعيفة المقاومة وهشة، أما عند شيها عند 600 م° وما فوق تخرج جزيئات ماء التبلور الكيماوي مما يكسب جزيئات الغضار بنية بلورية جديدة أشد تماسكاً وصلابةً.

2- الكلس:

يعد الكالسييت مصدر كربونات الكالسيوم الخام، وهو المادة الثانية التي تلي الغضار في أهميتها لصناعة الإسمنت، كذلك الدولوميت الذي هو كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم. ويتم الحصول على الكلس بعملية شي للحجر الكلسي لنحصل على الكلس الهوائي و الكلس المائي.

*الكلس الهوائي: يتم الحصول عليه بتحميمص الحجارة الكلسية الحاوية على نسبة من الغضار أقل من 2 % في المجال الحراري (1000-1200) م° بعد ذلك يتم تحويل الكلس الهوائي إلى مسحوق إما بطحنه أو إطفائه بالماء، مع العلم أن مسحوق الكلس غير المطفأ (المطحون) يكون أسرع تصلباً وجفافاً من المطفأ. ويجري تصلب الكلس الهوائي بامتصاص مزيجه المائي لغاز CO₂ وفق:



وهو تفاعل يتم على السطح، أما في الداخل فيحدث التصلب بتبلور هيدروكسيد الكالسيوم.

*الكلس المائي: يتم الحصول عليه بتحميمص الحجارة الكلسية الحاوية على غضار بنسبة أعلى من 6 %، وفي المجال (800-1000) م°، وفي هذه الحالة نحصل إلى جانب تشكل الكلس على سيليكات الكالسيوم (2CaO.SiO₂) وألومينات الكالسيوم [CaO.Al₂O₃, 5CaO.3Al₂O₃] وفريت الكالسيوم [2CaO.Fe₂O₃] التي تستطيع الاحتفاظ بمتانتها بالماء بعد جفافها بالهواء جفافاً أولياً. فسيليكات الكالسيوم اللامائية والمركبات الأخرى المتشكلة تعطي للمركب

الناتج بعد عملية التحميص خاصة التصلب بوجود الماء. فصناعة الإسمنت تتطلب الكلس المائي، وإن الكلس المائي لوحده لا يستخدم إلا كملاط في غالب استعمالاته.

3- خواص مركبات الإسمنت:

تتحدد خواص أنواع الإسمنت بخواص المواد الأولية المكونة لها حيث لم يتم بعد شرح دور التأثيرات المتبادلة بين المواد الأولية بشكل كامل.

ينحصر دور المركب الأولي $(3\text{CaO}.\text{SiO}_2)\text{C}_3\text{S}$ بشكل جوهري والذي لا يكون ثابتاً إلا في المجال الحراري بين 1200°C و 1900°C في الإدراك المبكر للقساوة العالية للإسمنت ولكنه يحتاج أيضاً لعملية تصلب لاحقة.

أما المركب $(2\text{CaO}.\text{SiO}_2)\text{C}_2\text{S}$ فيوجد بثلاثة أشكال مختلفة:

- المركب $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ الموافق لدرجات حرارة مرتفعة ويكون ثابتاً فوق الدرجة 1420°C ,

- المركب $\beta\text{-C}_2\text{S}$ يكون ثابتاً في المجال 1420°C م إلى 675°C م،

- المركب $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ الذي يتولد من المركب السابق ما دون الدرجة 675°C م مع ازدياد في الحجم الذي يسببه تساقط وانسياب الكلينكر.

تجري مهاجمة مركب C_2S في الماء بصورة بطيئة جداً، ويسبب ذلك تصلباً ضعيفاً في بداية الأمر، ولكن مع مرور الوقت لفترة طويلة يمكن أن نصل إلى القساوة نفسها التي يسببها المركب C_3S . إن حرارة ارتباط هذا المركب صغيرة وتتوزع على فترات زمنية طويلة. ليس للمركب C_2S المنساب أهمية تذكر كملاط. ومن الأهمية بمكان إدخال بعض الشوائب بكميات ضئيلة إلى داخل البنية البلورية للمركب C_2S (وذلك قبل التحول إلى مركب $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ المنساب) للمحافظة عليه.

أما مركب C_3A فيتفاعل بعنف مع الماء , ويعطي قساوة عالية بشكل سريع, ويمكن إلى حد ما إبطاء هذا التصلب (التجمد) السريع عبر إضافة كميات ضئيلة من الجص $CaSO_4$, ويمكن إدراك القساوة العالية لهذا المركب بعد مرور ما يقارب 24 ساعة, فهو يسبب تقلصاً وحرارة تصلب بشكل كبير, ويؤثر في ثبات الإسمنت تجاه التخزين وتجاه الكبريتات بشكل سيء.

يتفاعل أيضاً المركب C_4AF بسرعة مع الماء, ولكن ليس بعنف كما هو الحال مع مركب C_3A , كما أن حرارة التصلب تكون أقل بشكل ملحوظ. وهو يؤثر إلى حد كبير في آلية التقلص والانكماش وقابلية التصنيع وكذلك في الثبات تجاه الكبريتات.

ويكون وجود أكسيد الكالسيوم CaO ضئيلاً في الكلينكر الإسمنتي بشكل دائم تقريباً, فإذا ما زادت كميته عن الحد فإنه يسبب انخفاضاً كبيراً في القساوة عبر عملية الإطفاء التي تجري مصحوبةً بزيادة حجم الملاط, ومن ثم نشوء عيوب و تشققات في البنية الإسمنتية.

أما بالنسبة للمغنيزيا MgO فإن انطفائها وتحولها البطيء الذي يظهر بعد سنوات على شكل تشققات في البيتون المتصلب يمكن أن يكون أخطر ويؤدي إلى كوارث.

أما بالنسبة للجص فهو يضاف إلى الكلينكر الإسمنتي عند عمليات الطحن من أجل تنظيم عملية التصلب.

وتجدر الإشارة إلى أنّ الأكسيدات Al_2O_3 و Fe_2O_3 يلعبان دوراً هاماً أثناء عملية الشبي في المساعدة على الانصهار ومن ثمّ زيادة التفاعلات الكيماوية في الفرن. إن خصائص الإسمنت يمكن التنبؤ بها بدقة نوعاً ما وذلك من دراسة نسب المواد المؤلفة له. ومن أجل تحديد هذه النسب تستخدم طرق التحليل الضوئية المباشرة وطرق القياس الكمية باستخدام الأشعة السينية, كما يتم حساب محتوى الإسمنت

من المركبات المختلفة بشكل غير مباشر باستخدام تحليل باوش, وذلك باستخدام الصيغ التي وضعها BOQUE, وعُدلت من قبل LEA-PARKER. ومن أجل استخدام هذه الصيغ فإنه من الأهمية بمكان تحديد كمية CaO الحر بدقة.

4- تركيب المواد الأولية:

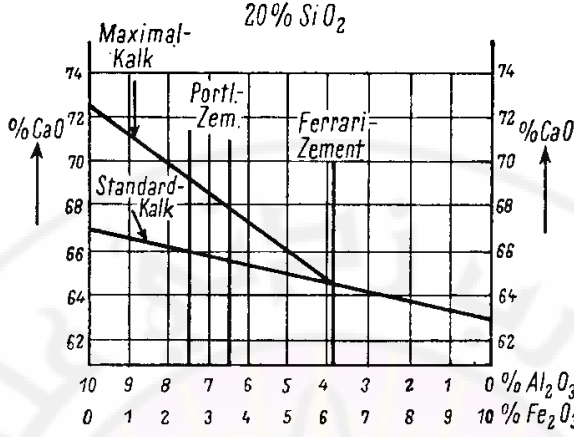
لقد تم عبر البحث العلمي المكثف تحديد الصيغ الحسابية لتركيبية المواد الأولية للإسمنت بدقة كافية وهي كالتالي:

$$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = \text{المعامل الهيدروليكي}$$

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = \text{المعامل السيلييسي}$$

$$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = \text{المعامل الألوميني}$$

يلعب محتوى الحجر الجيري (الحجر الكلسي) دوراً خاصاً في صناعة الإسمنت فمن جهة يجب أن يكون تركيزه مرتفعاً لتهيئة الظروف المناسبة لتشكيل المركب المهم C_3S , ومن جهة ثانية يجب ألا يكون تركيزه مرتفعاً كثيراً خوفاً من تبقي كميات محسوسة للأكسيد الحر CaO. وبحسب نموذج كيل Kühl تكون كمية الحجر الكلسي الأعظمية هي الكمية التي تدخل نظرياً في تركيب الكلينكر الموجود في الطور المتوازن والمبرد ببطء. إن كمية الحجر الكلسي القياسية هي تلك الكمية التي يمكن أن يحتويها فعلياً الكلينكر المحضّر والمبرد بسرعة بوسائل فنية, وهذا ما يقابل حالة الإشباع بالكلس عند عملية التحميص. يكون الكلينكر المبرد غير مشبع, باستثناء الكلينكر الغني بأكسيد الحديد الذي يوجد أيضاً في حالة توازن في الجو البارد, بحيث تكون كمية الكلس الأعظمية والقياسية متماثلة (الشكل 17).



الشكل (17): نسبة الكلس الأعظمية والقياسية حسب نموذج Kühl

ولقد أدخل كيل المصطلح القياسي للكلس ورمز له بـ K وهو يساوي:

محتوي الكلس

$$K = \frac{\text{الحقيقي}}{\text{محتوي الكلس القياسي}} \cdot 100 = \frac{100 \text{ CaO}}{2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

حسب هذا المقياس الجيري يمكن أن يحسب ويقدر المزيج للمركبات الأولية الخام.

5- التفاعلات المختلفة عند تحميص الإسمنت:

عند تحميص الإسمنت تجري التفاعلات المختلفة التالية:

- نزع الماء: يبدأ نزع الماء بتبخر الماء الحر عند الدرجة 100 م° وينتهي بخروج الماء المرتبط كيميائياً من الكاؤولين عند الدرجة 500 م°، وينتهي تبخر الماء المدمص والمرتبط بالمواد الصلصالية في هذا المجال الحراري.

- نزع الحمض: يبدأ بتحطم الدولوميت الذي نادراً ما يحدث دون الدرجة 700 م°. وليس لخروج الحمض من المغنيزيت (كربونات المغنيزيوم المتبلرة) أي تأثير يذكر في هذا الصدد، لأن وجود المغنيزيت في المواد الأولية للإسمنت يكون نادراً. ويحدث خروج الحمض عند حوالي الدرجة 900 م° ((على شكل CO₂)) من الكالسيت (كربونات الكالسيوم).
- تفاعلات الطور الصلب: تبدأ في الواقع قبل عملية نزع الحمض من الكالسيت عند حوالي الدرجة 700 م°. ويتحول ما يقارب نصف كمية الحجر الكلسي في المطحون الخام للإسمنت البورتلاندي إلى مركبات جديدة قبل خروج البقايا الأخيرة لحمض الكربون منه. ولقد بين كلاً من LEA و Desch أنه تتشكل مركبات جديدة مثل (CA), (CF), (CS), (C₅A₃), C₄AF, C₃A, β-C₂S, حيث تتابع المركبات التي وضعت ضمن أقواس تحولها لاحقاً. ويتشكل أيضاً بحسب نموذج Kühl المركب C₃S في الطور الصلب فوق الدرجة 1250 م°.
- تفاعلات الطور صلب/سائل وتفاعلات التحميص: تبدأ هذه التفاعلات بالحدوث عند الدرجة 1350 م° وما فوق، فعند الدرجة 1400 م° تتم عملية الانصهار بسرعة مع تشكل المركبات C₃S و C₂S. ويمكن لحرارة تفاعل الطور المنصهر أن تنخفض بشكل ملحوظ عند إضافة المواد المساعدة على الانصهار، ولكن في هذه الحالة ستحدث التغيرات غير المرغوبة على عملية التعدين.

6- تبريد الكلينكر:

تتأثر الطبيعة المعدنية للكلينكر بشدة في نوع وسرعة عملية التبريد، التي يحدث فيها عملية محافظة على التوازنات الطورية الناشئة عند درجة حرارة التخميص. وتُعد كمية الأجزاء ذات الطبيعة الزجاجية المتبقية في الكلينكر مقياساً للتوازنات المحفوظة التي لها تأثير كبير في صفات الكلينكر.

7- التحولات الكيماوية والفيزيائية عند درجات الحرارة المختلفة:

إن التحولات الجوهرية التي تحدث عند تخميص الإسمنت هي:
 - عند 100 م°: خروج الماء الحر المرتبط فيزيائياً (539cal/g).
 - في المجال (100-400) م°: خروج الماء الكيماوي من المركبات الصلصالية وهي تبلغ بحسب Schwiete:

"Kaolinit"	من أجل الكاؤولين	186cal/g ± % 5
" Montmorillonit"	للمنتموريلونيت	58.5cal/g ± % 4
"Illit"	من أجل الإيليت	43.9cal/g ± % 7
- عند حوالي 700 م°: خروج جزئي للحمض من مركب $MgCO_3$ من الدولوميت وهو ماص للحرارة (195cal/g).		
- عند حوالي 900 م°: خروج الحمض من مركب $CaCO_3$ (422cal/g).		
- في المجال (900-1400) م°: تشكل مركبات الكلينكر وهو ناشر للحرارة (-100-120cal/g).		
- فوق الدرجة 1400 م°: تشكل مصهور الكلينكر وهو ماص للحرارة (22cal/g).		

8- أنواع الإسمنت:

توجد إلى جانب الأنواع القياسية المعروفة للإسمنت عدة أنواع أخرى غير معروفة، وكلها تختلف وتتباين عن بعضها بنوع ونسب المواد الداخلة في تركيبها، وفيما يلي سنستعرض بعض أهم أنواع الإسمنت.

8-1- الإسمنت الطبيعي:

إن المادة الخام الرئيسة لصناعته هي الأحجار الكلسية الحاوية على نسبة من الغضار (13-35) % وغالباً تأخذ الصيغة $(\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ويتم الحصول على هذا النوع من الإسمنت بصهر هذه الحجارة في أفران فولاذية، أسطوانية الشكل، ومبطنة بالآجر الناري، حيث يبرد هذا المصهور، ويطحن طحناً غاية في النعومة. وقد فقد هذا الإسمنت قيمته في الوقت الحاضر لانخفاض قوته وبطء تصلبه.

8-2- الإسمنت البورتلندي:

وهو أهم أنواع الإسمنت حيث يستخدم في جميع بلدان العالم ويرمز له بـ PZ. تخضع المواد الأولية المشكلة له قبل حرقها إلى عملية طحن بشكل ناعم جداً، وتحدد نسبها وتجانسها بشكل دقيق. وقد جاء في المواصفة القياسية DIN-1164 الموضوع في شهر تموز من عام 1942 أن الكليinker المشكل للإسمنت البورتلندي يتألف من مركبات عالية القلوية، مثل: الحجر الكلسي، الرمل، أكسيد الألمنيوم، أكسيد الحديد، أكسيد المنغنيز، وكذلك كميات ضئيلة من المغنيزيا. ويتم إنتاج هذا النوع من الإسمنت عبر حرق هذه المواد (المطحونة بشكل ناعم جداً والممزوجة بشكل عالي التجانس) إلى درجة التحميص. يكون التركيب الوسطي للإسمنت البورتلندي العادي تقريباً كالآتي:

CaO % 65 (ويدخل في ذلك CaO الحر وأيضاً الجبس) , 3 % Fe_2O_3 ,
 2 % MgO , 6 % Al_2O_3 , 21 % SiO_2 , 2 % SO_3 و 1 % مواد قلوية.
 وتكون الكميات المحسوبة عبر عمليات التحليل الأساسية لمكونات الإسمنت كل
 على حدة هي وسطياً كما يلي:

C_3S حوالي 45 % C_2S حوالي 12 %

C_3A حوالي 12 % C_4AF حوالي 9 %

والباقي يكون عبارة عن كلس ومغنيزيا وجبس ومواد قلوية وماء موجودة بشكل حر
 مع مكونات الإسمنت.

للإسمنت البورتلاندي أنواع تختلف عن بعضها بحسب نسب ما تحويه من
 المكونات الأساسية الحاوي عليها وهي C_2S , C_3S , C_3A , CA , C_4AF . و
 يمكن الحصول على أفضل خلطة إسمنتية عندما تأخذ المعاملات الإسمنتية القيم
 التالية:

المعامل الهيدروليكي (2.3-2.8) , المعامل السيليسي (2.7) و المعامل
 الألوميني (1-4).

8-2-1- الإسمنت المُلْدَن:

يتميز باحتوائه على المادة ذات السطوح الفعالة, وهذه المادة ترفع طراوة وسهولة
 صب الخليطة البيتونية, وتكسب الببتون المتصلب مقاومة عالية ضد الصقيع.
 يُضاف لهذا النوع من الإسمنت أثناء طحنه أو أثناء تحضير الخلطة البيتونية,
 الحثالة الكحولية - السولفيتية التي تشكل حول حبيبات الإسمنت قشرة مائية
 تخفف الاحتكاك بين الحبيبات, فترتفع لدونة العجينة الإسمنتية, ويمكن باستخدام
 هذا النوع من الإسمنت تخفيض نسبة الماء المضاف لصنع خليطة الببتون بنسبة
 (10-5) % .

8-2-2- الإسمنت الكاره للماء:

يمتاز هذا النوع باحتوائه على مواد كارهة (دفوعة) للماء مثل الأسيدول، وزبد النفط، والبيترولاتوم المؤكسد، حيث تضاف هذه المواد بنسبة (0.3-0.06)% من وزن الإسمنت، وتحيط بحبيبات الإسمنت، مشكلة طبقة رقيقة تخفض قدرة الإسمنت على التبلل بالماء. يمكن استخدام هذا الإسمنت في الأماكن الرطبة لأنه يقاوم الرطوبة، وكذلك يتصلب بشكل طبيعي، لأن الطبقة الرقيقة المحيطة بحبيبات الإسمنت تنتزع عند تحضير الخلطة البيتونية. إن الصفة السلبية لهذا الإسمنت هي بطء نمو متانة البيتون في المراحل الأولى من التصلب، إلا أن المتانة بعد مرور 28 يوماً تساوي متانة الإسمنت العادي الذي مضى عليه أيضاً 28 يوماً.

8-2-3- الإسمنت المقاوم للكبريتات:

يحضر هذا النوع من الإسمنت من الكلنكر ذي التركيب الكيماوي المعين، حيث لا تزيد نسبة سيليكات الكالسيوم الثلاثية C_3S فيه عن 50 % وكذلك نسبة ألومينات ثلاثية الكالسيوم C_3A لا تزيد عن 5 % ومجموع $(C_3A + C_4AF)$ لا يزيد عن 22 % وهذا الإسمنت يسمى بالإسمنت البيليتي ويتصلب ببطء في المراحل الأولى مع انتشار حرارة قليلة. ويتميز هذا الإسمنت بمقاومة كيماوية عالية لاحتوائه نسبة عالية من ألومنيو الحديد رباعية الكالسيوم ونسبة منخفضة من C_3A . يستعمل للبيتون المستخدم في المياه المعدنية والغذية.

8-2-4- الإسمنت سريع التصلب:

يتميز بارتفاع نسبة الكلس بشكل جيد بالمقارنة مع السيليكات، كما تكون فيه نسبة السيليكات ثنائية الكالسيوم مرتفعة لتسريع تصلبه. كما يكون على درجة عالية من النعومة . يستخدم لبناء الطرقات. وكمية الحرارة المنتشرة عند تصلبه عالية.

8-2-5- الإسمنت منخفض الحرارة عند التصلب:

يتميز باحتوائه نسبة عالية من السيليكات ثنائية الكالسيوم وألومنيو الحديد رباعية الكالسيوم ونسبة ضئيلة من السيليكات ثلاثية الكالسيوم (C_3S) والألومينات ثلاثية

الكالسيوم (C_3A). فيجب أن لا تزيد نسبة C_3S عن 50% و C_3A عن 8%, ولا يسمح بإضافة مواد فعالة لهذا الإسمنت. إن كمية الحرارة المنتشرة عند تصلب هذا النوع من الإسمنت منخفضة.

8-2-6- إسمنت الطرقات:

يتميز بمتانة عالية، ومقاومة للاهتراء والصقيع، ومقاومة تأثير مياه الأمطار. يستعمل لتغطية طرق السيارات. يحتوي هذا الإسمنت على نسبة عالية من C_3S و C_4AF ونسبة قليلة من C_3A لا تتعدى 10%. يسمح بإضافة خبث الأفران العالية بنسبة لا تزيد عن 15% كمادة مائية فعالة.

8-2-7- الإسمنت البورتلندي الأبيض:

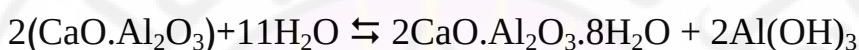
يتم الحصول عليه من المواد الخام الحاوية على نسبة ضئيلة من الأكاسيد الملونة مثل: أكاسيد الحديد والمنغنيز والكروم. تستعمل الأحجار الكلسية الصافية والرخام والغضار الكاؤوليني الأبيض كمادة خام لصناعة هذا الإسمنت، كما يستخدم الغاز أو المازوت كوقود، حيث أنهما لا يلوثان الكلينكر بالهباب. والصفة الرئيسية لهذا الإسمنت والتي تحدد جودته كمادة ديكورية هي درجة بياضه، وبناءً عليه فإن سعر الإسمنت الأبيض أعلى من سعر الإسمنت العادي. ويوجد في الأسواق ثلاث ماركات لهذا النوع بحسب حد المتانة على الضغط وهي (400,300,250) كغ/سم².

8-2-8- الإسمنت الملون:

يحصل عليه بطحن الإسمنت الأبيض مع بعض المكونات الملونة المقاومة للضوء والقلويات مثل كرومات الباريوم (صفراء) وأكسيد الحديد الأحمر وأكسيد الحديد الأسمر وأكسيد الكروم الأخضر. يستعمل هذا الإسمنت في أعمال التلبيس وفي تحضير بلاطات ودرجات وألواح النوافذ والجزء الديكوري من الجدران البيتونية المسبقة الصنع والرخام الصناعي.

8-3- إسمنت الألومينا:

إن المادة الأساسية في هذا الإسمنت هي ألومينات الكالسيوم الأحادية ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), فعند إضافة الماء إلى هذا الإسمنت تتشكل عجينة لدنة ترتص وتتصلب بشكل مشابه للإسمنت العادي. تنتمي ألومينات الكالسيوم الأحادية بتفاعلها مع الماء مشكلة ألومينات الكالسيوم الثنائية وهيدروكسيد الألمنيوم وفق:



يحدث ترأص وتبلور ألومينات الكالسيوم الثنائية بغزارة شديدة بحيث يؤمن النمو السريع للمتانة، فإسمنت الألومينا هو إسمنت سريع التصلب، والشروط الملائمة لتصلبه هي الوسط الرطب والحرارة (بحدود $20 \pm 5^\circ\text{C}$)، وينقص تزايد المتانة بتزايد درجات الحرارة اعتباراً من 25 م° ويحدث نتيجة ذلك تخرب للبيتون نتيجة إعادة التبلور للألومينات ثنائية الكالسيوم وتشكيل الألومينات ثلاثية الكالسيوم، وهذا يعتبر صفة سلبية لإسمنت الألومينا، لهذا لا يسمح بمعاملة هذا الإسمنت بالبخار الساخن. أما عند درجات الحرارة الأقل من درجة الحرارة الطبيعية والقريبة من الصفر فإن تصلب هذا الإسمنت يجري بشكل مقبول، لأنه ينشر حرارة عالية عند التصلب.

يقاوم البيتون المصنوع من إسمنت الألومينا الماء والهواء والصقيع بشكل جيد كما يقاوم في ظروف المياه العذبة والمياه الكبريتية إلا أن المياه القلوية تخرّبه. إن سعر هذا الإسمنت مرتفع، فهو أعلى من الإسمنت العادي بـ 3-4 مرات. وإن صفاته الفيزيائية والميكانيكية أعلى من صفات كل المواد الرابطة الأخرى (سرعة التصلب، المقاومة في مختلف الأوساط)، كذلك يستعمل في رص الآبار النفطية والغازية وفي مباني الصناعة الغذائية ومعامل الدهانات وتلبيس آبار المناجم والأنفاق نظراً لمقاومته الكيماوية العالية. ويستعمل أيضاً في الترميم السريع

كإصلاح السدود و القساطل والجسور وإقامة القواعد بسرعة نظراً لسرعة تصلبه. كما يقاوم إسمنت الألومينا درجات الحرارة العالية (1200-1400) م° مما يسمح في استعماله في تحضير البيتون المقاوم للحرارة المستعمل في تلبيس الأجهزة الحرارية. يحضر عادة هذا الإسمنت بصهر البوكسيت مع الحجر الكلسي، علماً أن البوكسيت يتألف من Al_2O_3 % (70-50) و Fe_2O_3 % (25-0) و SiO_2 % (30) و H_2O % (14-11). حيث يتميز هذا الإسمنت بنسبة عالية من الألومين تبلغ حوالي 50% و نسبة أقل من الكلس حوالي 40 % و 10% أكسيد السيليسيوم.

8-4- الإسمنت القابل للانتفاخ:

وهو الإسمنت الذي يزداد حجمه بالتصلب في الظروف الرطبة أو لا ينقلص حجمه عند تصلبه في الهواء و هو على نوعين:

1- الإسمنت القابل للانتفاخ غير النفوذ للماء:

وهو إسمنت سريع التصلب يتم الحصول عليه بطحن ومزج إسمنت الألومينا والجبس و ألومينات الكالسيوم عالية القلوئية ذات الصيغة $(4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.12\text{H}_2\text{O})$ والتي تنتج بالمعالجة الحرارية المائية لمدة 5-6 ساعات و بدرجة حرارة (120-150) م° لمزيج من إسمنت الألومينا والكلس بنسبة (1:1) و 30% ماء. يمتاز هذا الإسمنت بعدم نفوذيته للماء وبمعامل تمدد طولي لا يقل عن 0.2% ولا يزيد على 1% بعد مرور يوم واحد على تصلبه. يستعمل هذا الإسمنت لإصلاح المنشآت البيتونية المسلحة وللعزل المائي للأنفاق

وكذلك للمباني تحت الأرض وداخل الماء وفي إصلاح الوصلات وجعلها غير نفوذة للماء .

2-الإسمنت الجبسي الألوميني القابل للانتفاخ:

وهو أيضاً سريع التصلب يتم الحصول عليه بمزج الخبث الحاوي نسبة عالية من الألومينا والجبس الطبيعي ثنائي الماء (30%). يتميز هذا النوع أيضاً بعدم نفوذيته للماء وبمعامل تمدد طولي لا يقل عن 0.15% ولا يزيد على 1% بعد مرور يوم واحد على تصلبه. ويستعمل هذا الإسمنت في مجالات استعمال الإسمنت السابق نفسها.

8-5- إسمنت بوزولانا:

حضّره الإيطاليون قديماً بسحق جزئين إلى أربعة أجزاء من الحجر الصخري البركاني مع جزء واحد من الكلس المطفأ.

8-6- الإسمنت المقاوم للتآكل:

عبارة عن مزيج لمطحون رمل الكوارتز مع مادة فعالة كالسيليكات ذات سطح خاص، ومضافاً إليه محلول سيليكات الصوديوم. يتميز هذا الإسمنت بتصلبه السريع، ليعطي كتلة ذات مقاومة عالية للحموض ما عدا HCl.

8-7- الإسمنت المراقب:

يحضر بمزج البوكسيت و الجبصين والحجر الكلسي مع الإسمنت البورتلاندي، ويتميز بمقاومة عالية للتقلص والتشقق بسبب احتوائه نسبة عالية من ألومينو كبريتات الكالسيوم 10-20 %.

9- مراحل صناعة الإسمنت:

- تجري صناعة الإسمنت وفق المراحل التالية:
- 1- الحصول على المواد الأولية من مكامنها ونقلها.
- 2- تكسير المواد الأولية بالكسارات الفككية و المطرقية وتجفيفها.
- 3- خلط المواد الأولية وطحنها بشكل مسحوق ناعم.
- 4- تحليل المواد المسحوقة ومزجها حسب النسب المطلوبة.
- 5- شي المزيج المحضر بالأفران الدوارة 1400-1600م° والحصول على الكلينكر.
- 6- مزج الكلينكر بعد تبريده مع الجص بنسبة 4-5% وسحق المزيج بشكل جيد للحصول على الإسمنت.
- 7- تخزين الإسمنت في مستودعات خاصة لمدة لا تقل عن 10 أيام.

طريقة العمل :

يتم انجاز العمل بإحدى الطريقتين إما الرطبة أو الجافة.

1- الطريقة الرطبة:

تؤخذ الكسارة وفق هذه الطريقة إلى مطاحن يصب فيها الماء بحيث تتحول إلى عجينة لدنة تفصل عنها الجزيئات الخشنة وتساق إلى صهاريج مزودة بخلاطات دوارة لتجعلها تامة التجانس ومن ثم تؤخذ إلى مرشح دوار وأخيراً تصل إلى الفرن

الدوار لتجري عليها عملية الشي وغالباً ما تستخدم هذه الطريقة عند توفر أحجار المرو و الغضار ومواد أولية رطبة تحوي 35-40 % ماء ويبلغ طول الأفران المستخدمة حوالي 200 متر .



2- الطريقة الجافة:

يحضر الكلينكر وفق هذه الطريقة باستخدام صخور الإسمنت الطبيعية، وبخاصة الحجر الكلسي والصخور الناعمة و الأحجار الزرقاء، حيث تسحق جيداً بمطاحن أسطوانية ودوارة لتمزج بشكل جيد، وتخلط قبل دخولها الفرن. يبلغ طول هذه الأفران (التي يستخدم فيها المازوت والغاز أو مسحوق الفحم كوقود) عادة 50 متراً وقطرها يتراوح بين 3-5 أمتار. وحديثاً تم إدخال بعض التعديلات على أطوال الأفران لمضاعفة الاستفادة من الحرارة. تعتبر الخلطة المعدة للشي الفرن خلال مدة تتراوح (1-3) ساعات، وعند خروجها من الفرن يكون حجم حبيباتها ما بين (0.0075-0.04) سم³، ويطلق عليها اسم الكلنكر، يعرض فيما بعد لتيار هوائي لتبريده إلى حوالي (100-200) م°، ومن ثم يساق إلى مطحنة ذات كرات تسحقه بشكل ناعم جداً، ويضاف إليه بعض الجص (الذي يمكن أن تصل نسبته إلى 5 %) والمواد المضادة للرطوبة.

10- وحدات و أجزاء معمل الإسمنت:

- 1- الكسارات: فكية و مطرقية.
- 2- المحامص والمجففات: أسطوانية أفقية دوارة أقطارها بين (140-180) سم.
- 3- المطاحن: من نوع مطاحن الكرات.
- 4- الخلاطات: على شكل لولب تشبه النواير.
- 5- جهاز التلمشة: لرد الماء على الأتربة حتى تتحول إلى كرات صغيرة.
- 6- الأفران الدوارة: بشكل أسطواني يتراوح طولها (40-150) م وبقطر (3-5) م. ومتوضعة بشكل أفقي مائل، والأفران مقسمة إلى مناطق حرارية معينة تختص كل منها بعملية معينة وهي:
 - أ- منطقة التجفيف: تبلغ حرارتها حوالي 350 م°، يتم فيها انطلاق الماء الفيزيائي.
 - ب- منطقة ما بعد التجفيف: انطلاق للماء الكيماوي، وتحول الكاؤولين إلى ميتاكاؤولين.
 - ج- منطقة التكليس: يحدث فيها التفاعل التالي:
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
و يتشكل كل من الأكاسيد التالية:
$$CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, 5CaO.3Al_2O_3$$
 - د- منطقة الشبي: تنصهر فيها المواد وتشكل مركبات الإسمنت.
 - هـ- منطقة التبريد الأولي: وتقع في نهاية الفرن عند درجة الحرارة المنخفضة. تنتهي هذه المنطقة بمخرج خاص لإخراج الكلينكر بشكل حبيبي، حيث يعترض هذه الحبيبات عند خروجها تيار هوائي أو رذاذ من الماء لتبريدها.
- 7- مطاحن الكلينكر: لجعل الكلينكر مسحوقاً ناعماً، حيث يضاف له الجص بنسبة تصل حتى 5% للحصول على الإسمنت بشكله النهائي.

11- تصلب الإسمنت:

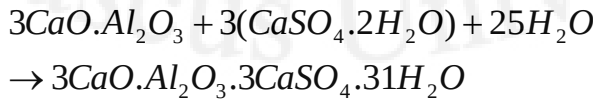
تتأثر سرعة تصلب الإسمنت بعدة عوامل أهمها:

- 1- النسبة المئوية لمكونات الكلينكر.
- 2- نسبة الجص المضاف.
- 3- نعومة جزيئات الإسمنت.
- 4- نسبة الماء المضاف لتشكيل عجينة الإسمنت.
- 5- درجة الحرارة.
- 6- الرطوبة الجوية.

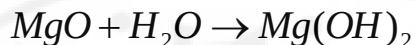
عمد الدارسون لمعرفة آلية التصلب إلى دراسة تفاعل كل مكون من مكونات الإسمنت مع الماء لوحده. فتبين أن السيليكات ثلاثية الكالسيوم تعطي مع الماء هيدروكسيد الكالسيوم المتبلور وسيليكات الكالسيوم المائية عديمة التبلور وبصيغة $2CaO.SiO_2.XH_2O$. بينما تعطي السيليكات ثنائية الكالسيوم سيليكات عديمة التبلور مع آثار ضئيلة من هيدروكسيد الكالسيوم المتبلور $2CaO.SiO_2.XH_2O$. وتعطي مركبات الألومين بتفاعلها مع الماء بلورات متماثلة وبسرعة كبيرة $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ ويعطي الألومينوفريت رباعية الكالسيوم مركب مائي عديم التبلور:



ويتفاعل الجص مع الألومين ثلاثي الكالسيوم معطياً سلفوألومينات الكالسيوم المتبلورة و هو ملح لا يذوب بالماء وفق التفاعل:



إن هذا المركب الأخير يعيق تشكل ونمو الألومينات ثلاثية الكالسيوم المائية المتبلورة مما يؤدي إلى تأخير عملية التصلب الأولية. كما يعطي MgO إن وجد:



إن نواتج الحلمة لهذه المركبات ضعيفة الانحلال بالماء وهذا ما يجعل الإسمنت مقاوماً للماء. ولقد بين العاملون في هذا المجال دور كل مكون من مكونات الإسمنت وهي كالتالي:

3CaO. Al₂O₃ ← يعطي تصلب أولي للإسمنت.
 3CaO.SiO₂ ← يعطي القوة الأولية للإسمنت خلال (7-8) أيام.
 3CaO.SiO₂-2CaO.SiO₂ ← يعطي القوة النهائية للإسمنت بعد عام.
 10MgO.Al₂O₃.Fe₂O₃ وقلويات أخرى ← تعطي انخفاضاً في درجة تشكل الكليinker.

إن من أهم العوامل التي تؤثر سلباً في الإسمنت في مخازنه و أكياسه هي:

- 1- نسبة السطح المعرض للهواء.
- 2- نعومة الإسمنت.
- 3- الضغط.
- 4- نسبة الرطوبة الجوية إن وجدت, فالرطوبة وكذلك CO₂ يؤديان إلى فساد الإسمنت وتصلبه وجعله على شكل كتل غير فعالة في أكياسه.

12- بنية الحجر الإسمنتي:

إن الحجر الإسمنتي المتصلب عبارة عن بنية غير متجانسة, تتألف من شبكة بلورية ومواد هلامية بأبعاد غراوتية, وحببات من الإسمنت لم تتفاعل بعد مع الماء.

ويؤثر التركيب الكيماوي في بعض الخواص البنائية الرئيسة للإسمنت مثل التشوه، والمقاومة عند الصقيع، والمقاومة بتناوب الرطوبة والجفاف. ويمكن بالانتقاء الأمثل لمكونات الكلينكر التحكم بصفات الإسمنت والحصول على الإسمنت الذي يتفق والشروط الاستثمارية المحددة.

تؤثر في بنية البيتون مسامية الحجر الإسمنتي المتعلقة بكمية الماء المضافة عند خلط البيتون. تضاف كمية من الماء إلى الخليطة البيتونية أكبر ب (2-3) مرات من الكمية اللازمة لإجراء التفاعل مع الإسمنت. وفي الشروط الملائمة تكون نسبة الماء الداخل في التفاعل مع الإسمنت تتراوح بين (15-20) % من وزن الإسمنت بينما للحصول على خليطة ذات طراوة تسمح بمعاملة الخليطة البيتونية تلزم نسبة من الماء تتراوح بين (40-60)% من وزن الإسمنت. والماء الذي لا يدخل في التفاعل يتبخر، ويصنع في الحجر الإسمنتي المتصلب مسامات صغيرة عديدة. فمن أجل الحصول على حجر إسمنتي ذي بنية متراصة يجب استعمال خلائط بيتونية بكمية دنيا من الماء، وحينئذ يمكن الحصول على بيتون متين ومتراص. يسبب وجود المسامات والمواد الهلامية إلى تشوه الإسمنت بتأثير الرطوبة، فينتفخ بتعريضه للرطوبة ويتقلص بتعريضه إلى التجفيف.

إن الإجهادات متغيرة الإشارة المتولدة عن تناوب الرطوبة والجفاف تخفض من تماسك بنية الحجر الإسمنتي ومن متانة البيتون.

تتعلق درجة التشوهات الآتية من الرطوبة بنسبة المواد الهلامية والبلورية في الحجر الإسمنتي. وبزيادة المادة البلورية تزداد مقاومة الإسمنت لتأثير الرطوبة والجفاف، وتسمى بمقاومة الهواء. حيث أنّ الإسمنت يتمتع بمقاومة عالية للهواء. يسبب وجود أكسيد الكالسيوم الحر وكذلك أكسيد المغنيزيوم الحر في الإسمنت تشقق الحجر الإسمنتي المتصلب، ومن ثمّ تخفيض متانة البيتون، وذلك بسبب زيادة حجميهما كثيراً عند إطفائهما بالماء ويشققان الحجر الإسمنتي. لا يوافق مثل

هذا الإسمنت المتطلبات القياسية بالنسبة إلى التغير متجانس الحجم أثناء التصلب.

13- متانة الإسمنت البورتلاندي:

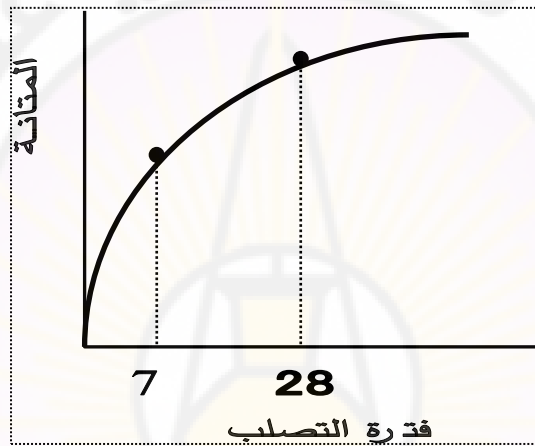
تميز متانة الإسمنت البورتلاندي بحدّة المتانة على الانعطاف لعينات موشورية $cm(4 \times 4 \times 16)$ وعلى ضغط أنصاف العينات الموشورية (بعد اختبارها على الانعطاف). تحضر العينات من المونة الإسمنتية اللدنة بنسبة (3:1) وزناً وتختبر بعد (28) يوماً. تحفظ خلالها العينات في الشروط الطبيعية من الحرارة والرطوبة (الحرارة $20 \pm 3^\circ$). إن حد المتانة على الضغط لعمر (28) يوماً يسمى فعالية الإسمنت.

يستعمل في تحضير العينات الرمل الكوارتزي النظيف ذو التركيب الكيماوي والحبي الثابت، وهذا ما يمنع من تأثير جودة الرمل في متانة الإسمنت للحصول على نتائج ممكنة للمقارنة. وتحدد ماركة الإسمنت بحسب الجدول التالي.

جدول (1-4): ماركات الإسمنت

ماركة الإسمنت	حد المتانة على الضغط كغ/سم ²	حد المتانة على الانعطاف كغ/سم ²
300	300	45
400	400	55
500	500	60
600	600	65

لا تتزايد متانة الإسمنت بشكل خطي، ففي اليوم الثالث تساوي تقريباً (40-50)% من ماركات الإسمنت وفي اليوم السابع (60-70)% ثم تتباطئ سرعة زيادة المتانة، حيث تعتبر المتانة في اليوم الثامن والعشرين هي ماركة الإسمنت. وفي الشروط الملائمة تتزايد المتانة خلال شهور وأعوام فتزيد بـ (2-3) مرات عن الماركة. ويمكن اعتبار تزايد متانة الإسمنت بشكل لوغاريتمي كما في الشكل (18).

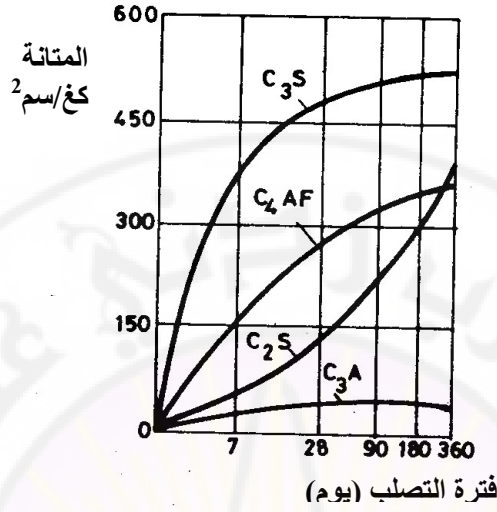


الشكل (18): منحنى تزايد متانة الإسمنت

تتعلق متانة الإسمنت و سرعة تصلبه بمكونات الكليكر و نعومة الإسمنت و نسبة الماء و رطوبة الجو و حرارته و مدة التصلب.

1- تأثير مكونات الكليكر في متانة الإسمنت:

تختلف المكونات المشكلة للكليكر بسرعة تصلبها كما يوضحه الشكل (19).



الشكل (19): تزايد متانة مكونات الكلنكر

وأُسرعها تصلباً هو مركب سيليكات الكالسيوم الثلاثية، ففي اليوم السابع تبلغ متانته (70%) من المتانة بعمر 28 يوم، ومن ثم تقل السرعة كثيراً. بينما سيليكات الكالسيوم الثنائية تتصلب بسرعة بطيئة. ففي البداية حتى 28 يوماً تبلغ متانته فقط 15% من متانة (C₃S)، ومن ثم تتصلب بسرعة كبيرة حيث تزيد متانتها على متانة (C₃S) والسبب في هذا أن سيليكات الكالسيوم الثلاثية تنمي بسرعة أكبر من سيليكات الكالسيوم الثنائية. وبعمر 28 يوماً فإن (C₃S) تنمي بشكل كامل بينما (C₂S) تبدأ بالتنمية بشدة.

يستعمل للحصول على بيتون بمتانة عالية بعمر قليل إسمنت يحوي نسبة عالية من (C₃S) وهو المسمى بالإسمنت الآليتي. وبالعكس إذا أردنا الحصول على المتانة العالية بوقت متأخر (مثلاً في المنشآت المائية) وجب استعمال الإسمنت البيليتي (الحاوي نسبة عالية من C₂S).

إن متانة ألومينات الكالسيوم الثلاثية صغيرة، إلا أن (C₃A) تزيد من تصلب الإسمنت في المرحلة الأولى. وتستعمل هذه الصفة لـ (C₃A) للحصول على إسمنت

سريع التصلب. وبحسب التركيب التكويني يحوي الإسمنت سريع التصلب على نسبة عالية من (C_3A) و (C_3S) (حوالي 60-70% منها 10 % C_3A).
2- نعومة الإسمنت:

تزداد متانة الإسمنت بزيادة نعومته. حيث يساوي القطر الوسطي لحبيبات الإسمنت 40 ميكرون تقريباً، ويتميه من سطح الإسمنت 10-15 ميكرون خلال (6-12) شهراً أي أن 30-40 % من الكلينكر لا يشترك في عملية التصلب وتشكيل البنية الحجرية. وبزيادة نعومة الإسمنت تزداد درجة تميه الإسمنت وتزداد كمية المواد اللاصقة أي هيدروكسيد المكونات كما تزداد متانة الحجر الإسمنتي.

يجب أن تكون نعومة الإسمنت بحيث لا يزيد المحجوز على المهزة رقم (0.08) ملم عن 15% ويساوي عادة 8-12 %. وكذلك تميز نعومة الإسمنت بالسطح النوعي أي مساحة سطوح حبيبات (1) غ من الإسمنت. ويساوي السطح النوعي للإسمنت (2500-3000) سم²/غ.

وتزداد نعومة الإسمنت في بعض الحالات لرفع متانته وللحصول على إسمنت سريع التصلب. وتزداد متانة الإسمنت بنسبة (20-25) % تقريباً لكل زيادة تساوي 1000 سم²/غ لنعومته.

3- تأثير رطوبة وحرارة الوسط:

لا يمكن مواصلة تصلب الإسمنت وزيادة متانته دون وجود الماء لأن التصلب عبارة عن تميه الإسمنت. ولجعل الوسط رطباً يلجأ إلى بعض الطرائق: يرش البيتون بالماء أو تغطي العناصر البيتونية بالنشارة المبلولة أو الرمل أو بالحصائر وترش بالماء بشكل دوري، كما يمكن تغطيتها بالمستحلبات البيتومينية أو بغيرها من المواد التي تشكل غشاء لا يسمح بتسرب البخار فيحافظ على الماء الموجود في البيتون.

وتؤثر الحرارة تأثيراً كبيراً في متانة الحجر الإسمنتي، إذ تزداد سرعة التفاعلات الكيماوية الجارية بين الماء ومكونات الكلينكر، كما تزداد سرعة تراس المواد الناتجة من تميّه الإسمنت.

ويمكن أن يتصلب الإسمنت في مجال واسع من الحرارة حيث أنّ التصلب الطبيعي يتم بدرجة حرارة (15-20) مئوية، والتصلب في بخار الماء يتم بدرجة الحرارة (80-90) م°، والمعاملة في الأوتوكلاف تتم في المجال (170-200) م° بضغط بخار يصل حتى (8-12) ضغطاً جويّاً. ويمكن أن يتصلب الإسمنت بدرجات الحرارة السالبة أيضاً.

ويحدث أسرع نمو لتصلب الحجر الإسمنتي باستعمال بخار الماء تحت الضغط في الأوتوكلاف حيث يحصل البيتون على الماركة (المتانة بعمر 28 يوماً من الحفظ بالشروط الطبيعية من الحرارة والرطوبة) خلال (4-6) ساعات. إن سرعة نمو تصلب البيتون باستعمال بخار الماء بدون ضغط تساوي نصف سرعة نمو تصلب البيتون في الأوتوكلاف. ويحصل البيتون في هذه الحالة (الحرارة دون 100 م°) على 70 % من الماركة، ونادراً ما تصل المتانة إلى الماركة ولا يحدث نمو المتانة بعد ذلك.

لا يحدث تصلب الإسمنت البورتلاندي بدرجة الحرارة السالبة. إذ يتجمد الماء، إلا أنه يمكن حدوث تصلب بإضافة الالكتروليتات (المواد المنحلة بالكهرباء) مثل كلوريد الكالسيوم (CaCl_2) و كلوريد الصوديوم (NaCl) أو مزيج منهما. هذه المواد المضافة إلى الإسمنت بنسبة 5% أو أكثر تزيد من تركيز المواد المنحلة في الماء وتخفيض درجة التجمد للماء. وعدا عن ذلك فإن أملاح الكلور تسرع من تصلب الإسمنت، لكن لا يستحسن استعمال هذه المواد بنسبة تزيد عن 2% في المنشآت البيتونية المسلحة بسبب إمكانية تآكل حديد التسليح.

4- مدة الحفظ (قبل الاستعمال):

يفقد الإسمنت جزءاً من متانته بحفظه لمدة طويلة ولو بالشروط الملائمة. فبعد حفظه لمدة (3) أشهر يمكن أن يفقد 20 % من متانته وبعد سنة 40% وإن الإسمنت الأنعم يفقد نسبة من متانته أعلى من الإسمنت ذي النعومة الأقل وذلك بسبب تأثير رطوبة الجو.

ويمكن أن يسترجع الإسمنت متانته فيما إذا طحن مرة أخرى والطريقة الفعالة أكثر من غيرها هي طحن الإسمنت بواسطة المطاحن الهزازة (الرجّاجة)، حيث تزداد نعومة الإسمنت، وتنتزع من سطوح حبات الإسمنت القشور من هيدروكسيد المواد المكونة (وهي نواتج تفاعل الإسمنت مع رطوبة الجو).

14- مقاومة الحجر الإسمنتي للوسط الخارجي:

يمكن أن يتعرض البيتون في المنشآت الهندسية إلى التأثير التخريري للوسط الخارجي مثل المياه العذبة والمعدنية، التأثير المشترك للماء والصقيع، تناوب الرطوبة والجفاف.

ويتعرض الحجر الإسمنتي أكثر من بقية المواد المؤلفة للبيتون إلى عملية التآكل. ولجعل البيتون بمقاومة عالية للوسط الخارجي وجب أن يكون الحجر الإسمنتي مقاوماً للماء والصقيع والجو.

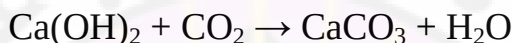
1- مقاومة الحجر الإسمنتي للماء:

يمكن تصنيف تآكل الحجر الإسمنتي في الوسط المائي إلى ثلاثة أنواع:

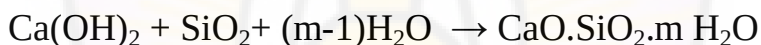
النوع الأول:

يتخرب الحجر الإسمنتي نتيجة انحلال وانجراف بعض المواد المؤلفة للحجر الإسمنتي، وأكثر المواد انحلالاً في الماء هي هيدروكسيد الكالسيوم (Ca(OH)_2) الناتجة من تميّه سيليكات الكالسيوم الثلاثية. ومع أن

انحلال هيدروكسيد الكالسيوم 1.3 غ (CaO) في 1 لتر من الماء بدرجة حرارة +15 م° إلا أن الماء العذب يحله ويجرفه معه بشكل مستمر مما يجعل البيتون مسامياً، فيفقد متانته، ويجب التنويه إلى أن الماء الحاوي على قليل من كربونات الكالسيوم أو المغنيزيوم يحل بشكل جيد هيدروكسيد الكالسيوم. وتحافظ القشرة التي تتشكل على سطح البيتون بتأثير ثاني أكسيد الفحم الموجود في الجو على البيتون من تأثير هذا النوع من التآكل:



إذ أن انحلال كربونات الكالسيوم أقل بمئة مرة تقريباً من انحلال هيدروكسيد الكالسيوم. وللحصول على مقاومة عالية للحجر الإسمنتي ضد هذا النوع من التآكل في الوسط المائي العذب تضاف إلى الإسمنت إضافات مائية تتحد مع هيدروكسيد الكالسيوم، فتشكل مواد قليلة الانحلال في الماء هي سيليكات الكالسيوم المائية:

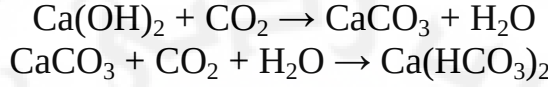


وكإجراء ثانٍ للمحافظة على البيتون ضد تأثير النوع الأول من التآكل هو استعمال الإسمنت الذي يعطي بالتميه أقل كمية ممكنة من هيدروكسيد الكالسيوم بشكل حر، وهو ما يسمى بالإسمنت البيليتي، الحاوي على كمية قليلة من سيليكات الكالسيوم الثلاثة.

النوع الثاني:

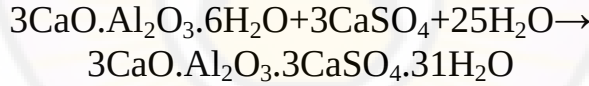
عندما يحدث تخرب الحجر الإسمنتي بالماء الحاوي على غازات أو أملاح يمكنها الدخول في تفاعلات كيميائية تبادلية مع المركبات المؤلفة للحجر الإسمنتي، حيث تنتج مواد تتحل وتجرّف بالماء النافذ عبر البيتون، أو تترسب بشكل كتل غير

متبلورة، لا تتصف بإمكانية لصق، وبالنتيجة تزداد مسامية الحجر الإسمنتي، وتنقص متانته. فمثلاً تؤثر المياه الحاوية على غاز الكربون في الحجر الإسمنتي نتيجة تفاعل غاز الكربون مع هيدروكسيد الكالسيوم وتشكيل بيكربونات الكالسيوم سريعة الانحلال في الماء وذلك حسب التفاعلين التاليين:



النوع الثالث:

يحدث هذا النوع نتيجة تآكل الحجر الإسمنتي من تأثير السلفات (الكبريتات). حيث تترسب في مسامات الحجر الإسمنتي المواد الموجودة في الماء وغير القابلة للانحلال فيه، أو هي عبارة عن نواتج لتفاعل هذه المواد في المركبات المؤلفة للحجر الإسمنتي. ويسبب تجمع وتبلور هذه المواد في المسامات ظهور إجهادات شد هائلة في جدران المسامات ويقود إلى تخريب الحجر الإسمنتي:



تتشكل ألويمينات الكالسيوم الكبريتية المائية (مع ازدياد في الحجم بمقدار 2.5 مرة).

2- حماية الحجر الإسمنتي من التآكل في الوسط المائي:

يمكن منع أو تقليص عمليات التآكل الناتجة من تأثير الماء بالطرائق الفنية وتحسين تكنولوجيا تحضير البيتون واستعمال الإسمنت ذي التركيب المعين والنسبة الضرورية من الإضافات المعدنية الفعالة.

يمكن بالطرائق الفنية منع تأثير الماء في العناصر البيتونية باستعمال المواد العازلة للماء وتصريف المياه. و يمكن رفع مقاومة البيتون للماء بالأساليب التكنولوجية مثل: الضغط العالي أثناء صب البيتون، واستعمال الخلطات البيتونية ذات النسبة الدنيا بين الماء والإسمنت، والاختيار الدقيق للتركيب الحبيبي للمواد

الخصوية. وكما ذكر سابقاً تضاف مواد معدنية فعالة تعمل على منع حدوث التآكل، أو يستعمل إسمنت يحتوي نسبة عالية من (C_2S) وقليلة من (C_3S) ، وذلك بالنسبة للتآكل من النوع الأول والثاني، أما بالنسبة للتآكل من النوع الثالث فيستعمل إسمنت يحتوي على نسبة من (C_3A) لا تزيد عن 5% ويسمى بالإسمنت المقاوم للكبريتات.

3- مقاومة الحجر الإسمنتي للصقيع:

إن التأثير المتناوب للماء والصقيع يقود إلى تخرّب البيتون في المنشآت. حيث يتحول الماء الموجود في مسامات البيتون بدرجة الحرارة السالبة إلى جليد مع ازدياد في الحجم بنسبة 9 % فيضغط الجليد على جدران المسامات ويخربها. وتتعلق مقاومة الحجر الإسمنتي للصقيع بتركيب مكونات الكليinker ونعومة الإسمنت والنسبة المائية الإسمنتية. تزداد مقاومة الحجر الإسمنتي للصقيع بزيادة نعومة الإسمنت حتى قيمة معينة (5000-6000) سم²/غ، ثم تنقص مقاومة الصقيع بمتابعة زيادة نعومة الإسمنت بسبب مسامية بنية المواد الناتجة من تميّه الإسمنت عالي النعومة.

إذا كانت نسبة المواد المعدنية الفعالة المضافة إلى الإسمنت عالية فإنها تخفض مقاومة الحجر الإسمنتي للصقيع، بسبب المسامية العالية لها، والمقاومة الضعيفة للصقيع بالنسبة للمواد الناتجة من تفاعل هذه المواد مع مركبات الحجر الإسمنتي. كما تنقص مقاومة الحجر الإسمنتي للصقيع بزيادة نسبة الماء وبزيادة نسبة ألومينات الكالسيوم الثلاثية (C_3A) .

يمكن رفع المقاومة ضد الصقيع باستعمال إسمنت يحتوي على نسبة منخفضة من (C_3A) ونسبة دنيا من المواد المعدنية الفعالة المضافة، واستعمال خلائط بنسبة صغيرة من الماء وضغطها جيداً أثناء عملية الصب.

كما يمكن رفع المقاومة ضد الصقيع باستعمال المواد ذات السطوح النشطة (الحثالة الكحولية السولفيتية).
ومن الخطورة تعريض الحجر الإسمنتي للصقيع في المرحلة الأولى من التصلب، إذ أن الحجر الإسمنتي غير المتصلب بعد لا يستطيع مقاومة ضغط الجليد.





الفصل الخامس

صناعة الزجاج

لمحة تاريخية:

عُرفت صناعة الزجاج منذ القدم، ويُعتقد أنّ أول من صنّعه هم سكان بلاد الرافدين ما بين (3000-4000) قبل الميلاد، ثم انتقلت صناعته إلى مصر إبان حكم الفراعنة ما بين (1350-1650) قبل الميلاد، حيث استخدم لصناعة الحلي. وانتقلت في بداية عصرنا إلى الفينيقيين الذين طوروا هذه الصناعة، ويعود إليهم اختراع ما يدعى بعصا النفخ التي كانت تسهّل عليهم تصنيع التحف الزجاجية المعروفة حينها. ومن الملفت للانتباه أنّ تحليل الزجاج القديم يماثل تقريباً الزجاج الصناعي الحالي معبراً عنه بنسبة الأكاسيد الأساسية:

النوع	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO} + \text{MgO}$
زجاج قديم	62-70	105-405	13-22	7-14
زجاج حديث	71-74	0.3-3.0	13-16	11-14

يظهر أن المواد الأولية المستعملة كانت أصلاً من رمل قلوي مع مزيج من كربونات وكبريتات قلوية من منشأ صحراوي. ودخلت المواد القلوية مؤخراً في بداية القرن الثامن عشر الميلادي، إما عن طريق الرماد النباتي الأرضي أو البحري، وإما عن طريق رماد الخشب. وبهذا كان الزجاج أحياناً أكثر صوديومياً وأحياناً أخرى أكثر بوتاسيومياً مع وجود الكلس أو أكسيد المنغنيزيوم تبعاً لطبيعة الرمل أو الرماد.

بدأت تظهر فائدة الكلس لصناعة الزجاج في القرن التاسع عشر بالإضافة إلى استخدام أكاسيد أخرى، كأكسيد الرصاص حيث تطورت صناعة الزجاج بتطور صناعة الأفران، وباكتشاف خصائص الزجاج مثل ظواهر تفاعله مع حمض فلور الهيدروجين، وإزالة شفافيته وتفاعله مع الماء...

كما ظهرت في الحقبة نفسها فوائد الضوئية واستعمالاته الخاصة. كما تطورت صناعة الزجاج في نهاية القرن التاسع عشر باستخدام فرن سايمنس (Siemens) وشعلة الغاز، ثم تحولت الصناعة إلى التصنيع الميكانيكي في بداية القرن العشرين، وشيئاً فشيئاً بدأ يختفي النفخ بالفم. وهكذا فإن استخدام الزجاج في الأبنية (كالنوافذ وغيرها) وفي التجهيزات العلمية أخذ يتطور شيئاً فشيئاً، وقد حرص البحث والإبداع على تصنيع أنواع مختلفة من الزجاج. ومع ذلك بقي الفن في صناعة الزجاج يعتمد على استخدام اليد والفم في عمليات النفخ والقولبة بأشكال مختلفة. كما أن التطور لصنع فرن البلاتين الإلكتروني عام 1969 في باكارا Baccarat الفرنسية، الذي يتحكم آلياً في عمليات التبريد، ويسمح بالشي دون انقطاع لمدة 24 ساعة، كل ذلك لم يمنع من إنجاز كل قطعة بشكلها النهائي باستخدام الأيدي. حتى أن مصنع باكارا اشتهر بتصنيع القطع الزجاجية بإسم الكريستال لأعظم المشاهير والملوك والرؤساء كتحف فنية.

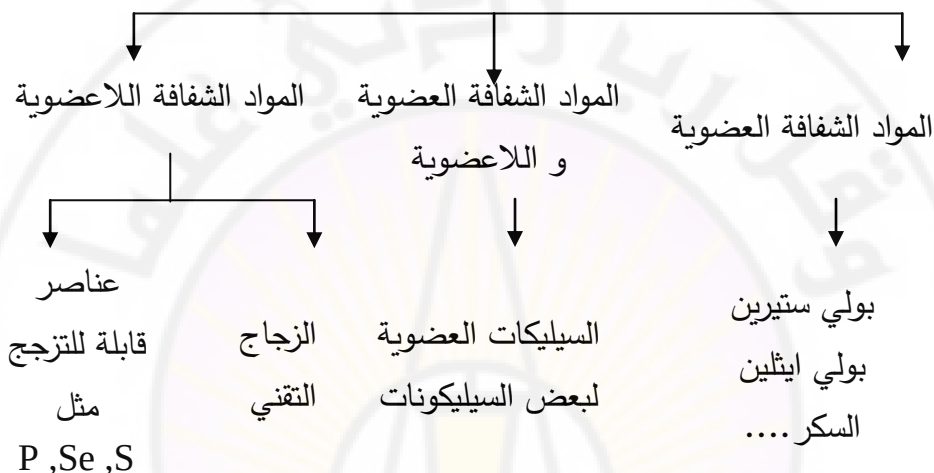
بنية وخصائص الزجاج:

تعريف:

إن الحالة الزجاجية هي أحد الأشكال الخاصة للحالة الصلبة وتتميز بغياب حالة التبلور وغياب الاتجاهات المفضلة كما في البلورات الأحادية. ويكون الزجاج المتجانس متماثل الخواص في جميع الاتجاهات (Isotrope). ولإزالة الغموض يفضل استخدام مصطلح (Vitroïde) الشفاف لكل المواد الزجاجية في حالتها الـ

Amorphe اللابلورية، أي البنية غير المنتظمة، غير المتبلورة، القابلة للكسر عند الدرجات العادية من الحرارة، أي المواد التي يمكن قولبتها عند الدرجات المرتفعة من الحرارة. تصنف المواد Vitroïde وفقاً للتعريف الآنف الذكر إلى مايلي:

Vitroïdes (المواد الشفافة)



وسيقصر البحث فقط على دراسة الزجاج اللاعضوي، الذي يتميز بالحالة الزجاجية في الحالة الصلبة غير المتبلورة والتي تحتوي عناصر غير عضوية.

البنية الكيميائية والبلورية للزجاج:

يتألف الزجاج من ثلاثة أنواع من الأكاسيد الأساسية التي تحدد خصائصه ونوعيته. النوع الأول من هذه الأكاسيد (شرسبية)، وهي التي تشكل الشبكة الزجاجية، بتحولها إلى الحالة الصلبة، محرّضة على تصلّب الأنواع الأخرى من الأكاسيد المشكّلة للزجاج. و يعد حمض السيليسيوم في الزجاج الصناعي أو السيليس (SiO_2) وحمض البور في الزجاج الخاص (B_2O_3) من المكونات الأساسية لتشكيل الشبكة الزجاجية. ويضاف إليهما الأكسيد (Al_2O_3).

يمكن لحمض السيليسيوم أو أكسيده أن يشكل الزجاج (زجاج الكوارتز) الذي يتطلب درجة حرارة مرتفعة جداً، فوق 1710°م وهي درجة إسالة هذا الأكسيد. ولجعل الزجاج أكثر قابلية للتصنيع، تضاف الأكاسيد القلوية التي تعمل كمذيبات تساعد على خفض درجة انصهار الزجاج، يستعمل غالباً أكسيد الصوديوم Na_2O ، ويستعمل أكسيد البوتاسيوم K_2O للزجاج الأكثر نعومة. ويمكن استعمال أكسيد الليثيوم للزجاج الخاص.

يتمتع الزجاج المصنّع من الأكاسيد الأنيونية و الأكاسيد القلوية بقابلية الانحلال في الماء (حالة سيليكات الصوديوم). تضمحل الذوبانية بإضافة أكاسيد العناصر الترابية مثل أكسيد الكالسيوم الأكثر شيوعاً ($-\text{CaO}-$) حيث يمكن استبداله كلياً أو جزئياً بأكسيد المغنيزيوم ($-\text{MgO}-$) أو أكسيد الباريوم. يمكن إضافة الأكسيد ($-\text{Al}_2\text{O}_3-$) الذي يتميز بخاصيته المذبذبة، ويقوم بدور المكون للشبكة وبدور مثبت لها كما هو الأكسيد CaO . هذا ويمكن إضافة الأكاسيد الأخرى التي لا تنتمي إلى الأنواع الثلاثة الأساسية مثل أكسيد الرصاص ($-\text{PbO}-$).

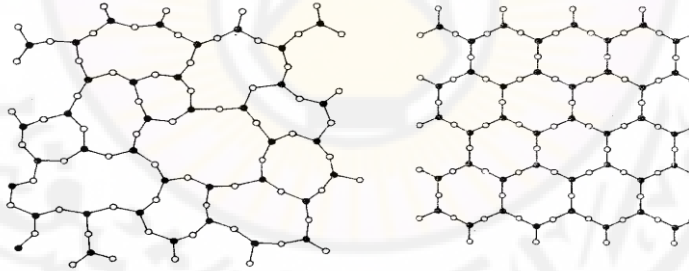
تتميز الأكاسيد المكونة للشبكة الزجاجية بشحنة قوية ونصف قطر شاردي صغير، يرمز للشحنة الكاتيونية بـ Z وللمسافة الكاتيونية بالنسبة للأكسجين بـ a .

يمكن أن تؤدي النسبة $F = \frac{Z}{a^z}$ إلى كمون الكاتيون بالنسبة للأكسجين حيث

تتراوح قيمة F بين 1 و 2 في حالة العناصر الأساسية المكونة للزجاج. ويكون الأهم بين هذه المكونات السيليسيوم، ويكون السيلييس المكون الأساس في جميع أنواع الزجاج على اختلافه. ينتج زجاج السيلييس النقي عند الدرجة 1710°م وهي درجة الإسالة (Liquidus). وتبريد السائل اللزج جداً هذا تنتج جميع الأشكال البلورية للسيلييس. وقد أسست نظرية الشبكة غير المنتظمة (الفوضوية) بدءاً من زجاج السيلييس. وتعتمد على ملاحظات طيف انعراج أشعة X للكريستوباليت،

وهو أحد أشكال السيليس المتبلورة. يُظهر هذا الطيف الخطوط الخاصة التي تميز المسافة ما بين السيليسيوم والأكسجين ($1.62\text{\AA}$) وما بين أكسجين-أكسجين ($2.65\text{\AA}$). هذا ولم يلاحظ إلا طيف موزّع (منتشر) في طيف زجاج السيليس، كما هو واقع الحال في السوائل.

يتشكل إذاً زجاج السيليس كما في الكريستوباليت من بنية ثلاثية الأبعاد رباعية الوجوه SiO_4 ترتبط فيما بينها بالرؤوس، حيث تشكل كل ذرة أكسجين جسر يربط بين ذرتي سيليسيوم. أما في حالة البنية البلورية للكريستوباليت، تتكرر اللازمة (الوحدة الأساسية) بشكل دوري، وتتغير الزوايا بين الروابط بانتظام بصورة يظهر معها عدم انتظام (فوضوي) واحد عندما يغدو البعد في هيكل الشبكة الأساسية من رتبة عشرات الانغسترومات. وهكذا يمكن للزجاج أن يكون منتظماً كما في البلورة على المستوى الصغير جداً، وغير منتظم على المستوى الكبير جداً كما في الشكل (20).



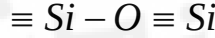
شبكة الكريستوباليت المنتظمة شبكة زجاج السيليس غير المنتظمة

الشكل (20)

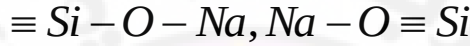
يمثل هذا الشكل مستوى لشبكة رباعية الوجوه لـ SiO_2 (ترمز الدوائر السوداء إلى السيليسيوم، والبيضاء إلى الأكسجين).

عندما تدخل كاتيونات أخرى بكمون أيوني F^- أقل من كمون السيليسيوم على سبيل المثال Na^+ (على شكل أكسيد Na_2O)، في الشبكة تميل الأنيونات O^{2-} الداخلة

في الوقت نفسه إلى التجمع حول ذرات السيليسيوم و هذا يؤدي بدوره لانقطاع بعض جسور الأكسجين، مما يقود بعضاً من هذه الروابط الطاقية بخاصة المشتركة منها:



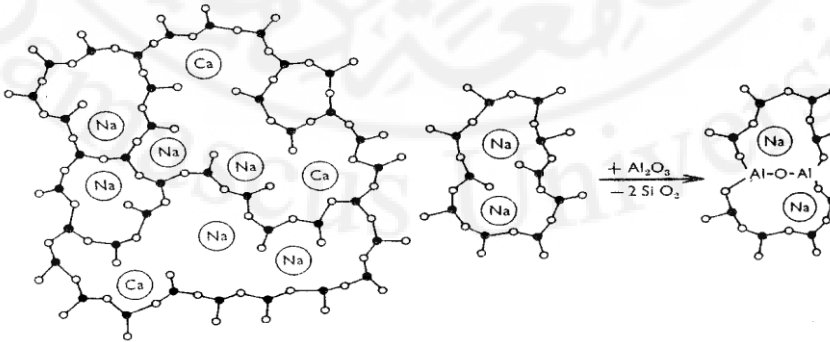
إلى الاستبدال بروابط:



وهي روابط أيونية ضعيفة. يدعى الأيون Na^+ الذي يضعف الشبكة بالكاتيون (بالمبدل).

يحتوي الزجاج السيلييسي على نسب متغيرة من الكاتيونات المبدلة، وبخاصة الكاتيونات القلوية والقلوية الترابية. يمكن لتجمعات أخرى رباعية وجوه أن تتشكل بدءاً من الأكسجين وعناصر رباعية التكافؤ مثل الجرمانيوم، كما يمكن أن تتشكل رباعيات الوجوه من السيليسيوم وعناصر ثلاثية التكافؤ مثل البور و الألمنيوم، وتأتي ذرة الأكسجين الرابطة الضرورية لبناء رباعي الوجوه من الأكسيد الذي يحتوي العنصر المبدل بدون حدوث أي انقطاع لجسر الأكسجين. وينشأ عن ذلك تعزيز لقوة الشبكة الزجاجية بدلاً من إضعافها.

يُظهر الشكل (21) البوروسيليكات أو الزجاج الصناعي الذي يحتوي كميات صغيرة من أكسيد البور أو أكسيد الألمنيوم:



زجاج يحتوي Al_2O_3 حيث تستبدل زجاج يحتوي $Na_2O - CaO$ -
 جسور الأكسجين بجسور $=Al-O-Al$ SiO_2 حيث تنقطع جسور الأكسجين
 أو بجسور B_2O_3 أو $Al_2O_3+B_2O_3$ بالقرب من الصوديوم أو الكالسيوم
 الشكل (21)

خصائص الزجاج

1- الكثافة والتمدد الحراري:

تتعلق الكثافة بتركيب الزجاج, حتى أنها تتعلق بماضيه الحراري عند درجة محددة.
 وتصل كثافة بعض أنواعه الخاصة إلى كثافة 8. ويبين الجدول (5-1) كثافات
 بعض أنواع الزجاج:

الجدول (5-1): كثافات بعض أنواع الزجاج

نوع الزجاج	الكثافة
زجاج الكوارتز	2.21
الزجاج العادي	2.49
الزجاج المسلح	2.59
الزجاج المقعر (المفرغ) والزجاج المضغوط	2.46
الزجاج الرصاصي (نصف الثقيل)	3.00
زجاج الأجهزة	2.34

يتمتع الزجاج في حالته الصلبة بتمدد حراري ضعيف. أما عندما يبدأ بالارتخاء (أو التلين) أثناء تحوله تنخفض كثافته بسرعة. يؤثر التمدد الحراري للزجاج في مقاومته بتغير درجة الحرارة. يقاس التمدد الحراري اعتماداً على طريقة قياس الأطوال. يتعلق التمدد الحراري للزجاج بتركيبه, ويمكن حسابه اعتماداً على

التحليل الكيماوي. يبين الجدول (5-2) قيم معاملات التمدد الحراري لأنواع مختلفة من الزجاج.

الجدول (5-2): معامل التمدد الخطي لأنواع الزجاج

نوع الزجاج	معامل التمدد $10^{-7} \times \alpha$
زجاج مسطح	80-90
زجاج بنسبة عالية من الرصاص	80
زجاج بوروسيليكات	50
زجاج دوران Duran	32.5
زجاج فيكور Vycor	8
زجاج الكوارتز	5

تجدر الإشارة إلى أن الأكاسيد القلوية هي من يرفع معدل التمدد الحراري في حين يخفضها أكسيد البور. ويمكن للكلس الحي (أكسيد الكالسيوم) أن ينقص التمدد في الزجاج الغني بالأكاسيد القلوية، ويحدث الشيء نفسه باستخدام أكسيد التيتان. يقتضي حالياً الحصول على زجاج تقني يقاوم جيداً الفروق القوية في درجات الحرارة.

لا تعتمد كثيراً مرونة الزجاج ومقاومته على تركيبه ومن ثم فإن التمدد الحراري هو من يحكم على مقاومة الزجاج تجاه تغيرات الحرارة أو مقاومته تجاه التسخين عموماً. ويعد الزجاج بمعامل تمدد حراري ضعيف مثل زجاج فيكور أو زجاج السيليس، مقاوماً جيداً للحرارة.

2- الحرارة النوعية والناقلية الحرارية:

تزداد الحرارة النوعية للزجاج بشكل ملحوظ بتزايد الحرارة. ويبين الجدول (5-3) القيم الوسطية للحرارة النوعية لأنواع مختلفة من الزجاج.

الجدول (5-3): الحرارة النوعية الوسطية للزجاج الصناعي

زجاج أبيض للقوارير	كريستال رصاصي	زجاج منزلي	زجاج أخضر للقوارير	زجاج مسطح	مجال درجات الحرارة
0.208	0.176	0.202	0.212	0.198	20-100
0.224	0.192	0.232	0.236	0.233	20-200
0.240	0.207	0.251	0.253	0.253	20-300
0.256	0.219	0.265	0.264	0.267	20-700
0.273	0.234	0.280	0.280	0.278	20-1000
0.288	0.258	0.294	0.291	0.245	20-1300

وتكون الناقلية الحرارية للزجاج عند الدرجات العادية من الحرارة ضعيفة نسبياً، وتتراوح بين 1.3 و 0.7 $\text{Kcal} \times \text{m}^{-1} \times \text{h}^{-1} \times \text{deg}^{-1}$.

3- الخصائص الميكانيكية:

يعد الزجاج من الأجسام سهلة الكسر (الهشة)، وهو لا يتحمل أي تغيير ملحوظ بالشكل، ناتج عن الضغط أو الصدمات أو الطرق. وتكون قيم التبعر الكبيرة للزجاج إحدى الصفات أو الميزات التي تحكم على مقاومته. ويفترض في بنية الزجاج وجود صدوع في الشبكة تسلك كأنها حروز وتساهم بقوة في خفض المقاومة الموضعية. تتراوح مقاومة الزجاج للسحب بين 5 و 14 $\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ وهي تحدد مقاومة الأنواع المختلفة من الزجاج. وهي لا تتأثر إلا قليلاً بالتركيب الكيماوي، إلا أنها تتأثر كثيراً بحالة سطح الزجاج. كما أن الصدوع والشقوق التي بالكاد ترى تخفض المقاومة بقوة. وكذلك تتأثر المقاومة بشكل ملحوظ بفعل زمن وسرعة

القوى (الجهـد) المطبقة على الزجاج. تبين الجداول (5-4) و (5-5) هذه الخصائص:

الجدول (5-4): زمن الجهد والمقاومة لسحب قضيب من الزجاج

زمن الجهد	مقاومة السحب (kg / mm^2)
1 ثانية	7.2
40 دقيقة	4.7
2 ساعة	4.2
40 ساعة	3.3

الجدول (5-5): مقاومة سحب قضيب زجاجي بتابعية السرعة المطبقة تحت الجهد

السرعة المقابلة لتطبيق الجهد (S/kg)	المقاومة للسحب (kg / mm^2)
0.95	13.1
6.5	11.5
150.0	8.3
990.0	7.6

تتمتع خيوط الزجاج بمقاومة للسحب أعلى بـ 100 مرة من تلك المقاومة العائدة للأدوات الزجاجية العادية. وتفسر هذه الظاهرة اعتماداً على مفهوم السقاية أثناء التبريد السريع، حيث تتعلق مقاومة الألياف الزجاجية بقطرها. وتتميز الألياف الفقيرة بالقلوي بمقاومة أعلى من مقاومة الألياف الغنية به. تتعلق مقاومة الأدوات الزجاجية بحالة التوتر، الشد السطحي، للزجاج. فإذا خضع سطح الزجاج لفعل ضغط ناتج عن المعالجة الحرارية، تزداد المقاومة للانقطاع بصورة ملحوظة. ويتجاوز هذا النوع من الزجاج المقاومة للالتواء (الثني) عند 20

(kg/mm²). وهي تتراوح بين 60 و 120 (kg/mm²) وتبلغ 230 (kg/mm²) لزجاج الكوارتز.

4- التوتر السطحي واللزوجة:

يعتمد التوتر السطحي للزجاج على درجة الحرارة والتركيب الكيميائي، وتتراوح قيم التوتر السطحي للزجاج المصهور بين 250 و 400 (dynes/cm). وهي قيمة أعلى بثلاث أو أربع مرات من تلك العائدة للماء. وهي تقارب إلى حد ما قيم التوتر السطحي لبعض المعادن المنصهرة. يقوم التوتر السطحي للزجاج بدور مهم في التكنولوجيا الصناعية له. كما يتعلق التوتر السطحي بحضور الفقاعات وبعض الخلائط المذابة أثناء إجراء عملية التجانس عند الصهر. لا يتمتع الزجاج في حالته المائعة (تحت درجة ذوبانه) بدرجة انصهار محددة كما في حالة المعادن، وتزداد ليونته شيئاً فشيئاً كلما ارتفعت الحرارة مروراً بمجالات لزوجة مختلفة. وتعتمد معظم الأدوات الزجاجية على هذه الخاصية، لذلك لا بد من معرفة العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة وتركيب الزجاج.

5- الخصائص الضوئية:

تعد قرينة انكسار الزجاج (η_D) ميزة هامة يمكن بها قياس خط الهليوم الأصفر وقياس قيمة البعثة ($\eta_F - \eta_C$) [وهي الفرق بين قرائن انكسار الخطوط الزرقاء والحمراء للهيدروجين]. ويقوم كل من عدد آبي ($Abbe = \frac{\eta_a^{-1}}{\eta_F - \eta_C}$) وقرينة الانكسار (η_D) بتحديد هوية الزجاج الضوئي، ويمكن تغيير الصفات الضوئية

للزجاج بتغيير تركيب الزجاج فبحذف المكونات الأساسية مثل SiO_2 وإحلال Al_2O_3 مع BaO تتغير الصفات الضوئية لهذا النوع من الزجاج. هذا وقد عرفت الصناعة الزجاج الضوئي بصفاته الهامة على الرغم من مقاومته الكيميائية الضعيفة، ويحتوي على نسب مرتفعة من الأكاسيد La_2O_3 و ThO_2 وكذلك Nb_2O_5 مع Ta_2O_5 .

تعود الأهمية الاقتصادية للزجاج لشفافيته تجاه الضوء المرئي، ويمكن أن تمتد هذه الشفافية تبعاً لتركيبه إلى فوق البنفسجي المجاور وحتى تحت الأحمر بأموال قصيرة وكذلك إلى الأشعة السينية والنووية.

تتمتع مكونات الزجاج الحمضية SiO_2 و B_2O_3 و Al_2O_3 بشفافية مرتفعة جداً. تتراوح شفافية زجاج الكوارتز بين 0.18μ و 4μ . وتكاد تكون شفافية الأكاسيد B_2O_3 و P_2O_5 أعلى من شفافية SiO_2 تجاه الأشعة UV، بينما يكون امتصاصها تجاه الأشعة تحت الحمراء أعلى بكثير من SiO_2 .

6- الخصائص الكهربائية:

يعد الزجاج في حالته الصلبة الجافة عازلاً جيداً للكهرباء. لكن يكفي لسطح الزجاج أن يكون على تماس ولو للحظة مع بخار الماء، حتى تنقص وبشدة المقاومة الكهربائية ويصبح الزجاج ناقلاً جيداً على السطح. وهذه الحالة تنطبق على الزجاج الغني بالقلوي.

تزداد الناقلية الكهربائية للزجاج بدءاً من 200 م° وحتى 300 م°، وعند الدرجات المرتفعة من الحرارة تصل إلى القيمة ($1\Omega.\text{cm}$). تجدر الإشارة إلى أن الزجاج غير ناقل بالإلكترونات كما في المعادن، وإنما ناقل بفعل الشوارد، خاصة الشوارد القلوية Na و K وغير ذلك. بالمقابل تنقص الناقلية بإدخال Al_2O_3 و BaO و PbO . يتراوح ثابت العزل الكهربائي للزجاج العادي بين 5 و 7 ويتراوح للكوارتز بين 3.5 و 4. ويزداد ثابت العزل بدءاً من 150 م°.

7- الخصائص الكيماوية للزجاج:

يتميز الزجاج بخموله تجاه معظم الأجسام. لكن فقط حمض الفلور والمذيبات القلوية هي التي تذيب الزجاج. وبناءً على هذه الخاصية يستخدم الزجاج كمواد أساسية في البناء والصناعة.

يجب التمييز بين تأثير الماء والحموض والقلويات في الزجاج. فيؤثر مثلاً الماء في الزجاج بعد وقت طويل جداً من خلال التماس، حيث تحصل إزالة الشفافية مع نزع واستخلاص مواد السطح، إذ يحصل الاستخلاص كنتيجة لتماس الماء مع سطح الزجاج، حيث تنتزع بسرعة القلويات المتحررة، ويكون تأثير الماء في الزجاج أكثر فاعلية بارتفاع الحرارة. كما تقوم نسب من الأكاسيد CaO و SiO_2 بدور فعال حيث تكون ذوبانية هذه الأكاسيد بارتفاع الحرارة أعلى من تلك الذوبانية التابعة للأكاسيد القلوية. أما الزجاج الحاوي B_2O_3 فهو أكثر مقاومة لفعل الماء. ويعد زجاج الكوارتز أكثر الأنواع السالفة الذكر مقاومة لفعل الماء.

يصنف الزجاج اعتماداً على مقاومته للماء، ضمن خمس مجموعات هيدروليكية (Hydrolytics) اعتماداً على القاعدة DIN 12111 حيث ينتمي الزجاج المقاوم للماء للصنف الهيدروليكي 1 كما يبين الجدول (5-6).

الجدول (5-6): التصنيف اعتماداً على القاعدة D.I.N.I2111

الصنف الهيدروليكي	كمية حمض كلور الماء المستهلكة (n/100) مقدراً بـ ml/g	القلوي المتحرر كأكسيد الصوديوم (mg/g) Na_2O
1	حتى 0.1	حتى 0.03
2	من 0.1 حتى 0.2	من 0.03 حتى 0.06
3	من 0.2 حتى 0.85	من 0.06 حتى 0.26

4	من 0.85 حتى 2.0	من 0.26 حتى 0.62
5	من 2.0 حتى 3.5	من 0.62 حتى 1.08

لا يختلف كثيراً تأثير الحموض في الزجاج عنه بوجود الماء عند الدرجات المنخفضة من الحرارة، ويكون تركيز الشوارد وهو العامل الأكثر أهمية بدلالة الحرارة، ويمكن أحياناً تشكل طبقة حماية على سطح الزجاج تقلل من تأثير فعل الحموض، فيشكل مثلاً حمض الكبريت طبقة حماية من BaSO_4 و PbSO_4 على الزجاج. في حين يهاجم فلور الماء الزجاج ويذيب SiO_2 ، ويُعتمد هذا الأسلوب في عمليات النقش أو الحفر على الزجاج. أما حمض الفسفور فيتلف الزجاج فوق الدرجة 100 م°.

تقوم الحموض والماء باستخلاص مواد سطح الزجاج، بينما القلويات تذيب مادة الزجاج، ولن تتشكل أية طبقة حماية، وتتفتت مادة الزجاج شيئاً فشيئاً. يكون تأثير القلويات الكاوية (كوستيك) والكربونات ومحاليل الأمونيا في الزجاج أكثر فعالية. وتتراوح ذوبانية سطح الزجاج بين 100 إلى 1000 مرة مما هي عليه في حالة الماء.

كما أن زجاج الكوارتز يتلف كذلك، ويعد الزجاج الأكثر تأثراً بالقلويات هو المؤلف من كميات كبيرة من B_2O_3 و P_2O_3 أو ZnO و PbO ، ولكن قليلاً من CaO و SiO_2 . في حين تزداد مقاومة الزجاج لفعل القلويات بوجود Al_2O_3 . يسلك الزجاج الضعيف بالقلوي سلوك الزجاج تجاه الماء.

تحليل الزجاج:

أسلفنا أن خصائص الزجاج تتعلق بالتركيب الكيماوي الذي سيصبح العامل المتحكم بفحص نوعية الزجاج. وتُعمد طريقة التحليل الطيفي لتحليل القلويات والقلويات الترابية. وقد كانت وما زالت طريقة التحليل الكيماوي تعتمد على معالجة عينة من مسحوق ناعم للزجاج بمزيج من حمض الفلور وفوق الكلور، ثم يجفف المتبقي، ويسخن بحمض كلور الماء الممدد، وتحلل الكمية المنحلة، يرشح الجزء غير الذواب ويحلل.

لا يمكن تطبيق المعالجة بحمض الفلور في جميع الحالات (مثل As و Cr و Ce و Se و S وغير ذلك). وتحدد هذه العناصر بمعالجتها بكاربونات الصوديوم. يمكن اعتماد طريقة مقياس الضوء (الشعلة Photométrie á flamme) حيث يعالج الزجاج بحمض الفلور وحمض الحماض، ثم تعرّض المحاليل الناتجة للشعلة، ويؤخذ القياس في الجهاز اعتماداً على تحضير محاليل قياسية سالفة التحضير. كما يمكن دمج طريقة المقياس الضوئي و الطريقة اللونية Colorimétrique (بإضافة أزرق المثلين) لتبسيط عملية التحليل.

المواد الأولية المكونة للزجاج:

تشكل الأكاسيد القلوية و الأكاسيد الحمضية القاعدة في تكوين الزجاج. ويمكن بإضافة مواد أخرى (أكاسيد) الحصول على أنواع خاصة من الزجاج (وكذلك المَلونات ومواد إزالة الشفافية). يتم اختيار المواد الأولية بحيث تتميز بنقاوة عالية وبحجم حبيبي ملائم وبسعر مناسب وتصنف المواد الأولية وفقاً لما يلي:

1- الأكاسيد الحمضية للزجاج:

أ - الرمل:

يعد حمض السيليسيوم المكون الرئيس للزجاج العادي حيث يدخل باسم الرمل، ونادراً ما يستخدم الكوارتز في صناعة الزجاج العادي نظراً لصعوبة تصنيعه وغلاء ثمنه. يتوجب أن تكون نسبة الحديد في الرمل ملائمة لنوع الزجاج. ويبين الجدول (5-7) نسبة الحديد كأكسيد Fe_2O_3 لتحديد نوع الزجاج، حيث أن وجوده يمنح اللون الأخضر للزجاج. ويمكن التخلص من الحديد بإضافة كمية قليلة من فحم الكوك أو إضافة MnO_2 لجعل الزجاج أكثر شفافية (قصر الزجاج). لا تتشكل أية إعاقة بوجود ثنائي أكسيد التيتان TiO_2 في الزجاج. في حين يؤدي وجود الكروم ولو بكمية قليلة إلى ظهور بقع أو نقاط سوداء في الزجاج، حيث يدخل الكروم على شكل كروميت، يذوب ببطء في الزجاج المصهور، وتظهر النقاط السوداء عند التبريد.

الجدول (5-7): النسب المقبولة من الحديد كأكسيد في الأنواع المختلفة من الزجاج العادي

نوع الزجاج	نسبة Fe_2O_3 %
زجاج ضوئي - شفاف تجاه UV - الكريستال	0.015-0.01
الزجاج الأبيض - زجاج الأقداح	0.035 - 0.025
زجاج مسطح	0.025 - 0.05
زجاج المخابر	0.20
زجاج القوارير (أقرب إلى الأبيض)	0.50-0.30
زجاج القوارير (أخضر غامق)	4-0.5

يُشار عادة إلى رمل الكوارتز عندما يحتوي أقل من 2% (Al_2O_3) وهذا يعادل تقريباً 5% كاؤولين أو 10% فلدسبار البوتاسيوم. وعندما تكون نسبة أكسيد

الألمنيوم مرتفعة في الرمل، يسمى رمل الكاؤولين أو رمل الفلدسبار، ويسمح هذا النوع من الرمل بإدخال الأكسيد Al_2O_3 لصناعة أنواع خاصة من الزجاج.

ب- حمض البور و البوراكس:

يدخل حمض البور أو البوراكس أو البورات في صناعة الزجاج بنسبة قد تصل إلى 12% وأكثر، وهذا يلائم نوعاً خاصاً من الزجاج (زجاج البيركس) الذي يتصف بخصائص مميزة منها: تحسين الانصهارية، وزيادة المقاومة الحرارية، وتخفيض التوتر السطحي. ولا يتطلب تحسين الانصهارية وتحسين تنقية الزجاج إلا كميات قليلة من حمض البور، لكن يحتاج إلى كميات كبيرة للحصول على بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية.

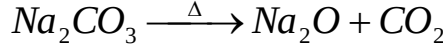
ج- حمض الفسفور:

يدخل حمض الفسفور كحمض السيليسيوم في تشكيل الزجاج إما لوحده وإما مع مركبات أخرى. يستعمل زجاج حمض الفسفور في تصنيع الأدوات الضوئية نظراً لقدرتها المرتفعة على البعثرة، وفي تصنيع الأدوات عالية الشفافية تجاه أشعة UV، بالمقابل يتمتع زجاج حمض الفسفور بمقاومة كيميائية منخفضة. إذا كان حمض أورثو الفسفور هو المستخدم غالباً، فإن محلوله المائي المركز هو الذي يضاف للمزيج. ويضاف حمض الفسفور على شكل فسفات الألمنيوم عندما يكون الزجاج غنياً بالأكاسيد BaO و Al_2O_3 . وتؤدي إضافة الفسفات بكمية ولو قليلة إلى تصفية الزجاج.

2- الأكاسيد القاعدية للزجاج:

1- كربونات وكبريتات الصوديوم:

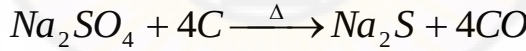
إن مهمة كربونات الصوديوم هي إدخال Na_2O في الزجاج و هو ينشأ من تفكك الكربونات وفق التفاعل:



لا يحتوي الصود الجيد على أكثر من 1% ماء و 0.1% مواد غير ذوابة و 0.7% كلوريد الصوديوم و 0.2% كبريتات الصوديوم و 0.06% أكسيد حديد (هذا بما يخص على الأقل الزجاج الأبيض المقعر). ويفضل استخدام الصود الثقيل الذي تكون فيه الحبيبات بقطر يتراوح بين 0.1 و 0.6 (mm). ويجب تخزينه بعيداً عن الرطوبة.

يمكن استخدام كبريتات الصوديوم كمصدر للأكسيد Na_2O ، وهي أقل ثمناً من الكربونات، ولكن استخدامها محدود في صناعة الزجاج. ويعود ذلك إلى استهلاكها كمية كبيرة من الوقود أكثر من 15% من الكمية اللازمة للصود للوصول إلى درجة الانصهار، كما أنها تؤثر في الجدران الداخلية للفرن من خلال تحريرها الأكاسيد SO_2 و SO_3 .

لا تستخدم الكبريتات إلا لتصنيع الزجاج المسطح وزجاج القوارير. ويمكن للكبريتات أن تساهم في إزالة الرغوة أثناء التصنيع في الفرن نظراً لتفاعلها مع الكوك:



2- كربونات البوتاسيوم:

تعد هذه الكربونات مصدراً هاماً للأكسيد K_2O على غرار Na_2O . يستعمل البوتاس النباتي مثل بوتاس رماد الخشب و بوتاس قصب السكر و البوتاس الحيواني مثل بوتاس مصل الصوف.

3- مركبات الليثيوم كمصدر للأكسيد Li_2O :

يمكن لأكسيد الليثيوم أن يحل عوضاً عن أكسيدي الصوديوم والبوتاسيوم، ويقوم هذا الأكسيد بتحسين انصهار المزيج وإنقاص اللزوجة وتحسين الخصائص الكهربائية للزجاج.

وتعد المركبات اللاعضوية الأولية لليثيوم: *La pétalite* و *Lépidolite* و *Spodumène* أهم مصادر أكسيده. أما للحصول على الزجاج الخاص فتستخدم الكربونات النقية.

4- الكلس الحي والدولوميت:

يعد الأكسيد CaO من الأكاسيد التي تقوم بدور هام في تصلب الزجاج وتجعله قابلاً للاستعمال. وتستعمل كربونات الكالسيوم في بعض الدول كمصدر مهم لـ CaO مع اختبار النسبة الملائمة من الحديد فيه. يجب أن تكون نسبة الحديد في الكريستال أقل من 0.08%، أما إذا كانت نسبة الحديد في الكلس الحي أعلى من 3% فلا يصلح زجاجه إلا لتصنيع القوارير الخضراء. و تتراوح نعومة المسحوق المستخدم منه بين 0.1 إلى 0.5 (mm) وهذا يعادل نعومة الرمل.

يمكن للدولوميت (كربونات الكالسيوم والمغنيزيوم) أن يكون مصدراً لإدخال MgO في الزجاج. ويساهم دخول MgO على حساب CaO بتسهيل عملية الانصهار وتنقية الزجاج وتحسين العمل به.

5- كربونات الباريوم:

تستعمل كربونات الباريوم الصناعية النقية لعدم توفرها في الطبيعة، التي يمكن أن تحتوي على نسب مرتفعة من الحديد. ويساهم الأكسيد BaO في زيادة قدرة الزجاج على عكس الأشعة.

6- أكسيد الألمنيوم:

يمنح هذا الأكسيد الزجاج قدرة عالية على المقاومة، معامل تمدد ضعيف، مقاومة كيميائية عالية و تقليل ميل الزجاج للشفافية. يدخل هذا الأكسيد باستخدام المواد الألومينية مثل الفلدسبار $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ أو الكاؤولين وغير ذلك. إن اختيار المركبات الألومينية يعتمد على نسبة وجود الحديد فيها. يدخل الألومينيوم مكان الكالسيوم ضمن عملية استبدال في الزجاج بصيغته العامة $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. إن ارتفاع نسبة الألومينيوم قد تحوّل الزجاج إلى خزف.

7- أكسيد الزنك والكاديوم والتيتان:

يدخل أكسيد الزنك في تصنيع زجاج المخابر والزجاج كامد اللون والزجاج الضوئي. يؤدي إدخاله إلى إنقاص لزوجة الزجاج ويقلل من معامل التمدد الحراري، ويحسن المقاومة الكيميائية. ويكون الفلز زنك - حديد وأبيض الزنك (من المعدن) هو المصدر المهم للأكسيد.

يسلك الأكسيد CdO سلوكاً مماثلاً للأكسيد ZnO في صناعة الزجاج إلا أنه أغلى ثمناً، ولذلك لا يستخدم إلا نادراً لتصنيع الأنواع الجيدة الملونة من الزجاج. أما أكسيد التيتان TiO_2 فيستخدم للزجاج الخاص الذي يتميز بقرينة انكسار مرتفعة، ومقاومة كيميائية عالية، ونقطة ليونة مرتفعة.

8- أكاسيد الرصاص:

تعطي هذه الأكاسيد قوة انعكاس عالية للزجاج وهذا ما يستدعي استخدامه. كما أن أكاسيد الرصاص تتمتع بدرجة انصهار منخفضة وقابلية سهلة للإرجاع. يفضل عادة استخدام الزنجفر (Minium) لصناعة الكريستال، الذي يحتوي حتى 35% من PbO_2 . ونادراً ما يستخدم الليتارج Pb_3O_4 نظراً لاحتوائه على

نسبة مرتفعة من معدن الرصاص، مما يجعله غير مرغوب على المستوى الصناعي.

طرائق تصنيع الزجاج:

تنتخب المواد الأولية وتستخدم كمواد مطحونة أو على شكل حبيبات، وتمزج فيما بينها بالنسب المحددة. يسخن المزيج في الفرن حتى الانصهار ليتم تفاعل جميع المواد فيما بينها لتشكيل النوع المحدد من الزجاج المنصهر. يبرد الزجاج لدى خروجه من الفرن إلى درجة تغدو سيولته كافية بانخفاضها بصورة يمكن معها قولبته باليد أو باستخدام الآلات. إن تقليل الحرارة أثناء القولية تكسب الزجاج شكلاً ثابتاً وصلباً، مما يسمح لإجراء معالجة لاحقة عليه مثل الدقة والصلق و الطرق والنحت وتخضيب الألوان.

1- تحضير التركيب الأساسي للزجاج:

تخلط المواد الأولية بعناية بنسب وزنية محددة ويكون المنتج الحاصل هو ما يدعى بالتركيب أو المزيج. كما يمكن الحصول على الزجاج نفسه انطلاقاً من مواد أولية أخرى مختلفة.

إن تغيرات رطوبة الرمل تجعل الحصول على تركيب تام صعباً جداً، إذ أن الوزن لن يؤمن الكمية الصحيحة من حمض السيليسيوم القادم من الرمل. وهذا ما يستدعي تجفيف الرمل سلفاً في فرن خاص قبل وزنه للحصول على نوع خاص من الزجاج. يمكن بعدها إضافة القليل من الماء إلى المزيج لمنع تشكل الغبار، أضف إلى أن المزيج الرطب ينصهر بسهولة بالمقارنة مع المزيج الجاف. يُضاف إلى هذا المزيج نفايات الزجاج (الكسارة) أو الأنواع الأخرى من الزجاج غير المرغوب به بعد طحنه وإزالة الشوائب منه بحيث تتراوح نسبة الإضافة ما بين (25-35)%.

2- تجهيزات عملية التحضير:

تدعى جميع العمليات المتضمنة تجهيزات التفريغ والتخزين، وتحضير مزيج المواد الأولية، باسم تجهيزات التحضير. تخزن المواد الأولية ضمن صوامع خاصة محكمة الإغلاق لمنع التأثيرات المختلفة في المزيج. يتم بعدها تفريغ الصوامع على خطوط سير ناقلة مجهزة بعربات خاصة تتقل المساحيق مثل (الصدود والدولوميت) بطريقة ضغط الهواء.

تنصب عادة صوامع المواد الأولية بصورة تتم فيها عملية التفريغ والوزن بآن واحد. ويخلط مزيج المواد الأولية ضمن خلاطات أسطوانية في المصانع الكبيرة، في حين يتم المزج بالأيدي ضمن خزانات من الخشب أو من المعدن في حالة المصانع الصغيرة.

ينقل المزيج بعد انتهاء تجانسهِ عبر خطوط سير ناقلة إلى أماكنهِ الخاصة التي تكون غالباً قريبة من الأفران. تتم جميع عمليات التجهيز الحديثة بصورة آلية في الوقت الراهن.

3- مرحلة صهر وتشكل الزجاج:

يصهر المزيج (التركيب) في فرن الانصهار ما بين (1400-1500) م° . ولم تعرف لوقتنا الراهن، وبصورة تامة، التفاعلات الكيميائية المعقدة والظواهر الفيزيائية التي تحصل أثناء عملية صهر المزيج حتى تحوله إلى الزجاج. لكن ما يحصل أولاً في مرحلة الصهر هو تشكل السيليكات التي ينضم إليها تشكل الزجاج بفعل انحلال أو ذوبان الرمل المتبقي.

يتم نزع الغازات والعيوب الداخلة أثناء عملية الصهر بإجراء التصفية وإعادة عملية التجانس في الزجاج، ولا يتبقى بعد التصفية سوى تبريد الزجاج حتى اللزوجة الملائمة والضرورية للانتقال للمراحل اللاحقة ولمنع تشكل الغازات من جديد. ويظهر أن مرحلة تشكل السيليكات تمر بمراحل عدة:

- تتفكك الهدرات تحت تأثير ارتفاع حرارة الفرن.
 - تتفكك الكربونات والكبريتات والنترات وغير ذلك إلى أكاسيد العناصر وإلى الغازات (CO_2 , SO_2 , NO_2 وغيره).
 - تتفاعل مكونات التفكك فيما بينها لتشكل نواتج فعالة بقاعدة سيليكاتية، وتنتج المكونات: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ و $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ و $\text{Na}_2\text{O}.3\text{CaO}.6\text{SiO}_2$ و $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ التي هي على توازن مع SiO_2 و CO_2 .
- يظهر أن وجود الماء في المزيج الأولي يساهم في تشكيل السيليكات. وتكون السيليكات القاعدية ماصة للرطوبة، وهي رطوبة المزيج المرتبطة على شكل هدرات، مما يسمح بإعطاء مصهور أكثر سيولة. إن إضافة خمسة أجزاء من الماء إلى مئة جزء من الرمل أثناء تحضير المزيج يعطي نتائج ملائمة.
- يسمح المزيج المكون من كربونات الصوديوم بتشكيل سيليكات ما بين (800-900) م°. أما في التراكيب التي تحتوي كبريتات الصوديوم فسيكون تشكل السيليكات أكثر تعقيداً، حيث لا تتفاعل الكبريتات مع الرمل إلا عند الدرجات المرتفعة من الحرارة. ويكون تشكل السيليكات سهلاً لدى إضافة مرجع قوي كالكاربون إلى التراكيب، ولكن يكون هذا التشكل السهل أكثر بطئاً مما لو تم باستخدام الكربونات. إذا تم الإرجاع بقوة فيتشكل الكبريتيد ويتلون الزجاج باللون الأصفر، أما إذا تم الإرجاع في مناطق محددة فيخشى أن تتفاعل لاحقاً الكبريتيدات والكبريتات وتتشكل رغوة من SO_2 . أما لو حدث الإرجاع ببطء فستتجمع الكبريتات المنصهرة على سطح الزجاج وتهاجم بعنف المواد المبطنة للفرن. وتجدر الملاحظة صعوبة تصنيع الزجاج الملون بوجود الكبريتات.
- يذوب الكوارتز المتبقي في السيليكات تحت تأثير انطلاق الغازات أثناء مرحلة تشكل الزجاج. وعند الانتهاء من شكله يبقى الكثير من الفقاعات في الكتلة

المتزججة، التي لن تتجانس على مستوى التركيب الكيماوي ولا على مستوى الخصائص الفيزيائية. ويمكن أن يكون طور تشكل الزجاج قد تحدد لتصنيع الزجاج العادي عندما تبلغ درجة الحرارة 1200 م°.

يتوجب نزع الفقاعات وإعادة تجانس الزجاج المثلم (المحزز) الذي يحتويها من خلال عملية تصفية. ويضاف إلى الفقاعات بخار الماء و CO_2 و SO_2 و SO_3 و N_2 و O_2 وبعض الغازات الأخرى، حيث يمكن لهذه جميعاً أن تذوب في الزجاج نفسه وترتبط معه كيماوياً. ويسمح الارتفاع القوي للحرارة بزيادة ضغط ذوبانية الغازات في الزجاج، وكذلك رفع معامل الانتشار. في حين تنتشر الغازات المنحلة باتجاه الفقاعات المتشكلة أصلاً وتدفع بهذه الأخيرة نحو السطح بفعل تزايد الحجم. وقد نجحت إضافة عوامل التصفية إلى المزيغ مثل: Na_2SO_4 و As_2O_3 و Sb_2O_5 و CeO_2 ، بتخفيض ضغط تفكك الغازات في الزجاج في منطقة الحرارة المنوه عنها. ويعتمد مفعول معظم عوامل تصفية الزجاج على إنتاج الغازات (O_2, SO_2) التي يمتصها الزجاج بسهولة تحت 1200 م°. يكون كلوريد الصوديوم عامل التصفية الوحيد الذي يتمتع بمفعول فيزيائي، ويؤثر من خلال تبخره، وبما أنه لا يقوم بدور مؤكسد فيستعمل في الزجاج بتراكيب مرجعة مثل الزجاج الأصفر بالكربون.

تكون أحياناً فقاعات الغاز المتشكلة في الزجاج صغيرة جداً بحيث لا يتوفر لها الوقت الكافي للصعود إلى السطح، ومع ذلك فقد نجحت بعض المصانع بالحصول على زجاج خال من الفقاعات. يمكن القول أن ظاهرة انتشار الغازات في الزجاج هي عملية عكوسة، وأن الغازات تذوب بسهولة في الزجاج وتختفي عند الدرجات المنخفضة من الحرارة.

أنواع أفران الصهر:

1- أفران القدور:

وهي أقدم الأنواع حيث يصهر الزجاج في أوعية صهر خاصة تدعى بالقدور. توضع عادة هذه القدور (ستة إلى أربعة عشر) ضمن فرن واحد بحيث يمكن صهر جميع أنواع الزجاج بأن واحد. تصنع عادة أفران القدور من مواد خاملة كيميائياً تجاه مكونات الزجاج وتتألف غالباً من الآجر الغضاري أو الآجر الغضاري الألوميني (نسبة السيليس ما بين [70-80] %). ولا تستخدم هذه الأفران في الوقت الحالي إلا لتصنيع الزجاج باهظ الثمن، الذي لا تتجاوز درجة انصهاره عن 1480 م°. لا تتحمل المواد الداخلة في تصنيع القدور درجات الحرارة المطلوبة لبعض أنواع الزجاج الذي لا تلائمه أفران القدور. ويمكن أن تدوم حياة هذه الأفران ما بين 3 و4 أعوام حيث تقوم بالعمل خلال 24 ساعة وتتحمل هذه الأفران خلطات تزن 1400 طناً.

2- أفران أحواض الصهر:

تتألف هذه الأفران من أحواض كبيرة مصنوعة من السيراميك كوعاء للصهر. تتعاقب وتنتشر مختلف الأطوار المنصهرة في القدور، وفي الوقت نفسه في بعض الأجزاء من الحوض. وتتحصر فائدة هذا النوع من الأفران في استمراريتها بالعمل. تبلغ درجة الحرارة العظمى في منطقة التصفية ما بين (1450-1550) م°. ملاحظة: يمكن لهذه الأفران أنفة الذكر أن تستخدم الفحم أو المازوت أو الغاز كوقود حراري.

3- أفران الزجاج بالتسخين الكهربائي:

يمكن أن يستخدم التيار الكهربائي في عمليات صهر الزجاج عوضاً عن الوقود سالفة الذكر. ويعطي التسخين بالمقاومة الكهربائية نتائج مرضية. وتستعمل مغاطس الزجاج كعنصر تسخين مقاوم ولا سيما أن الزجاج يعد ناقلاً جيداً للكهرباء عند الدرجات المرتفعة من الحرارة.

تصنع الأفران الكهربائية على غرار أفران الوقود العادية من أحواض من السيراميك. تغمس المساري إما على الجدران وإما في العمق. وتتألف من الغرافيت أو من الحديد النقي، ويمكن استعمال الموليبدن أو البلاتين في حالات الصهر الصعبة. يتوجب أن لا تتجاوز الشحنة النوعية للالكترودات $0.3A/cm^2$ في حالة مسرى الحديد و $0.5A/cm^2$ في حالة الغرافيت و الموليبدن وذلك للتقليل من تلف المساري وللتقليل من اتساخ الزجاج. (يقدر استهلاك الكهرباء لتسخين الأحواض بـ 1.0 إلى 1.8 كيلو واط ساعي لكل غرام زجاج، باستخدام فرق في الكمون يتراوح بين 100 و 120 فولت).

تلوين وتكثيف الزجاج:

يعتمد تلوين الزجاج على الروابط الكيميائية للأكاسيد المعدنية و الأكاسيد شبه المعدنية، وعلى ذوبانيتها، وعلى تشكل البلورات المجهرية في الزجاج. ويتعلق فعل مختلف الأجسام بتركيب الزجاج، وتعتمد المعطيات المبينة لاحقاً على الزجاج بتركيبه العادي (أي الزجاج المحتوي على 72-77 % من SiO_2 لتصنيع زجاج المخابر).

لا يشكل بعض المعادن في الزجاج سوى درجة أكسدة واحدة في حين يشكل البعض الآخر الكثير من درجات الأكسدة. ففي هذه الحالة تقوم شروط الصهر بدور مهم في عمليات التلوين. يأخذ الزجاج عادة مزيجاً من الألوان نظراً لوجود عدة درجات أكسدة في الوقت نفسه. وإذا كانت الكميات المضافة قليلة، فإن لون الأكسيد بالتكافؤ الأدنى سيكون الغالب. وبالعكس إذا كانت كمية الأكسيد كبيرة فإن لون الأكسيد بالتكافؤ الأعلى سيكون الغالب. تشكل أشباه المعادن كالكبريت والسيليونيوم سلسلة من الأكاسيد، وتؤدي إلى ألوان مختلفة، كما أن تشكل البلورات المجهرية بفعل المعادن واللامعادن يؤدي إلى تلون الزجاج عند درجة الحرارة 550

م°. يتوقف تشكل البلورات عندما يحصل تبريد سريع, ولكن إذا حافظ الزجاج خلال بعض الوقت على هذا المجال من الحرارة ستظهر البلورات الملونة بشكل واضح. ولا تقوم هذه المواد بتلوين الزجاج عند الدرجات المرتفعة من الحرارة. يشير الجدول (5-8) إلى بعض المواد الهامة الملونة والمستخدمه في صناعة الزجاج. ويجب التنويه إلى أن عملية التلوين تزيد من الحجم.

الجدول(5-8): المواد الملونة في الزجاج مقدرة بالغرام لكل مئة كيلو من الرمل

نوع الملون	الأكسيد	اللون الناتج	الكمية المضافة غ/100 كغ رمل
الأكاسيد المعدنية التي لا تشكل سوى أكسيد واحد	أكسيد الكوبالت	أحمر مائل للزرقة	5-20
	أكسيد النيكل مع البوتاس مع الصود	أحمر مائل للزرقة بني مصفر	10-50
	أكسيد النيوديم Nd_2O_3	أحمر مزرق	3000-3500
	أكسيد البرازيوديم Pr_2O_3	أخضر مصفر	3000-3500

300-1000	أخضر مصفر (فلورسينات)	أكسيد اليورانيوم	
700 1600 1000-5000 فلز البيروكسيت	أزرق	أكسيد الحديدي FeO	الأكاسيد المعدنية التي تشكل أكاسيد بدرجات متنوعة
	أصفر	أكسيد الحديد Fe ₂ O ₃	
	أخضر	مزيغ بينهما	
	أصفر شاحب	أكسيد المنغنيز MnO	
	أحمر مزرق	ثنائي أكسيد المنغنيز MnO ₂	
	زهر مائل للبني	مزيغ بينهما	
4000-5000 ثنائي أكسيد	مزيغ ألوان	ثنائي أكسيد السيريوم CeO ₂	الأكاسيد المعدنية التي تشكل أكاسيد بدرجات متنوعة
	أصفر محمر	أكسيد السيريوم Ce ₂ O ₃	
200 - 300 ثاني كرومات البوتاسيوم	أخضر رمادي	أكسيد الكروم Cr ₂ O ₃	
	أصفر	ثلاثي أكسيد الكروم CrO ₃	
	أخضر مصفر	مزيغ	
700 من خماسي أكسيد	أصفر إلى أخضر فاتح	أكسيد الفاناديوم V ₂ O ₅	
300 كبريت - كبريتيد الكربون	أخضر مزرق	أكسيد النحاس CuO	
	أصفر إلى أحمر بني	متعدد كبريت المعادن القلوية	
	بني	سلفوفيريت	

(2-20)سيلينيوم	زهري	عنصر السيلينيوم	
	بني	متعدد السيلينيوم	
S و Sb ₂ O ₃ وكربون	أحمر غامق	بلورات من كبريتيد الانتيموان	المعادن و الخلائط المعدنية أثناء التسخين
(1-16) ذهب	زهري إلى أحمر ياقوتي	ذهب معدني	
400-2000 (Cu ₂ O)	أحمر غامق	نحاس معدني	
1500-2500 (CdS) و 1000-1500 (Se)	أحمر ياقوتي	بلورات من كبريتيد السيلينيوم و الكاديوم	
CdS 1500	أصفر	كبريتيد الكاديوم	

يميل الزجاج الأبيض المنصهر المكون في البدء من التراكيب العادية إلى الأخضر المزرق بسبب اتحاد الحديد مع الزجاج. ويأتي الحديد عادة من مصاحبته للكلس والرمل بكميات قليلة بنسبة تتراوح ما بين (0.06-0.006%) (مقدراً كأكسيد الحديد) في الزجاج.

ويجب التنويه إلى أن الكثير من تطبيقات صناعة الزجاج كما في صناعة الكريستال وصناعة الأقداح الزجاجية، يشترط أن تكون صافية وخالية من الألوان قدر المستطاع. ويستدعي ذلك إزالة ونزع اللون الناتج عن وجود الحديد.

ولفهم هذه الظاهرة يُعرف أن مفعول التلون بالحديد يعتمد أصلاً على تشكل أكسيد الحديدي الذي يلون الزجاج بالأزرق وأكسيد الحديد الذي يلونه بالأصفر. وهذا يعني وجود درجتَي أكسدة تؤديان إلى اللون الأخضر كناتج لمزج اللونين السابقين.

وبما أن القوة الملونة للأكسيد بدرجة الأكسدة الأدنى هي الغالبة، فهذا يقتضي تحويل FeO إلى Fe_2O_3 بإضافة مؤكسدات ملائمة، وتدعى هذه العملية بعملية إزالة اللون، وتسمى المؤكسدات بمزيلات اللون الكيماوية وينزع اللون الأصفر المتبقي بفعل الأكسدة عن طريق تشكّل اللون المتمم في الزجاج. وهذه عملية لإزالة اللون فيزيائياً (أو بالأحرى فيزيولوجياً).

تسمح هذه الطريقة بتحضير الزجاج عديم اللون. لكن في الحقيقة تبقى درجة لون رمادي مع تناقص شفافية الزجاج عند محاولة نزع اللون باستخدام اللون المتمم المتبقي.

وتجدر الإشارة إلى أنه من الضروري خفض نسبة الحديد إلى أدنى حد ممكن باختيار مناسب للمواد الأولية في حالة تصنيع الزجاج المعد للأدوات البصرية. تكون الأكاسيد التي تحوّل FeO إلى Fe_2O_3 عبارة عن ملح البارود (نترات الصوديوم) و البيرولووزيت MnO_2 والزرنيخ وأكسيد السيريوم CeO_2 و الانتموانيت. تستخدم الألوان الزهري والأزرق كألوان متممة لتغطية أو لنزع اللون الأصفر المتبقي لأكسيد الحديد. وينتج اللون الزهري من إضافة السيلينيوم إلى الزجاج (حوالي 1 إلى 2 غراماً لكل 100 كيلو غراماً من الرمل). أما اللون الأزرق الضعيف فينتج من إضافة كميات ضئيلة من أكسيد الكوبالت (حوالي 0.1 غراماً إلى 100 كغ من الرمل)، يسمح استخدام البيرولووزيت الاستغناء عن أكسيد الكوبالت حيث يتحول المنغنيز إلى الملح الموافق بلون أزرق محمر مما يجعله كافياً لتغطية أو إزالة اللون الأصفر الناتج عن أكسيد الحديد.

تسلك أيضاً الكلوريدات والفلووريدات سلوك مزيلات الألوان لدى تشكيلها كلوريدات الحديد في حالتها البخارية أو تشكيلها معقدات فلورية غير ملونة. يمكن للكوبالت - سيلينيوم أن يستبدل ليحل مكانه أكسيد النيكل الذي يلون الزجاج البوتاسي باللون الأزرق المحمر.

يمكن أحياناً للزجاج غير الملون أن يتلون بعد أيام أو بعد بعض الأسابيع أو حتى بعض السنوات, لأنه يغدو أكثر حساسية تجاه الضوء. وهذه هي حالة الزجاج الصافي النقي أو الزجاج منزوع الألوان بفضل الزرنيخ.

يطلب عادة في حالات تصنيع الكثير من أنواع الزجاج أن لا يكون شفافاً كثيراً مثل زجاج الإنارة وألواح الجدران وغير ذلك. وينتج هذا النوع من الزجاج من إضافة بعض الدقائق الصغيرة إلى الزجاج بشكل بلوري أو لا بلوري بحيث تتوزع ضمن الزجاج بصورة متجانسة مثل الفلوريدات (CaF_2 و NaF) والفسفات (فسفات الكالسيوم) وأكسيد التيتان (TiO_2) وأكسيد القصدير وزرنيخات الرصاص.

تكون الكتلة المنصهرة عند الدرجات المرتفعة من الحرارة صافية ولا تتفصل الدقائق الصغيرة من المواد الكيماوية المضافة إلا في مرحلة التبريد لتحرض العكر المطلوب. وتتعلق شدة العكارة في الزجاج بكمية هذه المواد المضافة وبالتركيب الكيماوي للكتلة المنصهرة الأساسية وبسرعة التبريد. وتجدر الإشارة إلى أن التبريد السريع جداً لن يظهر العكر في الزجاج.

أنواع الزجاج:

تنتج الصناعة أنواعاً مختلفة من الزجاج ويتوقف ذلك على طريقة الإنتاج.

1- الزجاج المسطح:

نعني بالزجاج المسطح ذلك النوع الذي صُقلت سطوحه بفعل الحرارة. و بمجرد أن يتشكل هذا الزجاج لا يمكن صقله ولا تلميعه, على العكس من الزجاج المخصص لصنع المرايا. وتتراوح سماكة الزجاج المسطح بين 0.5 و 10 ملم وأكثر بعرض يتراوح بين 1.5 و 3 متر. تكون عادة السماكة 1.8 ملم هي البعد المطلوب في حالة الزجاج البسيط.

تعتمد الطريقة الحالية لتصنيع هذا الزجاج على آلات السحب الميكانيكية باستخدام فرن (فوركولت: بلجيكي الأصل Fourcault) أو باستخدام طريقة بيتسبورغ Pittsburgh أو بطريقة ليبي-أوينز Libbey-owens.

يُجهّز عادة الفرن بآلات سحب عمودية السير على شكل أسطوانات مسخنة تدور كل منها باتجاه يخالف دوران الأخرى بحيث يحدد البعد بينهما سمك لوح الزجاج. يصنع هذا الزجاج من مواد أولية فقيرة بالحديد ومن ثمّ لا حاجة للعمل على نزع الألوان من الزجاج. يبين الجدول (9-5) التركيب الكيماوي للزجاج المسطح:

الجدول (9-5): التركيب الكيماوي للزجاج المسطح

الأكاسيد المكوّنة	زجاج فوركولت	زجاج ليبي-أوينز
SiO ₂	71.5	73.2
Al ₂ O ₃	0.5	0.9
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1
TiO ₂	0.05	0.05
CaO	8.8	10.0
MgO	3.2	2.0
Na ₂ O	15.3	13.0
K ₂ O	-	0.35
SO ₃	0.5	0.4

2- الزجاج المحجّر Glaces:

تشير هذه التسمية إلى تحجير مسطحات الزجاج المطحونة والمصقولة. وتتراوح سماكة الزجاج المحجر بين 3 و 10 ملم، واستثناءً 50 ملم. يتمتع هذا الزجاج بسطح مستوية، ولا يحتوي على حروز أو أخاديد أثناء السحب بالمقارنة مع الزجاج المسطح المسحوب على الآلة.

وينتج هذا الزجاج، كما هو واقع الحال في الزجاج المسطح، من مواد أولية فقيرة بالحديد ودون إضافات لنزع الألوان، ويتألف هذا الزجاج من:
 $72\% \text{SiO}_2$, $0.3\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $0.05\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, $0.03\% \text{TiO}_2$,
 $13.7\% \text{CaO}$, $13\% \text{Na}_2\text{O}$, $0.2\% \text{SO}_3$.

3- زجاج السكب (أو زجاج الصب):

وهو الزجاج المسلح بشبك من الحديد أو المعد لزجاج الزينة، ويحصل على هذه الأنواع بالتصفية أحياناً أو غالباً بالسكب المستمر. يُصهر الزجاج في أحواض خاصة وليس في قدور، كما في حالة تصنيع الزجاج القابل للتصفية. يُخرج من جيب خاص في الحوض، ثم يسكب على الطاولة أمام الأسطوانة ويطرق ويصفّح.

أما طريقة السكب المستمر فتعتمد على مبدأ تصنيع الزجاج المحجر، لكن الأسطوانة في هذه الطريقة تكون مثلمة (محززة) تحتوي على أخاديد، ومزينة ومنقوشة. يُقال عن زجاج السكب إنه نصف أبيض لأنه لا يحتوي مزيل الألوان. كما يسمح المجال المرتفع من الحرارة ما بين (1180-1250) م° بالعمل للحصول على الزجاج الشفاف.

يتألف زجاج السكب من الزجاج البسيط الكلسي والصودي:

$70.3\% \text{SiO}_2$, $0.95\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $0.12\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, $13\% \text{CaO}$,
 $0.7-0.3\% \text{MgO}$, $13.5\% \text{Na}_2\text{O}$

4- الزجاج المجوّف (زجاج القوارير):

كان يحضّر هذا النوع من الزجاج بالنفخ بالفم، ولكنه يحضر حالياً بالنفخ ألياً بفعل التصنيع المستمر للقوارير. وتتشترك معظم آلات التصنيع هذه بقوالب التصميم والصقل المتماثلة، حيث يتشكل أولاً الزجاج المحمول إلى الآلة في قالب التصميم بتضخيم حجمه النهائي، ثم ينفخ الزجاج في قالب الصقل للحصول على الشكل النهائي للقارورة.

5- الزجاج البصري (الضوئي: Optique):

تندرج تحت هذا العنوان جميع الأنواع التي تقوم بترشيح الحرارة والضوء والأشعة بوجه عام، وزجاج العدسات بأشكالها العادية واللاصقة. ويمكن القول بدقة: إن هذا النوع من الزجاج هو الزجاج عالي القيمة، نظراً لارتفاع قرينة انكساره، ولقدرته على التشتيت.

يحتاج الزجاج البصري إلى المواد الأولية المختارة بدقة متناهية إذ أن احتواء الزجاج مثلاً على جزء من الملي بالميئة من الحديد أو عشرة أجزاء من الملي من الكروم يسبب تلون الزجاج بصورة غير مرضية.

يُصهر الزجاج المخصص للأدوات البصرية حصراً في جفئات عاكسة للحرارة مثل جفئات البلاتين أو أحواض مبطنه بالبلاتين، لأن بعض أنواع الزجاج البصري (بخاصة الزجاج بالتركيز المرتفعة من البور والباريت) يكون مائعاً خلال التنقية، ويمكن له أن يهاجم المواد السيراميكية للقدور. تسخن أحواض الصهر المبطنه بالبلاتين كهربائياً، بحيث يمكن التحكم بلون الزجاج، ولا يحصل التجانس الفعلي للزجاج البصري إلا بالتحريك أثناء الصهر بفعل آلات مخصصة لهذا الغرض. يسكب بعدها الزجاج المتجانس بأوعية أو بقوالب من الحديد المسخن مسبقاً. ويبين الجدول (5-10) التركيب الكيماوي للزجاج البصري وفقاً لنوع الزجاج.

الجدول (5-10): التركيب الكيماوي للزجاج البصري وفقاً لنوع الزجاج

الأكسيد	(Crown-fluor)	(Crown-	(Crown-	(ثقل Flint)
---------	---------------	---------	---------	-------------

	lanthan)	Bore)		
35.1	-	69.6	54.8	SiO ₂
-	37	6.7	18.7	B ₂ O ₃
-	-	-	-	Na ₂ O
2.8	-	20.5	20.3	K ₂ O
0.1	6SrO	2.9	-	CaO
-	14	-	-	BaO
-	-	-	-	ZnO
61.8	20La ₂ O ₃	-	-	PbO
0.1	20ThO ₂	3	0.3	Al ₂ O ₃

6- أنواع أخرى للزجاج:

أ- السيليكا المزججة:

يتواجد SiO₂ في الطبيعة وفق أشكال بلورية ثلاثة هي (الكريستوباليت والتريديميت والكوارتز). حيث تتمتع هذه الأشكال بثبات حراري في الدرجات المنخفضة وفق الشكل (α)، وفي الدرجات العالية وفق الشكل (β). ويمكن لكلا الشكلين أن يتحولا إلى بعضهما البعض وفق المخطط:



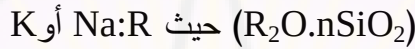
الشكل (22): مخطط تحولات السيليكا بتغير درجة الحرارة

تتوزع ذرات السيليسيوم في الكريستوباليت كذرات الكربون في الماس وذرات الأوكسجين في منتصف المسافة. بينما تتحول هذه البنية في الكوارتز والتريديميت إلى توزع حلزوني.

ينصهر السيليس عند حوالي 1710 م°، حيث يعطي عند تبريده ببطء جسماً زجاجياً غير متبلور، وذا مجال تلدن واسع يسمح بقولبته على الشكل الذي نريد. كما أن معامل تمدده الحراري الضعيف 10^{-7} عند 500 م° يسمح باستخدامه لصنع العدسات الرقيقة والمواشير الشفافة التي تمرر الأشعة فوق البنفسجية.

ب- الزجاج السائل:

وهو عبارة عن محلول غروي لحمض السيليكون في كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم وله الصيغة العامة:



عامل الزجاج السائل $4-1=n \rightarrow$

ولـ n أثر كبير على انحلال الزجاج في الماء إذ يزداد انحلاله بتناقص n . يستخدم في لصق الورق، وللحماية من النار، ولحفظ البيض من الفساد، ومادة لاصقة لتحضير الإسمنت المقاوم للحموض، ولصناعة الدهانات السيليكاكية حيث تكون $R=K$.

ج- زجاج الكلس الصودي:

يعد الأكثر انتشاراً يتركب من:

70-73%	SiO ₂
12.5-13.5%	CaO
13-15%	Na ₂ O

وله الصيغة: $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$

يمكن لهذا الزجاج أن يكون شفافاً إذا تم تنقية المواد الأولية، وإذا استعمل السيلينيوم كمزيل للألوان. لا يتأثر هذا الزجاج بالماء إلا بصورة ضعيفة وسطحية جداً، وكذلك بقية الحموض، عدا حمض كلور الماء حيث تتم إذابة شوارد

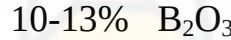
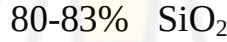
الصوديوم. أما السوائل القلوية فإنها تؤثر مع الزمن. يستخدم في صناعة ألواح الزجاج العادية والأدوات و الأواني الزجاجية.

ح- الزجاج الرصاصي:

يحتوي هذا النوع على PbO قد يصل إلى 92 % ولهذا الأكسيد خواص مذبذبة الأمر الذي يمكّنه من التفاعل مع خليط السيلكا الحمضية والصودا القلوية مشكلاً كتلة زجاجية. يتميز هذا الزجاج بقرينة انكسار عالية وقدرة عالية على بعثرة الإشعاعات. يستخدم في صنع زجاج الزينة والبصريات وكذلك في صنع المصابيح الكهربائية.

د- زجاج البوروسيليكات:

يحتوي هذا النوع على أكسيد البور ويتركب من:



و ما تبقى هي مجموعة الأكاسيد $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$. يتميز هذا النوع بمقاومة ميكانيكية عالية وبمعامل تمدد حراري صغير. يستخدم في صنع الأجهزة الكيماوية و المخبرية والصناعية وكذلك في صناعة أدوات الطهي (كونه مقاوم للتمدد الحراري).

و- الزجاج الخاص:

يوجد العديد من أنواع الزجاج الخاص ولكل منها ميزته الخاصة واستخداماته التي تنحصر بشكل رئيس في أغراض الزينة والبحث العلمي وسنذكر أهمها:

أ- الزجاج الملون:

يتم تلوين الزجاج وفق طرائق مختلفة أهمها:

1) إضافة أكاسيد ملونة كأكاسيد $\text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Pb, V, Se...}$ إضافة كل أكسيد يكسب الزجاج ميزة خاصة تبعاً لذلك فمثلاً إن وجود PbO في الزجاج يمنع مرور أشعة (X) وكذلك فإن وجود أكاسيد الفاناديوم تمنع مرور الأشعة فوق البنفسجية وهذا يمثل عيباً في الزجاج (موت المزروعات..).

2) عن طريق ترسيب بعض الدقائق الغروية في الزجاج الأبيض كترسيب الذهب الغروي في الزجاج للحصول على الزجاج الياقوتي.

ب- الزجاج الشاف:

يحضر بتعليق دقائق صغيرة في الوسط الزجاجي، حيث تعمل هذه الدقائق على تبديد الضوء.

ج - زجاج الأمان:

يوجد أنواع عديدة من هذا الزجاج حيث يتم تحضيره بوضع رقيقة بلاستيكية في وسطه، تلعب دور الهيكل، ولا يتساقط الزجاج عند تكسره، بل يظل ملتصقاً بها ونوع آخر من الزجاج يتحول إلى مئات القطع الصغيرة ذات الرؤوس غير الحادة عند تكسره ويستخدم غالباً للسيارات.

د- الليف الزجاجي:

يمكن أيضاً للزجاج أن يصنع على شكل خيوط يمكن استخدامها كحامل للمواد البلاستيكية المعرضة لضغوط منخفضة، ومن أهم تطبيقاته: إدخال الليف الزجاجي مع البولي أستر في صناعة الأجزاء المعرضة للضغط المرتفع كهيكل السيارات و القوارب. ويوجد في العالم طرق مختلفة لتحويل الزجاج إلى ألياف منها: طريقة السحب وطريقة التردد والطريقة النابضية وطريقة النفخ عبر فوهات خاصة.

هـ - الزجاج الفوسفاتي:

يحتوي على نسبة عالية من P_2O_5 تمكنه من مقاومة تأثير حمض فلور الماء الذي لا يقاومه نوع آخر من الزجاج، يستخدم لصنع البصريّات.

الاختبارات الفيزيائية للزجاج:

إن للاختبارات الفيزيائية أهمية خاصة في صناعة الزجاج. فعبر هذه القياسات يمكننا مثلاً دراسة الوزن النوعي للزجاج، وكذلك مقاومة الزجاج، وتحملّه للضغط والحرارة، وكذلك مقدار نجاح عملية الشّي، ونعومة المواد الأولية له وكثافته.... الخ.

1- تحديد الوزن والسعة:

عبر هذا الاختبار يمكننا تحديد سمك زجاج القوارير في المعمل، فبما أن حجم قالب القارورة ثابت يجب أن يكون الوزن أيضاً ثابتاً فزيادة وزن القارورة تعني زيادة في سمك الزجاج ومن ثمّ نقصان في السعة، وعلى العكس.

2- تحديد الضغط الحرج:

فالقوارير مثلاً تملك ضغطاً حرجاً يجب أن لا تتفجر قبل أن تبلغه. وتتم عملية قياس الضغط في جهاز آلي مزود بضغط مائي، ويقاس هذا الضغط بالليبرة/انش² أو كغ/سم². فمثلاً يبلغ الضغط الحرج لزجاجة الكازوز حوالي 30 كغ/سم². ففائدة هذه التجربة تكمن في تحديد مدى تجانس وتوزع الزجاج على جدران وقاعدة القارورة.

3- الصدمة الحرارية:

يعتمد مبدأ هذه التجربة على النقل المفاجئ لمجموعة القوارير (عينات اختبار) من درجة حرارة عالية إلى منخفضة بحيث يكون الفارق بين الدرجتين حوالي 50

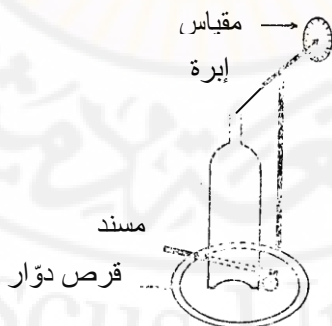
درجة. وعند هذا النقل يجب أن ألا تتحطم أي قارورة وإلا يعاد الإنتاج بكامله للصهر. تعطي هذه التجربة صورة عن مدى نجاح عملية الشبي و التبريد البطيء و كذلك عن النسب المئوية لمكونات خلطة الزجاج.

4- تعيين الاستقطاب اللوني:

كذلك يمكننا معرفة مدى نجاح عملية الشبي عبر تعريض القارورة لضوء مستقطب, مرسل من جهاز الاستقطاب, والنتيجة الإيجابية لعملية الشبي تكون بظهور الألوان الغامقة الثقيلة كالأزرق و الأحمر, وعدم ظهور الألوان الخفيفة كالأصفر والزهر والسماوي.

5- تحديد درجة انحراف محور القارورة عن الشاقول:

يعود انحراف القارورة عادة عن الشاقول إلى الحرارة المرتفعة أو إلى طول القارورة ووزنها المرتفع. وهذا الانحراف يمثل عيباً في القوارير, فالحد الأعلى للانحراف المسموح به لزجاجات البيرة قدره 4.5 ملم وإذا تجاوز هذا الرقم يرفض الإنتاج بكامله (4 قوارير من أصل 10).



الشكل (23): جهاز تعيين درجة انحراف القارورة

6- تحديد نقاط ضعف القارورة:

يجري ذلك بواسطة جهاز يتألف من قرص دوار توضع عليه القارورة ويتدلى من سقف غرفة الجهاز أنبوب إرسال لإشعاع (β) الذي يدخل فوهة القارورة ويرسل إشعاعاته وفق مستوي دائري عمودي عليه، يتميز هذا الأنبوب بتوقفه عن المسير عندما يصادف نقطة ضعف في الزجاج حيث يتم تحديد ارتفاعها ويمكن قصها عند نقطة الضعف.

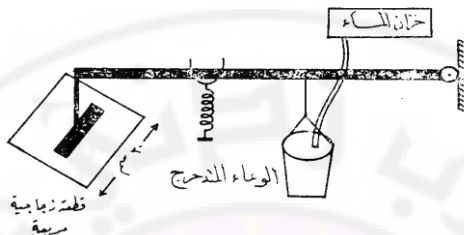
7- تحديد الفقاعات الهوائية والمواد غير الذوابة في الزجاج:
يتم ذلك بواسطة جهاز ضوئي يعمل على تكبير الفقاعات الصغيرة جداً والمواد غير الذوابة حيث تتم مشاهدتها على شاشة الجهاز المخصص على شكل بقع سوداء.

8- تعيين درجة تجانس جدران القوارير:
يجرى هذا الاختبار بجهاز مؤلف من حوض كحولي يحوي منبعاً ضوئياً في أسفله منظار حيث توضع القطعة الزجاجية في الجهاز ويرسل المنبع الضوئي أشعته بحيث نستطيع مراقبتها عبر المنظار. فإذا كانت شدة الضوء أثناء دوران العينة ثابتة فيعني ذلك أن القارورة متجانسة الجدران وذات جودة متجانسة عالية والعكس صحيح.

9- تحديد نعومة المواد الأولية:
ينبغي أن يكون معظم هذه المواد بقطر لا يتجاوز 0.5 ملم. و تحدد النعومة بواسطة جهاز التحليل المنخلي و هو عبارة عن مناخل متوضعة فوق بعضها بعض بحيث يكون أنعمها في الأسفل و تهتز المناخل بحركتين دورانية وعمودية.

10- تعيين مقاومة الألواح الزجاجية للضغط:
يتألف هذا الجهاز من ميزان كهربائي بخزان مائي صغير لتعيين المؤشر على الصفر قبل البدء بالقياس ومن ذراع طويلة يتوضع في نهايتها قضيب، هذا

القضيب يتوضع بشكل عامودي على مربع زجاجي 30×30 سم والمعروف وزناً وسمكاً كما في الشكل (24).



شكل (24): جهاز تعيين مقاومة الألواح الزجاجية للضغط

آلية العمل:

يؤخذ الخزان المائي المتوضع فوق الميزان ويفرغ محتواه في وعاء خاص قابل للتدرج على الذراع، فعند انكسار اللوح الزجاجي يمكن تحديد كمية الماء المضافة وكذلك البعد الذي وصل إليه الخزان المتدرج.

11- تعيين كثافة الزجاج:

يتألف جهاز القياس من حوض مائي حاوي على سخان وخلات وميزان حرارة وأنبوب اختبار مملوء بمزيج سائل من رباعي بروم الإيتان وبروم النفثالين بنسبة معينة، بحيث يشكل سائلاً له وزن نوعي أكبر من الوزن النوعي للزجاج وكذلك يحوي هذا الأنبوب قطعة زجاجية قياسية أبعادها $1 \times 1 \times 0.4$ سم وكثافتها محددة بدقة نرمز لها بـ S_i .

فمن أجل إجراء التجربة توضع قطعة زجاجية لها أبعاد القطعة القياسية نفسها من الزجاج المراد تحديد كثافته في أنبوب الاختبار نفسه ونبدأ بالتسخين فتسقط إحدى القطعتين - غالباً القياسية - قبل الأخرى عند درجة حرارة معينة يليها سقوط القطعة

الأخرى عند درجة حرارة أعلى. فبتعيين فارق درجتي الحرارة وكثافة القطعة النموذجية يمكننا تعيين كثافة الزجاج وفق العلاقة:

$$S_f = S_i - 0.0018 \times \Delta t$$

12- تحليل غازات الاحتراق:

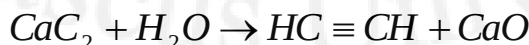
يتم ذلك بأخذ عينة من الغازات المنتشرة فوق مصهور الزجاج في الفرن بواسطة أنبوب خزفي، وتضخ هذه العينة في أنبوب مدرج يحوي ماء، فيحدد الحجم الكلي للغاز (V) بحجم الماء المزاح، ومن ثم يمرر هذا الغاز أولاً على وعاء حاوٍ على NaOH ليمتص منه غاز CO₂، وهذا يقابله نقصان في الحجم المزاح قدره V₁، ومن ثم يمرر الغاز المتبقي على وعاء حاوٍ على البيروغالول ليمتص منه O₂، وهذا يقابله أيضاً نقصان في الحجم المزاح وقدره V₂ ومن ثم نكون قد حددنا كميتي CO₂ و O₂ في العينة الغازية. بعد ذلك نستطيع حساب كمية الهواء اللازمة لحرق كامل الوقود بكل دقة.

13- مجهر الكشف البلوري:

نستطيع بواسطته كشف الجزيئات المتبلورة في الزجاج التي تعد عيباً و خطأ تم ارتكابه في مراحل صناعة الزجاج.

14- تعيين الرطوبة بالطريقة السريعة:

يعتمد هذا الجهاز على إضافة كربيد الكالسيوم إلى أنبوبة الجهاز الحاوية على عينة موزونة من الرمل، بحيث يتم إغلاق الجهاز بعد كل إضافة من كربيد الكالسيوم، حيث نستطيع قياس ضغط الاستيلين المنطلق، الذي يشير إلى الرطوبة الموجودة في الرمل، ويتوقف العمل بتوقف انطلاق C₂H₂.



الفصل السادس

الصناعات الخزفية

مقدمة:

تصنف المنتجات الخزفية إلى ثلاثة منتجات هي الخزف والسيراميك والآجر. فالخزف بالتعريف هو مادة طينية القوام، تعطي عند شيها منتجاً أبيض اللون وذلك عند عدم احتوائها على شوائب، بينما يعرف السيراميك أنه أيضاً مادة طينية القوام تعطي بشيها منتجاً ليس بالضرورة أبيض، تكسوه فيما بعد طبقة تزجج حسب اللون المرغوب فيه (مثل البورسلان الأبيض أو المَلُون). أما الآجر فيقصد به المادة الطينية التي تعطي بشيها لوناً ليس أبيض غالباً، ويتميز بتزججه الجزئي ليعطي قوة ارتباط مرتفعة بين مكوناته.

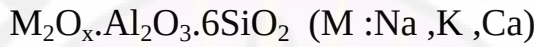
تختلف هذه المنتجات الخزفية عن بعضها بحسب المواد الأولية المكونة لها ونسبها وكذلك طرائق صناعتها، وعليه فإن لكل منتج خزفي صفات خاصة به تحدد استخداماته المختلفة. فمثلاً تستعمل المنتجات السيراميكية للأرضيات والجدران ومواد تزيينية و قساطل لشبكات المجاري وفي تلبيس الأجهزة في الصناعة الكيماوية، بينما تختلف استخدامات الآجر تبعاً للخواص التي يتمتع بها، فلدينا مثلاً الآجر المقاوم كيميائياً تجاه الحموض أو القلويات في درجات الحرارة العالية وكذلك الآجر المقاوم حرارياً أو ميكانيكياً، لذلك هو غالباً ما يستخدم لتبطين أفران الصهر العالية وأبراج التسخين وكذلك المولدات والمحولات.

صناعة الخزف

1- المواد الأولية المكونة للخزف:

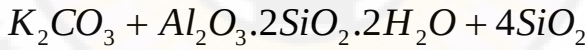
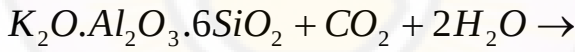
يشترط أن تعطي المواد المستخدمة في صناعة الخزف اللون الأبيض بعد عملية الشي. و تتألف المواد الأولية المستخدمة من:

أ- الفلدسبار: هي مادة مكونة ومساعدة على الانصهار وصيغتها:



فهي تقوم بتخفيض درجة حرارة الشي اللازمة من 1700 م° إلى 1450 م°. وتعود صفاتها في المساعدة على الانصهار لوجود الأكسيد القلوي MO في بنيته، وهو يبدأ بالانصهار عند 1150 م° بدون أي تقلص في الحجم لعدم وجود مركبات طيارة.

ب- الكاؤولين: وهو ينتج من تعرية الفلدسبار طبيعياً، وفق:



ويتميز على شكل طين وقاسياً عندما يجف كونه لئناً، وزجاجي المظهر، عالي القساوة عندما يشوى، ويرافق شيه انكماشاً مع تشكل مسامات لانطلاق الماء منه.

ج- الفلنت (الرمل): وهو SiO_2 الذي يُعد من أكثر مكونات الخزف مقاومة للانصهار و الانكماش.

د- الدولوميت: وهو $MgCa(CO_3)_2$ يتقلص أثناء الشي لإنطلاق CO_2 . وهو من المواد المساعدة على الانصهار.

هـ- CaCO_3 : تنقلص أثناء الشي لانطلاق CO_2 وهي مادة مساعدة على الانصهار.

عند صهر هذه المواد تكتسب الخامة الخزفية صلابة عالية، بالإضافة إلى تشكل مسامات بسبب انطلاق الماء الفيزيائي والكيميائي و CO_2 ، وذلك عند الدرجة 900 م°، إن لتشكل هذه المسامات أهمية كبرى عند تزجيج القطعة الخزفية وذلك لأن هذه المسامات تمتص سائل التزجج لتكوّن طبقة تزجج ذات جذور في أعماق الهيكل الخزفي.

2- صناعة الهيكل الأساسي:

يُعبّر عن المواد الأولية في الهيكل الأساسي الخزفي بالنسب المئوية التالية: كاؤولين: 55، فلدسبار: 22، رمل: 23. حيث يطحن في البداية مزيج الفلدسبار والرمل في المطاحن ذات الكرات، ومن ثم يضخ إلى الخزّان المروحي الحاوي على خلّاط مروحي، ليخلط المزيج الناتج مع الكاؤولين حتى تمام التجانس، ومن ثم يضخ المزيج إلى الخزّان المشطي الذي يحوي خلّاطاً يدور بسرعة منخفضة، حيث يخلّص هذا الخلّاط المزيج من الفقاعات الهوائية، وبعد بقاء المزيج في هذا الخلّاط لمدة ساعات يخرج لتجري عليه عملية التشكيل إما بطريقة السكب أو طريقة القوالب.

آ- طريقة السكب:

تستخدم هذه الطريقة للمنتجات غير المتناظرة كالأباريق والفناجين و الصحون غير الدائرية..، حيث يسكب عادة المزيج (المضاف له الماء بنسبة 50% وكذلك بعض الكهرليّات مثل سيليكات وكربونات الصوديوم) في قوالب غالبا ما تكون من الجص الذي يمتص الماء، مرسباً بذلك جزيئات المعلّق على جدرانه الداخلية،

والتي ستشكل فيما بعد الهيكل الأساسي للمنتج. وبعد مرور حوالي 20 دقيقة نقوم بتفريغ القالب من المزيج، وندعه حوالي نصف ساعة ليحفظ ويكتسب بعض الصلابة، ومن ثم يؤخذ إلى الفرن الذي درجة حرارته حوالي 110م°، و يوضع لمدة ثلاث ساعات للتجفيف الأولي، وأخيراً تؤخذ إلى المرمدة لإجراء الشي الأولي في الدرجة 950 م°.

ب- طريقة التشكيل بالقوالب:

تستخدم هذه الطريقة للمنتجات ذات الشكل المتناظر (الصحون الدائرية والقدر) حيث يؤخذ المزيج من الخلط المشطي وتجري عليه عملية ترشيح بواسطة المرشحات الضاغطة، التي تتكون من قطعة قماشية مبطنة بقطع من الـ PVC المسامي، بحيث يخرج الماء منها، وتبقى جزيئات المعلق التي نحصل عليها في النهاية على شكل أقراص حاوية لقليل من الرطوبة. ولتجفيف هذه الرطوبة تؤخذ الأقراص إلى آلة الفاكوم التي تطحن العجينة بشكل ناعم في غرفة مغلقة، مفرغة من الهواء، فتتخفض الرطوبة بشكل كبير، وتخرج المواد أخيراً من الآلة على شكل أسطوانات ذات قطر محدد ومعين. تؤخذ هذه الأسطوانات، وتقطع إلى قطع تناسب ما يحتاجه هيكل المنتج المطلوب تشكيله وتلقم هذه القطع إلى القوالب التي تقوم بتشكيلها، ومن ثم تجفف هذه القوالب في الدرجة 110 م° ومن ثم تشوى عند 950 م°.

العمليات الفيزيائية والكيميائية التي يمر بها المنتج الخزفي عند درجات الحرارة المختلفة:

- عند الدرجة 150 م° :

1- فقدان للماء الفيزيائي.

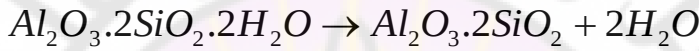
2-تشكل المسامات الناتجة عن هذا الفقدان.

3-انكماش حجمي يبلغ 20% وطولي 7% .

- في المجال (500-600) م° :

1- نهاية انطلاق للماء الكيماوي.

2- تحول الكاؤولين إلى ميتاكاؤولين وفقاً للتفاعل:



3- ظهور مسامات أكثر بسبب انطلاق الماء الكيماوي.

- في المجال (600-950) م° :

1- تفكك الكربونات وانطلاق غاز CO₂ .

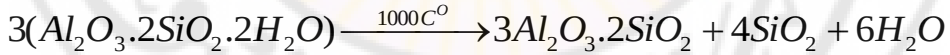
2- تفكك الميتاكاؤولين وتشكل الموليت: $3Al_2O_3.2SiO_2$

3- ازدياد ظهور المسامات بانطلاق CO₂.

وباختصار يمكن القول: إن مكّونات الخزف تشكل عند حوالي الدرجة

650م° مزيجاً لا بللوريا من الألومين و السيليكا، وعند حوالي الدرجة 1000 م° يعود

الألومين ليتحد مع السيليكا لتشكيل الموليت و الكريستوباليت وفق:



كاؤولين

موليت

كريستوباليت

بينما تصبح الأكاسيد الأخرى المتبقية وبخاصة الأكاسيد القلوية جزءاً من المظهر

الزجاجي للخزف. وبعد انتهاء عملية الشي تجرى عمليات تقليم للحواف

وإصلاحات فنية على المنتجات الخزفية لتصبح بذلك جاهزة لمرحلة التزجج.

3- التزجج:

يملك سائل التزجج تركيب خلطة الهيكل الأساسي نفسها مع إضافة بعض المواد المساعدة على التزجج مثل: الدولوميت و كربونات الكالسيوم مع نسبة أعلى من الفلدسبار. يجهز سائل التزجج بخلط هذه المكونات جيداً بالماء، ويتم طلي الهيكل الخزفي الأساسي بالسائل إما بغمسه أو بالفرشاة أو بطريقة الرذ، فيما بعد توضع الأنية المطلية في الفرن لشيها عند الدرجة 1450 م°. إن شي التزجج يستغرق وقتاً طويلاً حوالي 35-40 ساعة، في حين يحتاج الشي الأولي للهيكل الأساسي إلى حوالي 9 ساعات، كما يجب أن ترتفع درجة حرارة الفرن ببطء، ويجب كذلك أن تتم عملية التبريد بالتدرج كي لا تحصل شقوق وتصدعات في بنية الهيكل الأساسي، وكذلك في طبقة طلاء التزجج. لذلك كان لعملية الشي في أفران شي الخزف تلك الأهمية الكبيرة.

أفران شي الخزف:

إن هذه الأفران تعمل غالباً بالوقود ويبلغ طولها حوالي 30م، وتبنى من الفولاذ المبطن بالأجر المقاوم، الذي يختلف تركيبه من منطقة حرارية لأخرى تبعاً لطبيعة الغازات المنطلقة في كل منطقة، فهي إما أن تكون حمضية أو مؤكسدة أو مرجعة ومن ثم فإن الفرن الخزفي يقسم إلى عدة مناطق حرارية.

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

(مخطط للفرن النفقي)

المنطقة الحرارية:

1- منطقة التجفيف ~ 150 م°.

2- منطقة نزع الماء الكيماوي ~ 750 م°.

3- منطقة التكليل ~ 950 م°.

4- منطقة الأكسدة لأكسدة الشوائب العضوية (إدخال كمية زائدة من الهواء)

5- منطقة الإرجاع ~ 1300 م° لإرجاع شوارد الحديد وغيرها (إدخال كمية أقل من الهواء) حيث يقوم غاز CO الناشئ بسلوك مادة قاصرة.

6- منطقة التزجج ~ 1400 م° (إدخال الكمية اللازمة من الهواء). يمكن أحياناً خفض حرارة التزجج 1450 م° اللازمة بشرط زيادة مدة الشي، فالتزجج لا يحصل مثلاً عند الدرجة 1300 م° إلا بإضافة مواد مساعدة على الانصهار مثل الدولوميت.

تقاس درجة حرارة الفرن عادة بموشور يدعى (موشور سوغير) وهو عبارة عن تركيب خزفي معين يلائم درجة الحرارة المراد قياسها، ويمكن صناعة خلائط مختلفة منه تتصهر عند درجات حرارة مختلفة.

وأخيراً تجري عملية تزيين الخزف بصور على شكل أكاسيد مطبوعة أو بالرسوم اليدوية، ومن ثم تشوى في الفرن عند الدرجة 1000 م°، ومنها ما يشوى عند الدرجة 600 م°، بحيث تصبح هذه الصورة أو الرسوم جزءاً لا يتجزأ من طبقة التزجج.

صناعة السيراميك

عُرفت المواد السيراميكية منذ أكثر من 5000 سنة، ويعود سبب استخدامها الواسع إلى متانتها العالية، وتحملها للعوامل المختلفة بمرور الزمن، وكذلك إمكانية الحصول على أنواع كثيرة منها ذات صفات متعددة، وانتشار المواد الغضارية بشكل واسع في الطبيعة. وبشكل عام يتم الحصول على المواد السيراميكية بشي العجينة الغضارية. فهي تستعمل للأرضيات والجدران ومواد تزيينية و قساطل لشبكات المجاري وفي تلبيس الأجهزة في الصناعة الكيماوية ومواد حصوية خفيفة للبيتون.

1- المواد الخام - الغضار وأنواعه:

تدخل الصخور الغضارية الطبيعية كمواد خام في صناعة المواد السيراميكية. ويُضاف إلى الغضار بعض المواد مثل: الرمل الكوارتزي، و الشاموت (الغضار المشوي المطحون) والخبث، والنشارة الخشبية، والفحم المطحون، بغية تحسين الصفات التكنولوجية للغضار، وإكساب المنتجات الغضارية بعض الصفات الفيزيائية والميكانيكية العالية.

تسمى الصخور الغضارية الطبيعية بالخامات اللدنة أو المواد الغضارية (الكاولين و الغضار)، بينما تسمى المواد المضافة إلى الغضار بالخامات الضامرة.

1-1- المواد الغضارية:

أ- الكاؤولين:

يتألف من الكاؤولينيت بشكل رئيسي، و يتشكل بالتحلل الكيماوي للمواد المؤلفة، مثل الفلدسبار (تعرية) وبعض المواد الأخرى التي لا تحوي على الأكاسيد الحديدية تحت تأثير الرطوبة وثاني أكسيد الفحم.



ويحتفظ الكاؤولين بلونه الأبيض بعد شيه، ويستعمل في صناعة المواد الآجربة الرقيقة والمواد المقاومة للحرارة.

ب- الغضار:

يتشكل الغضار نتيجة لتفكك الصخور الطبيعية الحاوية على الفلدسبار وغيره من المكونات بتأثير العوامل الجوية مثل: الحرارة والرطوبة ويتألف من مزيج من المركبات وأهمها الكاؤولين $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$ والغالوازييت $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$ وبعض المواد الأخرى مثل الكوارتز والميكا و الفلدسبار، وكثيراً ما يحوي الغضار على شوائب عضوية.

تقسم المواد الغضارية بالنسبة إلى تأثير الحرارة العالية إلى ثلاثة أقسام:

1-1-1- المواد الغضارية المقاومة للحرارة:

وهي تتحمل حرارة 1580 م°، ومن هذه المواد الغضارية الكاؤولين الذي يحتوي على شوائب ميكانيكية قليلة. ويستعمل مثل هذا الغضار في صنع البورسلان والتجهيزات الصحية والمنتجات المقاومة للحرارة.

1-1-2- المواد الغضارية المنصهرة بصعوبة:

وهي تتحمل الحرارة ما بين (1350-1580) م° وتحتوي على أكاسيد الحديد والرمل الكوارتزي وغيرها من الشوائب بنسبة أكبر مما يحتويه الغضار الكاؤوليني. تستعمل في صناعة الطوب المتحمل للحرارة بين 1350° و 1580° وطوب الواجهات والبلاطات المستخدمة في الأرضيات وأنابيب المجاري.

1-1-3- المواد الغضارية المنصهرة بسهولة:

تتحمل هذه المواد درجات الحرارة ما دون 1350 م° وهي تحتوي على شوائب بكميات كبيرة، كالرمل الكوارتزي و أكاسيد الحديد والأحجار الكلسية والمواد العضوية وتستعمل في صناعة الطوب والقرميد والزלט الخفيف (الكيرامزيت).

1-2- الخامات الضامرة:

تضاف هذه المواد لتقليل الانكماش عند التجفيف و الشيء، وكذلك من أجل منع التشوهات والتشققات في الغضار الدسم واللدن، والخامات الضامرة على نوعين:
آ- الخامات الضامرة الاصطناعية:

كالغضار المنزوع منه الماء (الشاموت) ونفايات الإنتاج كالخبث.

ب- الخامات الضامرة الطبيعية:

وهي المواد التي لا تستطيع تشكيل عجينة لدنة بإضافة الماء إليها مثل الرمل الكوارتزي ومسحوق الرمل.

تؤثر الشوائب تأثيراً بالغاً في صفات الغضار حيث أنّ أكسيد السيليسيوم SiO_2 الحر غير المرتبط مع أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ينقص قدرة الغضار على الربط ويزيد مسامية المنتجات المشوية وينقص متانتها. و تنقص مركبات الحديد مقاومة الغضار للحرارة. وتضاف إلى الغضار مواد مشكلة للمسامات لتخفيض ناقلية المنتجات الغضارية للحرارة، ومن المواد المشكلة للمسامات نشارة الخشب والفحم التي تحترق عند شي المنتجات مشكلة المسامات.

2- الخواص السيراميكية للغضار:

1- اللدونة:

وهي صفة تكنولوجية مهمة كثيراً، وهي تعبر عن إمكانية تشوّه العجينة الغضارية تحت تأثير القوى الميكانيكية الخارجية دون انقطاع أو تشقق والاحتفاظ بالشكل الحاصل بعد إبعاد هذه القوى. وتتعلق درجة اللدونة بتركيب مكونات الغضار وبشكل الحبيبات المؤلفة له، وخواص سطوحها وبوجود الأملاح والشوائب العضوية وبنسبة الماء المستخدم لتحضير العجينة الغضارية. يمكن زيادة اللدونة بإضافة الغضار عالي اللدونة، كما يمكن تخفيضها بإضافة المواد غير اللدنة كالرمل الكوارتزي و الشاموت والخبث والنشارة ومسحوق الفحم.

كما تستعمل طرائق جديدة لزيادة لدونة الغضار (استعمال الأفران، والتفريغ من الهواء وإضافة المواد العضوية ذات السطوح النشطة). ويشكل الرمل الهيكل الصلب للعجينة الغضارية، فيمنع الانكماش بنسبة ما عند التجفيف و الشيء.

توجد طرائق كثيرة لتعيين اللدونة، إلا أن أكثرها انتشاراً هي طريقة تعيين اللدونة بحسب الانكماش عند تجفيف المنتجات الغضارية، ونسبة الماء الضرورية في تحضير العجينة الغضارية. أي: حساب النسبة اللازمة من الماء للحصول على عجينة سهلة التصنيع. فكلما كان الغضار أكثر لدونة كانت النسبة اللازمة من الماء أكبر وكان النقلص بالهواء أكثر. يُقسم الغضار بحسب اللدونة إلى عالي اللدونة، حيث تكون نسبة الماء اللازم له أعلى من 28% والنقلص بالهواء في حدود 10-15 %. وغضار متوسط اللدونة تكون فيه نسبة الماء اللازم (28- 20) % والنقلص بالهواء يتراوح بين (7-10) %. وغضار قليل اللدونة تكون فيه نسبة الماء اللازم أقل من 20 % والنقلص بالهواء (5-7) %.

2- التركيب الجبسي:

تدخل في تركيب الغضار حبيبات مختلفة القياس مثل الحبيبات الرملية (5-0.14) مم، والحبيبات الغبارية (0.14-0.005) مم، وأقل من 0.005 مم حبيبات غضارية. و يتكون الغضار المقاوم للحرارة بشكل رئيس من المادة الغضارية الناعمة جداً، حيث تكون فيه نسبة الحبيبات بقطر أقل من 0.001 مم تساوي (60-80) %. إن نسبة الحبيبات (بقطر أقل من 0.001 مم) من الغضار المنصهر بسهولة لا تتعدى 50 %، وأحياناً تتراوح بين (6-10) %، و تؤثر الحبيبات بقطر أقل من 0.001 مم تأثيراً بالغاً في قدرة الغضار على الربط و التقلص.

3- قوة الترابط وإمكانية الربط:

تحتفظ العجينة الغضارية بشكلها عند تجفيفها بسبب ترابط جزيئاتها مع بعضها بدرجة ما من القوة، وتسمى القوة اللازمة لفصل جزيئات الغضار بقوة الترابط. يتصف الغضار الحاوي على كمية كبيرة من الجزيئات الغضارية بقوة ترابط كبيرة. و يعبر الربط الحاصل بين الجزيئات عن إمكانية ربط جزيئات المواد غير اللدنة (الرمل و الشاموت) وتشكيل منتجات متماسكة عند التجفيف.

4- انكماش الغضار في الهواء:

تحتوي العجينة الغضارية على كمية كبيرة من الماء، و تحتوي عادة العجينة الغضارية اللدنة التي يصنع منها الطوب على (18-25) % ماء، ويتبخر الماء بعملية التجفيف فينقص حجم المنتج، وتسمى هذه العملية بالانكماش في الهواء. ويفسر هذا بتناقص سماكة القشور المائية حول الجزيئات الغضارية بسبب تبخر الماء. وتقترب الجزيئات الغضارية من بعضها بعض فترتص، ويبلغ انكماش الغضار عالي اللدنة في الهواء (10-15) % بينما يتراوح انكماش الغضار متوسط اللدنة (7-10) % والغضار باللدونة الصغيرة (5-7) %. يعين الانكماش بالنسبة المئوية من البعد الأولي للمنتج قبل تجفيفه.

5- انكماش الغضار عند الشي:

يعبر عنه بتناقص أبعاد المنتجات في عملية الشي حيث تتحول أسرع جزيئات الغضار انصهاراً إلى الحالة السائلة، فتملاً ما بين الجزيئات القاسية، ويساوي هذا الانكماش (2-6)%.

يعرّف الانكماش الكامل للغضار أنه المجموع الجبري للانكماش في الهواء وعند الشي، ويساوي عادة (5-18)%.

3- تكنولوجيا صناعة المنتجات السيراميكية:

بغض النظر عن التنوع الكبير للمنتجات السيراميكية واختلاف أشكالها وصفاتها الفيزيائية والميكانيكية وتعدد أنواع المواد الخام فإن المراحل الرئيسية في صناعة المنتجات السيراميكية واحدة. وتتألف هذه المراحل من العمليات التالية: (استخراج المواد الخام، تحضير العجينة الغضارية، تحضير المنتجات الخام، تجفيفها، شبيها، معاملة المنتجات (القطع، الطلاء بالمينا)، الفرز وأخيراً الحفظ).

1- استخراج الغضار:

تقام المصانع السيراميكية بالقرب من مقالع الغضار. ويتم استخراج المواد الخام بالطرائق المكشوفة بواسطة الجرافات. ثم تنقل إلى المصنع بالقلابات أو القطار المعلق أو السير الناقل.

2- تحضير العجينة الغضارية:

يتم تحضير المواد الخام بتفتيت القطع الغضارية الكبيرة، وإبعاد الشوائب، ومزج الغضار مع الإضافات وترطيبها للحصول على عجينة غضارية سهلة التصنيع. تؤخذ الخلطة الغضارية إلى برج أفقي دوار، ويضاف إليها الماء بنسبة معينة، وتترك الخلطة تدور لمدة 12 ساعة، وبعد ذلك يترك المعلق الناتج لمدة 15 ساعة

ليهدأ، فتترسب الجزيئات الكبيرة التي تؤخذ للطحن، بينما يؤخذ المعلق للترشيح والتجفيف، وبعد ذلك للطحن وتترك لمدة 28 ساعة للتخمر.

3- تحضير المنتجات الخام:

توجد أربع طرائق لتحضير المنتجات وهي:

الطريقة اللدنة، الطريقة نصف الجافة، الطريقة الجافة، طريقة الصب في قوالب.

أ- الطريقة اللدنة:

وهي الأكثر شيوعاً وتستعمل بخاصة لصنع المواد واسعة الاستعمال (الطوب بمختلف أنواعه، القرميد وبلاطات الواجهات...) وتتلخص هذه الطريقة بسوق عجينة الغضار ذات الرطوبة (18-25)% إلى مكبس، حيث تجهز المكابس الحديثة بغرف التفريغ من الهواء. ويساعد التفريغ على سحب الهواء من الغضار، كما يساعد على تحسين تجانس العجينة وتصنيعها، بعد ذلك يقطع القضيب الغضاري (ذو المقطع المطلوب) الخارج من المكبس بجهاز قاطع وتجمع المنتجات الخام التي يجب تجفيفها قبل إجراء عملية الشبي عليها.

ب و ج- الطريقة نصف الجافة والجافة:

يُصب مسحوق الغضار قليل الرطوبة (8-12)% بالطريقة نصف الجافة و(2-8)% بالطريقة الجافة في قوالب خاصة، ويضغط بمكابس آلية عالية الإنتاج. يمكن شبي المنتجات الخام دون تعريضها للتجفيف، مما ينقص مصروف القدرة الحرارية. ويمكن استعمال الغضار ذي اللدونة القليلة بعكس الطريقة اللدنة مما يوسع قاعدة الإنتاج.

يحضّر بالطريقة نصف الجافة الطوب بأنواعه وبلاطات الواجهات. وتحضّر بالطريقة الجافة المنتجات الآجرية الكثيفة (بلاط الأرضيات، طوب الطرق والمواد الخزفية والبورسلين).

د- طريقة الصب في قوالب:

تصب العجينة الغضارية غالباً في قوالب من الجبصين حيث يمتص الجبصين الماء الزائد، ثم تساق المنتجات الخام إلى غرف التجفيف وبعد تجفيفها تطلّى بالمينا وتشوى.

4- التجفيف:

يجب تجفيف المنتجات الخام حتى تغدو رطوبتها في حدود (8-10) % لمنع تشقق المنتجات المحضرة بالطريقة اللدنة. وتعد مرحلة التجفيف من أهم المراحل حيث تنشأ الشقوق في هذه المرحلة وتظهر في مرحلة الشّي. يمكن تجفيف المنتجات الخام في الهواء بالشروط الطبيعية. ومع أن هذه الطريقة لا تتطلب صرف قدرة حرارية إلا أنها تستلزم وقتاً طويلاً (10-20) يوماً وتتعلق بالطقس. تجفف المنتجات الخام عادة بالطريقة الاصطناعية في غرف خاصة للتجفيف تعمل بشكل دوري أو في أنفاق تعمل باستمرار. يستعمل للتجفيف الدخان الناتج من أفران الشّي أو الهواء المسخن وهذه الطريقة تتطلب (2-3) أيام وأحياناً (10-40) ساعة.

5- الشّي:

وهي المرحلة الأخيرة في إنتاج المواد الآجرية حيث تحدث تحولات فيزيائية وكيميائية تقود إلى تشكل مادة الحجر الاصطناعي من الغضار. فعند رفع درجة الحرارة حتى 110 م° يتبخر الماء الحر وتصبح العجينة الغضارية غير لدنة ولكن عند إضافة الماء فإن العجينة تسترجع خواص اللدونة. وفي درجة الحرارة (550-750) م° يتناقص الماء المرتبط كيميائياً بشكل كثيف وتفقّد الكتلة الغضارية خواص اللدونة بشكل كامل (بإضافة الماء لا تسترجع خواص اللدونة) وفي درجة الحرارة (900-1000) م° تنصهر المواد سهلة الانصهار، وهذه المواد المنصهرة تربط جزيئات الغضار المشوي مما يجعل المنتجات ذات متانة ومقاومة ضد الماء. لتصنيع المنتجات السيراميكية الدقيقة

(مثل التجهيزات الصحية والبورسلين) تشوى المنتجات الخام حتى درجة الحرارة (1150-1400) م ° حيث تنصهر جزيئات العجينة الغضارية وتتحول إلى كتلة زجاجية غير متبلورة مع ظهور جزئي لمكونات بللورية. وهكذا فإن المنتجات السيراميكية الدقيقة تتألف من الكتلة المتجمدة غير البللورية التي تربط الجزيئات القاسية مع المكونات التي تظهر نتيجة الشي. ويجب أن يتم تبريد المنتجات بعد الشي تدريجياً لئلا تتشقق.

6- فرز المنتجات وحفظها:

تخرج المنتجات من فرن الشي إلى الفرز، حيث تفصل منها المنتجات غير الجيدة، وتعاد إلى الذوبان والتخمير. أما الجيدة فتؤخذ إلى جهاز رذ مادة التزجج، ومن ثم فرز آخر لغير الصالح طلائه، ومن ثم للشي في فرن طوله (60-65) م يقسم إلى ثلاث مناطق (تسخين، شي، تبريد) وبعد ذلك تخرج المنتجات السيراميكية إما للتسويق أو لطبع الأكاسيد وشيها من جديد على شكل زخارف ورسومات. يمكن أن تختلف المنتجات بعد الشي بحسب درجة شيها ووجود التشققات والتشوهات. ولهذا تفرز المنتجات بعد خروجها من الأفران بحسب المواصفات المعمول بها.

تحفظ المنتجات السيراميكية المصنوعة بأعداد كبيرة (الطوب، الأنابيب....) في أمكنة مكشوفة على طبقات بعضها فوق بعض. وتحفظ المنتجات الدقيقة في أماكن مغلقة بهدف عدم تعريضها إلى الانكسار والرطوبة.

4- أنواع المواد السيراميكية المستخدمة في البناء:

تقسم المواد السيراميكية المستخدمة في البناء بحسب مجال استخدامها إلى:

1- سيراميك الجدران:

يتطلب سيراميك الجدران مواصفات معينة بالنسبة للمتانة والوزن الحجمي والناقلية للحرارة وامتصاص الماء والمقاومة ضد الصقيع. تقسم هذه المواد بحسب المتانة إلى ستة أنواع (ماركات): (200-150-125-100-75-50), وبحسب الوزن الحجمي إلى أربعة أصناف (1450-1300, 1300-1000, 1000-700 ثم أكبر من 1450) كغ/م³.

أ- الطوب الغضاري العادي:

يُصنع بشكل متوازي مستطيلات بمقاييس مختلفة (250×120×65) مم و(250×120×88) مم, وأبعاد الطوب المنتج في سوريا (220×110×55) مم. ينتج الطوب بسماكة (88) مم, بجيوب هوائية دائرية أو متطاولة. يجب أن يشوى الطوب بالدرجة المطلوبة. إذا كانت عملية الشي ناقصة فإن متانة الطوب الناتج وكذلك مقاومته ضد الصقيع ستكون منخفضة. وإذا زاد الشي فإن المتانة تزداد وكذلك الناقلية الحرارية إلا أن شكل الطوب لا يكون صحيحاً. يجب أن لا تقل درجة امتصاص الطوب المشوي للماء عن 8% وزناً. يستعمل الطوب الغضاري العادي ماركة (200,150,125,100,75), الوزن الحجمي (1600-1800) كغ/م³ في تحضير الجدران الجاهزة و البلوكات وفي بناء الجدران الخارجية والداخلية والأعمدة وغيرها من المنشآت الحاملة.

ب- الطوب الغضاري المفرغ:

ينتج من الغضار المنصهر بسهولة مع إضافات أو بدونها بالطريقة اللدنة أو نصف الجافة, وتكون أبعاده كأبعاد الطوب العادي والماركات الموافقة له هي (75-100-125-150) بوزن حجمي يتراوح بين (1000-1450) كغ/م³ وامتصاص الماء لا يقل عن (6)% وزناً, وتُستعمل للجدران الحاملة.

ج- الطوب الخفيف:

يُصنع على شكل حجر من الدياتوميت والتربيل مع الغضار , ويمكن إضافة المواد المحترقة. ولهذا الطوب متانة وناقلية للحرارة أقل من الطوب العادي وأبعاده (250×120×88) مم. وزنه الحجمي (700-1000) كغ/م³ ومتانته (50-75 (35 كغ/سم². ويستعمل هذا الطوب لجدران المباني ذات الرطوبة العادية.

2- طوب وأحجار غضارية للاستعمالات الخاصة:

ومنها الطوب الغضاري المقوس وأحجار المجاري, وطوب لغطاء الطرق. يتطلب هذا النوع متانة ومقاومة عالية للاهتراء والصدمات.

أ- الطوب الغضاري المقوس:

يستعمل في بناء مداخن المصانع, وتغليف المداخن في حالة ارتفاع درجة حرارة الطوب حتى (700) م°. ويشبه إنتاج هذا النوع إنتاج الطوب العادي بالطريقة اللدنة. وأبعاده (80-225) مم. ويقسم بحسب المتانة إلى ثلاث ماركات (100, 150, 125). وامتصاص الماء لا يقل عن (8%).

ب- طوب لغطاء الطرق:

ينتج بشي الغضار حتى الانصهار الكامل, ولكن دون أن تتحول العجينة الغضارية إلى البنية الزجاجية. وتستعمل المواد الغضارية المنصهرة بصعوبة كمادة خام, و تبلغ أبعاده (220×110×65) مم. وتوجد ثلاث ماركات (400-1000) وتبلغ درجة امتصاص الماء لهذه الماركات على الترتيب (2,4,6)% وزناً. يستعمل طوب الطرق في رصف الطرق والشوارع وأرضيات المباني الصناعية.

ج- أحجار سيراميكية لمنشآت المجاري:

يجب أن تتصف بدرجة تراص عالية, وتحضر بشكل موشور له نتوء في جهة وحفرة في الجهة الأخرى المقابلة لتشكيل حلقة في بناء مصارف المجاري. ويجب ألا تنقص متانة هذه الأحجار عن (600) كغ/سم².

3- منتجات سيراميكية مفرغة للسطوح:

هناك منتجات سيراميكية للسطوح ذات أشكال فرعية متقاربة (للسطوح مسبقة الصنع والمصبوبة في المكان)، ومنتجات سيراميكية مسلحة. فمنتجات السطوح لها ماركات من (50) وحتى (200) ووزن حجمي حتى (1000) كغ/م³.

4- منتجات سيراميكية لإكساء واجهات المباني:

أ- طوب وأحجار للواجهات:

لا يستخدم هذا النوع من الطوب للديكور فقط، بل يعد عناصر حاملة في الجدران، و يكون اللون أحمر غامقاً إلى أحمر فاتحاً، ويمكن أن يكون الطوب مليئاً، أو مفرغاً، وسطحه مستوياً، أو مموجاً، أو عليه أشكال بارزة، تصنع حين يكون الطوب رطباً قبل التجفيف والشيء. و تبلغ أبعاد هذا الطوب (65×120×250) مم والحجر (140×120×250) مم. يجب ألا يقل امتصاص الماء عن 6 % وألا يزيد عن (12-14)%. يستعمل الطوب والحجر للواجهات والجدران الداخلية وللجدران الداخلية للمستودعات وورش المصانع والمساح. ومن أجل المساح يجب أن يكون الطوب مطلياً بالمينا وألا يزيد امتصاصه للماء عن 5%.

ب- كما توجد بلاطات سيراميكية للواجهات بمقاييس وأشكال مختلفة.

5- منتجات سيراميكية للإكساء الداخلي:

وتستعمل للإكساء الداخلي للحمامات وغرف الغسيل والمستشفيات. ويوجد نوعان منها للجدران والأرضيات:

أ- بلاطات لإكساء الجدران:

وتنتج باستعمال الغضار المنصهر بسهولة مع إضافة كربونات الكالسيوم (الحوار) بنسبة 20%، وتطلى البلاطات بالمينا الشفاف أو الملون، و تكون المقاييس مختلفة. الطول 150 مم، العرض (25,50,75,150) مم والسماكة 6 مم.

ب- بلاطات سيراميكية للأرضيات:

انتشرت في المباني السكنية والمدنية والصناعية. وهي غير نفوذة للماء، وتقاوم الاهتراء، ويمكن غسلها بسهولة، ولها ديمومة كبيرة، إلا أن ناقليتها للحرارة كبيرة ومقاومتها للصدم صغيرة. وتصنع من المواد الغضارية الكاؤولينية مع إضافة مواد لدنة، وعند اللزوم إضافة المواد الملونة وذلك بالطريقة اللدنة أو نصف الجافة، وتشوى حتى الانصهار. وأشكال هذه البلاطات مختلفة: مربع، مستطيل، مثلث، خماسي، سداسي، ثماني، ومقاييسها تتراوح من 50 وحتى 150 مم وسماكة (10-13) مم ويجب ألا تزيد درجة امتصاص الماء عن 40% وأن تقاوم الاهتراء بشكل جيد (يجب ألا يزيد فقدان الوزن بالاختبار على الاهتراء عن 0.1 غ/سم² للأرضيات المعرضة للاهتراء بشكل كبير، و 0.25 غ/سم² لأرضيات الغرف الأخرى). تستعمل في أرضيات الغرف والحمامات والمطابخ والصالات وأرضيات المصانع.

6- القرميد:

يعتبر القرميد قليل التكاليف، ويعطي المباني جمالاً، إلا أن الصفة السلبية هي وزنه حيث يبلغ 65 كغ/م². ويحضر القرميد من الغضار مع إضافات أو بدونها بطريقة التحضير نفسها للطوب العادي، إلا أنه بسبب رقة سماكته تعامل العجينة الغضارية باعتماد كبير حتى الحصول على عجينة متجانسة. يجب أن يكون القرميد مشوياً بدرجة جيدة وملوناً بشكل متساو وسطوحه مستوية (بدون تشقق) ومتيناً (الحمولة الكاسرة لا تقل عن 70 كغ) وغير نفوذ للماء.

7- القساطل السيراميكية للمجاري:

تحضر القساطل السيراميكية للمجاري من الغضار المنصهر بصعوبة أو الغضار المقاوم للحرارة مع إضافة المواد الضامرة (مسحوق الشاموت أو الرمل الكوارتزي) أو بدونها بالطريقة اللدنة. وتكون القساطل أسطوانية الشكل مع طرف واحد متسع. بعد تجفيف المنتجات الخام تطلّى السطوح بطبقة من المينا، ثم تشوى بدرجة حرارة (1250-1300) م°، يجب ألا يزيد امتصاص مادة القساطل (دون

المينا) للماء عن 9-11%. ويجب أن تتحمل القساطل ضغطاً هيدروليكياً لا يقل عن (2) ضغط جوي. تنتج القساطل بأقطار تتراوح بين (150-500) وطول (800-1200) مم وتستخدم هذه القساطل في مجاري المباني ومصارف المياه الفعالة.

8- المنتجات السيراميكية المقاومة للحموض:

يستعمل الطوب المقاوم للحموض في أساسات الأجهزة الكيماوية ولتلبسها ولتلبيط الأرضيات و ميازيب (مزاريب) المياه الخارجة من المعامل الكيماوية. تبلغ مقاييس هذا الطوب (230×113×65) مم بحسب الصفات الفيزيائية والميكانيكية وبحسب المظهر الخارجي. يقسم الطوب إلى ثلاثة أصناف كما في الجدول التالي (6-1).

جدول (6-1): صفات الطوب المقاوم للحموض

الأصناف			الصفات
3	2	1	
92	94	96	مقاوم للحموض بـ %
12	10	8	امتصاص الماء لا يزيد عن بـ %
150	200	250	حد المتانة كغ/سم ²

9- منتجات السيراميك للتجهيزات الصحية:

تصنع منتجات التجهيزات الصحية من الخزف و البورسلين. والمواد الخام الرئيسة هي: الرمل والكاؤولين و الفلدسبار , مأخوذة بنسب مختلفة من أجل كل نوع من هذه المنتجات جدول رقم(2-6). تصنع منتجات التجهيزات الصحية بطريقة الصب في قوالب جبسية مثل: المغاسل,البانيوهات,الجرون,دورات المياه. تطلّى سطوح المنتجات الخزفية بالمينا (طلية زجاجية) مما يعطي مقاومة تامة ضد نفوذ الماء. إن مادة البورسلين(بدون المينا) غير نفوذة للماء والغازات وتتصف بمتانة عالية ومقاومة حرارية وكيميائية مرتفعة. يستعمل البورسلين في إنتاج العوازل والأواني للمخابر الكيميائية. كما يتميز نصف البورسلين بمواصفات صحية وميكانيكية جيدة.

جدول (2-6):نسب المواد الخام لمنتجات التجهيزات الصحية

المواد الخام	النسب بال % في		
	البورسلين	نصف البورسلين	الخزف
المواد الغضارية(الغضار المقاوم للحرارة والكاؤولين)	45-50	48-50	50-55
الرمل	30-35	40-45	40-50
الفلدسبار	18-22	7-12	5-10

إن الصفات الفيزيائية والميكانيكية لهذه المنتجات مبينة في الجدول رقم(3-6).

جدول (3-6):الصفات الفيزيائية والميكانيكية لمنتجات التجهيزات الصحية

الصفات	المنتجات الخزفية	المنتجات شبه البورسلينية	المنتجات البورسلينية
امتصاص الماء بال %	10-12	3-5	0.2-0.5
الكثافة غ/سم ³	1.92-1.96	2.1-2.2	2.25-2.3
حد المتانة على الضغط	1000	1500-2000	5000

			كغ/سم ²
700-800	380-430	150-300	حد المتانة على الانحناء كغ/سم ²

إن لون هذه المنتجات عادة أبيض وأحياناً يميل إلى الأصفر الفاتح، ويجب أن تكون ذات أشكال صحيحة، وسطوحها ملساء ونظيفة، ودون انحناءات و مطلية بالمينا بشكل متساو، وأن تكون مشوية جيداً.

10- المنتجات السيراميكية العازلة للحرارة:

يتراوح الوزن الحجمي لهذه المنتجات بين 500 و 700 كغ/م³، والمتانة صغيرة وتساوي (6-10) كغ/سم²، وعامل الناقلية الحرارية بدرجة الحرارة 350° م° يساوي (0.23-0.16) حرة/م.سا.درجة. يمكن استعمال هذه المنتجات للعزل الحراري حتى درجة الحرارة 900 م°.

11- الكيرامزيت:

عبارة عن مادة مسامية خفيفة، مساماتها مغلقة، وتُستعمل بشكل رئيس كمادة حصوية للبيتون الخفيف. ويستعمل في تحضيرها الغضار المنصهر بسهولة، والحاوي على الأكاسيد الحديدية بنسبة 6-12 % و الأكاسيد القلوية 2-3% والشوائب العضوية حتى 3% ويمكن أن يضاف مسحوق الفحم. وعند شي الغضار يصبح طرياً وتخرج الغازات وبخار الماء التي تنفخ المادة المنصهرة جزئياً مشكلة المسامات. ويوقف الشي أثناء الخروج الكثيف للغازات وبخار الماء للحصول على مسامات مغلقة.

يوجد ثلاث طرائق للحصول على الكيرامزيت:

- الشي بالطريقة الجافة: بعد طحن الغضار مباشرة، إذا كان الغضار على شكل قطع متراسة ومتماسكة بقوة، ويمكنها من الانتفاخ بشكل جيد.
- الطريقة نصف الجافة: إذا كان الغضار ينتفخ قليلاً بالشي.

- الطريقة اللدنة: فيما إذا كان الغضار طرياً ورطباً.

يشوى الغضار في الأفران الأسطوانية الدوارة بطول (20-50) م وقطر (1.5-3.5) م وبدرجة حرارة 1300 م° لمدة (30-60) دقيقة. يبرد الكيرامزيت بعد الشوي تدريجياً حتى درجة الحرارة (60-100) م° , ثم يفرز حسب أقطار الحبات إلى حبات بقطر (5-40) مم وحبات أصغر من 5 مم المسمى بالرمل الكيرامزيتي. ويقسم الكيرامزيت بحسب الوزن الحجمي الى ماركات (250-600). ويجب أن يكون حد المتانة بحسب الماركة مساوياً للقيم التالية:

المتانة كغ/سم ²	الماركة كغ/م ³
6	250
8	300
10	350
14	400
20	500
30	600

يستعمل للبيتون الخفيف عالي المتانة الكيرامزيت بماركة (800 و 1000) وحد المتانة على الضغط 40 كغ/سم².

12- المواد المنصهرة بصعوبة:

وتحضر باستعمال الغضار المنصهر بصعوبة, وتنتج مثل الطوب العادي للبناء, وتستعمل لإكساء جدران المداخل بدرجة حرارة حتى (1000-1100) م° تبلغ مقاومتها (80-100) كغ/سم² وامتصاص الماء 16-18 %.

13- المواد المقاومة للحرارة:

وهي المواد التي تتحمل درجات حرارة أعلى من 1580 م° دون أن تنصهر أو تتشوه. يتطلب من هذه المواد متانة عالية, ومقاومة للتغير المفاجئ للحرارة

وانكماش صغير عند تغير الحرارة، وعدم نفوذية للغازات. وتقسم بحسب تركيبها إلى قسمين:

أ- مواد كوارتزية مقاومة للحرارة:

يدخل في تركيبها الكوارتز SiO_2 بنسبة لا تقل عن 93.5 %، وتبلغ مقاومتها للحرارة (1690-1710) م°، وتستعمل لتغليف جدران وأسقف أفران مارتين والزجاج. وتتصف بعدم مقاومة التغير المفاجئ للحرارة.

ب- مواد ألومينية مقاومة للحرارة:

يدخل في تركيبها أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 بنسبة (30-45) % والكوارتز SiO_2 بنسبة (50-65) %، وتبلغ مقاومتها للحرارة (1610-2000) م°، وتستعمل لتغليف أفران فحم الكوك ومارتين والزجاج.

صناعة الآجر

كما ذكرنا سابقاً فإن الآجر عبارة عن عجينة لدنة تعطي عند شيها لوناً ليس أبيض بالضرورة. ويتمتع الآجر بمقاومة حرارية وكيميائية عالية. ويمكن أن يحضر بأساليب وطرائق مختلفة لنحصل على الآجر المقاوم كيميائياً تجاه الحموض أو القلويات في درجات الحرارة العالية وكذلك الآجر المقاوم حرارياً أو ميكانيكياً.

1- المواد الأولية المكونة للآجر:

تتباين المواد الأولية الداخلة في صناعة الآجر وتختلف من نوع لآخر كما أن طريقة وشروط تصنيع الآجر تلعب دوراً هاماً في تباين واختلاف أنواع الآجر الكثيرة. وهذا ينعكس بدوره على خواص الآجر ودرجات انصهاره واستخداماته.

2- أنواع الآجر:

1- الآجر الغضاري:

يتكون من $\text{SiO}_2\%$ (83-80) و $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ (17-15) ، ويحضر بشي خليط الكوارتز و الغضار. يتلين بالدرجة 1350 م°، وينصهر عند 1650 م°، وهو مقاوم للحموض. ويستخدم في تبطين أبراج غلوفر و غاي لوساك.

2- الآجر السيليبي:

يتكون من $\text{SiO}_2\%$ (98-96) و 1-2% كلس. يحضر بشي خليط من الكوارتز والكلس. يتلين وينصهر عند الدرجة (1750-1700) م°، ويستخدم لتبطين محولات بسمر وأفران مارتن.

3- الآجر الحراري:

يتكون من 54 % SiO_2 و 46 % Al_2O_3 ويحضر بخلط غضار مرن مع مسحوق مشوي لآجر حراري يصبح ليناً بالدرجة (1700-1750) م°، وهو مقاوم للتغيرات الحرارية المفاجئة وكيمياويات الخبث، ويستخدم لتبطين الأفران العالية و أبراج التسخين والمولدات.

4- آجر الموليت:

يتكون من $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ويحضر بتحميص السيانت $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$. يتلين عند الدرجة 1800 م°، وهو مقاوم للتغيرات الحرارية المفاجئة، ويستخدم لتبطين أفران مارتن و أفران الصهر الكهربائية.

5- آجر الدولوميت:

يتكون من الدولوميت $\text{MgCO}_3.\text{CaCO}_3$ ، ويحضر بتحميص الدولوميت و يتلين عند الدرجة 1800 م°، ويستخدم لتبطين محولات توماس.

6- آجر الكروميت:

يتكون من الكروميت $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$ ، ويحضر بتحميص فلز الكروميت، يتلين عند الدرجة 1900 م°، ويستخدم لتبطين أفران الإسمنت الدوارة.

7- آجر السيمنزيت:

يتكون من 20-40 % Cr_2O_3 ، 25-45 % Al_2O_3 ، 18-30 % MgO ويحضر بالصهر الإرجاعي لفلز الكروميت و البوكسيت و المغنيزيت، وتبلغ درجة تلينه أعلى من 2000 م°.

3- تكنولوجيا صناعة الآجر:

لصناعة آجر البناء يؤخذ عادة أرخص أنواع الغضار التي تحقق قدراً من المتانة والمقاومة للآجر الناتج، ولكن يعتمد في البداية إلى تخليص الغضار من الشوائب

التي تلعب دور المواد المساعدة على الانصهار. ويمكن صناعة آجر البناء وفق ثلاث طرائق تكنولوجية وهي:

1- طريقة الطين الطري: حيث يصب الغضار ذو الرطوبة 20-30 % وفق هذه الطريقة في قوالب مبطننة بطبقة رقيقة من الرمل لمنع التصاقها بالقالب، ومن ثم تحرق، لتكتسب الآجرة متانتها وقوتها، وهي طريقة صناعة الآجر الناري.

2- طريقة الطين القاسي: حيث يستخدم هنا الغضار ذو الرطوبة 12-15 % والذي تلتصق جزيئاته مع بعضها بعض. يمرر هذا الغضار على لولب أرخميدس لتخرج على شكل أسطوانات يمكن تقطيعها حسب الرغبة و من ثم تجفيفها وشيها.

3- طريقة الضغط الجاف: يستخدم هنا الغضار برطوبة لا تتجاوز 4-7 % حيث يوضع هذا الغضار في مكابس ليتعرض لضغط عالٍ حوالي 1 طن/سم²، ومن ثم تجفف في الهواء وتشوى عند (875-1000) م ° .

أما صناعة الآجر المقاوم فإن ذلك يتطلب انتقاءً دقيقاً لخامة المواد الأولية ودراستها بشكل دقيق. فمثلاً وجد أن آجر الشاموت الغني بالألومين يتمتع بمقاومة كيميائية حمضية عالية ومتانة تجعله يتحمل الضغوط العالية، و مقاومة عالية للحرارة وتغيراتها المفاجئة. وهذا ما دفع الدارسين في هذا المجال إلى تقسيم الآجر المقاوم إلى ثلاث مجموعات:

أ- آجر مقاوم للحموض: ومثال عليه الآجر السيلييسي والكرومي و الشاموت.

ب- آجر مقاوم للقلويات: ومثال عليه الآجر الدولوميتي والمغنيزي.

ج- آجر مقاوم معتدل: ومثال عليه الآجر الألوميني.

بالإضافة إلى مكوّنات الآجر ونسبها نجد أن العنصر المسامي يلعب دوراً كبيراً في تحديد مقاومة الآجر الكيميائية والفيزيائية، فالآجر المسامي يكون أضعف كثيراً

من غير المسامي وذلك في مدى مقاومته للغازات الضارة مثل SO_2 , CO , بخار الماء...الخ، إضافة لارتفاع عازليته الحرارية بسبب ملء الهواء للمسامات. كما أن تعرض الآجر للتغيرات الحرارية يؤدي إلى تشققه وتفتته وتزداد هذه الظاهرة بارتفاع معامل تمدد الآجر الحراري. في حين أن التعرض المستمر لدرجات الحرارة العالية يؤدي لتمدد مستديم لا يعقبه تشقق. فالتمدد الحراري يتعلق بمكونات الآجر والشكل البلوري لها.

4- مراحل صناعة الآجر:

تمر صناعة الآجر غالباً بثماني مراحل يمكن أن تنقص أو تزيد حسب نوع الآجر المراد وهي:

- 1- التكسير: يتم تكسير بعض المواد الأولية الداخلة في الصناعة مثل الكوارتز أو الكلس أو الدولوميت.
- 2- الطحن: تطحن جميع المواد الأولية لتحقيق نسبة من الجزيئات الناعمة والخشنة حيث وجد أنه يمكن الحصول على آجر بكثافة أعلى ومسامية أقل عندما تكون نسبة الجزيئات الناعمة إلى الخشنة 45%.
- 3- الغريلة: يؤخذ الخليط المطحون ويغربل عدة مرات قبل عملية المزج.
- 4- المزج: إن عملية المزج والخلط للمواد الأولية مهمة جداً لتأمين تجانس عالٍ حيث يضاف الماء عادة في هذه المرحلة لرفع المقدرة على التجانس.
- 5- القولبة: يؤخذ المزيج الرطب ويوضع في قوالب مقاومة للضغط اللازم تطبيقه على الآجر.
- 6- الضغط: يطبق الضغط لرفع كثافة الآجر إلى أعلى حد ممكن قبل عملية التجفيف.

7- التجفيف: يجفف عادة بالهواء أو بمجففات خاصة لتخليصه من معظم ماءه الفيزيائي قبل عملية الشّي.

8- الشّي: تجرى عملية الشّي عند درجة حرارة بحسب ما يلائم نوع الأجر.



الفصل السابع

صناعة الثقاب

مقدمة:

لقد استخدم الإنسان قديماً بعض الحجارة التي تعطي بحكها شرارة نارية من أجل إشعال النار في بعض المواد القابلة للاشتعال، وقد ازدادت معرفة الإنسان وخبرته إلى أن وصل إلى اكتشاف الثقاب الذي يشتعل عند حكه على سطح خشن، وقد استخدم قديماً مادة منخفضة درجة الوميض مثل P_4S_3 مع مادة مؤكسدة مثل كلورات البوتاسيوم ممزوجاً مع الزجاج والصمغ، كما استخدم قديماً الفسفور الأبيض سريع الاشتعال، ولكن سميته المرتفعة وتسببه بمرض نخر العظام حد من استخدامه. وبمرور الوقت تطورت صناعة الثقاب إلى أن وصلت إلى وضعها الحالي. ويطلق على عود الكبريت حالياً اسم الثقاب الأمين.

ويمكن تقسيم صناعة الثقاب إلى أربع مراحل:

- 1- صناعة العيدان 2- صناعة الصندوق
- 3- تحضير الخلطات الكيماوية 4- عمليات الجمع.

1- صناعة العيدان:

تتم صناعة عود الثقاب وفقاً لمايلي:

- أ- اختيار الخشب المناسب: وهو خشب طري ومرن وحديث القطع وغالباً ما يختار خشب أشجار الجوز أو الحور.
- ب- النشر: حيث يقطع الخشب إلى قطع بطول 57 سم لتتناسب آلة المقشرة.

ج- القشر: حيث تتألف المقشرة من شفرة ثابتة ومقبض يمسك بالذرع من طرفيه ليقوم بتدويره بسرعة ثابتة حول محوره بحيث نحصل على شريحة سماكتها 2 ملم.

د- مقطّع العيدان: حيث يتم تقطيع الشريحة السابقة إلى عيدان طولية بسماكة 2 ملم بواسطة سكاكين حادة, ومن ثم تقطيع هذه العيدان إلى أطوال تتراوح بين (2-4) سم.

هـ- التغطيس: تغطس العيدان بعد تقطيعها بمحلول فوسفات أحادي الأمونيوم $NH_4H_2PO_4$ الذي يبلغ تركيزه (0.7-1.8) % وزناً, وذلك للمساعدة على إطفاء العود عندما يراد إطفاءه, كما أنها تلعب دوراً في إزالة الروائح المنطلقة عن عملية الاحتراق.

و- التجفيف: تجفف العيدان بالمجفف النفقي وتستغرق مدة بقاء العود في المجفف حوالي 25 دقيقة, يخرج العود بعدها برطوبة 6-8%.

ز- التنعيم والفرز: تأخذ العيدان فيما بعد إلى جهاز أسطواني لتخليصها من الألياف العالقة والغبار بواسطة مروحة. ومن ثم تمرر على شبكة تشبه الغربال, ليتم فرزها حسب أطوالها.

2- صناعة الصندوق:

يصنع عادة من الصفائح الكرتونية التي يتم قصّها بما يتناسب وقياس الصندوق والدرج.

3- صناعة الخلطة الكيماوية للثقاب والتطعيم:

سبق وسمينا عود الثقاب الحالي باسم الثقاب الأمين لتمتعته بالشروط التالية:

1- لا يشتعل إلا على سطح خاص مطلي بمادة معينة.

2- يستمر في اشتعاله حتى نهاية العود.

3- لا يترك جمرًا بإطفائه.

4- لا تدخل في تركيبه مادة تتأثر بالرطوبة.

وتكون عادة مكّونات رأس عود الثقاب حاوية على المواد التالية:

1- مواد مؤكسدة: مثل $KClO_3$ مجال الرطوبة 30-60 % والنقاوة 99 %

و $K_2Cr_2O_7$ برطوبة 0.5% والنقاوة 98 %

2- مواد وسيطية: مثل ZnO_2 برطوبة 0.11% والنقاوة 99 %

MnO_2 برطوبة 0.5% و النقاوة 98 %

3- المواد الحاملة للهب: مثل شمع البرافين نقاوته 99.5 %

والكبريت مجال الرطوبة 1-0.5 % نقاوته 99.98 %

4- المواد اللاصقة: مثل النشاء وكذلك الغراء الحيواني برطوبة 10-12 %

5- المواد المائلة: مسحوق الزجاج ومسحوق الاميانت, حجر الخفان.

6- الملّونات: مثل الرودامين وثاني كرومات البوتاسيوم.

فمثلا يتم تحضير الخلطة في معمل الكبريت في دمشق بمزج المواد التالية كما في

الجدول (1-7):

جدول (1-7): مكّونات رأس عود الثقاب في معمل الكبريت في دمشق

كلورات البوتاسيوم	بيكرومات البوتاسيوم	فيزول	ZnO_2	زهر الكبريت
17100 غ	450 غ	1140 غ	2550 غ	480 غ
حجر الخفان	مسحوق الاميانت	الغراء الحيواني	نشاء	ملونات
1500 غ	480 غ	2460 غ	300 غ	8 غ
				ماء
				8000 غ

يتم تحضير هذا المزيج بنقع الغراء الحيواني في الماء لمدة 18 ساعة بالدرجة العادية وحتى 50 م°، ثم تمزج بقية مكّونات رأس العود ما عدا كلورات البوتاسيوم والملّونات التي تضاف مؤخراً بحذر شديد خوفاً من انفجار المزيج. ويخلط المزيج

بشكل جيد حتى تمام التجانس, ويجب ملاحظة ما يلي حتى لحظة استخدام المزيج:

- 1- حفظ المزيج بدرجة ثابتة ومنخفضة خوفاً من الانفجار.
 - 2- تغطية المزيج بقطعة قماش مبتلة لمنع جفافه.
 - 3- إجراء عملية خلط قبل الاستخدام للمحافظة على قيمة اللزوجة والتجانس للمزيج.
- أما طلاء الصندوق فهو مزيج مرجع على العكس من مزيج رأس العود المؤكسد وهو يتألف من:

- 1- الفسفور الأحمر (مرجع).
 - 2- MnO_2 وسيط.
 - 3- Sb_2S_3 وسيط.
 - 4- مسحوق الزجاج (مادة مائنة ولزيادة فاعلية عملية الاحتكاك).
 - 5- الصمغ العربي (مادة لاصقة).
- أما عملية تطعيم رأس العود بالمزيج فيتم بشكل آلي, حيث تلامس رؤوس العيدان أثناء سيرها مزيج التطعيم, لتدخل بعده إلى مجفف يجرد الطعم من رطوبته, حتى لا تلتصق العيدان ببعضها البعض, وأخيراً تصل العيدان إلى قسم التجميع.
- 4- التجميع:

تتم عملية التجميع بشكل آلي إذ تحوي آلة التجميع خطاً لسير الصندوق وآخر للدرج الذي يتم تعبئة العيدان فيه, حيث تمر الصناديق في هذه الآلة على جهاز الصنفرة أو جهاز طلي جانبي الصندوق بالمادة المرجعة, لتدخل هذه الصناديق مجففاً نفقياً وتخرج جاهزة للتعبئة.

جريان عملية الاشتعال (آلية الاشتعال):

إن عملية الاشتعال لا تعدو أن تكون عملية أكسدة و إرجاع، حيث تلعب كلورات البوتاسيوم دور المؤكسد المانح للأكسجين في رأس عود الثقاب، بينما يلعب الفسفور الأحمر دور المرجع على جانبي علبة الكبريت، والمواد الأخرى الموجودة ما هي إلا وسطاء لإتمام عملية الاشتعال بشكل جيد. فمركب كبريت الانتيموان Sb_2S_3 أو زهر الكبريت ما هي إلا مركبات قابلة للاحتراق، بينما وظيفة كلورات البوتاسيوم فتتصرف في إغناء عملية التفاعل بالأكسجين اللازم للاحتراق، والمركبات الصمغية ما هي إلا مركبات رابطة ومجمّعة لمكونات الخلطة، ومسحوق الزجاج ما هو إلا مادة لتأمين الاحتكاك. فعند إجراء عملية حك عود الكبريت على السطح المخصص له يتحرر جزء يسير من الفسفور الأحمر الذي هو سريع الاشتعال، حيث تتولد حرارة كافية بوجود الكلورات لإعطاء الوميض الناري الأولي، الذي يبدأ عملية احتراق المواد القابلة للاشتعال في رأس عود الثقاب، ومن ثم يؤدي ذلك إلى اشتعال العود الخشبي. ولتحسين عملية الاشتعال يعتمد كما ذكرنا إلى إضافة البرافين إلى الخلطة. أما من أجل السلامة و الأمان فيعمد كما ذكرنا إلى سقاية العيدان بمحلول فسفات الأمونيوم أو سيليكات الصوديوم، وذلك لإيقاف عملية الاشتعال بعد الإطفاء مباشرة.

الناريات والألعاب (أو الأسهم) النارية:

لمحة تاريخية:

يدعي البعض أن الدولاب، أي: العجلة هو أعظم اختراع على وجه العموم في التاريخ، في حين يدعي البعض الآخر أن النار هي أكثر من غير في أسلوب حياتنا. وما هو مؤكد فعلاً، وبصرف النظر عن هذا وذاك، أن النار استثمرت بشتى أشكالها، وما زال استثمارها قائماً حتى الآن على شكل حرارة و ضوء، بالإضافة إلى استخدام أحد أشكالها المدمرة في الحروب، كما أمكن استخدامها للتسلية بفضل اختراع ما يدعى بالألعاب النارية.

يمكن القول بقليل من التخيل: إن الألعاب النارية قد استلهمت أصلاً من استخدام الأسلحة في سنة 670 م، إذ كانت هذه الأسلحة تطلق النار بصورة بدائية بشكل سائل على الأعداء. وكان يكفي إشعال مزيج من الريزين والكبريت وزيت القار وملح البارود (نترات الصوديوم) للحصول على شعلة جميلة قابلة للرمي بعيداً عن موقع إطلاقها. كما استخدم الصينيون في القرن التاسع المسحوق الأسود الذي يشتعل ويتوسع فجأة، بحيث تسمح كمية الغاز المتشكل بدفع القذيفة بعيداً. انتقل هذا المسحوق الأسود إلى أوروبا في حوالي القرن الثالث عشر، واستعمل في الحروب، وفي الأعياد التي تلي هذه الحروب. وظلت الألعاب النارية حتى القرن التاسع عشر دون المستوى المطلوب من حيث نقص الألوان وتنوع الأشكال وغير ذلك.... وبفضل تقدم علم الكيمياء والفيزياء وتقدم الناريات: Pyrotechnie أمكن تطوير منتجات جديدة من مكونات الألعاب النارية.

فوائد الناريات أو الألعاب النارية:

إن استعراض الألعاب النارية، وهي تخرق عباب السماء ليلاً مترافقة بانفجارات مدوية وبألوان زاهية، أصبح أحد الرموز التقليدية للاستقلال الوطني لبعض الدول في العالم.

وتستعمل الناريات أثناء الاحتفالات للتسلية تحت مسميات الألعاب النارية. ويعتمد مبدؤها على عمل أعواد الثقاب حيث تمزج بعض المواد الكيماوية التي تتألف مكوناتها من كلورات البوتاسيوم والكبريت مع مادة مساعدة على الاشتعال، كما تستعمل في صنع قنابل يدوية مدخنة كمؤشر في وضح النهار، وأجهزة إضاءة زمنية التوقيت توضع على حافة الأسهم الخاصة، وفي صنع الأسهم المضيئة التي تعتمد على معدن المغنيزيوم المستعملة في الإرشادات أو التنبيه لخطر محقق، كأضواء تحذير على الطرق السريعة وخطوط السكك الحديدية وفي البحار.

مبدأ الألعاب النارية:

لا بد من التنكير أن مبدأ هذه الألعاب يعتمد على تفاعلات الأكسدة والإرجاع، إذ تحصل التفاعلات عادة بين الجسم المرجع كعنصر المغنيزيوم القادر على تحرير الإلكترونات و الجسم المؤكسد كالأكسجين الذي يستقبل هذه الإلكترونات. يحتوي المزيج الناري عادةً على:

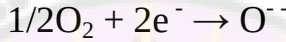
- 1- مركب مؤكسد كالأكسجين أو مركب قادر على تحريره (مثل النترات والكلورات وفوق الكلورات وغيره) لتأمين الاحتراق وتضخيم الألوان.
- 2- مركب مرجع (عادة من العناصر اللامعدنية كالكبريت والكربون، أو من المعادن مثل: السيلسيوم والبورون والمغنيزيوم والتيتان وغيره) يلتقط الأكسجين الذي يقوم بدور الوقود.
- 3- الصمغ الأحمر، وهو الوقود الذي يتحكم بمعدل احتراق المزيج.
- 4- ديكسترين كعامل ربط.

5- ملونات

يبدأ التفاعل عادة بانتقال الكتروني من الوقود وهو هنا الجسم المرجع إلى الجسم المؤكسد، حيث تحصل الأكسدة وفقاً لما يلي:



ويحصل الإرجاع بقدرة الأكسجين كجسم مؤكسد على استقبال هذه الإلكترونات وفقاً لما يلي:



ويتشكل أثناء عمليتي الأكسدة والإرجاع في المزيج الناري نواتج أكثر ثباتاً من المكونات الأولية التي ترتبط فيها ذرات الوقود مع ذرات الأكسجين المتحررة من المؤكسدات، ومشكلة على الأغلب ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 وثنائي أكسيد الكربون CO_2 . ويصاحب هذا المزيج تحرير كمية من الطاقة على شكل حرارة تساهم بثبات واستقرار النواتج، ويشبه هنا ما يحصل في حالة الاحتراق العادي باستخدام أكسجين الهواء، إلا أن منبع الأكسجين هنا يكمن في المزيج الناري الذي يحتوي المؤكسدات القوية حيث يتم تحرير الطاقة ضمن حيز صغير جداً.

لا تتفاعل مكونات المزيج الناري إلا على السطح وبسرعة محدودة بفعل الانتشار الجزيئي، ويكون هذا الانتشار بطيئاً جداً في الحالة الصلبة، وإن ثباتية المزيج تكون عظمية بحفظه جافاً وبارداً. تتدخل عوامل أخرى في تغير سرعة التفاعل، مثل: تجانس المزيج الناري، وشكل الأسهم النارية. فكلما كان المسحوق متراساً ضمن حيز مغلق، ازدادت قوة وسرعة الاشتعال، لأن الحرارة والغازات ستكون مركزة ضمن أصغر حجم ممكن، كما أن تبادل الإلكترونات بين المؤكسد والمرجع يكون أسهل بتجانس مكونات المزيج. إذاً فالمزيج الذي يحترق ببطء في الهواء الطلق يمكن أن ينفجر بعنف عندما يكون متراساً ومحبوساً.

يُفضّل عادة استخدام المساحيق الصلبة بالمقارنة مع السوائل لتشكيل المزيج الناري، لأنّ السوائل قابلة للاشتعال بسهولة كبيرة على الرغم من أنها مثالية من حيث التجانس والتراص. لكن يُخشى من نفاذ صلاحيتها لدى تخزينها لمدة طويلة الأمد. ومن المهم جداً أن يحضر المزيج على مراحل رويداً رويداً، لأن قوة الانفجار ستكون مرتفعة جداً في مكعب الحجم عند كل كمية مضافة. فعلى سبيل المثال: إن انفجار تسعة غرامات من مادة منفجرة تصبح أكثر قوة بحوالي 729 مرة من الانفجار الحاصل من غرام واحد من المادة نفسها في الحجم نفسه.

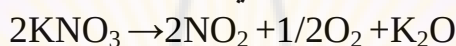
حرارة الاحتراق أو الاشتعال:

يبدو مهماً اختيار الوقود والمؤكسدات بفعالية مناسبة، لأنها تتعلق بحرارة احتراقه، أي بكمية الطاقة المتحررة من تفاعله مع الأكسجين. إن احتراق المعادن على سبيل المثال يحرر طاقة أكثر من تلك الطاقة المتحررة من احتراق السكر. وبالمقابل تتعلق فعالية المؤكسدات بدرجة الحرارة وحرارة التفكك. وتتفق درجة حرارة التفكك مع الدرجة التي يغدو فيها الأكسجين المتحرر من المؤكسد ملحوظاً بصورة جيدة جداً. وتعرف حرارة التفكك على الأغلب على أنها كمية الحرارة الضرورية لتفكك المؤكسد ولتحرير الأكسجين. ووفقاً للأكسجين المستعمل فإن التفكك يؤدي إلى امتصاص أو تحرير الحرارة، مما يقود أولاً إلى تفاعل ماص للحرارة، وثانياً إلى تفاعل ناشر للحرارة. فعلى سبيل المثال تكون كلورات البوتاسيوم فعالة جداً، وبفضل تفككها الجيد والناشر للحرارة عند أعلى من 360 درجة مئوية أمكن استعمالها في أعواد الثقاب وفي صناعة القنابل المدخنة. ومع ذلك توجد مركبات أخرى مثل أكسيد الحديد الذي يتفكك عند حوالي 1500 درجة مئوية، ويتمتع بتفاعل ماص للحرارة بصورة لا يمكن معها لأي وقود معدني أن يحترق

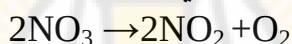
التفاعل سوى معدن الألمنيوم الذي يجعل التفاعل مشتعلًا إلى أن ينصهر معدن الحديد.

كمية الأكسجين اللازمة للاحتراق:

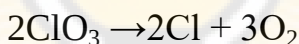
تتكون عادة المؤكسيدات من شوارد معدنية (موجبة الشحنة) و من جذور مؤكسدة (سالبة الشحنة) مثل: نترات أو كلورات أو فوق كلورات المعادن (البوتاسيوم مثلاً): تتألف نترات البوتاسيوم من شاردة معدن البوتاسيوم K^+ ومن الشاردة المؤكسدة NO_3^- والتي تكتب تجاوزاً NO_3 . تحرر النترات ثلث الأكسجين الذي تملكه وفق التفاعل التالي:



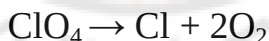
أو اختصاراً وفق التفاعل الرمزي التالي:



وبالمقابل تحرر مادة الكلورات من الأكسجين أكثر بكثير من النترات إذ تحرر كل الأكسجين الذي تملكه:



وكذلك تحرر فوق الكلورات كل الأكسجين الذي تحتويه وهو أكثر مما تحتويه الكلورات:



صفات الناريات:

1- الضوء:

تصدر الأسهم النارية رائحة وصوتاً مميزين أثناء انفجارها، ولكن ما يميزها بصورة رئيسة هو الضوء الجذاب الصادر عنها. يصاحب هذا الضوء ثلاث

ظواهر:التوهج L'incandescence والإصدار الذري L'émission atomique
والإصدار الجزيئي L'émission moléculaire.

الوهج أو التوهج(L'incandescence)

وهو ببساطة الظاهرة التي ترافق إشعاع كل الأجسام أثناء تسخينها. وتتناسب شدة إصدار الضوء مع القوة الرابعة لدرجة الحرارة، بحيث أن أي ارتفاع لها حتى ولو كان طفيفاً سيرافق بتزايد ملحوظ لإصدار الضوء. تلاحظ ظاهرة التوهج هذه على سبيل المثال عند عنصر المغنيزيوم، حيث تصل درجة حرارة الأكسيد المعدني المتشكل أثناء عملية الأكسدة إلى أكثر من 3000 درجة مئوية، مما يؤدي إلى التوهج الأبيض الذي يخطف الأبصار. إذا كان المراد إبصار حزمة من الشرارات عوضاً عن الوميض، فمن المحبذ أخذ الدقائق المعدنية الأكبر حجماً، بحيث تبقى ساخنة لفترة أطول من الزمن بالمقارنة مع الدقائق الصغيرة، إضافة إلى تتابع اشتعالها في أكسجين الهواء. ويمكن أيضاً إضافة فوق كلورات البوتاسيوم إلى مسحوق المغنيزيوم الناعم للحصول على انفجار عنيف يصاحب الوميض الأبيض.

الإصدار الذري (L'émission atomique)

يعتمد على ما يدعى بالإصدار أو الإشعاع الذري أو الجزيئي للحصول على ألوان الأسهم النارية البراقة، إذ يظهر اللون أصلاً في شعلة أو لهب الذرات أو الجزيئات عندما تكون في حالتها البخارية. ففي حالة الإصدار الذري تنهيج إلكترونات الذرات بفعل حرارة اللهب، مما يسمح بدوره بنقلها من سوية طاقة أساسية إلى سوية طاقة أعلى منها. ولدى عودتها إلى الحالة الأساسية، فإنها تحرر الطاقة التي اكتسبتها على هيئة ما يدعى بالفوتونات.

وطبقاً لطبيعة ذرات الغاز وكمية الطاقة العائدة للإلكترونات، فإن الفوتونات ستتمتع بأطوال موجية مختلفة، أي بإصدار ألوان مختلفة على شكل إشعاعات ضوئية

براقة. وتعد ذرة الصوديوم من بين العناصر الأكثر إشعاعاً للضوء وفق آلية الإشعاع الذري. فعندما يسخن الصوديوم إلى أعلى من 1800 درجة مئوية؛ فإنه يصدر أو يشع الضوء الأصفر البرتقالي شديد التوهج بحيث يميل لأن يحجب جميع الإشعاعات الذرية الأخرى تقريباً.

الإصدار أو الإشعاع الجزيئي (L'émission moléculaire)

يشبه هذا الإشعاع الإصدار الذري ولكنه ينتج هنا من الانتقال بين حالتين من الطاقة، أي: عندما تتبخر الجزيئات في اللهب عند درجة حرارة كافية لإيصال الطاقة لتحقيق الانتقال المذكور. ومع ذلك يتوجب الانتباه إلى أن الشعلات الساخنة جداً تفكك الجزيئات التي لم تعد قادرة على إصدار أي ضوء. يتوجب إذاً أن يكون تركيز الجزيئات في اللهب مرتفعاً كفاية لكي يكون الضوء الصادر ملوناً بقوة، لكن بالمقابل يتوجب أن يكون عدد الدقائق الصلبة أو السائلة قليلاً جداً لكي لا تقوم ظواهر التوهج بحجب الألوان الناتجة.

2- الألوان:

لكي تغدو الألعاب النارية جذابة يتوجب أولاً: إنتاج الضوء، وثانياً: تلوينه. ويتألف الضوء من أشعة كهربائية ومغناطيسية، ويشع بتردد (أو تواتر) محدد، أي: يصدر على شكل أمواج تنتشر باهتزازات خاضعة لتأثير الحقل الكهربائي والمغناطيسي. ويمكن لعيوننا أن تلتقط الإشعاعات الكهربائية المغناطيسية ذات الأطوال الموجية المحصورة بين 380 نانومتر (هذا يتفق مع اللون البنفسجي) و780 نانومتر (هذا يتفق مع اللون الأحمر). تكون الأطوال الموجية الوسطية من رتبة الأطوال الموجية لقوس قزح (أزرق وأخضر وأصفر وبرتقالي). وينتج اللون الأبيض من الإصدار المزامن للأطوال الموجية المتعددة للضوء المرئي. أما الأشعة الأخرى التي أطوالها الموجية أقل من 380 نانومتر فتدعى بالأشعة فوق

البنفسجية. وأخيراً تدعى الأشعة ذات الأطوال الموجية الأعلى من 780 نانومتر بالأشعة تحت الحمراء.

من المعروف أن طاقة الموجة E تتناسب طردياً مع ترددها (v) وكذلك يتناسب طول الموجة (λ) عكساً مع التردد ($\lambda = c/v$) حيث تشير c إلى سرعة الضوء أو سرعة الفوتونات المساوية 3.10^8 م/ثا. وهكذا فإن الطاقة المحمولة بأموال الضوء البنفسجي أكبر من تلك المحمولة بأموال الضوء الأحمر. ولصنع نماذج من النجوم بألوان مختلفة يتم اللجوء إلى المركبات الكيماوية التي تعطي ألواناً متباينة لدى احتراقها وأمكن تلخيصها في جدول خاص (2-7).

أشكال الناريات:

توجد عدة أشكال للناريات تتعلق بالمفعول الذي تخلقه اعتماداً على التركيب الكيماوي وبنية الانفجار. ويعتمد تركيبها على المبدأ نفسه مهما اختلفت هذه الأشكال: أسهم على شكل شلالات بحيرات وشمس وعلى ما يدعى بنار البنغال، والشموع الرومانية والمذنبات والحلزونيّات والقنابل.

إن القطعة الأكثر شعبية هي القنبلة ذائعة الصيت من النوع الأوروبي أو الياباني. تعبأ القنبلة الأوروبية بالمسحوق الأسود ويرافقه جهاز إشعال زمني التوقيت بالإضافة إلى حوالي ثلاثين كيساً صغيرة مملوءة بالمزيج الناري تدعى بالنجوم. يؤدي ترتيب النجوم داخل المزيج إلى مفعول مختلف تبعاً للترتيب. إذ يمكن أن يعطي ما يشبه أعشاب الزينة وسعف النخيل وأسهم الكستناء وأشجار الصفصاف متدلّية الأغصان. أما القنبلة اليابانية فتتشكل أيضاً من المسحوق الأسود المرصوص في قعر هاون خاص، إلا أن ترتيب النجوم داخل القنبلة يتم بصورة تتوزع فيها الشرارات الملونة بشكل تناظري.

تبين مما سبق أن الناريات تعتمد على ظاهرتين أساسيتين:

الاشتعال وإصدار الضوء بالإضافة إلى الصوت والموسيقى حيث يشكل كل ذلك الأساس لتشكيل ظواهر أخرى ضرورية لإنتاج المشاهد بألوان ممتعة تحجب الصعوبات والأسرار من ورائها.

المسحوق الأسود

يستخدم المسحوق الأسود الموجود في قاعدة السهم:

1- لإطلاق أو قذف القنبلة إلى أقصى ارتفاع ممكن تستطيع أن تنفجر عنده.

2- لتفجير الأسهم النارية وتشتيت النجوم في السماء أثناء الانفجار.

يتصف المسحوق الأسود بعدة ميزات أهمها:

قليل التكاليف - ومتوافر في الطبيعة وقليل السمية. ويعد المزيج الأسود ثابتاً بمعزل عن الرطوبة، إلا أن كمية قليلة من الطاقة كالشرارة ستعرض على الاشتعال.

السهم الناري:

لصنع درع السهم الناري الذي يطلق الحشوات ؛ تُلف الحشوات على عدة طبقات من العلب الورقية، وتوضع ضمن لفة ورقية، توضع بدورها في لفة أسطوانية ورقية. توضع الحشوة الانفجارية من المسحوق الأسود في مركز مكعبات الألوان. وعند انفجار المسحوق الأسود تشتعل المكعبات، وتُلفظ خارجاً، محدثة الانفجار اللامع. ويمكن أن تحدث ثلاثة انفجارات متعاقبة من البريق والتوهج الملون في حالة الحشوة من النوع الهوائي متعددة الانفجار (الأحمر والأبيض والأزرق). يطلق الدرع خارج أنبوب مدفع الهاون (أنبوب أسطواني مفتوح من إحدى نهايتيه وموجه للسماء). يُحمل المسحوق الأسود المطلق للحشوات في أسفل الدرع بالطريقة ذاتها التي يُحمل بها مسحوق المسدس في قاعدة خرطوشة الطلقة. يتم إشعال الفتيل الموجود من أعلى الدرع لأسفله بالتوقيت والميكانيكية نفسها التي تتم في أعلى الدرع. يحترق الفتيل حتى أسفل الدرع ويشعل الحشوة، حيث ينطلق الدرع

في الهواء بفعل طاقة الغاز المتحررة فجأة. يحترق الفتيل في هذا الوقت لمدة ثلاث ثوان قبل إشعال الحشوة الانفجارية الأولى في الدرع، محدثاً الوهج الأحمر في الهواء. يطلق على هذه العملية الانفجار الأولي. ويحدث بعده ما يدعى بالانفجار الثاني بعد ثانية ونصف محرراً سילاً من اللعان الأبيض. وينفجر باقي الدرع محرراً الوهج الأزرق بعد ثانية ونصف أخرى.

إن المواد الواردة في الجدول (7-2) تمزج تبعاً للون المطلوب مع بعض الإضافات مثل اللاكتوز والصمغ وغير ذلك لربط هذه المواد فيما بينها.

جدول (7-2): ملحق بألوان بعض المركبات الكيميائية التي تنتج أثناء احتراقها

اللون	العنصر	المركبات	الصيغة
البنفسجي	البوتاسيوم	نترات البوتاسيوم	KNO_3
		كلورات البوتاسيوم	KClO_3
الأزرق	النحاس	كلوريد النحاسي	CuCl
		كبريتات النحاس	CuSO_4
	الزنك (الخارصين)	مسحوق الزنك	Zn
الأزرق	الباريوم	نترات الباريوم	$\text{Ba(NO}_3)_2$
		كلوريد الباريوم	BaCl_2
		كلورات الباريوم	$\text{Ba(ClO}_3)_2$
الأصفر	الصوديوم	حماضات الصوديوم	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
		أكسيد الصوديوم	Na_2O
		نترات الصوديوم	NaNO_3
البرتقالي	الكالسيوم	نترات الكالسيوم	$\text{Ca(NO}_3)_2$
الأحمر	السترونسيوم	نترات	$\text{Sr(NO}_3)_2$
		هيدروكسيد	Sr(OH)_2
		كلوريد	SrCl_2
		أكسيد	SrO_2
		كربونات	SrCO_3
الأبيض	المغنيزيوم	مسحوق المغنيزيوم	Mg
	الألمنيوم	مسحوق الألمنيوم	Al
الفضي	التيتان	مسحوق التيتان	Ti
	الألمنيوم	مسحوق الألمنيوم	Al
الشرارات	الألمنيوم	حبيبات الألمنيوم	Al

الفصل الثامن

الهواء السائل

مقدمة:

تصنف الغازات بشكل عام وفق مجموعتين رئيسيتين وذلك بحسب قابلية الغاز للتسيّل.

المجموعة الأولى: و تضم الهيدروجين، الهيليوم، الأكسجين، الآزوت، الأرغون وأول أكسيد الكربون.

المجموعة الثانية: تضم الكلور، ثنائي أكسيد الكبريت، النشادر، ثنائي أكسيد الكربون، البروبان و المركبات الكربونية الفلورية (الفريونات).

لا يتم تمييع المجموعة الأولى بسهولة عند الدرجات العادية من الحرارة، بينما يتم تمييع غازات المجموعة الثانية في درجات الحرارة العادية وتحت تأثير ضغوط غير مرتفعة.

كان الهواء الجوي يُعد حتى نهاية القرن الثامن عشر جسماً نقياً واحداً، ولكن فيما بعد أظهرت التجارب التي أجراها كلّ من العلماء (شيلي، برستلي، لافوازيه) أن الهواء عبارة عن جسم مركب من غازين، غاز يساعد على الاحتراق سمّوه الأكسجين، وآخر لا يساعد على الاحتراق وسمّوه الآزوت، وقد برهن لافوازيه على ذلك بتجربة أكسدة الزئبق بأكسجين الهواء وتحول جزء من الزئبق إلى راسب أصفر محمر هو أكسيد الزئبق، وعند تسخين الأكسيد تفكك إلى زئبق حر وغاز الأكسجين، وقد برهن أن هذا الغاز يساعد على الاحتراق، بينما الغاز المتبقي في وعاء الأكسدة الأصلي هو غاز لا يساعد على الاحتراق، وسمّاه غاز الآزوت. وقد

كانت هذه التجربة من لافازية التجربة الأولى لتجزئة الهواء إلى عناصره الأولية وفق الطريقة الكيماوية، أما لتجزئة الهواء وفق الطرائق الفيزيائية فتعتمد بشكل رئيس على إسالة الهواء و تقطيره تقطيراً مجزئاً تبعاً لدرجات غليان مكوّناته.

تحضير الهواء السائل:

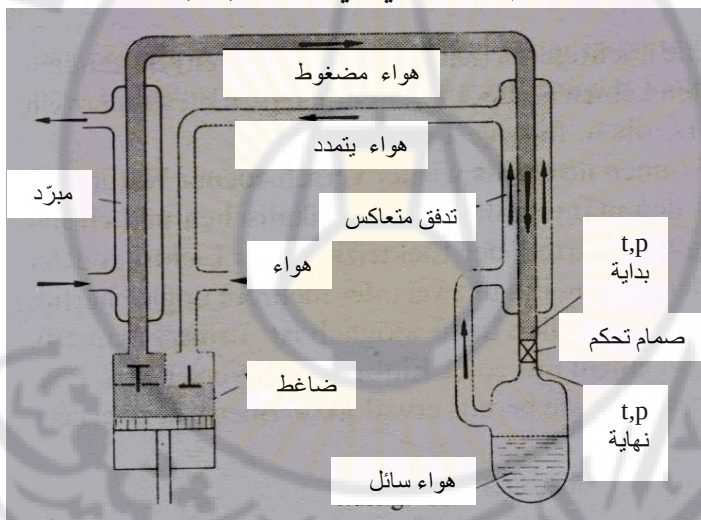
من أجل تميع وإسالة الهواء يجب تبريد الهواء إلى درجات حرارة منخفضة جداً إلى ما دون -192°C وذلك عند الضغط (1) بار. وبصورة عامة عندما يترك غاز مركب مثل الهواء ليتمدّد بشكل حر من الضغط المرتفع إلى الضغط المنخفض، فإن الغاز يبرد بشكل ذاتي، وتتنخفض درجة حرارته، حتى وإن لم ينجز الغاز خلال تمدده أي عمل يذكر. ومن ثمّ تنخفض درجة حرارته. وقد درست هذه الخاصية بشكل موسّع باستخدام علاقة مفعول (جول - تومسون)

$$\textcircled{1} \quad t_1 - t_2 = \mu \cdot (p_1 - p_2) \cdot \left(\frac{273}{273 + t}\right)^2$$

بداية نهاية بداية نهاية بداية

وقد تم تمييع الهواء فيما بعد باستخدام آلة لينده *Linde* حيث يعتمد مبدأ عمل هذه الآلة على امتصاص كمية من الهواء وضغطها بواسطة ضاغط كتيم من الضغط الجوي إلى حوالي 200bar (P_1). حيث يتم تبريد الضاغط وتخليصه من الحرارة المنتشرة عن ضغط الهواء بشكل مستمر، وذلك بواسطة مبرد مائي يحيط به، حيث تصبح حرارة الهواء المضغوط مقاربة جدا لحرارة ماء التبريد. فيما بعد يجري تحرير الهواء المضغوط عبر صمام خانق قابل للتحكم به إلى الضغط الجوي الأساسي (P_2) فإذا كانت درجة حرارة الغاز البدائية $t_1 = 15^\circ\text{C}$ فإننا سنحصل على تبريد بمقدار $45^\circ\text{C} = 200 \times (0.9) \times \frac{1}{4}$ {حيث يساوي معامل

الانضغاط درجة/ $\frac{1}{4}$ عند $\mu = \text{bar}$ القيم غير المرتفعة من (P_1) . ومن ثم سنحصل على هواء مبرد درجة حرارته $t_2 = -30^\circ\text{C}$. وهكذا يتدفق هذا الهواء البارد في المبادل الحراري ذي التدفق المتعاكس باتجاه معاكس للهواء الداخل إلى الضاغط، فتتخفض بذلك درجة حرارة الهواء الداخل، بحيث تصبح t_1 منخفضة بشكل كبير عن المرحلة الأولى، وعبر تمدد هذا الغاز للمرة الثانية تنخفض درجة حرارته أكثر فأكثر وفقاً لعلاقة مفعول (جول - تومسون) (1) وهكذا تنخفض درجة حرارة الهواء من مرة إلى أخرى، إلى أن يصل الهواء إلى مرحلة التميع و التسيّل فيبدأ بالتميع. وهذا ما يوضحه الرسم التخطيطي في الشكل (25).



شكل (25): مخطط تفصيلي لتحضير الهواء السائل

وفق آلة "Linde"

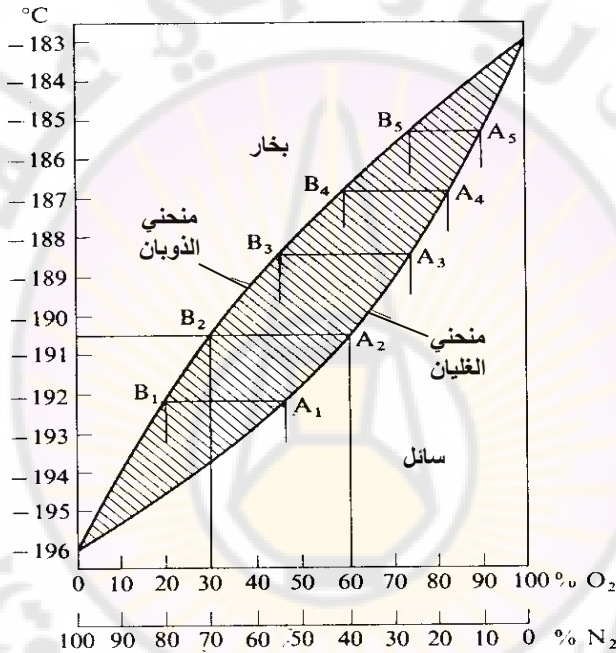
يحفظ الهواء السائل في المختبر بوعاء عازل للحرارة يسمى دواراً "Dwar" أو ترمساً. يجري تمييع الهواء بكميات كبيرة للحصول على الأكسجين و الآزوت وكذلك الغازات الخاملة صناعياً، والآلات الضخمة حالياً تنتج حوالي 200000m^3 هواء سائلاً في الساعة الواحدة، وعندما يكون الهواء السائل المحضر طازجاً يكون

عديم اللون وعند تركه لفترة زمنية يتحول لونه تدريجياً للأزرق الفاتح بسبب الآزوت (-196) م° الذي يغلي بصورة أسرع من الأكسجين المائل للزرقة (-183) م° ومع مرور الوقت يرتفع محتوى الأكسجين في الهواء السائل، ويسبب تركه لفترة زمنية ارتفاع نقطة غليان الهواء السائل من -194.5 م° إلى -185 م° وأكثر. وتزداد الكثافة من 0.9g/cm^3 إلى 1.1g/cm^3 . فعند ملء وعاء من النحاس بالآزوت السائل فإن أكسجين الهواء يتكاثف على الجدران الخارجية له و يتقطر من أسفل الوعاء. ومن المثير للاهتمام هو تغير خواص المواد التي يجري تبريدها لدرجة حرارة الهواء السائل. ومن هذه التغيرات:

- تغيرات في اللون: حيث يصبح لون زهر الكبريت الأصفر في أنبوب الاختبار عند غمسه بالهواء السائل أبيض كالطباشير.. (تغيرات بنيوية).
- تغيرات في المرونة: فعند غمس كرة مطاطية في الهواء السائل تصبح قاسية كالزجاج، وتنكسر إلى شظايا عند رميها إلى الأرض.
- تغيرات في الحالات التجمعية للمواد: فعند صب قليل من الزئبق السائل في الهواء السائل يتحول إلى كرات صغيرة قاسية تشبه معدن الفضة. أو عند غمس تقاحة أو وردة في الهواء السائل يتجمد الماء مباشرة داخل الخلايا، وتصبح قاسية وهشة بحيث يمكن تحويلها إلى مسحوق بودة بأصابع اليد.
- تغيرات في الناقلية: إن غمس سلك من النحاس في الهواء السائل يزيد ناقليته بشكل ملحوظ وكبير. وعند الدرجات المنخفضة جداً يتحول إلى ما يسمى الناقل (السوبر لايت) ذي مقدرة التوصيل الأعظمية.
- تغيرات في خواص الاحتراق: عند رمي قطعة من الجمر في الهواء أو الأكسجين السائل تشتعل بعنف بلهب فاتح رغم الانخفاض الشديد في درجة الحرارة -183 م°.

التقطير المجزأ للهواء السائل:

يمكن إجراء التقطير المجزأ على الهواء السائل للحصول على المكونين الأساسيين في الهواء هما الأكسجين و الآزوت. إن آلية العمل لهذا التقطير تجري وفقاً للمخطط التالي شكل (26):



شكل (26): مخطط التقطير المجزأ والتكاثف لمزيج N_2/O_2

جريان عملية التقطير المجزأ للمزيج السائل N_2/O_2 :

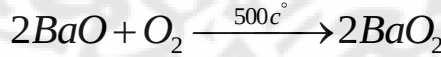
لو أخذنا مثلاً مزيجاً سائلاً مؤلفاً من ($N_2\%40 + O_2\%60$) وقمنا بتدفئة هذا المزيج لوجدناه يبدأ بالغليان عند الدرجة - (النقطة A_2 على المخطط). وفي الوقت نفسه ينشأ بخار له التركيب ($N_2\%70 + O_2\%30$) وهو ما يوافق (النقطة B_2). وبما أن البخار أغنى بالآزوت من السائل فقد أصبح السائل أغنى نسبياً بالأكسجين. وهذا يعني بحسب منحنى الغليان ارتفاع نقطة غليان المزيج، ومن ثم

ستكون الحركة على منحنى الغليان أثناء عملية التقطير باتجاه النقطة A_3 صعوداً.

إن تركيب المزيج في طور البخاري في النقطة B_3 يماثل تركيب السائل في النقطة A_1 ومتوازن معه، وكذلك بالنسبة لـ B_4 مع A_2 و B_5 مع A_3 .
ينفصل عند النقطة A_2 الهواء السائل إلى قسم غازي غني بالآزوت (B_3) و قسم سائل غني بالأكسجين (A_3)، حيث B_3 تقع في منتصف المسافة بين B_2 و B_4 و A_3 في منتصف المسافة بين A_2 و A_4 وتركيب المزيج في النقطة A_3 (N_2 % 25 + O_2 % 75) وفي النقطة B_3 (N_2 % 55 + O_2 % 45).

إنّ تكثيف الغاز بشكل تام في النقطة (B_3) يؤدي إلى سائل له تركيب (A_1) الذي يعطي عند غليانه بخاراً غنياً بالآزوت تركيبه في النقطة B_1 [O_2 % 20 + N_2 % 80]. ومن جهة أخرى يؤدي تبخير المزيج السائل في النقطة (A_3) بشكل تام إلى بخار له تركيب (B_5) الذي يعطي عند التكثيف سائلاً غنياً جداً بالأكسجين (A_5) وتركيبه [N_2 % 10 + O_2 % 90]. وفق هذه الطريقة وعبر إعادة التقطير والتكثيف يتم بنجاح الحصول على الأكسجين النقي من مزيج الهواء السائل.

أما قديماً فقد كان يحضّر غاز الأكسجين بشكل نقي في المختبر وفق طريقة (برين) والتي تعتمد بشكل رئيس على أكسيد الباريوم وفق التفاعل:



حيث يعمل أكسيد الباريوم كحامل لغاز الأكسجين، فعند تسخينه في الهواء عند الدرجة 500 م° يتأكسد إلى ثنائي أكسيد، وعندما يراد الحصول على الأكسجين يسخن فوق الأكسيد إلى 700 م° فينتطلق الأكسجين. وكذلك يمكن عبر تحليل الماء إلى مكوناته الأساسية كهربائياً الحصول على الأكسجين النقي. وهذه الطريقة

تناسب البلدان الغنية بالتيار الكهربائي، وهي مناسبة جداً لاستحصال نظير الأكسجين O^{18} من H_2O^{18} . كذلك يمكن الحصول عليه من المركبات الغنية بالأكسجين مثل الأكاسيد. فعند تسخين الأكاسيد التالية تتفكك وتعطي الأكسجين:

$Ag_2O, Au_2O, HgO, H_2O_2, \dots$

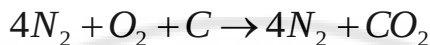
يتم تخزين الأكسجين السائل كغيره من الغازات في أوعية معدنية تتحمل ضغطاً حتى (1220-1400) نيوتن/سم² معزولة حرارياً، ويتم نقلها وتداولها بسهولة ويسر. كما يتم تخزين الأكسجين الغازي بأسطوانات زرقاء اللون، لتمييزه عن بقية الغازات. وعلى الرغم من أن الأكسجين الغازي أقل كلفة في تحضيره إلا أنه أكثر كلفة في نقله مما يدعو لندرة نقله إلا بالأنابيب عند إمكانية استخدامها التي يمكنها تحمل ضغط يقارب 140 نيوتن/سم². ويعطي المتر المكعب الواحد من الأكسجين السائل حجماً من الأكسجين الغازي في الشروط النظامية يساوي 862 م³.

غاز الآزوت:

إن غاز الآزوت يمثل ما قيمته 75.51% وزناً من الهواء حيث يعد المكوّن الرئيس للهواء، وكما سبق وذكرنا يحضر الآزوت صناعياً وفق طريقة لينده "*Linde*" من تقطير الهواء السائل. وإن عملية فصل الأكسجين الموجود إلى جانب الآزوت في الهواء السائل يتم إما بالطرائق الفيزيائية أو بالطرائق الكيماوية.

لم يعد استحصال الآزوت بالطريقة الكيماوية القديمة جارياً اليوم، ولم تعد تمتلك أية أهمية صناعية مقارنة بطريقة لينده "*Linde*". حيث كان يعتمد وفق هذه

الطريقة على الفحم كمادة رابطة للأكسجين وذلك عند حرق الفحم بكمية فائضة من الهواء وفق التفاعل:

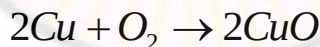


وعند معالجة المزيج الغازي الناتج بمحلول كربونات البوتاسيوم:



أمكن التخلص من غاز CO_2 للحصول في النهاية على غاز الآزوت المشوب بالغازات النادرة والتي تبلغ نسبتها في الهواء حوالي 1% ولكن هذه النسبة ليست ذات أهمية، ولا تؤثر في خواص غاز الآزوت الناتج، نظراً للخمول الكيميائي الذي تتمتع به الغازات النادرة.

يتم تداول غاز N_2 صناعياً وتجارياً سواء كسائل في أوعية فولاذية معزولة، أو في أسطوانات فولاذية خضراء اللون تحت ضغط قدره حوالي 200 بار، ويكون عادة حاوياً على آثار من غاز الأكسجين من مرتبة 20ppm ويمكن خفض آثار الأكسجين هذه إلى 2ppm عبر إمرار غاز الآزوت فوق السيليكا المحملة بالنحاس وذلك عند الدرجة 160-180م° حيث يتم التفاعل، وتنخفض نسبة الأكسجين إلى أقل حد ممكن:



استخداماته:

أما عن استخدامات غاز الآزوت أو الآزوت السائل فهي كثيرة جداً صناعياً وطبياً وتقنياً، فغاز الآزوت يدخل في الكثير من التفاعلات سواء العضوية أو اللاعضوية لتأمين الوسط الخامل كيميائياً، نظراً لخموله وللسبب نفسه يستخدم لأغراض الحفظ. كما يستخدم الآزوت السائل كعامل تبريد وكمطهر في أبحاث الفضاء. وطبياً يستخدم الآزوت السائل لحفظ زمر الدم لسنوات عديدة في حين كانت تحفظ سابقاً لمدة 21 يوماً فقط.

الغازات النادرة(الخاملة):

تشتمل هذه الفصيلة على كل من:

الهليوم	النيون	الآرغون	الكريبتون	الكزينون	الراديون
He	Ne	Ar	Kr	Xn	Rn

إن هذه الغازات تتميز بخمولها الكيماوي، ويمكن لبعضها مثل النيون و الكريبتون والكزينون أن يتشرد، و ينقل التيار الكهربائي، بفرق كمون أصغر مما يلزم لغازات كثيرة أخرى.ولذلك تستعمل هذه الغازات أو خلائطها في صناعة المصابيح. كما أن عنصر الآرغون يتميز بوفرتة النسبية في الطبيعة مقارنة ببقية الغازات الخاملة ودرجة غليان هذه العناصر هي:

	He	Ne	Ar	Kr	Xn	Rn
درجة الغليان	-269	-246	-186	-151.7	-109.1	-61.7
النسبة الوزنية	0.0000724	0.001267	1.2280	0.000330	0.000039	$4.6.10^{-17}$

على الرغم من انخفاض نسبة غاز الهليوم في الهواء فهو يوجد في الفضاء المحيط والشمس والنجوم بوفرة، كما يوجد في الغازات الطبيعية في قشرة الأرض كنتاج تحلل من المواد والعناصر النشطة إشعاعياً(التحلل من النوع α). إن الحصول على غاز الهليوم صناعياً يتم بشكل عام من الغازات الطبيعية في أمريكا، حيث تعد منابع الغاز الأمريكية غنية بالهليوم، حيث تتراوح نسبة الهليوم من(1-8)% الأمر الذي يسمح بإنتاج عدة مئات الآلاف من الأمتار المكعبة من غاز الهليوم سنوياً.

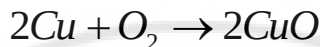
وصناعياً يتم في البدء استبعاد غاز ثاني أكسيد الكربون من الغاز الطبيعي عبر إمراره في الماء و الكلس المطفأ. وفيما بعد يضغط الغاز الناتج بالتدريج، ثم يترك يتمدد عبر صمام، فتتخفض درجة حرارته إلى -250 م° في هذه الحالة يبقى الهيليوم بشكله الغازي غير مكثف، حيث ينتج بنقاوة أعلى من 99%. بينما تتحول بقية الغازات إلى سائل، وتتم إسالة الهيليوم بآلة لينده نفسها "*Linde*" ولكن باستخدام الآزوت السائل للتبريد، حيث يقوم جهاز "*Linde*" بضغط الهواء إلى 185 نيوتن/سم² ثم تبريده في مبرد حتى -193 م° عن نقطة خروج الهيليوم و الآزوت لإعادة تدويرهما، عندئذ يبرد الهيليوم بالآزوت السائل حيث تصل درجة حرارته إلى -193 م° عبر تبريده بالهيليوم المعاد تدويره، وعند ذلك ينقسم تيار الهيليوم إلى قسمين: أولهما يتجه نحو عنفة التمدد وما تبقى نحو المبادل الحراري فصمام التمدد للحصول على الهيليوم سائلاً. ويتم نقل الهيليوم السائل بحاويات معزولة ومحاطة بطبقة من الآزوت السائل منعا لتجميده كل ما يمكن ملاسته. أما في المختبر فيتم إنتاجه عبر تسخين المعادن والغازات الحاوية على الهيليوم مثل:

[Monazit] (Ce,Th)(PO₄,SiO₄) و [Cleveit]UO₂

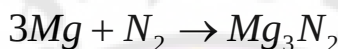
و [Thorianit]ThO₂

وذلك للدرجة ما فوق 1000C°، حيث أن 1 كغ من UO₂ أو ThO₂ أو Monazit يعطي حوالي (7-8) ليتر غاز هيليوم. أما للحصول على غاز النيون و الأرجون و الكريبتون و الكزينون فيتم حصرًا عبر التقطير المجزأ للهواء السائل، وفي هذه الحالة يجب التخلص من المكونين الرئيس للهواء، وهما: الآزوت و الأكسجين. ويتم هذا عبر الطرائق الكيماوية والفيزيائية. فالطرائق الكيماوية يمكن استخدامها في المختبر، أما الطرائق الفيزيائية فتستخدم في المصانع حيث تستحصل هذه الغازات صناعياً. ففي المختبر يجري

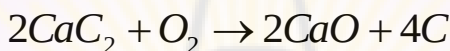
استبعاد الأكسجين من الهواء المخلص من الرطوبة و CO₂ وذلك عبر إمراره على النحاس المسخن وفق:



أما الآزوت فيجري استبعاده عبر تسخين الهواء وإمراره على عنصر المغنيزيوم أو الكالسيوم الساخن وفق:



و يمكن التخلص من الأكسجين و الآزوت بتفاعل واحد أو عملية واحدة باستخدام كربيد الكالسيوم (CaC₂) والتسخين في الدرجات العالية من الحرارة حيث ستم التفاعلات التالية:



كالسيوم سيان أميد

إن الغاز المحصول عليه وفق هذه الطرائق يتكون بشكل رئيس من الأرجون الذي تبلغ نسبته حوالي 99.8 % حجماً. أما الغازات النادرة المتبقية فتبلغ نسبتها حوالي 0.2 % حجماً فقط.

ويتم صناعياً الحصول على الغازات النادرة عبر التقطير المجزأ للهواء السائل وذلك تبعاً لدرجات غليانها المختلفة ووفق طريقة لينده "*Linde*".

He	Ne	N ₂	Ar	O ₂	Kr	Xe
-269	-246	-196	-186	-183	-153	-108C°

يمكن في الواقع الحصول عند التقطير المجزأ للهواء على أربع مجموعات رئيسية وذلك بسبب التقارب النسبي لدرجات غليانها:

1- مجموعة مؤلفة من He, Ne, N₂

2- مجموعة مؤلفة من N₂, Ar

3- مجموعة مؤلفة من Ar, O₂

4- مجموعة مؤلفة من Kr, O₂, Xe

تمثل هذه المجموعات نقطة البداية للحصول على الغازات النادرة كل على حدة وبشكل نقي باستخدام طرائق الفصل الكيماوية والفيزيائية.

في الواقع إن الكميات المحصول عليها من الكريبتون و الكزيتون من المجموعات السابقة مقارنة بالناتج الرئيس (هليوم، نيون، آرغون) هي كميات صغيرة (حوالي بضع مئات من الأمتار المكعبة سنوياً) ولا تكفي حقيقة لسد حاجة صناعة المصابيح المتوهجة، و للحصول على كميات أكبر من الكزيتون و الكريبتون تم الاعتماد على طريقة جورج كلاود (Georges Claude) التي يتم عبرها الحصول على Xe, Kr كنواتج رئيسية. يعتمد مبدأ هذه الطريقة على عدم إسالة كل كمية

الهواء وإنما إسالة $\frac{1}{10}$ فقط من هذه الكمية وبهذه الكمية الصغيرة فقط يجري

استخلاص الغازات الخاملة الثقيلة وكمية صغيرة جداً من الأكسجين من الكمية المتبقية $\frac{9}{10}$ والمبردة إلى حدود نقطة التسييل. إن محلول الكريبتون و الكزيتون في

الهواء السائل المحضّر وفق هذه الطريقة يجري تنقيته فيما بعد.

أما للحصول على غاز الرادون الذي يعد أثقل الغازات الخاملة فيجري استحصاله من محلول ملح الراديوم المشع الذي يتحلل إشعاعياً معطياً غاز الرادون، وذلك بوضع محلول الراديوم لمدة أربعة أسابيع متواصلة في وعاء محكم الإغلاق ثم

يجري طرد الأكسجين و الهيدروجين المتولدين من التحليل الإشعاعي للماء , ويضخ فيما بعد الرادون تحت الفراغ بواسطة مضخة.

ومن الغازات المهمة الموجودة أيضا في الهواء غاز ثاني أكسيد الكربون وكذلك غاز الهيدروجين. فغاز CO_2 يشكل جزءاً من الهواء ونسبته 0.03 % وزناً وجزءاً من مياه البحار وقدره 0.0005 % وزناً وكذلك في الينابيع المعدنية. أما في الحالة الصلبة فيوجد CO_2 على شكل $CaCO_3$ و $MgCO_3$ بكميات كبيرة على سطح الأرض.

أما غاز الهيدروجين فيوجد في الطبقة الهوائية القريبة من سطح الأرض على شكل آثار ضئيلة جداً, تبلغ حوالي 5×10^{-5} % حجماً, ومع الارتفاع في طبقات الغلاف الجوي صعوداً تزداد هذه النسبة و عند الارتفاع إلى حوالي 100 كم تظهر حول الأرض طبقة رقيقة جداً مؤلفة غالباً من الهيدروجين فقط. أما في الحالة الصلبة فيوجد الهيدروجين كما نعلم مرتبطاً مع ذرات ومركبات تكاد لا تحصى, ويكفي كونه جزءاً من الماء, وإن أكثر من نصف كتلة الشمس مؤلفة من الهيدروجين الذي يعطي باندماجه الهليوم وتحرر طاقة هائلة نتيجة ذلك تمنح الأرض الدفء و الضوء منذ مليارات السنين.



الفصل التاسع

صناعة السيليكونات

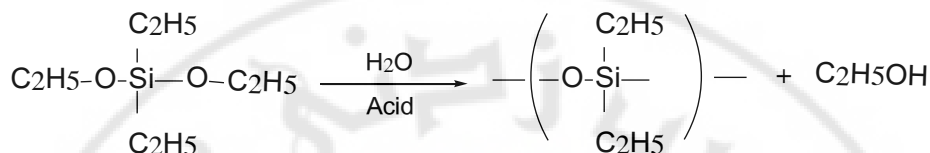
مقدمة:

على الرغم من أن المركبات العضوية لعنصر السيليكون حُضرت منذ عام 1863 وأن البولييمرات الأولية السيليكونية معروفة منذ أكثر من مئة عام فقد تم البدء عملياً بالاستخدام التقني للسيليكونات منذ أربعينيات القرن العشرين. ويعود ذلك إلى اكتشاف طريقة الاصطناع المباشر لمركبات ميثيل السيلان "Methylsilane" من قبل الكيميائي "Rochow" التي أمكن عبرها الحصول بسهولة على كميات صناعية كبيرة من مركبات السيلان صعبة التحضير حتى ذلك الوقت. ويضاف إلى ذلك الحاجة إلى زيوت و بولييمرات عالية الثبات، وبشكل خاص من أجل المتطلبات والاحتياجات العسكرية. فمنذ خمسينيات القرن الماضي شهدت السيليكونات تطوراً اقتصادياً عظيماً، ولا يزال حتى يومنا هذا. فقد حظيت السيليكونات بفضل خصائصها الهامة بتطبيقات صناعية هامة في جميع المجالات الصناعية تقريباً، حيث عجزت البولييمرات العضوية المألوفة عن الإيفاء بالغرض بشكل كامل.

في عام 1863 حَضَّر كل من فريدل و كرافت رباعي إيثيل السيلان عند مفاعلة ثنائي إيثيل الزنك مع رباعي كلوريد السيليكون وفق التفاعل:



وفي عام 1872 أنتج لادن بورغ أول بوليمير لعنصر السيليكون، وهو عبارة عن زيت لزج جداً، وذلك عند مفاعلة ثنائي إيتوكسي ثنائي إيثيل السيلان مع الماء بحضور آثار ضئيلة من الحمض وفق التفاعل:



فيما بعد قام الكيميائي نثرثليس كيبينغ "Nevertheless Kipping" بعدد من الإسهامات القيّمة لصناعة السيليكونات الحديثة. ففي عام 1904 أدخل استخدام تفاعلات غرينيار من أجل تحضير مركبات كلور السيلان، وبعد ذلك اكتشف مبدأ التكاثف ما بين الجزيئات لمركبات ثنائي هيدروكسي السيلان، الذي يعد القاعدة الأساسية لعملية البلمرة الحالية.

كُلف J.F.Hyde في عام 1931 في معامل الزجاج في مدينة كورنينغ مهمة تحضير بوليمرات ذات خصائص وسطية بين البوليمرات العضوية والزجاج اللاعضوي. فالمهمة الأساسية كانت تحضير ريزين مقاوم حرارياً لاستخدامه في صناعة الزجاج المخصّب، لإعطاء وسط مرن عازل كهربائياً، وكنتيجة لذلك تم تحضير ريزينات سيليكونية جديدة.

التسمية:

قبل مناقشة القضايا الكيماوية والتكنولوجية للبوليمرات السيليكونية من الضروري اعتماد طرائق تسمية المركبات السيليكونية. إن المصطلحات الفنية المستخدمة ستكون نفسها المختارة والمُعترف بها من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية. إن الصيغة المستخدمة كأساس للتسمية هي السيلان $[\text{SiH}_4]$ مقارنة بعنصر الميثان $[\text{CH}_4]$. كذلك يمكن تسمية هيدريدات السيليكون ذات النمط

$[\text{SiH}_3(\text{SiH}_2)_n\text{SiH}_3]$ بمركبات ثنائي أو ثلاثي أو رباعي السيلان وذلك بحسب عدد ذرات السليكون الموجودة في المركب.

والأمثلة التالية توضح ذلك:

ثنائي ميثيل سيلان $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$

ثلاثي كلورو ميثيل سيلان $\text{CH}_3.\text{Si}.\text{Cl}_3$

إيثيل ثلاثي فينيل سيلان $(\text{C}_6\text{H}_5)_3.\text{Si}.\text{C}_2\text{H}_5$

يُطلق على المركبات ذات الصيغ التالية: $\text{SiH}_3.(\text{OSiH}_2)_n.\text{O}.\text{SiO}_3$ ثنائي سيلوكسان، ثلاثي سيلوكسان،... الخ، وذلك حسب عدد ذرات السليكون الموجودة في المركب، كذلك إن البولييمرات التي تحتوي على الزمر $[-\text{Si}-\text{O}-]$ بشكل رئيس والمرتبطة بزمر جانبية عضوية سائدة يطلق عليها اسم سيلوكسانات البولييمرات العضوية أو اختصاراً (سيليكونات).

إن مشتقات الهيدروكسيل للسيلانات التي فيها الهيدروكسيل مرتبطة بشكل مباشر بذرة السليكون ويمكن تسميتها بإضافة الوسمة أول OH - أو ثنائي أول diol - أو ثلاثي أول triol ... الخ.

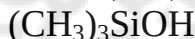
أمثلة:



Silanol



Silanediol



Trimethy silanol



Ethoxydiphenyl silanol

طبيعة الروابط الكيماوية للمركبات الحاوية على السليكون:

يمكن تلخيص مايتعلق بطبيعة الروابط الكيماوية للمركبات السيليكونية وصفات البولييمرات السيليكونية المنبثقة عنها كما يلي:

- 1- يكون السيليكون في المعتاد رباعي التكافؤ ولكن يمكن أن يبدي صفات سداسية التساند.
- 2- إن السيليكون أكثر كهرجابية من الكربون ولهذا السبب تكون الروابط مستقطبة (نسبة الرابطة الأيونية تبلغ 12 %).
- 3- إن فعالية ونشاط الرابطة Si-C يتعلق بطبيعة الزمرة المستبدلة التي تدخل إلى ذرات السيليكون أو الكربون.
- 4- إن دخول ذرة السيليكون إلى داخل البوليمر لا يضمن مطلقاً الثبات الحراري الجيد.
- 5- إن الرابطة Si-O في السيلوكسانات تمتلك عدة خصائص مثيرة للاهتمام حيث أنها مناسبة لوصف سيلوكسانات البوليمرات العضوية.

خواص السيليكونات:

إن الجزء الأساسي (سيليكون - أكسجين) في المركب مع السلاسل الجانبية العضوية الثابتة نسبياً يقود إلى سلسلة من الخصائص النموذجية للسيليكونات.

1- الثبات الحراري المرتفع:

عند مناقشة مسألة الثبات الحراري يجب التمييز بين ثبات السلسلة الجانبية العضوية [R] وبين ثبات الهيكل الأساس للسيليكونات وهو [Si-O-Si]. فقد قيس أعمار النصف التالية لسيليكونات تحتوي على سلاسل جانبية R مختلفة وذلك عند 250م°، يوضحه الجدول (1-9):

جدول (1-9): أعمار النصف كتابع للسلسلة الجانبية

أعمار النصف مقدرة بالساعة	السلسلة الجانبية R
>100000	C ₆ H ₅
>10000	CH ₃
6	C ₂ H ₅
7	C ₃ H ₇
101	C ₂ H ₃

فعند تحطم السلسلة الجانبية تنشأ مراكز للتشابك جديدة تؤدي إلى جفاف و قساوة السيليكونات شيئاً فشيئاً، وفي النهاية ينشأ ويتبقى الهيكل الأساس [Si-O-Si] الذي يستطيع أن يحقق وظيفة المادة الرابطة حتى أكثر من 1000 م°. إن الثبات الحراري حتى الدرجة 300 م° يكفي في الواقع إذا كان المقصود قياس خواص المرونة، وقساوة الجمل السيليكونية المحشوة بشكل جيد يمكن أن تبقى سليمة حتى درجة حرارة أكبر من 1000 م°.

2- الثبات ضد عوامل الطقس:

لا تمتص السيليكونات في مجال الأشعة ما فوق البنفسجي (UV) إلا بشكل ضئيل. هذا بالإضافة إلى كون السيليكونات ذات تأثير كاره للماء مرتفع (hydrophobic)، وغير قابلة للاصفرار، لعدم إمكانية تشكل الروابط المزدوجة، كل هذه الصفات تجعل السيليكونات مقاومة تجاه عوامل الطقس. فالسيليكونات النقية تستطيع أن تبقى أكثر من 12 عاماً تحت عوامل الطقس القاسية دون أن تتأثر أو أن تفقد شيئاً من لمعانها.

3- الخواص الكهربائية:

تعد السيليكونات بشكل عام عوازل جيدة للتيار الكهربائي، وفيما يلي نورد أهم الخواص الكهربائية للسيليكونات كما هو مبين في الجدول (2-9).

جدول (2-9): الخواص الكهربائية للسيليكونات

المقدار	الواحدة	الخواص الكهربائية
85	KV /mm	الجهد المطبق
31 حتى 30	-	قيمة العزل الكهربائي عند 100 حتى 1000 هرتز
5 حتى $20 \cdot 10^{-4}$	-	عامل الفقد العازلي عند 50 هرتز حتى 100 كيلو هرتز عند 20°C
10^{15}	Ohm.cm	المقاومة النوعية لمرور التيار

4- الثبات الكيماوي:

تتعلق ثباتية السيليكونات تجاه المذيبات كثيراً بدرجة التقسية (التصلد). تؤثر المحالّات الجيدة مثل المحالّات العطرية و الاسترات والمواد الهيدروكربونية على السيليكونات فتحلها أو تجعلها تنفخ. إن الثباتية تجاه الحموض المعدنية جيدة (وبشكل خاص تجاه حمض الكبريت الساخن والمركز)، وكذلك تجاه الوقود والزيوت المعدنية والنباتية، ولكن بالمقابل تتحلل سيليكونات الميثيل بشكل كامل في الأوساط القلوية، في حين نجد أن السيليكونات الفينيلية أكثر ثباتاً في هذه الأوساط، وبشكل عام تمتاز السيليكونات ذات السلاسل الجانبية الأليفاتية الأطول بثبات زمني جيد في التربة القلوية مثل الملاط والبيتون وما شابهما.

5- الخواص الفيزيولوجية:

إن السيليكونات هي مواد مأمونة بشكل واسع، ولا ضرر من استخدامها فيزيولوجياً. فالزيوت السيليكونية تستخدم في الطب بكثرة (كمواد مألئة) وكذلك في عالم التجميل، كذلك يسمح للكاوتشوك (المطاط) السيليكوني و للسيليكونات بشكل

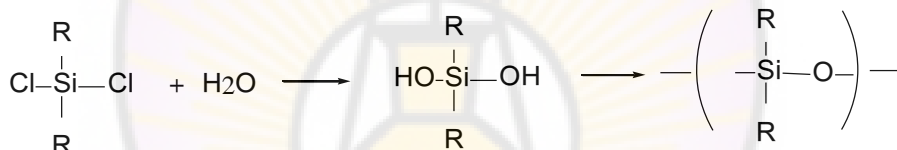
عام بلامسة الأطعمة كما تستخدم السيليكونات في الصيدلة كأقراص مساعدة للحيوانات.

6- الخواص الميكانيكية:

لا تتمتع السيليكونات بشكل عام بالقيم والخواص الميكانيكية التي تتمتع بها البوليمرات العضوية المنافسة الأخرى.

تحضير مركبات السيليكون الوسطية:

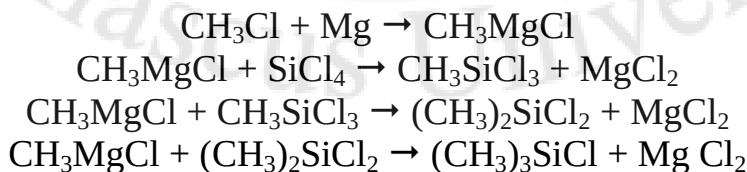
تحضر سيلوكسانات البوليمرات العضوية بشكل عام عند مفاعلة مركبات كلوروسيلان مع الماء لإعطاء المركبات الهيدروكسيلية التي تتكاثف لتعطي بنية البوليمر وفق التفاعل:



يمكن لهذه المركبات أن تحضر بعدة طرائق مختلفة منها أربع طرائق ذات قيمة اقتصادية وهي:

1- طريقة غرينيار:

إن استخدام كواشف غرينيار ذات الصيغة $[\text{RMgX}]$ لتحضير مركبات كلوروسيلان الألكيلية والعطرية طُبقت من قبل الكيميائي "Kipping" في عام 1904 وقد كانت الطريقة المخبرية المفضلة لتحضير هذه المركبات. والطريقة بمجملها توضحها التفاعلات التالية:

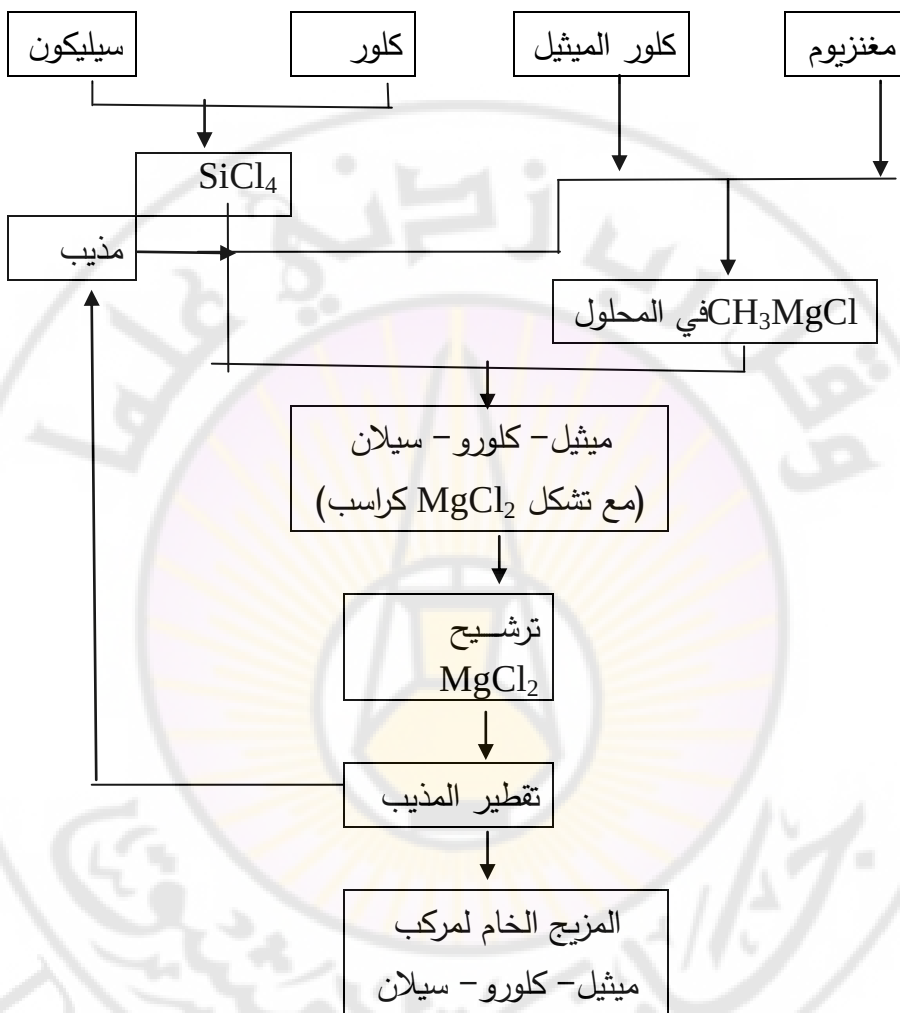


يحدث هذا التفاعل على مراحل ولكن بسبب التباين في فعاليات المركبات الوسطية فقد تم الحصول على مركب ثنائي كلوروثنائي ميثيل - السيلان بمرود مرتفع. وتم الحصول على النواتج من مزيج التفاعل بعملية الترشيح لاستبعاد كلوريد المغنيزيوم ثم عملية تقطير مجزأ لاحقة. وإن التقطير المجزأ هنا هو مرحلة صعبة إلى حد كبير في هذه العملية بسبب تقارب درجات غليان مركبات كلوروسيلان وبعض النواتج الثانوية. والجدول (3-9) يوضح ذلك:

جدول (3-9): درجات غليان بعض مركبات كلوروسيلان والمركبات ذات الصلة

المركب	درجة الغليان (°م)
$(CH_3)_2 SiCl_2$	70
CH_3SiCl_3	65.7
$(CH_3)_3SiCl$	57
CH_3SiHCl_2	41
$SiCl_4$	57.6
$(CH_3)_4 Si$	26

كانت طريقة غرينيار الطريقة الأولى المستخدمة تجارياً لإنتاج مركبات السيليكون الوسطية. و المخطط التالي (شكل 27) يوضح عملية الحصول على هذه المركبات.



الشكل (27):

((مخطط لطريقة غرينيار الكلاسيكية لتحضير مركبات ميثيل - كلورو - سيلان))

2- الطريقة المباشرة (طريقة روخو):

يجري اليوم تصنيع معظم السيليكونات الميثيلية بواسطة الطريقة المباشرة. ففي عام 1945 وجد "Rochow" مجموعة متنوعة من الهاليدات الألكيلية والأريلية يمكن

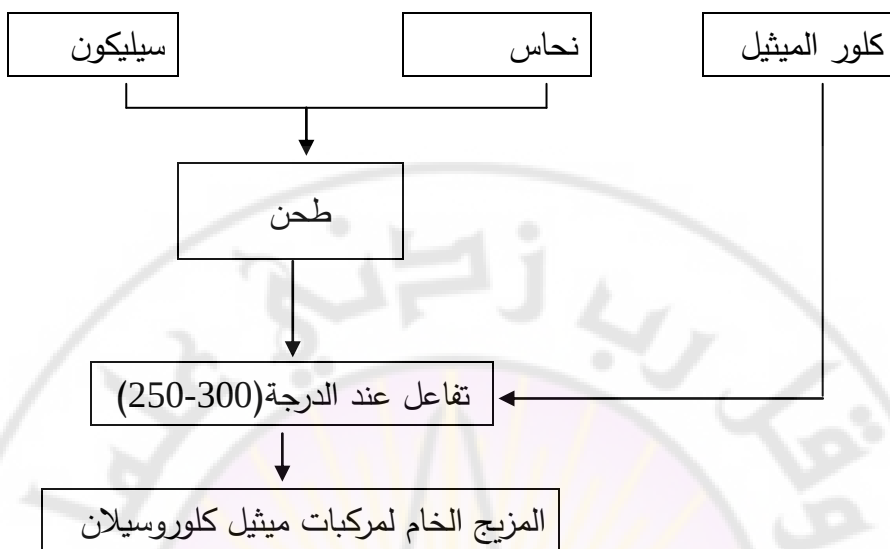
لها أن تتفاعل مع السيليكون العنصري لإعطاء هاليدات السيليكون العضوية الموافقة.



تمرر في الواقع أبخرة هاليدات الهيدروكربون مثل كلور الميثيل عبر مزيج مسخن من السيليكون والنحاس في أنبوب التفاعل عند درجة حرارة التبخير من أجل الحصول على مردود جيد لمركبات ثنائي كلوروسيلان، وقد جرت العادة أن تكون درجة الحرارة في المجال (250-280) م°. ولقد استخدم مسحوق ناعم من عنصري السيليكون والنحاس بنسبة 10:90 من أجل تحفيز العملية في صناعة مركبات كلوروسيلان الألكيلية.

إن الحفّاز المستخدم لا يحسن فقط الفعالية والمردود ولكن أيضا يجعل التفاعل أكثر إنتاجاً. وقد دلت الدراسة على أن ناتج التفاعل (فيما لو استخدم كلور الميثيل) يتألف بشكل رئيس من حوالي 73.5% ثنائي ميثيل، ثنائي كلوروسيلان و 9% ثلاثي كلورو ميثيل سيلان و 6% كلورو، ثلاثي ميثيل سيلان، ويرافقها كميات ضئيلة من السيلانات الأخرى، ورباعي كلور السيليكون وأجسام أخرى ذات درجات غليان مرتفعة. يجب في نهاية كل تفاعل إجراء عملية تقطير مجزأ على نواتج التفاعل كالتالي رأيناها في طريقة غرينيار.

أما في حالة مركبات كلوروسيلان الفينيلية فثمة تعديلات أجريت على الطريقة، حيث تمرر أبخرة كلور البنزن عبر أنبوب التفاعل الحاوي على مزيج من مسحوق السيليكون والفضة (فضة بنسبة 10%) الذي يستخدم كحفّاز للتفاعل، وتقع درجة حرارة التفاعل في المجال (375-425) م°. إن المخطط التالي (شكل 28) يوضح آلية جريان هذه الطريقة.



الشكل (28):

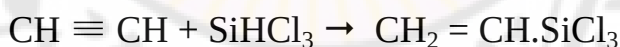
((مخطط لطريقة Rochow لتحضير مركبات ميثيل - كلوروسيلان))

3- طريقة ضم الألوفين:

يعتمد أساس هذه الطريقة على تفاعل مركب حاوٍ على زمـر Si-H مع مركبات عضوية غير مشبعة، فمثلاً يمكن للآيتيلين أن يتفاعل مع ثلاثي كلوروسيلان وفق:



إن هذه الطريقة يمكن أن تستخدم أيضاً لإدخال زمـر الفينيل.



إن ثلاثي كلوروسيلان يمكن أن يُحضر عند مفاعلة كلور الهيدروجين مع السيليكون بمرودود يبلغ حوالي 70%, وإن الألوفينات المستخدمة هي مواد رخيصة الثمن. وهكذا نجد أن هذه الطريقة هي الأرخص نسبياً لتحضير مركبات السيليكون الوسطية، على الرغم من أنها غير مناسبة لتحضير مركبات كلوروميثيل السيلان.

4- طريقة التكاثف الصوديومية:

تعتمد هذه الطريقة على تفاعل الكلوريد العضوي مع رباعي كلور السيليكون بحضور عنصر الصوديوم أو الليثيوم أو البوتاسيوم:



إن هذا التفاعل يتركز على تفاعل فورتنس وهو يحدث بصورة شبه كاملة تقريباً ومردود مركبات الكلوروسيلان المفيد صناعياً فيه منخفض.

5- إعادة ترتيب مركبات كلوروسيلان العضوية:

لقد تم ابتكار تقنيات مختلفة لإيجاد طرائق مريحة من أجل تحويل المركب الثانوي كلوروسيلان إلى مركب وسطي أكثر فائدة. على سبيل المثال إعادة توزيع مركب كلورو، ثلاثي ميثيل-سيلان ومركب ثلاثي كلورو، ميثيل-سيلان إلى ثنائي كلورو، ثنائي ميثيل-سيلان بإجراء التفاعل عند الدرجة (200-400) م° وبحضور كلوريد الألومنيوم كمحفّز.



الجذر العضوي المرتبط:

يمكن القول بشكل أساسي إن الجذور العضوية المختلفة قادرة على الارتباط بذرة السيليكون ولكن بسبب طبيعة الخواص التي تمتلكها الراتينجات السيليكونية وسهولة الحصول عليها فلا يوجد إلا القليل فقط من هذه الراتينجات ذات الأهمية الاقتصادية. وبناءً على ذلك يمكن أن نقسم الراتينجات السيليكونية كمايلي:

1- راتينجات ميثيل السيليكون:

تكون في هذه الحالة كل (أو على الأقل كل) الزمر المرتبطة R زمراً ميثيلية. إن ارتفاع نصيب الجزء اللاعضوي ((مثلاً من أجل المركب $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ يقدر محتوى SiO_2 بحوالي 90%)) والانخفاض الضئيل لنواتج التحطيم عند الحرق يؤدي إلى الحصول على راتينجات تستخدم كملاط رابط في مجال درجات الحرارة

العالية (فوق 350 م°) وكمثال على ذلك صفائح الميكا المرتبطة بواسطة الراتينجات السيليكونية، و أيضا للطلاء الملّون بالألمنيوم ضمن مجال الاستخدام حتى 600 م° وكذلك كمواد رابطة للمواد المائلة السيراميكية وفي صناعة القوالب في التعدين. تستخدم هذه الراتينجات بكثرة في مواد البناء كمواد عازلة حيث تتميز بصفات كارهة للماء.

إن راتينجات الميثيل السيليكونية رخيصة نسبياً بسبب سهولة الحصول على موادها الأولية وهي CH_3SiCl_3 و $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ عبر طريقة روخو.

2- راتينجات فينيل السيليكون:

إن الراتينجات التي تكون فيها جميع الزمر R عبارة عن زمر فينيلية نادرة الوجود. وإن راتينجات فينيل السيليكون هي كل الراتينجات السيليكونية التي تحتوي على زمرة الفينيل بنسبة أعلى من 20% (والزمر الباقية هي غالباً زمرة الميثيل). إن زمرة الفينيل في الواقع تكسب الراتينج تجانساً أفضل مع البوليمرات العضوية الأخرى إلى جانب الثبات الحراري الأفضل الذي تمنحه أيضاً، ولهذا السبب كثيراً ما تمزج راتينجات الفينيل السيليكونية مع البوليمرات العضوية.

3- راتينجات السيليكون الحاوية على زمر ألكيلية عليا:

إن إدخال الزمر الألكيلية العليا (غالباً زمرة البروبيل أو إيزوأوكتيل) ترفع انحلالية الراتينجات في البنزين وثباتيتها في القلويات وهذا في الواقع على درجة من الأهمية عند التعامل مع مواد البناء التي تتأثر بالقلويات مثل البيتون والملاط ومواد أخرى. فمثلاً تستخدم راتينجات بروبيل - فينيل السيليكون بكميات كبيرة عند صناعة ألكيدات السيليكون الجفوفة بالهواء.

4- راتينجات السيليكون الحاوية على زمر جانبية أخرى:

لم تجد السيليكونات الحاوية على زمر عطرية معقدة أو زمر هيدروكربونية حاوية على الفلور استخداماً صناعياً كبيراً على الرغم من الثبات الحراري الكبير الذي تتمتع به بسبب غلاء ثمنها.

5- راتينجات مختلطة:

إن راتينجات السيليكون تترايط مع البوليمرات العضوية بواسطة روابط كيميائية (غالباً روابط Si-O-C). وأهم هذه الأنواع هي سيليكونات البولي أستر. فالسيليكونات الحاوية على 15-50% جزءاً سيليكونياً تكون مناسبة لصناعة الألوان الثابتة ضد عوامل الطقس، بينما التي تحتوي على 50-80% جزءاً سيليكونياً فتكون مناسبة لصناعة الألوان الثابتة حرارياً.

تصنيع وتصليد السيليكونات:

يتم الحصول على السيليكونات كراتينجات نقية بشكل سائل أو صلب ومحمول في المواد الأليفاتية أو العطرية وكذلك كمستحلبات مائية. إن عملية التصنيع يتم تحديدها عبر آلية التصليد. وهنا يمكن التمييز بين الأصناف الراتنجية التالية:

1- راتينجات مشبكة بالكاثف:

إن الراتينجات الحاوية من 1-7% وزناً من الزمر الهيدروكسيلية المرتبطة بعنصر السيليكون تتشابك مع بعضها بالتسخين وينتج عن ذلك خروج الماء، وإن قدرة التفاعل تزداد بازدياد عدد الزمر الهيدروكسيلية. ويمكن تسريع هذا التفاعل باستخدام عدد كبير من الحفازات مثل (الحموض، الأسس، أملاح المعادن التالية: Zr, Ti, Mn, Co, Al, Fe, Zn, Pb, Sn, وألاح أخرى).

تخفض ثباتية التخزين عند درجة حرارة الغرفة لدى إجراء عملية التصليد بشكل سريع، لذلك تتطلب الراتينجات الثابتة تخزيناً درجات حرارة عالية وزمناً طويلاً لتصليدها. فتتصلد مثلاً الراتينجات الميثيلية خلال ساعة زمنية عند الدرجة 200

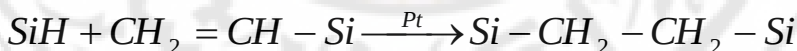
م°، أما الراتينجات الفينيلية فتحتاج ساعة واحدة عند 220 م°. وإن الحدود الدنيا يمكن أن تدرك بقليل من الراتينجات الميثيلية الثابتة والغنية بالزمر الهيدروكسيلية، التي تستخدم لتجهيز اللدائن البلاستيكية وجعلها مقاومة للخدش، ويتم ذلك بتصليدها عند الدرجة 80 م° ولمدة 4 ساعات، حيث نحصل على ثباتية تخزين تصل إلى حوالي شهر عند الدرجة 20 م°.

2- راتينجات قابلة للتشبيك بالحلمهة والتكاثف:

إن الراتينجات الحاوية على الزمر Si-OR يمكن لها أن تتحلله أولاً بخروج جزيء الكحول (R-OH) و بحضور وسيط مناسب مع رطوبة الهواء وبعد ذلك تتابع تكاثفها وتتشكل الروابط [Si-O-Si]. و الراتينجات المثالية لهذا الصنف هي الراتينجات ذات الكتلة المولية ما دون الـ 1000، وهي ذات طبيعة سائلة وتحتوي على زمر الميثوكسي أو الإيثوكسي بنسبة 10-30% وزناً. يمكن تخزين هذا الصنف من الراتينجات لفترات طويلة بمعزل عن الرطوبة، وتتصلد عند درجة حرارة الغرفة إلى مواد رابطة قاسية ومتشابكة بشكل كثيف.

3- راتينجات مشبكة بالإضافة:

هذه الراتينجات تحتوي على زمر Si-H وأيضاً الزمر Si-vinyl التي تتشابه عند إضافة الوسيط البلاتيني وفق التفاعل:



تستخدم هذه الراتينجات كراتينجات سكب وصب من أجل صناعة الأدوات الكهربائية والإلكترونية. إن عملية التصليد باستخدام البيروكسيدات هي أيضاً ممكنة ولكنها أقل استخداماً لأن السطح الخارجي للراتينج يبقى لزجاً عند دخول الهواء.

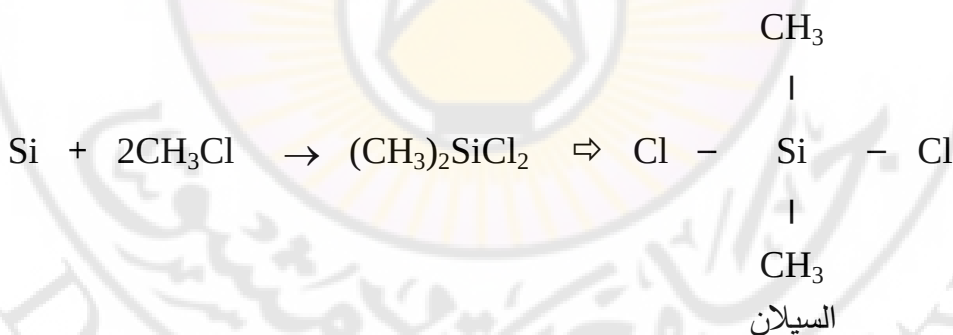
4- راتينجات مصلدة بالجذر العضوي R:

إن الراتينجات المركبة (المختلطة) السابقة الذكر تحتوي إلى جانب الجزء السيليكوني راتينجاً عضوياً، الذي يعد حجر الأساس لإجراء جميع التفاعلات المألوفة في كيمياء الدهون العضوية مثل: (الجفاف بالأكسدة، والتشابك مع مركبات الميلامين، والتصليد بالأشعة فوق البنفسجية).

تستخدم السيليكونات النقية التي يتم تصليدها عبر زمر الإيبوكسيد لتغطية السطوح الخارجية لزجاجات النظارات البلاستيكية حتى تصبح مقاومة للخدش.

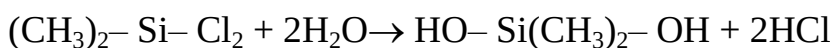
تحضير السيليكونات:

كما ذكرنا سابقاً تعتمد صناعة السيليكونات على تفاعل بسيط وذلك بين السيليكون Si وكلوريد الميثيل CH_3Cl بوجود وسيط من النحاس حيث تحصل عملية تقطير للنواتج.



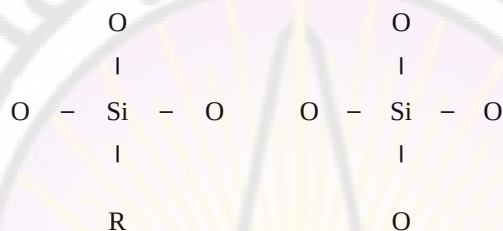
ويكون الناتج مزيجاً من السيلانات:ثنائي ميثيل ثنائي كلوروسيلان و ميثيل ثلاثي كلوروسيلان وثلاثي ميثيل كلوروسيلان.

تخضع هذه الأنواع الثلاث لعملية حلمهة نذكر أحدها على سبيل المثال:

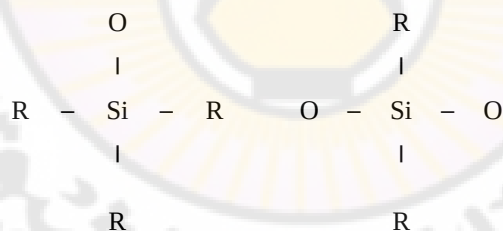


هذا ويكون الارتباط قوياً بين السيليكون Si والأكسجين مما يكسب هذه السيليكونات ثباتاً ومقاومة تجاه فعل الحرارة المرتفعة والمنخفضة، وكذلك تجاه UV وIR.

يمكن أن تؤدي عملية الحلمة السابقة الذكر إلى أربعة أنواع مختلفة من السيليكونات تبعاً للزمر الوظيفية:



Tri functional	Quadri functional
T	Q



Mono functional	Di functional
M	D

ينتج عن هذه السيليكونات الأنواع التالية:

- 1- السيلوكسان: الذي يتماثر ويعطي منتجات تستخدم في صناعة النسيج وصناعة الورق، إذ يقوم كطبقة حماية، كما يمكن أن يتشكل ما يدعى بلبن السيلوكسان الذي يضاف إليه الكبريت ضمن عملية فلكنة لتقسية السيليكون المطاطي.
- 2- متعدد ثنائي ميثيل السيلوكسان: الذي يتماثر ويؤدي إلى منتجات رديفة للفقرة السابقة، أو يمكن أن يتحول إلى سائل مستحلب كمضادات رغوة.
- 3- حمض ميثيل السيليسيك: الذي يعالج بالقلوي للحصول على ميثيل سيليكونات التي يمكن استخدامها لمنع تسرب المياه من سطوح الأبنية.
- 4- يمكن أن تؤدي عملية البلمرة بعد الحلمة إلى ميثيل الريزينات التي تتحول إلى ريزينات مستحلبة.

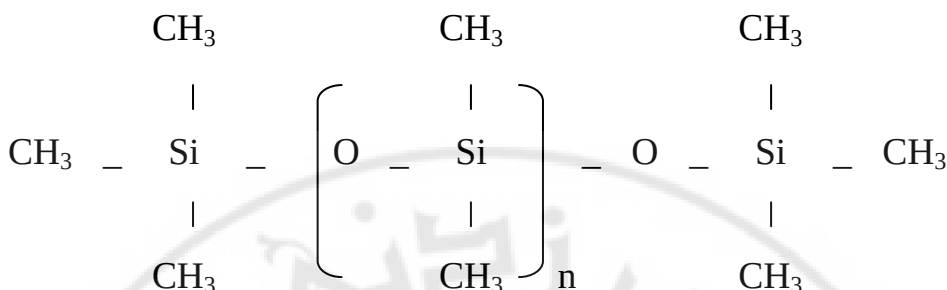
الأصناف الرئيسة للسيليكونات:

تصنف المنتجات السيليكونية ضمن ثلاثة أصناف أساسية من أصل 2000 منتج فرعي:

- 1- السيليكونات المائية (السائلة) Silicone fluids
- 2- السيليكونات المطاطية Silicone rubbers
- 3- الريزينات السيليكونية Silicone resins

1- السيليكونات المائية (السائلة):

تتصف بأنها بوليمرات خطية تحتوي سلاسلها على ذرتين أو أكثر من ألف ذرة سيليسيوم، ترتبط فيما بينها بذرات أكسجين. والزيوت السيليكونية على غرار الزيوت المعدنية لا تغير إلا قليلاً من لزوجتها ضمن مجال واسع من الحرارة. والزيوت السيليكونية المستعمل كمضاد للرغوة يعتمد على هذا النوع، وكذلك المواد المانعة للتسرب و لها الصيغة التالية:



تتناوب ذرات السيليسيوم والأكسجين في بنية السيليكونات المائعة ويمكن أن يشبع التكافؤ الرباعي للسيليسيوم بجذور عضوية R وتكون خاملة تجاه العديد من المواد أو المركبات الأخرى لأنها غير قطبية. ولكن يمكن زيادة القطبية ومن ثمّ الفعالية باستبدال جذور أو زمر عضوية خاصة مثل الفينيل و الغليكول وزمر أمينية.

تتصف الموائع السيليكونية أنها عديمة الرائحة، وليس لها طعم، وسميتها ضعيفة جداً، وتحمل الحرارة ضمن مجال واسع بين -60 و +300، ولذلك فهي تتمتع بتطاير منخفض جداً، وتتمتع بتوتر سطحي منخفض وهي دفوعة للماء. وتكون خصائصها الكهربائية غير ملحوظة ضمن مجال واسع من درجات الحرارة.

تعد السيليكونات المائعة من الموائع الهيدروليكية المثالية التي يمكن استخدامها كسوائل مرطبة أو مخددة، وكزيوت مضخات التفريغ الانتشاري، وكمواد مزلفة ثابتة حرارياً.

تمتلك السيليكونات السائلة مقاومة كيميائية لا بأس بها، ولكن الحموض والقلويات المعدنية المركزة يمكن أن تؤثر فيها. وهي ذوّابة في المركبات الهيدروكربونية الأليفاتية والعطرية وكذلك الكلورية، وغير ذوّابة في المذيبات القطبية مثل الماء، الأسيتون وإيثيلين الغليكول. وتعد السيليكونات السائلة نفسها من المذيبات النقية جداً. ونورد في الجدول (4-9) بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمرات ثنائي ميثيل السيلوكسان ذات الصيغة العامة:



جدول (4-9): بعض الخواص الفيزيائية لبوليمرات ثنائي ميثيل السيلوكسان

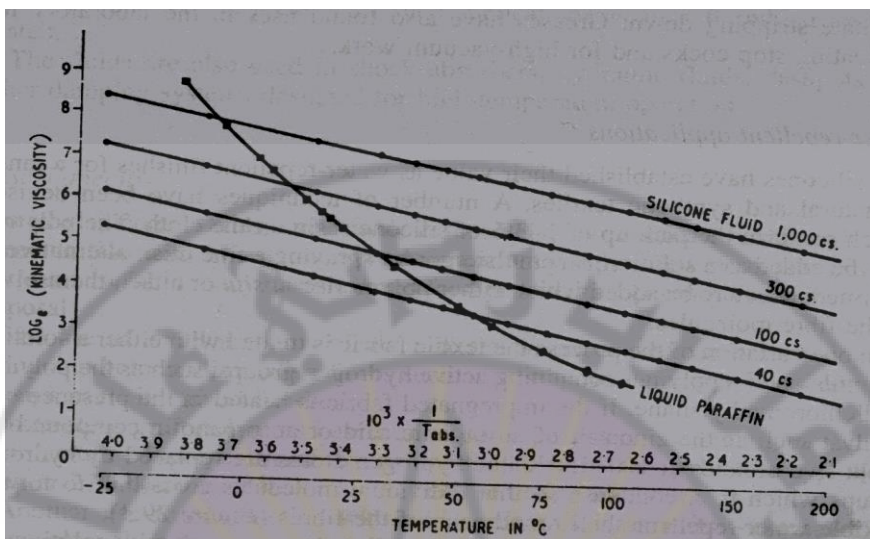
ذات الصيغة $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_n Si(CH_3)_3$

قيمة n	1	3	6	14	90	210	350
اللزوجة (سانتي ستوك)	1.04	2.06	3.88	10	100	350	1000
الكثافة النوعية d_{25}^{25}	0.818	0.871	0.908	0.937	0.965	0.969	0.970
قرينة الانكسار n_D^{25}	1.382	1.390	1.395	1.399	1.403	1.403	1.404

ولقد بين باري "Barry" أن اللزوجة (η) مقاسة بالسنتي ستوك عند الدرجة 25 م ° وأن عدد زمر ثنائي ميثيل سيلوكسي (n) من أجل السيليكونات ثنائية الميثيل الخطية ترتبط بالعلاقة البسيطة التالية:

$$\log \eta = 0.1\sqrt{\eta} + 1.1$$

كما تم إثبات أن بوليمرات السيلوكسان المتفرعة تمتلك درجات غليان ولزوجات أخفض من البوليمرات الخطية ذات الوزن الجزيئي نفسه. إن لزوجة السوائل السيليكونية أقل تأثراً بكثير بدرجات الحرارة من البرافينات المشابهة كما يوضح ذلك الشكل (29).



الشكل (29):

منحنيات تغير اللزوجة مع درجات الحرارة لأربعة سوائل سيليكونية تجارية وبرافين سائل. الأرقام 1000,300,100,40 تعبر عن اللزوجة بالسنتي ستوك عند الدرجة 38 م°.

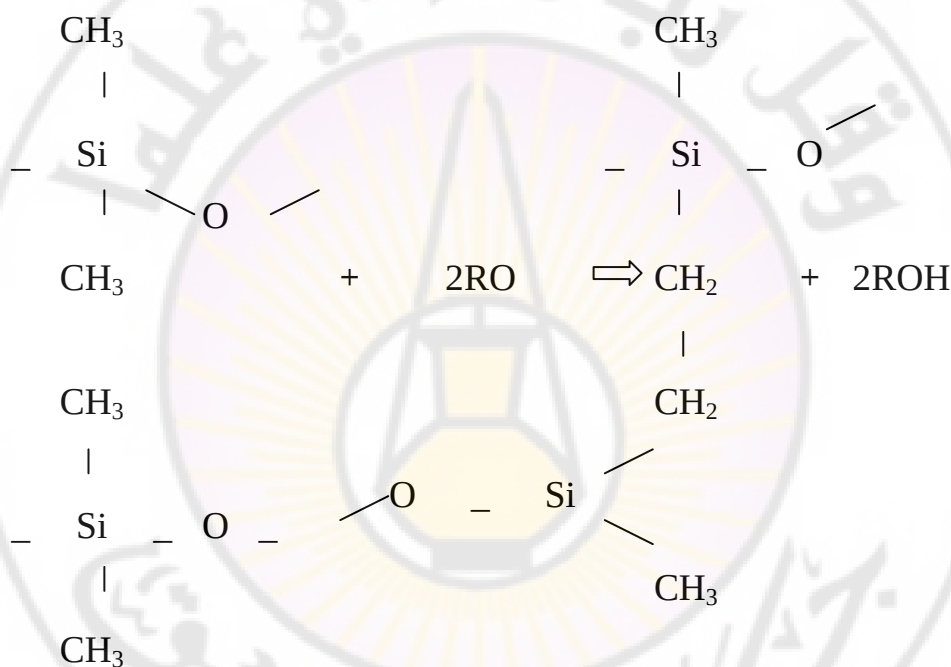
2- السيليكونات المطاطية:

وهي سيليكونات سائلة أيضاً، ويمكن أن تحمل زمر الهيدروكسيل أو الفينيل أو سلاسل جانبية فعالة من خلال حلقة التقاطع التي تحمل روابط مضاعفة، وتتمتع بمرونة عالية، وبقدرة على امتصاص الإضاءة والذبذبات، وبخصائص ميكانيكية مناسبة. وتتصلد (Vulcanized فلكنة) هذه السيليكونات عند درجات مرتفعة من الحرارة بوجود فوق الأكاسيد عند الترابط المتصالب، وتدعى بالسيليكونات المطاطية High-temperature-vulcanizing Silicone rubber.

تتألف مكّونات السيليكونات المطاطية من سلسلة البولي سيلوكسان الطويلة والحشوات (المعجون) المتنوعة، مثل: السيليكا المدخنة والطباشير والكوارتز والميكا

والكاؤولين. يغدو هذا المطاط لدناً (قابلاً للثني) بعملية الفلكنة بطريقة تصبح معها السلاسل مترابطة تصالبياً.

وتصنف السيليكونات المطاطية تبعاً لنوع الفلكنة (درجة الحرارة، ونوع الترابط التصالبي) ولزوجة البوليمر الأساس المستخدم. هذا وتعرف هذه السيليكونات إما بالسيليكونات المفلكنة عند درجة حرارة الغرفة أو الدرجات المرتفعة من الحرارة:



إن أهم صفات المطاط ثباته تجاه الحرارة، والاحتفاظ بالمرونة عند درجات الحرارة المنخفضة، وكذلك الخصائص الكهربائية الجيدة. إن المطاط السيليكوني أغلى بكثير من أنواع المطاط المألوفة (المطاط الطبيعي والمطاط المصنّع من الستيرين)، ويمتلك خصائص ميكانيكية متدنية عند درجة حرارة الغرفة. كما يكون المجال الحراري لهذه المواد محصوراً تقريباً بين الدرجتين (50-250) م°، ولكن يمكن لهذا المجال أن يكون أكبر من ذلك إذا استخدمت مواد خاصة عند تصنيع هذا المطاط. وبما أن المركبات السيليكونية المعنية تمتلك

بشكل عام مقاومة شد من مرتبة 1000 lbf/in^2 (7 MPa) فإنه من الممكن استخدام السيليكا المدخنة للحصول على قيم أكبر من مرتبة 2000 lbf/in^2 (14 MPa).

تمتلك السيليكونات بالمقارنة مع أنواع المطاط العضوية نفوذية عالية للهواء، وكذلك ناقلية حرارية عالية تبلغ حوالي الضعف مقارنة بالمطاط الطبيعي. والجدول (9-5) التالي يلخص أهم الصفات النموذجية لأنواع المطاط السيليكوني بشكل عام.

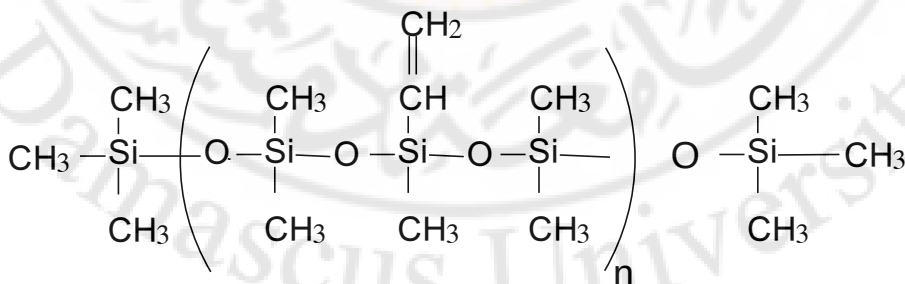
جدول (9-5): الخواص الفيزيائية للمطاط السيليكوني

((حددت القيم عند الدرجة 20 م° بعد المعالجة لمدة 24 ساعة عند 250 م°))

500-1000 (3.5-7 MPa)	قوة الشد (lbf/in^2)
100-400	الاستطالة عند الكسر (%)
40-50	القساوة (BS°)
20-50	مقدار الانضغاط (% بعد 24 ساعة عند 150 م°)
-55	درجة الحرارة الدنيا المفيدة (م°)
250	درجة الحرارة العليا المفيدة (م°)
6-2	النقلص الخطي (%)
7×10^{-4}	الناقلية الحرارية (c.g.s. units)
10^{16}	المقاومة النوعية الحجمية (cm)
200	قوة العزل الكهربائي (kv/cm)
0.002	عامل القدرة (60 Hz)
6-3	ثابتة العزل الكهربائي (60 Hz)

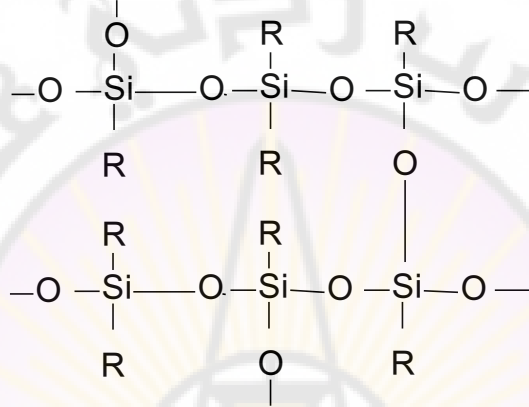
وجدت أنواع المطاط السيليكوني استخدامات بسبب خواصها الكهربائية والحرارية الممتازة، وخمولها الفيزيولوجي، ومعامل انضغاطيتها المنخفض. ومن ناحية أخرى بقي استخدامها محدوداً بسبب زيتها الهيدروكربوني النقي، ومقاومتها للمذيبات (ماعدا السيليكونات الفلورية)، وكذلك قوة التصلد المنخفضة وسعرها المرتفع نوعاً ما.

لقد استخدم هذا النوع من السيليكونات في صناعة الطائرات الحربية، وتم استخدامه أيضاً بشكل كبير كعازل في صناعة السفن البحرية، نظراً لأن هذا العازل لا يتخرب في حالة حدوث حريق، وإنما يشكل طبقة عازلة وواقية من السليكا. كما تم استخدامها في صناعة أنابيب نقل الدم القابلة للتعقيم، وفي صناعة المواد اللازمة لإحكام إغلاق أقراص المضادات للجراثيم، وكمواد مانعة لتسريب الغاز، وكذلك للبرادات المنزلية. إن السيليكونات المطاطية تستخدم بشكل واسع في التطبيقات الطبية، وجزئياً كغرسات في الجسم في عمليات الجراحة التجميلية. كما يمكن استعمال السيليكونات المطاطية كحامل على بكرة آلة نسخ الأوراق. ويوجد نوع آخر من السيليكونات المطاطية تدعى بالسيليكون المطاطي السائل LR الذي يستعمل في حقن صناعة السيارات والهندسة الكهربائية وصناعة المواد الصحية والغذائية، وله الصيغة التالية:

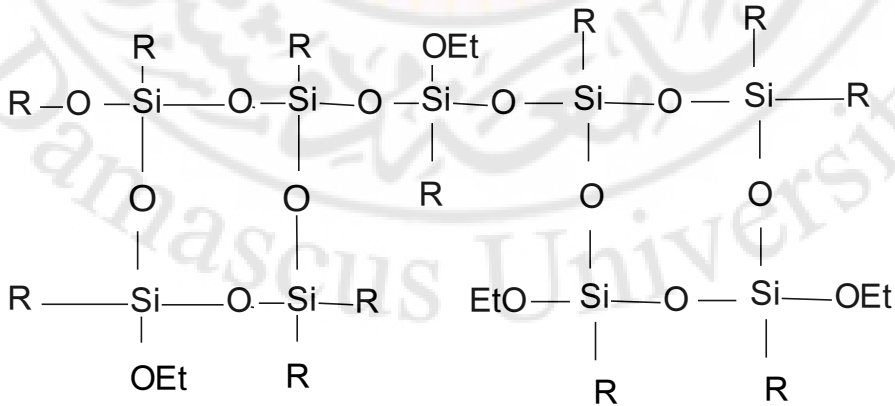


3- السيليكونات الريزينية:

تتدرج هذه السيليكونات بدءاً من الريزينات الفعالة ذات الوزن الجزيئي المنخفض إلى الريزينات ذات الوزن الجزيئي المرتفع، وتتمتع ببنى متنوعة على شكل جزيئات متماثرة بوليمرية ذات ترابط متصالب.



ويمكن للريزينات السيليكونية ومشتقاتها ذات الوزن الجزيئي المنخفض أن تكون الأساس في تصنيع السيليكونات المخصصة في الطلاء لحماية واجهات الأبنية من التآكل. هذا وتقدم الريزينات السيليكونية الفعالة مجالاً مهماً لتصنيع الكوبوليمرات مع الريزينات العضوية مثل البوليستر. ومن الممكن أن تعبر الصيغة التالية عن السيليكونات الريزينية بصورة أوضح:



وتسد هذه السيليكونات الحاجة للكثير من المنتجات كمادة حاملة للمذيبات ومادة مستحلبة.

تحضر الريزينات السيليكونية تجارياً بخطوة واحدة عند حلمهة مزيج من مركبات كلوروسيلان. في الواقع إن المنتج النهائي يجب أن يكون مرتبطاً بشكل متصالب وهذا ما يستوجب أن تكون كمية مركبات ثلاثي كلوروسيلان في المزيج مرتفعة. إن عملية القياس لوظيفة المزيج تعطى بالنسبة R/Si , حيث تكون هذه النسبة حوالي 2:1 في حالة البوليمر الخطي. وإذا تم استخدام مركبات ثلاثي كلوروسيلان لوحده فإن النسبة ستكون 1:1. وعادة تستخدم في المواد التجارية نسب من مرتبة 1:(1.2-1.6) ونظراً لاستخدام مركبات كلورو-فينيل سيلان بكثرة في هذا المجال فستكون النسبة CH_3/C_6H_5 عاملاً مناسباً إلى حد بعيد لاستخدامه في تصنيف الريزينات السيليكونية.

تمتلك هذه الريزينات مقاومة حرارية جيدة جداً، ولكنها ميكانيكياً أضعف بكثير من المواد العضوية المتشعبة المشابهة، وهذا الضعف يمكن أن يعزى إلى ميل البوليمرات لتشكيل بنى حلقية ذات الفعالية الترابطية المنخفضة الناشئة عنها ومن ثم إلى قوى ضعيفة ما بين الجزيئات. تكون الريزينات الحاوية على نسبة عالية من الفينيل منسجمة مع الريزينات العضوية من النمط $M-F, U-F, P-$, Fإيبوكسي-استر ونماذج الألكيدات السيليكونية ذات الزيوت المعدلة ولكنها غير منسجمة مع الألكيدات غير المعدلة. تعد الريزينات السيليكونية من المواد الكارهة جداً للماء، وعوازل كهربائية جيدة خاصة عند درجات الحرارة العالية وتحت الشروط الرطبة.

تستخدم ريزينات ميثيل،فينيل- السيليكون في صناعة رقائق القماش الزجاجي المقاوم حرارياً والمناسب بشكل خاص للتطبيقات الكهربائية.

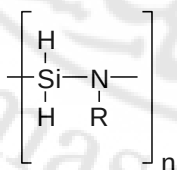
فمن الأهمية بمكان تلك الصفات الكهربائية التي تمتلكها رقائق النسيج الزجاجي السيليكونية وهي بشكل عام أفضل من رقائق النسيج الزجاجي المصنوعة من البوليمرات M-F و P-F والجدول (6-9) يوضح ذلك:

الجدول (6-9): الخصائص النموذجية لرقائق الألياف الزجاجية

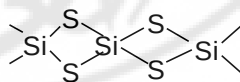
الخاصية	الوحدة	P-F	M-F	Silicone
معامل القدرة (1MHz)	.	0.06	0.08	0.0002
شدة العازل	kV/cm	60-80	60-80	100-120
مقاومة العزل الجاف	Ω	10000	20000	50000
مقاومة العزل بعد الغمس في الماء	Ω	10	10	10000

يكون ثابت العزل الكهربائي بشكل طبيعي محصوراً بين (3.6-4.4) وتتناقص مع ازدياد محتوى الريزين، كما تكون خصائص العزل الكهربائي ثابتة بشكل معقول فوق المجال المعتدل لدرجات الحرارة والتواتر.

بالإضافة إلى السيليكا و السيليكونات هناك بوليمرات أخرى مختلفة تم تحضيرها ودراستها في السنوات الأخيرة وهذه البوليمرات تحتوي في سلسلتها الرئيسية على ذرات السيليكون، وهي تشتمل على بنية سيليكون - آزوت (a) و كبريتيدات السيليكون (b) كما في الشكل:



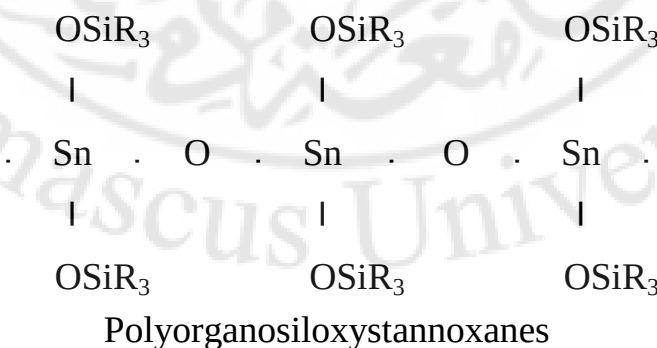
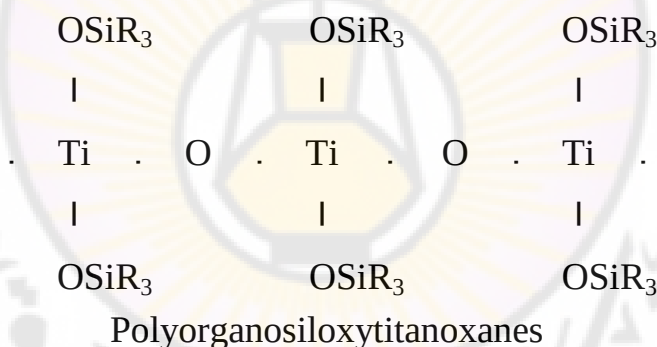
(a)



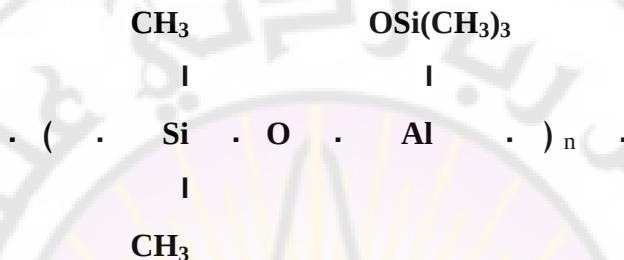
(b)

من المؤسف أنّ هذه المواد لم تُظهر ثباتية تجاه الحلمهة.

من الأهمية بمكان كان اكتشاف السيلوكسانات متعددة المعدن [Polymetallosiloxanes] التي دُرست من قبل العالم اندريانوف ومجموعة عمله في الاتحاد السوفياتي السابق، والأنماط النموذجية التالية توضح بنية هذه السيلوكسانات.



بينما استطاع العاملون الأمريكيون إنتاج صنف مختلف من السيلوكسانات متعددة المعدن التي تكون فيها كلتا ذرتي المعدن و السيليكون مرتبطتين في السلسلة الرئيسية كما في الشكل .

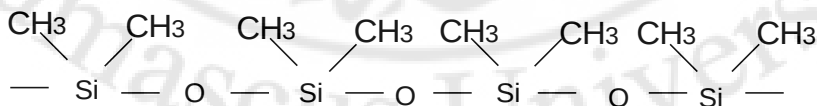


تكون هذه السيلوكسانات المعدنية عرضة للحلمة ولكن نسبة هذه الحلمة تتعلق جداً بالمعدن المستخدم في البوليمر.

تطبيقات السيليكونات:

- السيليكونات كمواد مضادة للرغوة:

تدخل على نطاق واسع في صناعة المنظفات, وهي تصنع من السيليكونات المائعة وسنأتي على ذكرها بالتفاصيل لاحقاً. كما تدخل مضادات الرغوة في محطات معالجة المياه المالحة. ويعبر عن صيغة مضاد الرغوة بالشكل المبسط:

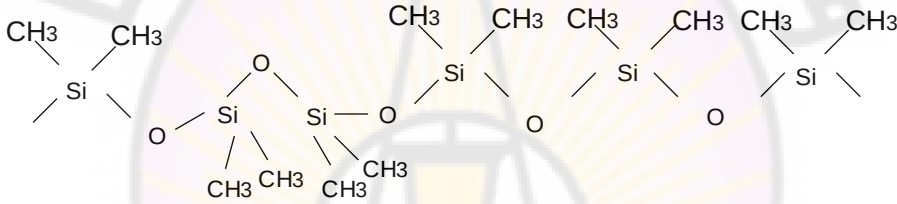


حيث يلامس ذرات السيليكون والأكسجين سطح فقاعة الرغوة.

- السيليكونات كعوامل انتشار Silicone release agents:

يتمتع هذا النوع من السيليكونات بمفعول القدرة على الانتشار بسبب القوة المرطبة العالية، وتشكل طبقة على كل أنواع الركائز، بالإضافة إلى توجه الزمر الميثيلية على سطح الطبقة المتشكلة.

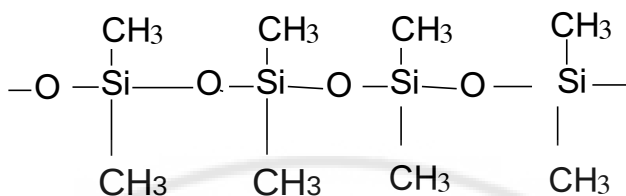
إن السيليكونات المائعة بأشكالها المتنوعة من مستحلبات ومعجون و سيليكونات مطاطية مغلقة تكون مخصصة لتغطي كل التطبيقات، حيث تدخل في تغطية السلاسل والصواني المعدة لصناعة الخبز مثلاً. وتعتبر الصيغة التالية عن هذا النوع من السيليكونات:



- معجون السيليكونات Silicone pastes:

يصنع هذا النوع بصورة أولية من السيلوكسان، ولكن يحتوي على طور آخر بشكل غير عضوي ثابت حرارياً. تتغير مكونات المعجون بصورة طفيفة بفعل الحرارة، وتعد السيليكونات عوازل جيدة كهربائياً، إذ تتمتع بشدة عزل، وثوابت عزل مرتفعة، وعامل تبديد للطاقة منخفض. إن مقاومتها لفعل الأكسدة يجعلها قادرة على تحمل العوامل الجوية لفترة طويلة، كما أنها تقاوم فعل الإشعاعات حتى 10^6 rad، كذلك تتمتع بخصائص مزلفة، ولها تأثير فعال كمواد تحرير للمطاط والبلاستيك.

من أهم المجالات التي يطبق فيها معجون السيليكونات هو في العزل الكهربائي وفي كابلات الإشعاع في المحركات والمحطات الكهربائية وفي عمليات الحفر كموازل مزلفة وممانعة للاحتكاك. و يمتلك الصيغة العامة التالية:



- السيليكونات الشحمية أو الزيتية Silicone greases :

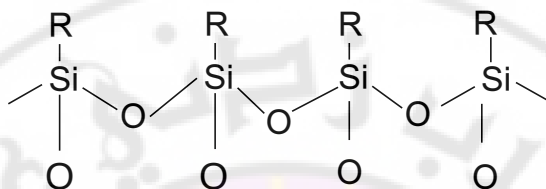
تعود الخاصية المزلفة الجيدة للسيليكونات الخطية إلى مزيج العوامل المثخنة كالمركبات الصابونية مثل ستيارات الليثيوم. إن أداء هذه السيليكونات يعود إلى طبيعة الرابطة بين ذرتي السيليسيوم و الأكسجين في العمود الفقري لسلسلة السيليكونات. إن هذه السيليكونات تكون ثابتة ضمن مجال حراري واسع بين (-70 و +220 درجة مئوية) وتأثير ذلك في تغيير مكوناتها غير محسوس مما يجعل تطبيقاتها كثيرة، تتمتع هذه السيليكونات بخاصية عزل كهربائي جيد وهي عديمة الرائحة ولا طعم لها وتعمل في مجالات حرارية مرتفعة ومنخفضة، ويمكن استعمالها في صناعة أشعة البواخر وفي جسور المشاة وفي تصنيع السير الناقل للمواد الغذائية.

- السيليكونات كصادة للماء في مواد البناء :

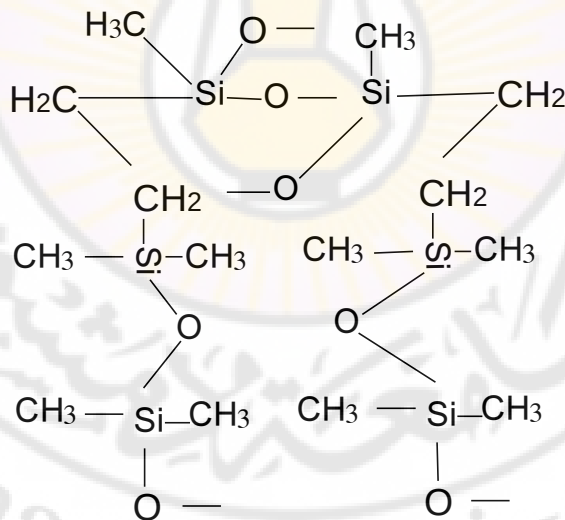
Silicone masonry water repellents

تصنف هذه السيليكونات بين السيليكونات الريزينية، وتحتوي سلاسل بترابط متصالب، حيث تسمح بنيتها الكيماوية بالارتباط بالركيزة (كقرميد البناء) وتمنع أو تصد المياه دون إتلاف أو دون حجب تنفس الركيزة، وتقوم بوقاية السطوح شديدة الانحدار و الشاقولية من امتصاص المياه (مثل واجهات الأبنية و الأسقف). ويمكن للكمية الممتصة (وهي صغيرة جداً) من الماء أن تنطلق وتحرر من جديد أثناء الطقس الجاف. ويبقى البناء المغطى بهذه الطبقة من السيليكونات محمياً

جافاً دون أن يتعرض لآثار العفونة. وتعتبر الصيغة التالية عنها حيث تلامس ذرات الأكسجين سطح البناء:

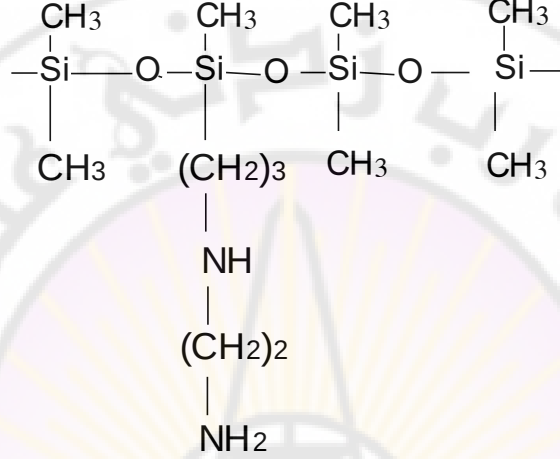


- السيليكونات كمواد لوقاية وتغطية الورق:
تتمتع السيليكونات بقدرة على التحرير, حيث تدخل في صناعة الورق المخصص كحامل للأوراق اللاصقة, إذ تتحرر الأوراق اللاصقة بسهولة حين اللزوم عن الورق الحامل لها بفعل تدخل هذه السيليكونات:



- السيليكونات كمحسنات في صناعة النسيج:
تقوم هذه السيليكونات بتحسين نوعية النسيج, كونها كارهة للماء فهي تزود النسيج بمقاومة مثلى لصد الماء ومقاومة الغسيل والتنظيف على الناشف من

خلال نقع القماش في السيليكونات. هذا وتقوم السيليكونات المحسنة بمنح النعومة واللمعان والمرونة لجميع أنواع الألياف النسيجية كما تعزز فيها الخصائص الانسيابية والثبات الحراري:



دراسة حول استخدام السيليكونات في مضادات الرغوة

- ما هي الرغوة?
- ما هو مضاد الرغوة?
- لماذا نحتاج إلى مضاد الرغوة خلال عملية الغسيل?
- ما هي العوامل التي تساعد على الرغوة?
- كيف نقيس الرغوة?
- كيف نختار مضاد الرغوة المناسب?
- ما هي فوائد ومبادئ عمل مضاد الرغوة في المسحوق المنظف?

ما هي الرغوة:

إن الرغوة عبارة عن مزيج يتألف من الطور غاز/سائل، وتنشأ الرغوة في المحلول المائي من عملية استحلاب الهواء في محلول المواد الفعالة سطحياً، أي إن الرغوة تتشكل خلال عملية الغسيل بفعل هذه المواد. وكان الاعتقاد سائداً أن الرغوة الكثيفة تشير إلى جودة المنظف، في حين بينت الدراسات العلمية أن الرغوة الزائدة تنقص من فعالية التنظيف، ولا سيما في حالة وجود أوساخ من الزيوت ومواد التجميل و الأصبغة.

تتثبت الرغوة بفعل امتصاص جزيئات المواد الفعالة على السطح الداخلي لمحلول هواء/رغوة. والرغوة بعبارة أخرى عبارة عن غاز محصور في وسط السائل أو بصورة أكثر دقة توزع الغاز في السائل مع تشكل السائل في طور مستمر. والرغوة حالة ترموديناميكية غير ثابتة بسبب تزايد المسافة ما بين السطوح الداخلية أثناء تشكلها، ولعل وجود المواد الفعالة سطحياً التي تدخل بين السطح الداخلي

غاز/سائل تقوم بإنقاص الطاقة بين السطوح الداخلية.ولذلك فإن الرغوة سوف تستقر وتغدو ثابتة.

تتمتع الرغوة ببنية متعددة السطوح تحتوي ما يقارب على 90% من حجمها هواء , وتتكون من صفائح رقيقة, وصفائح بحدود محدبة(كروية), وصفائح مؤنفة. إن أهم المقادير الفيزيائية التي تتصف بها الرغوة: تصريف الرغوة, وسماكة الفيلم المتشكل بفعل المواد الفعالة, واللزوجة المرنة للسطح, والدفع قصير المجال (ما يسمى انفلات الضغط).

كيف يتم تصريف الرغوة:

إما بفعل الجاذبية, وإما بفعل الامتصاص الشعري. إن الرغوة المتولدة عن عملية الغسل تتألف -كما ذكرنا- من الهواء كطور منتشر متوزع ومن سائل الغسل كطور مستمر. إن الهواء يدخل بفعل حركة القماش ومن خلاله يتم احتجاز الهواء, ثم يقوم القماش بإدخال الهواء ضمن السائل عندما ينغمر القماش في السائل.وفي حالة الغسالات الأمامية فإن الملابس ترتفع وتنخفض ضمن حركة يتم فيها أخذ الهواء في كل مرة إلى داخل السائل. إن المواد الفعالة سطحياً الشرسبية واللاشاردية تدمص على السطح الداخلي هواء/ماء وتثبت الرغوة.

ما هو مضاد الرغوة:

كان الصابون قديماً يستعمل كمادة تنقص الرغوة أثناء الغسيل, وتطورت فيما بعد مضادات الرغوة. وتعد السيليكونات المانعة اليوم أكثر مضادات الرغوة انتشاراً في صناعة مكونات مساحيق النظافة, وأهمها: متعدد ثلاثي ميثيل سيلوكسان. وتتصف السيليكونات عادة بخصائص نذكر أهمها:

1- تعمل ضمن درجات حرارة مرتفعة ومنخفضة.

- 2- لا يتعلق عملها بدرجة قساوة الماء .
 - 3- تتمتع بفعالية عالية حتى التراكيز المنخفضة 0.1-0.3 %.
 - 4- تقوم بتنشيط الرغوة الناتجة عن معظم المواد الفعالة سطحياً.
 - 5- تتميز بخمول كيميائي.
 - 6- تكسب القماش نعومة جيدة.
 - 7- تتميز بتوتر سطحي منخفض 20-22 ميلي نيوتن/م.
 - 8- يمكن استخدامها مع مضادات رغوة أخرى.
- تجدر الإشارة إلى أن السيليكونات المستخدمة كمضادات رغوة ليست السيليكونات الزيتية أو زيت السيليكون الشفاف فحسب، وإنما تحتوي على السيليكا التي تقوم بدفع الماء على شكل زيت سيليكوني معكر، بلزوجات تتراوح بين 3000 إلى 20000 و30000 سنتي بواز. وتعد الأنواع ذات اللزوجات المرتفعة هي الأفضل، لأنها أكثر فعالية وذات أوزان جزيئية مرتفعة.

آلية عمل مضاد الرغوة:

تعتمد هذه الآلية على دخول مضاد الرغوة السيليكوني أولاً إلى ما يدعى بصفائح أو lamella الرغوة، ولحدوث ذلك ينبغي أن تكون قطرات مضاد الرغوة من حجم مناسب، إذ أن كبرها لا يسمح لها بالدخول ضمن هذه الصفائح وكذلك صغرها لن يسمح بسد الفجوات أو الجسور بين هذه الصفائح. وبأسوأ الحالات يمكن للصغيرة منها أن تمر دون أن تترك أي تغيير يذكر في الرغوة. والخطوة الثانية هي دخول قطرة مضاد الرغوة إلى السطح الداخلي بين الماء والهواء، وتنتشر عليه بحيث يسمح هذا الانتشار للمواد الفعالة سطحياً والموجودة على السطح الداخلي أن تستبدل. وبأن واحد فإن حبيبات السيليكا الدفوعة للماء تحتل سطوح قطرات مضاد الرغوة. وتتحرك المواد الفعالة سطحياً من السطح الداخلي بين الماء والهواء إلى

قطرة مضاد الرغوة، وبذلك يتناقص مدى التزايد في توتر السطح والعائد إلى السيليكا، وبهذا فإن طبقة المادة الفعالة سطحياً تتلاشى وعلى أثرها تتمزق الـ lamella (الصفائح).

ملاحظة هامة: ليس للسيليكونات ولا للسيليكا أية خصائص مضادة للرغوة بحد ذاتها، ولكن مقاومتها للرغوة تحدث بوجودهما مع بعض.

ما الذي يجعل مضاد الرغوة فعالاً؟

- 1- أن يتمتع بتوتر سطحي أقل من التوتر السطحي للوسط الرغوي.
- 2- ألا يذوب فيه (أي في الوسط الرغوي).
- 3- أن يكون مضاد الرغوة قابلاً للانتشار والتبعثر في الوسط الرغوي.
- 4- أن يقاوم التحلل الكيماوي (ثباتية).
- 5- أن يتمتع بمعدل انتشار عال.
- 6- أن يكون خاملاً وغير فعال.
- 7- أن يكون صديق البيئة -مضاداً للتبقيع- سهل التعامل.

متى وأين نحتاج مضادات الرغوة:

- يسوّق مضاد الرغوة وفق أشكال ثلاثة (سائل - مستحلب - مسحوق) لكي يتلائم مع كل التطبيقات الممكنة. ويكون مضاد الرغوة بتركيزات مختلفة:
- 1- تركيز المادة الفعالة 100% تحت مسمى Compounds (سائل).
 - 2- بتركيز أقل وعلى شكل مستحلب Emulsion.
 - 3- مستحضر حبيبي على شكل مسحوق Powder ويستخدم هذا الأخير بطريقة المزج الجاف.

يمكن استخدام الصنف الأول Compounds في العجينة Slurry خلال تصنيع مساحيق النظافة، إذ يقوم مضاد الرغوة هنا بإزالة أو نزع فقاعات الهواء من العجينة Slurry وإنقاص اللزوجة. وبذلك يمكن التحكم بدرجة اللزوجة لتسهيل عملية ضخ العجينة وتذريتها (بخها)، وبدوره يزيد من كثافة العجينة ويساعد على تحضير مسحوق أكثر كثافة. ويمكن لمضاد الرغوة أن يخفف من الرغوة أثناء تصنيع المنظفات السائلة ومحسنات القماش.

لماذا نرغب بالتحكم بالرغوة عند استخدام منظفات الثياب؟

يمكن للمستهلك أن يميز ويدرك تماماً أهمية مستوى الرغوة. فإن تجاوزت الرغوة الحد النهائي في الغسالات التي تعبأ من الأمام فإنها تطفو فوق الغسالة وتؤدي إلى الأذى، ويعتقد المستهلك حينها بأن المسحوق المنظف غير فعال. أما إذا كان مستوى الرغوة غير كاف فيفسر حينها المستهلك أن المنظف ضعيف، وفي الحالتين إذا كانت الرغوة قليلة أو كثيرة فإن ذلك سيجعل المستهلك متذمراً، ومهما أدخلت على المساحيق المنظفة من تحسينات من عطر و مواد محسنة وغير ذلك فإن الرغوة لدى المستهلك هي القرينة الأكثر أهمية، لذلك لابد من الاهتمام بمستوى الرغوة ناهيك عن أن الرغوة الزائدة كما أسلفنا تقلل من أداء المنظف. وهكذا إذا كان مستوى الرغوة مناسباً في الغسالة فإنه يرضي المستهلك ويعتقد أن المنظف جيداً.

ما هي العوامل المؤثرة في الرغوة ضمن مكونات مساحيق الغسالات الآلية:

تتعلق الرغوة المتولدة في الغسالات الآلية بعدة عوامل أهمها:

(المواد الفعالة سطحياً وصفاتها)-الذوبان تبعاً للحرارة- نوعها شاردية و لا شاردية أو مزيج بينهما- نقطة التضبب بالنسبة للمواد الفعالة غير الشاردية- شدة التوتر

السطحي للمحلول ولزوجته - درجة الـ PH - درجة حرارة الغسل) تؤثر جميع هذه العوامل في بنية الرغوة وثباتها. وأي تغيير في العناصر الداخلة في تركيب مواد مسحوق الغسيل سينعكس بالضرورة على قوة الرغوة. ولا يتعلق تولد الرغوة بالعوامل آنفة الذكر فقط، وإنما يعتمد أيضاً على شكل ونوع الغسالات وشروط الغسيل.

والغسالات المستعملة في أوروبا هي أمامية التعبئة وتكون الرغوة في هذا النوع من الغسالات كثيفة، بسبب طريقة الحركة الديناميكية التي تسمح للغسيل بأن يصعد ويهبط من خلال الحركة الدورانية. لكن بالمقابل ليست جميع الغسالات أمامية التعبئة ولا تشكل مستويات رغوة متماثلة. إن سرعة الحركة الدورانية النوعية لكل غسالة وبرنامجهما الأوتوماتيكي يؤثران في مستوى الرغوة، وأساء هذه الأنواع ما كان دورانه سريعاً وزمن الدوران طويلاً مع فترات استراحة قصيرة، مما يؤدي إلى تولد كميات كبيرة من الرغوة يصعب إطفائها خلال فترات الراحة القصيرة في هذه الغسالات.

أضف إلى أن كمية ونوع الماء المستعمل يقومان بدور مهم في التأثير في مستويات الرغوة، إذ تتكون رغوة كبيرة بوجود الماء الخالي من الأملاح (الماء الطري) كالسيوم و مغنيزيوم. ويعود سبب ارتفاع الرغوة في الماء الطري إلى وجود كمية كبيرة من المواد الفعالة سطحياً التي لم تفقد فعاليتها فيما لو كانت شوارد الكالسيوم و المغنيزيوم موجودة التي كان بالإمكان لها أن تقلل من فعالية المواد الفعالة سطحياً، وكذلك لا تتوفر أي فرصة لتشكيل صابون غير ذواب يقاوم تشكل الرغوة، لأن وجود شوارد الكالسيوم و المغنيزيوم تساعد على تشكل الصابون الذي يمكن له أن يقاوم الرغوة.

كيف تقاس الرغبة؟

ينبغي البحث عن طريقة أقرب ما يمكن لما يراه المستهلك لتقييم الرغبة. وبالحقيقة فإن اللجوء إلى الطرائق التقليدية من هز وخض محلول المنظف بوجود أو بدون مضاد الرغبة في المقياس المدرج هي طريقة سريعة ومفيدة فقط لمقارنة عينات متباينة على خطوط الإنتاج إلا أنها طريقة غير نوعية لذلك لابد من البحث عن طرائق أكثر ثباتاً وتحكماً وهذا يتوقف على عدة عوامل أهمها:

- 1- نوع الغسالة (أمامية أو من الأعلى.....).
 - 2- دوران الغسيل (برنامج- حرارة- زمن).
 - 3- حجم الماء وعسرتة.
 - 4- كمية الغسيل.
 - 5- نوع المسحوق المنظف وكميته.
 - 6- نوع مضاد الرغبة ونسبة الإضافة.
- إن أفضل طريقة لتقييم أداء مضاد الرغبة بشكل صحيح هو الغسيل في الغسالات الآلية، لأن ذلك يمثل تماماً ما يحصل مع المستهلك ويكون ذلك أفضل باستخدام الغسالات الأمامية لأنها توضح رؤية مستويات الرغبة خلال فترات الغسيل والشطف والراحة. وينبغي كما قلنا استخدام شروط غسل ثابتة يمكن إعادة تطبيقها وتمثل أيضاً متطلبات المستهلك.

يمكن استخدام أحد الأمثلة على شروط الغسيل المثالي كتجربة لقياس الرغبة:

- 1- دورة الغسيل 60 دقيقة للغسل و60 أخرى للشطف باستخدام ماء طري ثم التحكم بنسبة الأملاح المضافة Mg^{+2} , Ca^{+2} ويضاف إلى الغسالة ضمن شروط ثابتة.

- 2- درجات الحرارة محصورة بين 30 و95 درجة مئوية.

- 3- نوع الغسيل: تم اختبار 16 قطعة منشفة قطنية أو 23 قطعة وجوه الوسائد.
- 4- تحديد كمية مضاد الرغوة.
- 5- إعادة الغسل بدرجة حرارة 95 درجة مئوية لتنظيف الغسالة والغسيل لمنع الالتباس في الغسلات اللاحقة.

كيف تقاس الرغوة في الغسالة؟

يقاس مستوى الرغوة بتدريج زجاجة نافذة الباب الأمامي للغسالة، حيث يمثل الصفر انعدام الرغوة والرقم 50 نصف النافذة والرقم 100 يدل على أن الرغوة قد ملأت النافذة ، أما الرقم 110 فيدل على أن الرغوة قد وصلت إلى الصنف في الغسالة والرقم 120 يدل على أن الرغوة قد تسربت خارج الغسالة. ونقدر العلامات وفقاً لما يلي:

- رغوة مرفوضة إذا كان مستوى الرغوة قد وصل العلامة 100%.
 - رغوة مقبولة إذا كان مستوى الرغوة قد وصل العلامة 80%.
 - رغوة مرفوضة إذا كان مستوى الرغوة قد وصل العلامة 0%.
- وتعد النسبة 80% مقبولة وأي ارتفاع عن هذه النسبة سيكون مرفوضاً لأن أية حركة للغسالة سيؤدي إلى تسرب الرغوة خارجاً.
- توضع آلة تصوير أمام فتحة الغسالة لقياس الرغوة أثناء فترة الهدوء طوال فترة الغسيل. ويستطيع المجرب قياس وقراءة ارتفاع الرغوة من الفتحة ويسجل القيمة كل خمس دقائق.
- عند اختبار الأداء نحصل على ما يسمى منحنى الرغوة الذي يصف مستويات الرغوة بتابعية زمن الغسل، وهو مخطط غير نموذجي. إن تكامل منحنى الرغوة ما هو إلا السطح الذي يحتوي ما تحت منحنى الرغوة.
- إلى أي مدى يجب أن نتحكم بالرغوة؟

- لا يوجد منحني بياني نموذجي أو قياسي للرغوة.
- تنشأ عدة منحنيات بيانية تبعاً لنوع المسحوق المنظف وشروط الغسل.
- من الضروري اختيار منحني الرغوة المناسب مع الأخذ بعين الحسبان ما يلي:
1- توقعات المستهلك.

2- هل التنظيف يحتاج إلى رغوة عالية أم منخفضة.
إن الرغوة المناسبة هي عامل شخصي نسبي، إذ أن البعض لا يفضل رؤية الرغوة في بداية الغسل. لكن البعض الآخر يشعر برضى بوجودها على أنها مؤشر جيد للمنظف الجيد، لكن من المفيد أن نتذكر عدم خروج الرغوة بأية حال خارج الغسالة.

تم الاختبار بوجود نسبة ملائمة من مضاد الرغوة بحيث يشير منحني الرغوة إلى عدم وجودها في بداية الغسيل (أي من الصفر إلى 10 أو 20 دقيقة)، ثم تبدأ الرغوة بالتزايد بشكل لطيف بحيث تصل إلى أعلى مستوى في النافذة الأمامية مع نهاية دورة الغسل أي بعد مرور 55 دقيقة.

كيف نتحكم بالرغوة في مسحوق غسيل الثياب؟ آلية العمل

- 1- كما ذكرنا يمكن التحكم بالرغوة باستخدام الصابون، ويعتمد ذلك على القدرة على تشكيل معقدات صابونية مع شوارد الكالسيوم لتشكل أملاح غير ذوابة إلا أن هذه الطريقة غير ملائمة مع كل المواد الفعالة سطحياً:
 - يتطلب نسباً عالية من الصابون 3-5% بوجود 9% فعالة.
 - يشكل اصفراراً على النسيج.
 - الفعالية تتعلق بعسرة المياه وشروط الاستعمال.
 - يمكن أن تنتج رائحة غير مقبولة على الغسيل.

إن آلية عمل الصابون لضبط الرغوة تتلخص بقدرة على تشكيل معقدات صلبة غير ذوابة مع شوارد الكالسيوم في المحلول. حيث يقوم بإعاقة قدرة الرغوة في امتصاص المواد الفعالة سطحياً في المنظف وتخدم الرغوة.

إن هذه التقنية بفعل الصابون تفعل فعلها فقط على المواد الفعالة سطحياً ومزيج منها، لكنها لا تتغلغل في الطبقة غير الذوابة. وبذلك فهذه الطريقة تحدد أو تحصر إمكانية استخدام المواد الفعالة كلها. وعلى سبيل المثال فإن حمض الستاريك يتحكم بالرغوة بوجود محلول دوديسيل بنزن سلفونات الصوديوم، لكنه لا يتحكم بالرغوة بوجود كبريتات ستريال الصوديوم أو كبريتات السيتيل.

إن إخماد الرغوة بطريقة فيلم من صابون الكالسيوم تتطلب إضافة نسبة عالية تتراوح بين 3 و 5 في مسحوق المنظفات الذي يحتوي 9 مادة فعالة بوجود دوديسيل بنزن سلفونات الصوديوم مع مواد فعالة لا شاردية بمعدل 2 إلى 1 و 3 إلى 1. ومع تطور العمل في الغسالات واستخدام المواد الفعالة للحصول على أداء جيد بشروط تكاليف أقل (درجات حرارة أدنى، دورة غسيل قصيرة) فكان من الضروري البحث عن مخمدات رغوة فعالة (مخمدات رغوة غير صابونية الكيل فوسفات استر، مخمدات ذات أساس من الزيوت المعدنية أو الشموع وأخيراً مخمدات ذات أساس سيليكوني).

2- يمكن التحكم بالرغوة باستعمال سائل مضاد رغوة بطريقة البخ.

المبدأ:

أ- تشكيل مركب مستحلب: مركب سيليكوني (مزيج من السائل و السيليكا) +

غليكول سيليكوني (QCF8070) + مادة فعالة لا شاردية.

ب- رش المستحلب على المساحيق المنظفة.

سليبات هذه الطريقة:

- عدم الثبات مع مرور الزمن بسبب فقدان الحماية التامة للمركب, ولا سيما أنه ينتشر على كامل المسحوق.
- عدم ملائمته لجميع تراكيب المساحيق المنظفة ومع ذلك فالسائل فريد بخصائصه الفيزيائية و هي:
 - 1- سائل ذو التوتر سطحي منخفض.
 - 2- قدرة على الانتشار.
 - 3- غير ذواب في الوسط المائي.
 - 4- يصعب استحلابه,خامل كيميائياً.
 - 5- لا يعطي ألواناً ولا رائحةً.
 - 6- غالية الثمن لكن نسبها قليلة.
- 3- يمكن أيضاً التحكم بالرغوة باستخدام مسحوق مضاد الرغوة.
- * فوائد الاستخدام بالمقارنة مع الصابون:
 - فعالية عالية بتراكيز منخفضة.
 - فعاليته خلال دورة الغسل.
 - لا يتأثر بقساوة الماء.
 - يتناسب مع جميع تراكيب المساحيق المنظفة.
 - * فوائد الاستخدام بالمقارنة مع الزيت السيليكوني(سائل).
 - ثبات خلال فترة التخزين حتى بالظروف القاسية من حرارة ورطوبة.
 - يتناسب مع الكثير من المواد الفعالة سطحياً.
 - سهولة التعامل.
- يدخل السيليكون المسحوق في تركيبة المسحوق المنظف باسم مضاد الرغوة السيليكوني Compound.

إذا أدخل السيليكون Compound في تركيبة المنظف بالمزج الجيد مع المسحوق المنظف, فإن الأداء ضد الرغبة سيكون فعالاً لاسيما عندما يكون التحضير طازجاً. وعند إضافة المسحوق إلى سائل الغسل, فإن السيليكون يتحرر على شكل قطرات منفصلة منتشرة بحجوم مناسبة مما يضبط الرغبة طوال دورة الغسل. لكن بالمقارنة يظهر أن إضافة المخمد السيليكوني السائل على شكل قطرات كبيرة في البداية ونثرها على المسحوق ستجعله يتوزع على السطح ومن ثم سيقبل حجم القطرات بفعل الانتشار على المسحوق مما يؤدي في بداية الأداء إلى ظهور رغبة, لأن حجم حبيبات مضاد الرغبة لم تطلق بحجم مناسب مما يجعلها تتأخر. وهكذا فإن استخدام مضاد الرغبة السيليكوني المركب يقود إلى التحكم الصحيح بحجم الحبيبات وهو أمر هام. كما أن مساحيق مضادات الرغبة تعطي أو تكسب مضادات الرغبة حماية جيدة.

مفعول التخامد بمرور الزمن:

إذا خلطت مضادات الرغبة السيليكونية المركبة Compound مع المسحوق المنظف, فإن الأداء سيكون في البداية جيداً عندما يكون حديث التحضير طازجاً, طبعاً لأن السيليكون سيتحرر ضمن عملية الغسل بحجوم مناسبة. لكن لو خضع المسحوق المنظف ومضاد الرغبة المركب لفترة تخزين ما, فإن الأداء سيتناقص أكثر فأكثر لا سيما بارتفاع الحرارة والرطوبة. لأن السيليكون ينتشر على مسحوق الغسيل, وتكون قطرة السيليكون المتحررة متناهية في الصغر, ولا تستطيع التحكم في الرغبة بصورة مناسبة, أضف إلى أن السيليكون سيكون على تماس تام مع المسحوق المنظف الذي يؤثر من خلال قلويته في مضاد الرغبة ويقلل أدائه.

لكن إذا تم حفظ مضاد الرغوة المسحوق ضمن محافظ خاصة، كما سنشرح ذلك لاحقاً، فإن فعاليته ستبقى وكأنه حديث التحضير تماماً، حتى ولو كانت فترة تخزينه طويلة.

والنتيجة: لابد من العمل لحماية مضاد الرغوة ومنع انتشاره على المسحوق وذلك يتم ضمن كبسولات تضمن تساوي حجوم القطرات السيليكونية المتحررة بغض النظر عن فترة التخزين والحرارة والرطوبة.

مسحوق مضاد الرغوة المحمي:

إن عملية التكتل تعتمد أساساً على آلية الربط بين الذرات المعزولة وفق قوى فيزيائية على أبعاد قصيرة.

يستخدم البولي كاربوكسيليت (بوليمير حمض الأكرليك) كغلاف يغلق مسحوق مضاد الرغوة المركب (A.F.C (Antti Foam Compound) وتحمل على مادة الزيوليت ألومينات الصوديوم.

وتلعب المادتان دوراً مهماً في إزالة القساوة (شوارد Ca^{+2} و Mg^{+2})، ويمكن لوجودهما أن يقلل من الكلفة الإضافية، إذ ينبغي حساب نسبتيهما لإنقاصهما من النسبة الكلية. تؤمن هاتان المادتان حماية جيدة لمركبات مضاد الرغوة، تقاوم فعل التخزين، وتؤمن لها ثباتية في الظروف الصعبة.

الفصل العاشر

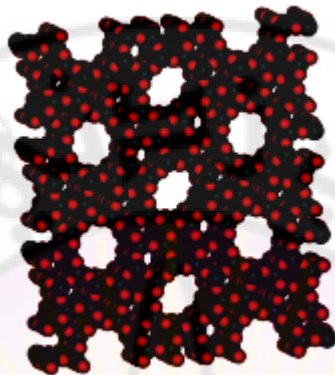
الزيوليتات

مقدمة:

عندما تسخن بعض الفلزات إلى درجة حرارة معينة، فإنه ينبعث منها فقاعات كما لو أنها تغلي. وقد أطلق العالم المتخصص بالمعادن السويدي الأصل Axel Cronsted Fredrik على هذه المواد اسم الزيوليتات (Zeolites)، اشتقاقاً من الكلمتين اليونانيتين زيو Zeo يغلي، ليثوس lithos حجر، ومنذ ذلك التاريخ حتى الآن تم اكتشاف حوالي 50 زيوليتاً معدنياً طبيعياً.

تنتشر الزيوليتات في الطبيعة بشكل واسع وأغلبها عديمة اللون، مثل: الزيوليت المسمى "Faujasit" $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ وأيضاً "Chabasit" $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و "Mordenit" $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ وأيضاً "Natrolith" $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، حيث تكون فيها النسبة Si/Al هي 2.5 أو 2/1.5. تكون بنية الزيوليت عبارة عن متعدد السطوح والطبقات، أو عبارة عن سلاسل من رباعيات الوجوه للهيكل الأساسي $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ المرتبطة مع بعضها بعضاً عبر زوايا هذه الوجوه، لتشكل شبكة أنيونية غنية بالتجاويف والقنوات الطويلة. يوجد داخل هذه التجاويف والقنوات جزيئات من الماء المرتبطة، وكذلك الكاتيونات القلوية والقلوية الترابية، وكذلك شوارد أخرى. هناك أنواع أخرى من الزيوليتات التي تحتوي تجاويها على الأنيونات، وكمثال على ذلك هو زيوليتات [Ultramarine]، فمثلاً زيوليت "Lasurit" الأزرق الموجود في الطبيعة يحتوي على شوارد $[\text{S}_3^-]$ وصيغته هي $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}] \text{S}_n$ وكذلك

زيوليت "Sodalith" يحتوي على شوارد $[Cl^-]$ وصيغته Cl $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]$. و يبين الشكل (30) البنية المثقبة للزيوليتات.



الشكل (30): البنية الجزيئية الميكروية المثقبة

لزيوليت من النوع ZSM-5

إنّ الزيوليتات الطبيعية ذات المنشأ البركاني و طبقات الرماد تتفاعل مع المياه الجوفية القلوية وتتبلور بعد ترسبها عبر فترات زمنية طويلة جداً تمتد من آلاف إلى ملايين السنين في الأحواض البحرية الضحلة. إنّ الزيوليتات الموجودة طبيعياً نادراً ما تكون نقية، وتكون غالباً ملوثة بدرجات مختلفة بالمواد الأخرى أو المعادن أو الكوارتز أو الزيوليتات الأخرى. ولهذا السبب تستثنى الزيوليتات الطبيعية من العديد من التطبيقات المهمة تجارياً، حيث يلزمها عمليات تنقية و تجانس ضرورية.

إنّ الزيوليتات هي سيليكات الألمنيوم، وهي أفراد لأسرة الأجسام الصلبة ذات الثقوب الميكروية و المعروفة باسم "المناخل الجزيئية". وإنّ هذا التعبير يشير إلى خاصية معينة ومحددة تتمتع بها هذه المواد، مثل المقدرة على فصل الجزيئات بشكل انتقائي اعتماداً على عملية الاستثناء (أو الاستبعاد) الحجمي، وهذا مردّه

إلى بنية الثقوب المنتظمة جداً ذات الأبعاد الجزيئية. و يبين الشكل (31) بعض النماذج للبنية المثقبة المنتظمة للزيوليتات.



الشكل (31): بعض نماذج البنية المثقبة المنتظمة للزيوليتات
 إنّ الحجم الأعظمي للجزء أو للأنواع الأيونية التي يمكن أن تدخل ثقوب زيوليت ما يقع تحت مراقبة وسيطرة أقطار الأنفاق الموجودة داخل الزيوليت. إنّ مقاس حلقة التجويف (أو الفتحة) في الزيوليتات مقدار مهم، فعلى سبيل المثال يشير التعبير "8ring" إلى حلقة مغلقة مبنية من ثماني ذرات من السيليكون (أو الألمنيوم) منتظمة بشكل رباعي السطوح مع ثماني ذرات من الأكسجين. وهذه الحلقات ليست دائماً مستوية ومتماثلة بشكل كامل، وذلك يعود إلى عدة عوامل، منها: الجهد المحرّض عند الارتباط بين الوحدات الضرورية لإعطاء البنية العامة للزيوليت، وكذلك الترتيب (أو التناسق) لبعض ذرات الأكسجين بالنسبة للكاتيونات المرتبطة معها في الحلقات داخل البنية. وأخيراً يمكن القول: إنّ فتحات الثقوب في كل الحلقات ذات الحجم الواحد هي غير متماثلة.

1- تعريف الزيوليت:

يُعرّف الزيوليت الطبيعي أنّه نمط بلوري تراكبي للألومينوسيليكات التي تحوي في بنيتها البلورية أخاديد وقنوات مشغولة بشوارد وماء (هياكل هيدروكسيلية)، وهو ما يفسر ظهور فقاعات عند التسخين لدرجة حرارة معينة، ويمكن التخلص من هذا الماء بالتسخين أو بمعالجات أخرى دون حدوث تغير في البنية البلورية للزيوليت.

2- منشأ وأماكن توضعات الزيوليت الطبيعي:

يتشكل الزيوليت في بيئات جيولوجية تتراوح ما بين أعماق المحيط إلى المياه الضحلة في البحيرات الصحراوية. وقد وجدت علاقة تربط بين تشكل الزيوليت من الطف البركاني المتحول في مناطق النشاط البركاني القديمة أو الحديثة (وهذا الطف ينتمي إلى الصخور البركانية الفتاتية Pyroclastic rocks) وتلك الناتجة عن تجمع وترسب الحبيبات الصلبة والمتطايرة (مثل الغبار البركاني) من فوهات البراكين. ويتألف هذا الطف من البازلت و الزيوليت ومن مركبات أخرى. وقد لوحظ أن للتحويلات الحرارية اللاحقة دوراً أساسياً في تكون هذه الفلزات خصوصاً في المراكز الانفجارية.

اكتشفت التوضعات الزيوليتية في بداية الأمر بالقرب من البراكين، حيث تتوفر الحرارة وكذلك السيليكون والألمنيوم والأكسجين على شكل أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 و أكسيد السيليسيوم SiO_2 . تتحلل هذه الفلزات في المحلول الشديد القلوية (PH تزيد عن 9)، الذي يتشكل عندما يحل ماء المطر العناصر القلوية والقلوية الترابية الموجودة في الصخور والأتربة، ويصبح مياهاً جوفية، وبمرور الزمن تتجمع العناصر مكونة بذلك البلورات الزيوليتية.

كما تبين نتيجة الدراسات التفصيلية على مادة الزيوليت، توضعها في عدة مناطق من سورية منها: منطقة البسيط (قرب القسطل - تركمان)، وكذلك في شمال شرق طرطوس. كما لوحظ من خلال أعمال المسح الجيولوجي التفصيلي للمنطقة البركانية الجنوبية الشرقية في سورية وجود التوضعات البركانية الطفية الحاوية على الزيوليت، حيث تم العثور على تكشفات واسعة الامتداد من هذه الصخور في ثلاثة مواقع رئيسة وهي: (السيس، مكحيلات، أم الأذن).

كما أثبتت الدراسات أن الصخور البازلتية و الطف البركاني المصاحب لها المكتشفة في الأردن تحتوي على نسبة متفاوتة وجيدة من الزيوليت الناتج عن

التحولات والتغيرات اللاحقة لتكون تلك الصخور , وقد وجد في أوائل الثمانينيات كميات جيدة في جبل الأرتين شمال شرق الأردن.

توجد مادة الزيوليت كمادة مائية ولاحمة للترسبات البركانية الفتاتية, وخاصة في الطف البركاني الموجود في جبل الأرتين وتل الرماح, حيث من المعروف انتشار الطف البركاني في مناطق وجود البراكين بأحاء الأردن كافة. لقد قسمت هذه المناطق إلى ثلاث مناطق أساسية وهي: المنطقة الشمالية الشرقية, المنطقة الوسطى والمنطقة الجنوبية.

ومن أهم التوضعات البركانية في المنطقة الشرقية التي تبلغ مساحتها 3000 كم² هي:

توضع تل الرماح, وتوضع تل حسان, وتوضع جبل الأرتين الشمالي, وتوضع جبل الأرتين الجنوبي وتوضع جبل الأصفر.

3- مصادر الزيوليت:

تُستخدم تقنيات التعدين لمعالجة واستخراج الزيوليتات الطبيعية, حيث يُزال الغطاء الترابي من أجل الوصول إلى الخامة. بعد ذلك تجري عملية تنقية وتعرية للخامة المعالجة باستخدام الجرارات المجهزة بالكسارات والشفرات والحوامل الأمامية والخلفية. يجري عند المعالجة تكسير الخامة ثم تجفيفها وطحنها. إنّ الخام المطحون يمكن أن يُضخ فيه تيار هوائي لتفريغه بالنسبة للحجم الجزيئي, ومن ثم شحنه بالصناديق المخصصة لذلك. إنّ المنتج المسحوق يمكن أن يتم عليه عملية إزالة للأجزاء الناعمة, إذا كان المطلوب هو منتج حبيبي, في حين يتم صنع منتجات على شكل كريات صغيرة من الأجزاء الناعمة. كما أن المنتجين للزيوليت بإمكانهم تعديل خصائص الزيوليت أو مزج منتجاتهم الزيوليتية مع مواد أخرى لتحسين أدائها.

يبلغ الإنتاج السنوي للزيوليت الطبيعي حالياً حوالي 4 مليون طن، وإن 2.6 مليون طن من هذه الكمية يتم شحنها إلى الأسواق الصينية لاستخدامها في الصناعات الخرسانية.

تُعد أوروبا الشرقية والغربية وأستراليا وآسيا الدول المنتجة الرئيسية للزيوليت الطبيعي. ولو قمنا بالمقارنة لوجدنا أن حوالي 57400 طن متري من الزيوليت تم إنتاجها فقط في أميركا الشمالية، وهو ما يعادل 1% فقط من الإنتاج العالمي الحالي (وذلك حسب المسح الجيولوجي الأمريكي لعام 2004).

يوجد أنواع مختلفة للزيوليت الصناعي الذي يتم تشكيله بعملية البلورة البطيئة للسليكا-ألومينا-جل وذلك بحضور القلويات والعوامل العضوية. وتعد معالجة المحلول الهلامي الغروي واحدة من العمليات المهمة في تحضير الزيوليتات، وإن خصائص المنتج تعتمد على تركيب مزيج التفاعل، و PH الوسط، ودرجة الحرارة، وزمن ما قبل التفاعل (انتشار التفاعل)، وزمن التفاعل والعوامل الوسيطة المستخدمة.

في تقنية الهلام الغروي يمكن بسهولة أن تدمج عناصر أخرى مثل المعادن وأكاسيد المعادن. كما أن المحلول الغروي السيليكا-المتشكل بالطريقة الحرارية المائية ثابت جداً، وإن سهولة هذه التقنية يجعلها الطريقة المفضلة لتحضير الزيوليت.

تتميز الزيوليتات الصناعية ببعض المزايا الرئيسية عن نظائرها الطبيعية. فالزيوليتات الصناعية يمكن تصنيعها بشكل منتظم بحالة نقية طورياً، حيث أنه من الممكن تصنيع تراكيب زيوليتية مرغوبة غير موجودة في الطبيعة، والزيوليت A هو خير مثال على ذلك.

إن المواد الخام الرئيسية المستخدمة في صناعة الزيوليتات هي السليكا وأكسيد الألمنيوم، وهما مادتان منتشرتان بكثرة في الطبيعة، ومن ثم فإن إمكانية الحصول

على الزيوليتات غير محدودة عملياً. كما تتطلب عمليات تصنيع الزيوليت طبيعياً وقتاً طويلاً لا يقل عن 50 عاماً ويمتد إلى 50 ألف عام. إن عملية تصنيع الزيوليت تتضمن مساوئ أهمها عدم قابليتها لصنع بلورات بأبعاد الحجم المقارن بالنسبة للزيوليتات الطبيعية.

4- أنواع الزيوليت الطبيعي:

I- الزيوليت المائي للعروق والشقوق وفجوات الصخور وصفاتها:

- أحادية التمعدن.
- تصاحب الصخور الاندفاعية النارية وتتشكل بواسطة التحول الحراري اللاحق.

II- الزيوليت الحر:

1- الزيوليت المتشكل بدرجات حرارة عالية وأنواعه:

- أ- الزيوليت المغماتي الأولي.
 - ب- زيوليت توضعات التحول التماسي.
 - ج- زيوليت توضعات التحولات الحرارية الأولية.
 - د- الزيوليت المتشكل بعمليات التحول والدفن.
- 2- الزيوليت المتشكل تحت ظروف قرب السطح وأنواعه:
- أ- زيوليت توضعات ناتجة عن المياه الجوفية الخلالية.
 - ب- زيوليت لأنواع متشكلة بفعل عوامل الجو.
 - ج- زيوليت رسوبيات البحيرات الملحية القلوية.
- 3- الزيوليت المتشكل تحت ظروف درجات الحرارة المنخفضة ومنه:
- توضعات البيئة البحرية.

4- الزيوليت المتشكل من تراص فوهات البراكين:

- يتشكل عند فوهات البراكين المتراصة.

يتصف الزيوليت بأنه خفيف الوزن، هش، وعليه مسحة تلوينية ذات لون برتقالي مصفر فاتح أو ذات لون أخضر فاتح.

5- التركيب الكيماوي للزيوليت الخام الطبيعي وخصائصه:

تمتلك الزيوليتات بشكل عام الصيغة الكيماوية التالية:



حيث أن:

M^{+} تعني أي عنصر أحادي التكافؤ، مثل: الصوديوم أو البوتاسيوم.

M^{++} تعني أي عنصر ثنائي التكافؤ، مثل: الكالسيوم والمنغنيزيوم.

ويتصف الزيوليت الطبيعي بالخصائص التالية:

- درجة إمالة عالية.
- كثافة منخفضة وحجم فراغات كبيرة عند نزع الماء منه.
- ثبات البنية لأنواع عديدة من فلزاته عند نزع الماء منه.
- شكل موحد لحجم القنوات الجزيئية في البلورات المنزوع مائها.
- خصائص فيزيائية متنوعة من أهمها الناقلية الكهربائية.
- امتزاز الغازات والأبخرة.
- التبادل الأيوني.
- الخصائص الحفزية.

6- أصناف الزيوليت:

تم تصنيف الفلزات الزيوليتية حسب نسبة Si/Al إلى المجموعات الفلزية المبينة في الجدول (10-1).

الجدول (10-1): تصنيف فلزات الزيوليت الطبيعي حسب نسبة Si/Al

Ca, Sr, Ba	(K ₂ , Na ₂ , Ca), Na, Li
------------	---

$0.95 \leq Si / Al \leq 1.67$			
الصيغة الكيميائية	اسم الفلز	الصيغة الكيميائية	اسم الفلز
$[Al SiO_4]_4 K_2 Na_2 (H_2O)_5$	أميتشيت	$[Al SiO_4]_2 Ca (H_2O)_4$	جيسموندين
$[Al SiO_4]_5 Na_2 Ca_2 (H_2O)_6$	تومسونيت	$[Al_2 Si_3 O_{10}] Ca (H_2O)_3$	سكاليتيسيت
$[Al_2 Si_3 O_{10}]_3 Na_2 Ca_2 (H_2O)_8$	ميزوليت	$[Al_2 Si_3 O_{10}] Ba (H_2O)_3$	ايديفتونيت
$[Al_2 Si_3 O_{10}] Na_2 (H_2O)_2$	ناتروليت		
$[Al_6 Si_{10} O_{32}] NaCa_{2.5} 13.5H_2O$	هارونيت		
$1.75 \leq Si / Al \leq 2.5; 3 - 3.42$			
الصيغة الكيميائية	اسم الفلز	الصيغة الكيميائية	اسم الفلز
$[Al Si_2 O_6]_4 (K Na)_2 Ca (H_2O)$	$-\alpha$ ليونفارديت	$[Al Si_2 O_6]_2 Ca (H_2O)_4$	لومونيت
$[AlSi_2O_6] Na (H_2O)$	أنالسيم	$[Al Si_2 O_6]_2 Ca (H_2O)_{3.5}$	β -ليونفارديت
$[AlSi_2O_6] Li (H_2O)$	بيكتاييت	$[Al Si_2 O_6]_2 Ca (H_2O)_2$	فايراكيت
$[Al_9 Si_{27} O_{72}] (K, Ca, Mg)_7 (H_2O)_{36}$	ماتسيت	$[Al Si_2 O_6]_2 Ca (H_2O)_6$	ليفين
$[Al_9 Si_{23} O_{64}] K_5 Ca (H_2O)_{24}$	ميرلينونيت	$[Al_4 Si_6 O_{24}] (Ca_2) 13H_2O$	شبازيت
$[Al Si_3 O_8]_4 Na_2 Ca (H_2O)_{16}$	فيازيت	$[Al Si_2 O_6]_2 (Na_2, Ca) (H_2O)_5$	هيرشليت
$[Al_2 Si_7 O_{18}] (K_2 Na_2 Ca Ba) (H_2O)$	باولنججيت		
$2.5; 2.13; 2.04 \leq Si / Al \leq 6.2$			
الصيغة الكيميائية	اسم الفلز	الصيغة الكيميائية	اسم الفلز
$[Al_5 Si_{12} O_{34}] K Ca Mg (H_2O)_6$	أوفرتيت	$[Al_2 Si_3 O_{14}] Ca (H_2O)_6$	ستيليت
$[Al SiO_6 O_{14}]_4 K_2 Ca (H_2O)_{12}$	سفيتلوزاريت	$[Al Si_3 O_8] Ca (H_2O)_5$	ايبستيليت
$[Al_2 Si_7 O_8] (Na, Ca K)_2 (H_2O)_6$	باريريت	$[Al Si_3 O_2] Ca (H_2O)_7$	ستيليريت
$[AlSi_5O_{12}] (K, Na)_2 (Ca, Mg) H_2O$	فيريريت	$[Al Si_3 O_8]_2 Sr (H_2O)_5$	بيوستيرين
		$[Al Si_3 O_8]_2 Ca (H_2O)_5$	يوغافاليت

كما يوضح الجدول (2-10) التصنيف البنيوي لبعض فلزات الزيوليتات الطبيعية.

الجدول (2-10): التصنيف البنيوي للزيوليتات الطبيعية

المجموعات البنوية و الزيوليتات	التركيب المثالي	الثوابت البنوية البلورية (B°)A°, c, b, a
مجموعة الانالسيم		
أنالسيم	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$	مكعبية, B=90°30', c=13.566, b=13.68, a=13.69
فايراكيت	$\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
بوليتسيت	$\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot X \text{H}_2\text{O}$	بسيديو مكعب a=13.77
ليتيشيت لامائي	$\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$	رباعي وجوه, بسيديو مكعب a=12.98, c=13.68
فيزيت	$\text{NaCa}_5[\text{Al}_{10}\text{Si}_3\text{P}_5\text{O}_{30}(\text{OH})_{18}]\text{H}_2\text{O}$	مكعبية a=13.65
مجموعة السوداليت		
السوداليت	يتوفر الكثير من التراكيب المحتملة	مكعبية a=9.0
زبوليت Na-A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	مكعبية a=12.32 بسيديو حبيرة, وللحبيرة الحقيقية: a=24.64
فوجازيت	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_{30}[(\text{Al}, \text{Si})_{192}\text{O}_{384}]\text{H}_2\text{O}$	مكعبية a=24.7
مجموعة الشابازيت		
شبابازيت	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	معينية B=94°28', a=9.44
هميلينيت	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	مسدسية الوجوه c=10.02, a=13.72
ايريونيت	$(\text{Ca}, \text{K}_2\text{Mg})_{4.5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	مسدسية الوجوه c=15.12, a=13.62
ليفين	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	معينية B=76°25', a=10.75
هيرشيليت	$[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2(\text{Na}_2\text{Ca})(\text{H}_2\text{O})_5$	
مجموعة الناتروليت		
ناتروليت	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	معينية اعتيادية (أورتو) c=6.60, b=18.36, a=18.30
سمكاليتسيت	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	أحادية الميل

c=6.56 ,b=18.99 ,a=18.52		
أحادية الميل, c=18.48 B=90°00', b=6.55, a=56.8	$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	ميزوليت
معينية اعتيادية (أورتو) c=6.54, b=9.70, a=9.58	$\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ايديفتونيت
معينية اعتيادية (أورتو) c=13.3, b=13.0, a=13.0	$\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{30}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	تومسونيت
معينية اعتيادية (أورتو) c=6.6, b=13.0, a=13.0	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	هونارديت
مجموعة الفيلايسيت		
معينية c=14.25, b=14.24, a=9.96 أحادية الميل, B=125°40', c=8.64, b=14.28, a=10.02	$(\text{K}, \text{Na})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32})10\text{H}_2\text{O}$	فيليسيت
أحادية الميل, B=124°50', c=8.72, b=14.14, a=9.87	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	هارموتوم
أحادية الميل, B=92°24', c=10.62, b=10.02, a=9.84	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	جيسموندين
رباعية الوجوه c=9.87, a=10.01	$\text{NaCa}_{2.5}(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$	هارونيت
مكعبة a=10.0	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NAPI
مجموعة الموردينييت		
معينية اعتيادية (أورتو) c=7.52, b=20.49, a=18.3	$\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	موردينييت
أحادية الميل, B=107°49', c=10.25, b=7.54, a=18.53	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_2(\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48})12\text{H}_2\text{O}$	داتشيارديت
مجموعة زيوليتات غير مدروسة كثيراً		
	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	هيلانديت

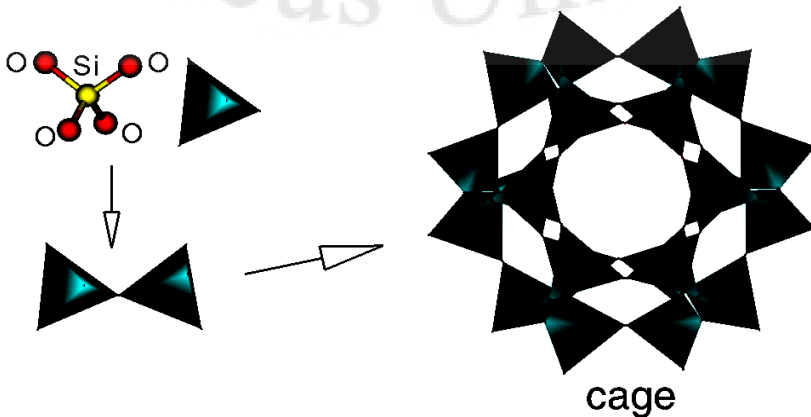
كلينوبتيلوليت	بنية شبيهة بالهيلانديت ولكن نسبة $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ كبيرة (بين 8.6 و 10.1) ويغلب K و Na على Ca
---------------	---

7- بنية الزيوليت:

تم تحديد أكثر من 36 بنية مختلفة طبيعية للزيوليت. حيث يتميز أي زيوليت عن غيره بفروق بنيوية في الخلية الواحدة Unit cell, وهذه الخلية هي عبارة عن أصغر مجموعة من الذرات تظهر معاً كل الخواص الكيماوية والفيزيائية للبلورة. يبنى هيكل كل خلية في الزيوليت من وحدات رباعية الوجوه (أو السطوح) تستطيع تنظيم نفسها في تركيبات متنوعة. تحتل ذرات الأكسجين الرؤوس الأربعة لكل رباعي سطوح، وهي تحيط وترتبط بإحكام، إما بذرة سيليكون (Si) أو بذرة ألومنيوم (Al)، وتتقاسم كل ذرة من ذرات الأكسجين الرأسية رباعياً وجوه، حيث نستطيع القول: إن كل ذرة سيليكون أو ألومنيوم موجودة داخل القفص رباعي الوجوه مرتبطة بالذرات الأربع المجاورة المحصورة داخل أقفاصها، وذلك عن طريق ذرة أكسجين متوسطة، وطبقاً لقانون الطبيعة المعروف بقانون لوفنشتاين (Loewenstein's rule) الذي يمنع تشارك ذرتي ألومنيوم مع ذرة الأكسجين نفسها، فإن عدد ذرات الألومنيوم في الخلية الواحدة يكون دائماً أقل أو مساوياً لعدد ذرات السيليكون، وقد لوحظ أنه قبل أن تتضمن ذرات الألومنيوم إلى هيكل الزيوليت تكون عبارة عن شوارد تنقصها ثلاثة إلكترونات من الإلكترونات الذرة الأصلية، ونتيجة لذلك فإنها بسهولة تستطيع استيعاب الإلكترونات التي تمنحها ثلاث ذرات أكسجين متصلة بها، أما الإلكترون الذي تمنحه ذرة الأكسجين الرابعة فإنه يضيف على ذرة الألومنيوم شحنة سالبة بحيث تصبح هذه الذرة عبارة عن أيون سالب (أو أنيون anion).

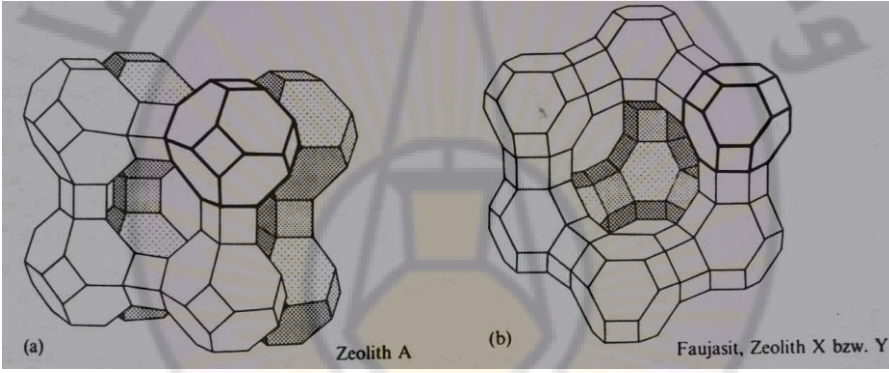
ويتعادل هذا الأنيون وذلك بوجود كاتيون (أيون موجب Cation) من فصيلة العناصر القلوية أو القلوية الترابية في الجدول الدوري، ومن الكاتيونات الشائعة نجد كاتيون الصوديوم Na^+ أو البوتاسيوم K^+ وهو من الفصيلة الأولى، ومن الفصيلة الثانية نجد الكالسيوم Ca^{++} أو المغنيزيوم Mg^{++} ، وتتربط الكاتيونات بالقرب من الأنيونات وكأنها توجد داخل قنوات البلورة التي يتراوح قطرها في الزيوليتات الطبيعية بين 2.5 أنغستروم (10^{-7} ملليمتر) في السوداليت Sodalite و8 أنغسترومات في الفوجاسيت Faujasite.

يتألف هيكل الزيوليتات من وحدات بنيوية رباعية الوجوه، وفي بعض الحالات يكون على شكل قفص مثل (قفص السوداليت) Sodalite Cage المميز. تحتل ذرات الأكسجين الرؤوس الأربعة لرباعي الوجوه وتقع ذرة السيليكون أو الألمنيوم في المركز، كما أن كل ذرة أكسجين تكون مشتركة بين رباعي وجوه، وعند تمثيل قفص السوداليت نجد أنه يتكون من 24 رباعي وجوه. وكذلك عند تمثيل الزيوليتات عموماً، فإن الذرات ذات الشكل الكروي تحذف عادة، حيث تصل خطوط مستقيمة بين مركزي رباعي وجوه، بحيث أن كل رأس يمثل ذرة ألومنيوم أو سيليكون، كما تمثل النقطة الواقعة في منتصف كل خط ذرة أكسجين كما في الشكل (32).



قفص

الشكل (32): الوحدات البنوية رباعية الوجوه للزيوليتات
كما يمثل الشكل (33) مقاطع لبنية الزيوليتات من النوع A, X, Y, Faujaste.



الشكل (33) بنية الزيوليت من النوع A, X, Y, Faujaste
تلعب الكاتيونات دوراً هاماً في كثير من الوظائف التي تقوم بها الزيوليتات, فهي تساعد على جذب جزيئات الماء المتعادلة كهربائياً, كما أنها تتمتع بخواص قطبية (أي يكون أحد طرفيها بشحنة سالبة ضعيفة والطرف الثاني يكون بشحنة موجبة ضعيفة أيضاً), وعلى أية حال فإن هذه الكاتيونات لا تُعد جزءاً من هيكل الزيوليتات. إذ يمكن أن يستبدل بها عند ظروف معينة كاتيونات أخرى وذلك دون أي تأثير في تركيب البلورة.

تدل دراسة كل بنى الزيوليتات المعروفة على وجود أساس لتصنيفها يعتمد على أنماطها التركيبية، وذلك حسب بنية الوحدات المعقدة لرباعيات الوجوه سواء أكانت محدودة أم غير محدودة.

لوحظ أن هذه الوحدات في أغلب الأحيان ذات بنية معقدة، مرتبطة ببعضها بعض، مكونة أنماطاً تركيبية فعلية، إلا أنه في بعض الحالات تكون الفجوات أو الأطراف أو السطوح أيضاً مشتركة مع الوحدات الأخرى المجاورة.



8- التركيب الفلزي للزيوليت الطبيعي:

يضم الزيوليت الطبيعي بشكل عام الكثير من الفلزات واكتشف منها حوالي 50 فلزاً طبيعياً حتى الآن و هي:

- | | | |
|-------------------------|------------------------|-----------------------------|
| • <u>Amicite</u> | • <u>Gmelinite</u> | • <u>Paulingite</u> |
| • <u>Analcime</u> | • <u>Gobbsite</u> | • <u>Pentasil</u> |
| • <u>Barrerite</u> | • <u>Gonnardite</u> | • <u>Perialite</u> |
| • <u>Bellbergite</u> | • <u>Goosecreekite</u> | • <u>Phillipsite</u> |
| • <u>Bikitaite</u> | • <u>Harmotome</u> | • <u>Pollucite</u> |
| • <u>Boggsite</u> | • <u>Herschelite</u> | • <u>Scolecite</u> |
| • <u>Brewsterite</u> | • <u>Heulandite</u> | • <u>Sodium Dachiardite</u> |
| • <u>Chabazite</u> | • <u>Laumontite</u> | • <u>Stellerite</u> |
| • <u>Clinoptilolite</u> | • <u>Levyne</u> | • <u>Stilbite</u> |
| • <u>Cowlesite</u> | • <u>Maricopaite</u> | • <u>Tetranatrolite</u> |
| • <u>Dachiardite</u> | • <u>Mazzite</u> | • <u>Thomsonite</u> |
| • <u>Edingtonite</u> | • <u>Merlinoite</u> | • <u>Tschernichite</u> |
| • <u>Epistilbite</u> | • <u>Mesolite</u> | • <u>Wairakite</u> |
| • <u>Erionite</u> | • <u>Montesommaite</u> | • <u>Wellsite</u> |
| • <u>Faujasite</u> | • <u>Mordenite</u> | • <u>Willhendersonite</u> |
| • <u>Ferrierite</u> | • <u>Natrolite</u> | • <u>Yugawaralite</u> |
| • <u>Garronite</u> | • <u>Offretite</u> | |
| • <u>Gismondine</u> | • <u>Paranatrolite</u> | |

9- استخدامات الزيوليت الطبيعي:

إن مجمل الخصائص التي ذكرت في الفقرة (5) جعلت من فلزات الزيوليت أهمية كبرى في الكثير من التطبيقات الصناعية والزراعية والبيئية، حيث وجد أنه من أصل 50 فلزاً معروفاً للزيوليت، فإن ستة أنواع منها فقط توجد بكميات تجارية، وتتمتع بمواصفات تطبيقية صناعية وزراعية وهي: (الكليوبتيلوليت، موردنيت، أريونيت، شبازيت، فيريريت، الفيليبسيت).

9-1- استخدام الزيوليت الطبيعي في الصناعة:

1- استخدام الزيوليتات كمبادل أيوني:

إن أول صفة هامة للزيوليت هي استعماله كوسيلة للتبادل الأيوني، وذلك من أجل إزالة عسرة الماء الناتجة عن شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم التي تجعله غير قادر على تشكيل رغوة مع الصابون، فعند مرور مثل هذا الماء العسر عبر الزيوليتات المحتوية على شوارد الصوديوم فإن هذه الزيوليتات سوف تتخلى عن أيوني صوديوم مقابل كل أيون كالسيوم أو مغنيزيوم تضمه إليها. إن خاصية التبادل الأيوني في الزيوليت تعود إلى سهولة حركة الشوارد داخل نسيجه المسامي، حيث يكون (الوسط المائي هو المجال الذي تتحرك فيه الشوارد الموجبة).

ويتأثر تبادل الكاتيونات (الشوارد الموجبة) بالعوامل التالية:

- 1- طبيعة وحجم وشحنة الشوارد المائية واللامائية.
- 2- الحرارة.
- 3- تركز الشوارد نفسها.
- 4- الشوارد السالبة المصاحبة.
- 5- الوسط المحل (الزيوليت عادة يكون في مرحلة التميّة).
- 6- بنية الزيوليت.

وقد تمت الاستفادة من خاصية التبادل الأيوني هذه بشكل كبير من حيث :

- 1- تخزين ومعالجة النفايات الذرية: حيث تم استعمال الزيوليت (كلينوبتيلوليت) كمبادل أيوني لاستخلاص العناصر المشعة من النفايات الذرية، وقد عُرف العديد من الزيوليتات التي تم استخدامها في تخزين النفايات الذرية لمدة طويلة من الزمن باستخدام تقنيات خاصة.

إن بنية سيليكات الألمنيوم المشكلة للزيوليت متينة جداً ومقاومة للإشعاع حتى في الشكل المثقب. بالإضافة إلى ذلك يجري تحميل الزيوليت بالمنتجات الناتجة عن الانشطار النووي، ثم ضغطه حرارياً، وتحويله إلى شكل خزفي متين جداً مغلق الثقوب، ويحصر في داخله النفاية النووية على شكل كتلة حجرية صلبة. إن طريقة المعالجة هذه للنفايات النووية تخفّض خطرهما كثيراً إذا ما قورنت بأنظمة إعادة المعالجة التقليدية.

2- في معالجة مياه الصرف الصحي: لقد أثبتت التجارب الانتقائية العالية لبعض أنواع الزيوليت تجاه أيون الأمونيوم، مما أدى إلى استعمالها في معالجة مياه الصرف الصحي وفوائض المياه المستعملة في الزراعة، فقد لوحظ أن الكليوبتيلوليت ذو قدرة على إعادة بناء مواصفاته من جديد، واستخدام الأمونيا الناتجة عن المعالجة في تحويلها إلى سماد مفيد.

3- في مجال المنظفات: تم إدخال الزيوليتات في هذا المجال بدلاً من ثلاثي متعدد الفسفات الذي يساهم في نمو الطحالب المائية في الأنهار و المسطحات المائية والبحيرات، مما يقلل من نسبة الأكسجين ومن ثمّ إلى موت الأسماك. و سنشرح دور الزيوليتات في المنظفات في فقرة مستقلة لاحقاً.

2- استخدام الزيوليتات كمرشحات:

يتمتع فلز الشبازيت بقدرة على امتزاز أبخرة الجزيئات الصغيرة مثل الماء وحمض النمل والكحول الميثيلي والكحول الإيثيلي، وتتأثر هذه الانتقائية في الامتزاز بحجم مسام البلورة، ومن هنا تم استبدال خاصية المنخل الجزيئي في الزيوليت (فلز شبازيت) في منع هروب الملوثات مثل ثنائي أكسيد الكبريت من المداخل إلى الجو.

3- استخدام الزيوليتات كمجففات:

لوحظ أن نزع جزيئات الماء من الزيوليتات يجعلها قادرة على امتزاز الماء أو أية سوائل أخرى قطبية من الوسط الموجودة فيه، فالزيوليتات التي جففت عند درجات حرارة مرتفعة تمتص الماء بشراسة، وكذلك الجزيئات الصغيرة مثل CO_2 ، فهي تستخدم كمواد ادمصاص، أو وسائل تجفيف للغازات الطبيعية والهواء، وكذلك للمذيبات وللتجاويف في النوافذ ثنائية الطبقة. وأيضاً يمكن استخدامها كوسائل تنظيف من أجل فصل جزيئات الغاز غير المرغوبة.

4- استخدام الزيوليتات في عمليات الفصل:

تستخدم الزيوليتات في عمليات الفصل، فالزيوليتات منزوعة الماء تحتوي تجاويف بأقطار محددة مع فتحات للدخول، حيث يمكن للجزيئات ذات القياس والشكل المناسب أن تمر عبرها لتصل إلى داخل التجاويف، وترتبط بجدرانها بواسطة القوى الكهربائية الساكنة أو قوى فاندر فالس. بينما الجزيئات الضخمة التي يمكن أن تسد القنوات والتجاويف فلا تمر، في حين تمر الجزيئات الصغيرة بسهولة. بهذه الطريقة يمكن استخدام الزيوليتات كمصفاة جزيئية لفصل الجزيئات ذات القياسات والأشكال المختلفة.

5- استخدام الزيوليتات كحفّازات:

تمتلك الزيوليتات القدرة على التأثير كمحفزات للتفاعلات الكيميائية التي تحدث ضمن التجاويف الداخلية. صنف هام من هذه التفاعلات هو الذي يُحفّز بواسطة الزيوليتات القدرة على تبادل ذرات الهيدروجين، وهذا ما يفسر الحموضة العالية جداً للبروتونات المرتبطة بالبنية الهيكلية لهذا الصنف من الزيوليتات. إن هذه الظاهرة مستثمرة بشكل جيد في العديد من التفاعلات العضوية مثل تكسير النفط الخام، تصنيع الإيزوميرات وتحضير الوقود.

6- استعمالات أخرى للزيوليتات:

1- في صناعة الورق:

استخدمت بعض أنواع الزيوليتات كمخنات لإنتاج ورق الكرافت الخفيف الوزن، واستخدم أيضا كل من المورديت و الكلينوبتيلوليت، بالإضافة للأصبغة العضوية لإنتاج تركيبة الورق، وأنواع البلاستيك المقاوم للحرارة والضوء والأحماض.

2- في مجال البناء:

وذلك لتحسين خصائص الإسمنت، من حيث المتانة والجودة. فقد وُجد عند إضافة الزيوليت إلى الإسمنت البورتلندي مثل إسمنت بوزولانا، أن قابلية النفاذ للكلوريد تنخفض وفي الوقت نفسه تتحسن قابلية التشكيل، وينخفض الوزن ويساعد على تطييف محتوى الماء مما يسمح بحدوث عملية تجفيف بشكل أبطأ ومن ثمّ تتحسن مقاومة الإسمنت ضد الكسر. كما يُستخدم الزيوليت الصناعي أيضاً كعنصر إضافي في عملية تصنيع المزيج الإسفلتي الساخن. إن تطور هذا التطبيق المهم للزيوليت بدأ في أوروبا وبشكل خاص في ألمانيا، في تسعينيات القرن الماضي وهو يحظى بإعجاب شعبي كبير في أنحاء العالم كافة حتى الآن. فهو يساعد على خفض مستوى درجة الحرارة أثناء تصنيع ومد الطبقة الإسفلتية، الذي ينتج عنه انخفاض كبير في استهلاك الوقود المستخدم، وانتشار أقل كمية من ثاني أكسيد الكربون والأبخرة الضارة بالغلاف الجوي.

3- في المجال الطبي والصحي:

لُوحظ بأن الكلينوبتيلوليت له فوائد تنظيفية وتلميعية للأسنان، وذلك من خلال إضافته للمعاجين المحتوية على الفلوريد. كما استخدمت أجهزة توليد للأوكسجين أساسها الزيوليت بشكل واسع لإنتاج الأكسجين الطبي. فقد

استخدم الزيوليت كمصفاة جزيئية للحصول على الأكسجين النقي من الهواء, وذلك في عملية تتضمن امتصاص الغازات غير المرغوبة والمكونات الجوية الأخرى, وترك الأكسجين النقي جداً يمر عبرها مع حوالي 5% من غاز الأرغون. كما تم استكشاف استخداماتها كمخثرات سريعة في حالة النزيف الدموي الشديد, وهي معروفة بالاسم التجاري Quikclot أو Hemosorb. يُوضّح مُصنّع هذه المواد أن المادة الزيوليتية المصنّعة الحبيبية الشكل والخاملة حيويًا ونباتيًا يمكن أن توقف النزيف الحاد بشكل آني تقريباً, فيما لو وضعت على الجرح بشكل مباشر.

4- في صناعة الأحجار الكريمة النادرة:

حيث تُجمع زيوليتات Thomsonites كأحجار كريمة في سلسلة الحمم البركانية على طول رأس البحيرة في مينيسوتا, وبدرجة أقل في ميشيغان في الولايات المتحدة. إن عُقد زيوليت الـ Thomsonite في هذه المناطق من الولايات المتحدة تشكلت من تفكك الحمم البركانية البازلتية, وتجمعت على الشواطئ, كما قام الغواصون بجمعها في رأس البحيرة.

تمتاز بلورات الـ Thomsonite بحلقات مركزية ذات ألوان مختلفة, مثل: الأسود, الأبيض, البرتقالي, الأحمر, الوردي وبعض ألوان الأخضر. كما أن بعض هذه البلورات تحتوي على النحاس كشوائب, وهي نادرة الوجود. وعندما يتم تلميع و صقل هذه البلورات عند بائع الجواهر المختص بها تبدو متألّقة كعين الهرة في الظلام.

5- في التدفئة والتبريد:

يمكن أن تُستخدم الزيوليتات كمجمّعات حرارية شمسية وكأجسام تمتص البرودة أيضاً. إن مثل هذه التطبيقات مستثمرة بشكل جيد في الزيوليتات لأنّ قدرتها العالية على الادمصاص الحراري وقابليتها للتّميه ونزع الماء سببه

ثباتها البنيوي المستقر. كما أن خاصية الترطيب للزيوليتات مرتبطة بتفاعل متأصل ناشر للحرارة عند الانتقال من الشكل المنزوع الماء إلى الشكل المميّه. فالزيوليتات الطبيعية تعمل بشكل فعال في خزن الطاقة الشمسية وتبديد الطاقة الحرارية.

6- كما تستخدم الزيوليتات في عمليات التحليل الكروماتوغرافي للغازات والمواد الصلبة.

7- ويُعد الزيوليت أيضاً مصدراً إضافياً لتصنيع الألمنيوم و السيلييس.

9-2- استخدام الزيوليت الطبيعي في الزراعة وعلف الحيوانات:

1- في الزراعة:

يُستخدم الزيوليت الطبيعي Clinoptilolite في الزراعة لمعالجة التربة، وإغنائها بعنصر البوتاسيوم بشكل بطيء. أمّا إذا حُمِل الزيوليت بعنصر الأمونيوم مسبقاً فإنه يمكن أن يقوم بوظيفة مشابهة لما سبق وهي إغناء التربة بعنصر النتروجين بشكل بطيء. فقد استخدمت الزيوليتات كمادة طبيعية لتخصيب التربة، وتحسين بنيتها، ورفع نفوذيتها، وخاصةً الترب الطينية والثقيلة، ورفع قدرتها على الاحتفاظ بالرطوبة.

تقترح الدراسات الكوبية في هذا المجال الحديث والمسمى Zeoponics أن بعض المحاصيل يمكن أن تُزرع في وسط صرف من الزيوليت (100%) أو مزائج من الزيوليت المشحون مسبقاً بالسماذ والمواد المغذية اللازمة للنمو. فالزيوليتات إذاً تقوم بدور وساطي بالنسبة للماء، حيث يمكن لها أن تمتص أكثر من 55 % من وزنها ماءً، وتعيد إطلاقه ببطء بحسب مطلب النبات. هذا يمكن بدوره أن يمنع أيضاً تعفن الجذر، ويلطّف من حدة الجفاف.

لقد أظهرت التربة الحاوية على 12 % من زيوليت Clinoptilolite أن هذه التربة تقوم بجمع ندى الصباح، وتعيده إلى جذور النبات ليستعمل ثانياً. وقد

أثبتت تجارب أخرى أن زيوليتات معينة يمكن أن تُرجع النترات والنترات إلى الآزوت الحر الأصلح للنبات عند التبادل الأيوني. كما استخدمت الزيوليتات في تحفيز الحبوب الرطبة ومادة مانعة لحدوث التجبل في الأسمدة.

2- في الأعلاف:

لقد أثبتت الوسائل المركزة لتربية الحيوان أن إضافة 1% من الزيوليت الصوديومي Clinoptilolite ذي المحتوى الصوديومي المنخفض جداً أدت إلى تحسين العلف المستخدم، وتخفيض الأمونيا المنقولة جواً إلى حدود 80%، كما أنه يقوم بدور رابط لمادة الميكوتوكسين Mycotoxin ويحسن كثافة العظام. كما استخدمت الزيوليتات في معالجة مخلفات الحيوانات وإعادة استخدامها كسماد طبيعي عالي الجودة وتنظيف الحظائر وتحسين شروطها الصحية بامتصاص الغازات والروائح الكريهة.

10- الزيوليتات الاصطناعية:

يتم الحصول على أغلب الزيوليتات التي تستخدم في المخبر أو الصناعة بشكل رئيس عبر تحضيرها صناعياً. فمثلاً يمكن أن يحضر الزيوليت-A عبر مزج الزجاج المائي مع الألومينات وهيدروكسيد الصوديوم، وخطها بالماء بالنسب المولية المناسبة، ومن ثم بلورة هلام حمض السيليس المترسب من المحلول والحاوي على الألمنيوم وذلك عند الدرجة (70-100) م°. وبشكل مشابه يمكن الحصول أيضاً على زيوليتات X و Y و ZSM-5 وكذلك على زيوليت الموردينيت "Mordenite" الصناعي التي ستعرض لها لاحقاً. يمكن لشوارد الصوديوم في الزيوليتات الحاوية على Na^+ أن تُستبدل بشوارد أخرى مثل $K, NH_4, Ca, Ni, Co, Pt, Pd$ وعناصر اللانثانيدات.

تُحوّل الزيوليتات المصنّعة المترسبة كمسحوق ناعم (القطر البلوري له حوالي $1000\text{\AA}$) إلى حبيبات بعد إضافة المواد الرابطة مثل الكاؤولين أو المونتموريللونيت، ثم تجفف بتيار من الهواء عند درجات حرارة تصل حتى 500°C .

يمتلك الزيوليت A فتحة تجويف بمقدار $4.1\text{\AA}$ ، وحجم تجويف بمقدار $151\text{\AA}^3$ بينما يمتلك الزيوليت X و Y فتحة تجويف بمقدار $7.4\text{\AA}$ وحجم تجويف بمقدار $775\text{\AA}^3$ ، في حين تمتلك زيوليتات الصنف ZSM بنية ممتازة معقدة بفضل أنظمة القنوات المتصالبة مع بعضها بعض داخل هذه الزيوليتات، ويبلغ قطر تجاويفها حوالي $6\text{\AA}$.

وقد أثارت الخواص والاستخدامات الهامة التي تتمتع به الزيوليتات الطبيعية اهتمام الباحثين في كثير من دول العالم ودفعتهم إلى البدء بالدراسات من أجل اصطناع مثل هذه المواد. فقد كانت أكثر الدراسات اتساعاً وقوة حول هذه المواد التي قام بإجرائها الباحث بارر (Richard M. Barrer)، التي أسفرت جهوده عن تحضير عدد من تركيبات الزيوليتات المشابهة للزيوليتات الطبيعية، وعدد قليل آخر غير معروف في الطبيعة.

وعلى الرغم من أن دراسات بارر لم تؤد مباشرة إلى إنتاج زيوليتات ذات فائدة على المستوى التجاري، ولكنها أثارت اهتمام العديد من الباحثين، فقد قام العالمان ملتون وبريك بإجراء عدة تجارب أدت في النهاية إلى إنتاج زيوليتات ذات استخدام كبير في مجال الصناعة.

وبعدها تم ابتكار زيوليتات جديدة ذات بنى غير موجودة في الطبيعة من قبل باحثين عديدين ومن ثم أصبحت الأشكال الاصطناعية ذات أهمية تجارية كبيرة الآن بحيث تنتج بكميات أكبر بكثير من معظم المواد البلورية الأخرى.

أحدثت بعض الزيوليتات الاصطناعية ثورة في بعض جوانب الصناعة البترولية، فقد تم الاعتماد على النشاط الحفزي التي تتصف به هذه المواد في الإنتاج العالمي للكاؤولين (بنزين السيارات) بطريقة التكسير الحفزي للجزيئات الهيدروكربونية الكبيرة الموجودة في البترول الخام، إذ يتم أولاً فصل مكونات البترول الخام بالتقطير إلى قطفات تتراوح ما بين منتجات خفيفة (مثل الميثان و البروبان والكاؤولين والتي تتكون من جزيئات صغيرة) إلى أخرى ثقيلة ((مثل زيت الغاز (السولار) والقطران والتي تحتوي على جزيئات كبيرة)).

وبعد ذلك يتم تكسير جزيئات زيت السولار لتكوين ما يسمى بالكاؤولين الاصطناعي، ويؤدي استخدام الزيوليتات كمواد حفزية إلى زيادة إنتاج الكاؤولين بنسبة (10-20) % بالمقارنة مع المواد الحفزية الأخرى التي كانت تستخدم قبل الزيوليتات.

وقد وُجد أن الزيوليتات تقوم بدورها الحفزي بشكل أكثر نظافة وفي درجات حرارة أخفض، مما يؤدي إلى توفير في الطاقة، لذلك ما زال البحث والعمل على اصطناع زيوليتات أخرى تتمتع بخواص أفضل و بنى أكثر ابتكاراً قائماً على قدم وساق.

إن الدعامة الأساسية لكل هذه الأنواع من التفاعلات هي الطبيعة الفريدة الميكروية المثقبة للزيوليتات، حيث أن الشكل والحجم لنظام الثقوب الدقيق يمارس تأثيراً فراغياً على التفاعل، ويتحكم بسلوك المتفاعلات والنواتج على حد سواء. تدعى مثل هذه الزيوليتات في غالب الأحيان بمحفزات الشكل الانتقائية. يزداد التركيز بشكل متزايد حالياً على ضبط خصائص المحفزات الزيوليتية لإجراء تفاعلات خاصة جداً لتحضير مركبات كيميائية قيمة مثل المواد الصيدلانية ومستحضرات التجميل.

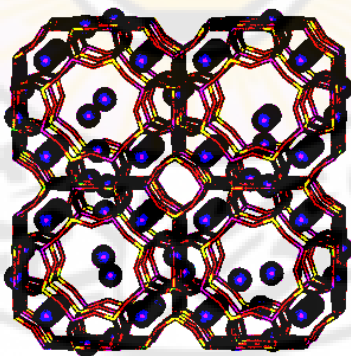
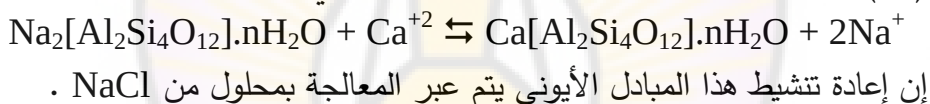
11- أصناف الزيوليتات الاصطناعية:

فيما يلي سنستعرض بعض أصناف الزيوليتات الاصطناعية والمجال الذي يتم استخدامها فيه.

11-1- زيوليتات الصنف A :

تم تصنيعه بالشكل الصوديومي، ولكن وجد أنه غير فعال في فصل مكوّنات الهواء، فتم استبدال كاتيونات الصوديوم الكبيرة التي تسد قنوات البلورة بكاتيونات الكالسيوم، وهكذا أصبح الزيوليت قادراً على فصل النتروجين والأكسجين أحدهما عن الآخر من الهواء، واستطاع هذا الشكل الكالسيومي أيضاً أن يُزيل بعض الجزيئات الهيدروكربونية غير المرغوبة في الكازولين. كما تم استخدام هذه المادة كمجفف لإزالة الماء من أنظمة الفرملة الهيدروليكية للشاحنات والباصات.

تمتلك زيوليتات المعادن القلوية مثل (Zeolith-A, Permutit, Sasil) الشكل (34) مقدرة على إزالة قساوة المياه وفق التفاعل التالي:



الشكل (34): زيوليت (A) صوديومي مزيل لعسرة الماء في مسحوق المنظف كما أمكن أيضاً فصل المركبات الأليفاتية السلسلية الخطية عن المركبات الأليفاتية السلسلية المتفرعة أو المركبات العطرية التي لا يمكن ادمصاصها وذلك باستخدام

زيوليت A المشحون بشوارد Ca^{+2} . كذلك يمكن إنتاج الهواء الغني بالأكسجين لاستخدامه في وحدات تكرير المياه أو عمليات تصنيع الفولاذ عبر إمرار الهواء في دورات (مغلقة ومتعددة المراحل ولأكثر من مرة) مصنوعة من الزيوليت A أو X والمشحونة بشوارد Ca^{+2} حيث يجري ارتباط جزيئات N_2 داخل التجاويف بقوة أكبر من ارتباط O_2 . كما أمكن باستخدام نوع خاص من الزيوليتات فصل غاز الهيدروجين H_2 عن الهيدروجين الديترومي HD والديتريوم D_2 وكذلك فصل شكلي الهيدروجين $p-H_2$ و $o-H_2$.

تتناقص مقدرة ادمصاص الجزيئات بالنسبة للزيوليتات المذكورة كما في التسلسل التالي:



11-2- زيوليتات الصنف X :

وهو أول زيوليت يستخدم كحَقَّاز على نطاق تجاري و هو يشبه فلز الفوجاسيت النادر ذا المسامات الكبيرة. إنَّ الصنف X يحتوي على نسبة مختلفة من عنصري السيليكون والألمنيوم، وكما هو الحال بالنسبة لزيوليتات الصنف A يمكن اصطناع الصنف X مباشرة على شكل يحوي كاتيون الصوديوم.

11-3- دورابيد 5 (Durabead 5):

تم استخدامه كحَقَّاز تكسيري لزيت السولار، وهذا ما أدى إلى الحصول على كميات من الكازولين أكثر بكثير بالمقارنة مع بعض المواد.

11-4- زيوليتات الصنف Y :

لهذا الزيوليت بنية شبيهة جداً بفلز الفوجاسيت، ولكن نسبة السيليكون إلى الألمنيوم تتراوح بين 1.5 إلى 3، وهي نسبة أعلى من تلك الموجودة في الصنف X، وقد تم فيه إحلال كاتيونات العناصر الترابية النادرة محل كاتيونات الصوديوم الموجودة في بلورة الزيوليت المصنعة، و بذلك حل الصنف Y محل الصنف X.

لقد أمكن مثلاً تحويل المركبات الأليفاتية غير المتفرعة إلى متفرعة (لأغراض الوقود) عبر عمليات إيزوميرية تجري داخل الزيوليت من النوع Y والحاوي على Pd أو Pt ككاتيونات. كما يمكن استخدام الزيوليتات X أو Y المشحونة بكاتيونات عناصر اللانتانيدات (أو المشحونة أيضاً بشوارد البالاديوم Pd أو البلاتين Pt) في عملية تكسير القطرات البترولية المقطرة بوجود غاز الهيدروجين من أجل إنتاج الوقود.

وما تزال الأنواع الجديدة من هذا الزيوليت هي المفضلة كحفازات لتكسير زيت السولار, لأنها أكثر ثباتاً بدرجة ملموسة, كما أنه أقل قابلية للتفتت بالماء عند تعرضها لدرجات حرارة عالية.

11-5- زيوليت (ZSM-5):

وُجد لهذا الزيوليت استخدامات عديدة, ومن أهمها تحويل الميثانول إلى كازولين (مركبات هيدروكربونية) وكذلك تحويل البنزن إلى إيثيل-البنزن والتولوين إلى بارا-إكزيلول. وقد كان اصطناع الفلز الزيوليتي (ZSM-5) نتوجاً لسلسلة من الاكتشافات التي بدأت عندما تم إحلال كاتيونات الأمونيوم محل كل أو بعض الشوارد الفلزية القلوية في مزيج التفاعل الذي تنتج منه الزيوليتات الاصطناعية. نتيجة لعدة دراسات قام بها الباحثون بتحضير أنواع مختلفة من فلز الزيوليت (ZSM-5) الحاوي على كميات ضئيلة للغاية من الألمنيوم, ومن خلال التحاليل الكيماوية الدقيقة, تم إثبات أن هيكل بعض العينات يحتوي على أكثر من 99.99% من السيليكا النقية, وقد استخدم بعض هذه الزيوليتات (شديدة الصد للماء) لفصل الملوثات الهيدروكربونية من الماء.

تم استخدام (ZSM-5) المعالج, الذي يتصف بحجم صغير لقنواته (ولكن حجمها مناسباً) لحفز بعض الهيدروكربونات الحلقية صغيرة الحجم, ومثال ذلك التولوين, الذي يُعد ناتجاً ثانوياً في عمليات تكرير البترول, فإنه يمكن تحويله باستخدام

زيوليت إلى مادتين هيدروكربونيتين مفيدتين وهما البنزن والبارا-اكزيلين، حيث يعتبر البنزن مذيب واسع الاستعمال، ويستخدم في الدهانات والورنيش، والمواد المنظفة، أما البارا-اكزيلين فيمكن تحويله إلى الحمض التريفثالي الذي يستخدم في إنتاج العديد من المواد الاصطناعية.

كما تستخدم الزيوليتات أيضاً كمحفزات أكسدة أو إرجاع، ففي غالب الأحيان يتم إدخال المعادن إلى داخل البنية الهيكلية للزيوليت. وكأمثلة على ذلك هو استخدام زيوليت ZSM-5 الحاوي على التيتانيوم في إنتاج الـ Caprolactam وكذلك زيوليتات النحاس في تحطيم أكاسيد الآزوت NO_x .

كما استخدم (HZSM-5) في تكسير البوتان، ونتج عن ذلك تفاعل يسير في ثلاثة اتجاهات: التحول إلى بروبيلين وميتان، التحول إلى إيثان وإيثيلين، ثم نزع الهيدروجين والتحول إلى بوتيلين. وقد تبين أن توزع النواتج يتأثر بالعامل الألوميني في الموردينيت بصورة عامة، وتم استخدام الزيوليت (H-موردينيت) كإضافة إلى البنتونيت لتحسين خواصه الحمضية.

11-6- زيوليت بيتا (Beta):

تتراوح نسبة السيليكون إلى الألمنيوم ما بين 15 إلى 50، وهي نسبة تفوق بكثير نسبة 5.5 في زيوليت الموردينيت، الذي يُعد أغنى زيوليت معدني بالنسبة لمحتوى السيليكون، وقد كان الزيوليت (Beta) يتصف بخواص صادة (كارهة) للماء، تميزه بشدة عن الزيوليتات الطبيعية و الأنواع الاصطناعية الأولى التي تجذب الماء بقوة قبل اكتشاف الموردينيت.

وأخيراً من خلال عدة دراسات ومحاولات استطاع الباحثون تحضير زيوليتات من مذيبات عضوية لا مائية بدلاً من المحاليل المائية اللاعضوية العادية. ومع ذلك فإننا لا نزال بحاجة إلى بصيرة نافذة، تمكن الكيميائيين من التنبؤ بالبنى والخواص

الأخرى التي قد تنشأ عن خلط مواد أولية متنوعة بعضها مع بعض بنسب محددة عند درجات حرارة وضغوط معينة.

11-7- زيوليتات "Ultramarine"

إن زيوليتات الأولترامارين "Ultramarine" ذات الصيغة العامة التالية:



تحتوي في داخل تجاويها أيون الكبريت $[\text{S}_2^-]$ الأخضر المصفر أو $[\text{S}_3^-]$ الأزرق أو $[\text{S}_4^-]$ الأحمر أو مزيج من هذه الشوارد التي رقم أكسدها (1-) ومن ثم تكون هذه الزيوليتات بحسب بنيتها ملونة إما بالأحمر أو الأزرق أو الأخضر أو البنفسجي. يمكن استخدام هذه الزيوليتات كأصبغة ملونة مأمونة وغير ضارة صحياً وذلك في صناعة البلاستيك، الطلاء، والألوان، والجلد، والورق، والنسيج، ومواد التجميل.

يُصنع زيوليت الأولترامارين الأزرق بتسخين مزيج مؤلف من الميكا-كاؤولين الناعم مع كربونات الصوديوم اللامائية ومسحوق الزجاج الخالي من الحديد وفحم الخشب والكبريت عدة أيام عند الدرجة (750-800) م°، حيث ينشأ في البداية زيوليت الأولترامارين عديم اللون بالصيغة $\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}].1/2\text{Na}_2\text{S}_m$ الذي يتحول إلى الأولترامارين الأزرق ذي الصيغة $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{S}_3$ بعد أكسدة البولي سولفيد (2-) فيه إلى ثنائي أكسيد الكبريت وثلاثي سولفيد (1-) بواسطة الهواء ولعدة أيام. ويمكن بشكل مشابه صناعة الأولترامارين الأخضر والأحمر والبنفسجي.

12- الزيوليتات والبيئة:

تُسهّم الزيوليتات في إيجاد بيئة أنظف وأكثر أمناً عبر عدد كبير من الطرائق. وأُجريت في الحقيقة معظم تطبيقات الزيوليتات تقريباً من قبل المؤسسات التجارية

البيئية، حيث تلعب الزيوليتات دوراً مهماً في خفض النفاية السامة والاستهلاك الطاقى.

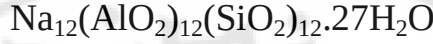
وحلّت الزيوليتات في مساحيق المنظفات مكان المكونات الفسفاتية الضارة، التي تم منعها الآن في العديد من بلدان العالم بسبب أخطار تلوث المياه. وأصبح الاستهلاك الأكبر للزيوليت الصناعى يتم في سوق المنظفات العالمى. فعلى سبيل المثال بلغ استهلاك الزيوليت A اللامائى في سنة 1992 حوالي 1044 مليون طن مترى في السنة.

إن المحفزات بالتعريف هي تلك المواد التي تجعل العملية الكيميائية أكثر فعالية وهذا يقود إلى توفير في الطاقة وخفض التلوث بشكل غير مباشر. علاوة على ذلك يمكن بواسطتها إجراء العمليات ببضعة خطوات قليلة وتخفيض النفاية والنواتج الثانوية.

فالزيوليتات بكونها حموض صلبة تخفّض الحاجة إلى الحموض السائلة المسببة للتآكل، وبكونها محفزات أكسدة ومواد ماصة يمكن لها أن تزيل الملوثات الجوية، مثل الغازات الناتجة عن عوادم المحركات وغازات CFC المزیلة لطبقة الأوزون. كما يمكن استخدام الزيوليتات أيضاً في فصل المركبات العضوية الضارة من الماء، وكذلك في استبعاد الشوارد المعدنية الثقيلة من الماء بما في ذلك تلك التي تنتج عند الانشطار النووي.

دراسة حول استخدام الزيوليتات في المنظفات

الزيوليتات بأبسط أشكالها هي عبارة عن ألومينو سيليكات الصوديوم و تملك الصيغة التالية:



وهي أحد المبادلات الشاردية المستعملة في المنظفات باسم الزيوليت 4A. ولكن قل استعماله في السنوات القليلة الماضية لأسباب بيئية، وانقسم العالم بين فئات تستخدمه دون المركبات الفسفاتية، مثل: هولندا وألمانيا وأمريكا وإيطاليا واليابان وبعضها يستعمل التربولي فسفات مثل أسبانيا والبعض الآخر يستعمل كلاهما كمواد بناء مثل فرنسا وإنكلترا.

إن الزيوليتات بأنواعها كلها غير ذوابة ، وأقدم أنواعها هو الزيوليت المعروف باسم 4A. وينتج الزيوليت اللابلوري من التفاعل بين سيليكات وألومينات الصوديوم، إن التبدل في الزيوليت البلوري ينشأ من المعالجة الحرارية. إن عجينة الزيوليت (Slurry) تتحول إلى مسحوق بالترذيذ الجاف.

إن قدرة الزيوليت على استبدال شوارد الصوديوم يعتمد على حجم الشوارد المستبدلة، وحالة إماهتها، وعلى تركيزها، ودرجة الحرارة، ووسط الـ PH ، وزمن الاستبدال. فمثلاً: يستبدل الكالسيوم بسرعة أكبر من المغنيزيوم. ويمكن لشوارد الرصاص والنحاس والفضة والكاديوم والزنك والزنابق أن تحل محل الصوديوم في الزيوليت.

تقوم بنية فجوات الجزيئات في الزيوليت وشكلها وحجمها بدور أكثر أهمية من دور الصيغة الكيماوية للزيوليت. كما أن حجم الفجوات وتشكل البلورات يقومان بتأثير هام في عملية الاستبدال، فحجم الفجوات الأصغر يقود إلى معدل استبدال أقل. ويكون معدل حجم دقائق الزيوليت من النوع A حوالي 4 ميكرومتر.

إن أداء الغسل بمنتجات الزيوليت يتأثر بصورة أقل بشروط البناء مما هو عليه في حالة استخدام التركيبات الحاوية على الفسفات, ولكن منتجات الزيوليت أقل فعالية عند درجات الحرارة المتوسطة والمرتفعة, وعند استخدام دورات غسيل قصيرة, وعند استعمال الملابس كثيرة الاتساخ.

ظهرت أنواع جديدة من الزيوليت منها زيوليت MAP الذي يتميز بقدرة تبادلية أكثر من الزيوليت من النوع 4A , ويظن أن لذلك علاقة بشكله البلوري المسطح. إن معدل السطح إلى الحجم في الزيوليت البلوري من النوع MAP أعلى مما هو عليه في الزيوليت 4A ويمكن إظهار الفروق الفيزيائية بينهما

الزيوليت 4A	الزيوليت MAP	
بلورات مفردة صلبة	بلورات طبقية	البنية البلورية
(10-1) ميكرومتر	(2-0.7) ميكرومتر	الحجم الحبيبي
1 ميكرومتر	0.3 ميكرومتر	حجم المسافات

يتراوح الأداء باستخدام الزيوليت MAP بين 10-15 % بوجود شوارد الكالسيوم ويعمل على زيادة ثبات المواد المبيضة في مزيج المواد المنظفة بصورة أفضل من الأنواع الأخرى, ويوضح الجدول التالي نسبة ثباتية البيكربونات في مسحوق الزيوليت (مخزن بدرجة حرارة 37 مئوية وبرطوبة 70%)

الزمن	نسبة المتبقي من البيكربونات من الزيوليت %	
	الزيوليت 4A	الزيوليت MAP
بعد أسبوعين	15	85
بعد أربعة أسابيع	8	80
بعد 14 أسبوعاً	0	50

أخيراً: إن هذا النوع الجديد من الزيوليت MAP يسمح بامتصاص كمية من السوائل (المواد الفعالة سطحياً) أكثر من الزيوليت 4A. وهذا يؤدي إلى زيادة تركيز المنتج بأصغر حجم ممكن.

وقد تم التنويه إلى مصادر أخرى من الزيوليت X و Y و HS ولكن لم تسوق بعد على المستوى التجاري. ولقد قامت شركة [DUGESSA] بتطوير النوع X من الزيوليت (تحت علامة تجارية WESALITH XD) ويتميز بخصائص جيدة في المساحيق عالية التركيز، إذ يتميز بقدرة عالية على التوزع في الماء وبمعدل امتصاص عال للسوائل (90 غراماً من الزيت في 100 غراماً من الزيوليت). ويتميز الحبيبات في هذا النوع من الزيوليت بحجم كروي يتمتع بقدرة كبيرة على التبادل، وأن أبعاد المسامات تكون صغيرة (0.74 m) مما يؤدي إلى كفاءة عالية في التبادل مع شوارد المغنيزيوم.

إن السيئة الرئيسة لمبادلات الشوارد أنها تستطيع أن تعالج شوارد الكالسيوم في الماء، ولكن لا تستطيع طرد الشوارد المتوضعة على الأقمشة والوسخ من بعض أجزاء الغسالة. من أجل ذلك تضاف مواد بناء أخرى إلى الزيوليت (المبادلات الشاردة) مثل التربولي والكربونات والسيليكا التي تساعد على إزالة شوارد المغنيزيوم التي يصعب معها التبادل مع شوارد الصوديوم في الزيوليت. وعلاوة على ذلك وبسبب عدم ذوبانية الزيوليت في الماء فمن المستحسن استخدامه كمادة مشتتة مثل البوليمرات. وتجدر الإشارة إلى أن الزيوليت وسيليكا الصوديوم هي منتجات غير ذوابة، ويمكن مزجهما فقط بكميات صغيرة في العجينة. إن إدخال السيليكا بصورة عالية في المسحوق المنتفخ يتطلب طرائق تصنيع خاصة، وربما يكون الزيوليت مصغراً، فمن المستحب استخدام المسطعات الضوئية مثل BLANKOPHOR (BHC) أو TINOPAL (CBS) لتحسين البياض.



معجم المصطلحات العلمية

عربي	انكليزي	فرنسي
-A-		
امتصاص	Absorption	Absorption
آخذ	Acceptor	Acceptor
فعالية	Activity	Activité
ضم	Addition	Addition
امتزاز	Adsorption	Adsorption
إلفة الكترونية	Affinity electronic	Affinité électronique
خليط (أشابة)	Alloy	Alliage
لا بلوري عديم الشكل	Amorphous	Amorphe
سعة	Amplitude	Amplitude
قلويات	Alkalies	Alcalis
مذبذب	Amphoteric	Amphotère
زاوي	Angular	Angulaire
شرسية	Anion	Anion
مصعد	Anode	Anode
المغناطيسية ضد الحديد	Antiferromagnetic	Antiferromagnetique
مضاد للربط (معاكس)	Anti bonding	Anti-Liant
مضاد للتماثر	Antimere	Antimère
متواز توازن عكسي	Antiparallel	Antiparallèle
محم ضغط	Antoglave	Autoclave
ملغمة	Amalgam	Amalgame
عديم الشكل	Amorphous	Amorphe
ترذيد	Atomization	Atomisation
-B-		

Broleur	Burner	حرّاق
Brique	Brick	آجر/قرميد
Blanchiment	Bleaching	قصر
Bouilleur	Boiler	مرجل
Ebullition	Boiling	غليان
-C-		
Cation	Cation	شرجية
Argile	Clay	غضار
Charbon\Houille	Coal	فحم
Cathode	Cathode	مهبط (قطب سالب)
Corrosion	Corrode	تآكل
Champ cristalin	Crystalfield	حقل بلوري
Charge	Charge	شحنة
Ciment	Cement	إسمنت
Clivage	Cleavage	فصم
Coefficient	Coefficient	معامل
Combinaison	Combination	تركيب (اتحاد)
Combustible	Combustible	وقود, محروق
Compacte	Compact	مكتنز (متراص)
Compacite'	Compactness	اكتنازية
Complexe	Complex	معقد
Compose'	Compound	مركب
Concentration	Concentration	تركيز
Conductibitite'	Conductivity	الناقلية
Configuration	Configuration	تشكيل
Coordination	Coordination	تساند

Corrosion	Corrosion	تآكل
Couplage	Coupling	تزاوج
Couple	Couple	ثنائي (زوج)
Cruuset	Crucible	بوتقة (جفنة)
Covalence	Covalence(Covalency)	تكافؤ
Cristal	Crystal	بلورة
Cycle	Cycle	حلقة (دور)
Concasseur	Crusher	كسارة
Cracking	Cracking	تكسير
Calcination	Calcination	تكليس
Combustion	Combustion	احتراق
Catalyseur	Catalyst	وسيط
Réfrigérant	Cooler	مبرد
Convertisseur	Converter	محول
Condenseur	Condenser	مكثف
Compresseur	Compressor	ضاغط
-D-		
Défault	Default	عيب
Déformation	Deformation	تشوه
Dégénerecence	Degenerate	تردي
Désordre	Disorder	فوضى
Dialyse	Dialysis	تحلل
Diamant	Dimond	ماس
Diamotique	Diamotic	ثنائي الذرة
Diffraction	Diffraction	انعراج
Dilution	Dilution	تمديد

Dispersion	Dispersion	تبعثر
Dissipée	Dissipated	تبدد(تشتت)
Donneur	Donor	مانح
Donation en retous	Donation to come backe	منح بالمبادلة
Double	Double	مضاعف(ثنائي)
Doublet	Doublet	تضاعفية(ثنائية)
Diaphragme	Diaphragm	حاجز غشائي
Diffusion	Diffusion	انتشار
Distillation	Distillation	تقطير
Dissolution	Dissolution	ذوبان
-E-		
Effet	Effect	مفعول
Elasticité	Elasticity	مرونة
Electrode	Electrode	مسرى
Element	Element	عنصر
Endothermique	Endothermic	ماص للحرارة
Energie	Energy	طاقة
Equateur	Equator	خط الاستواء
Excitation	Excitation	تهيج
Exothermique	Exothermic	ناشر للحرارة
Échanger	Exchanger	مبادل
Extraction	Extraction	استخلاص
-F-		
Famille(groupe)	Family(group)	فصيلة(زمرة)(مجموعة)
Ferromagnétisme	Ferromagnetism	المغناطيسية الحديدية

Filament	Filament	سلك الإضاءة
Filtration	Filtration	ترشيح
Fission	Fission	انشطار
Flottage	Floating	تعويم
Formation	Formation	تشكل
Formula	Formula	صيغة
Fréquence de vibration	Frequency of vibration	تواتر الاهتزاز
Fusion	Fusion	انصهار
Fertilisant	Fertilizer	سماد
Fluorapatite	Fluorapatite	فلور أباتيت
Carburant	Fuel	وقود
-G-		
Gangues	Gangues	شوائب معدنية
Gomme\Résine	Gum	صمغ/راتنج
Graphite	Graphite	غرافيت
Granuleux	Granular	حبيبي
Gélatine	Gelation	هلام
Verre	Glass	زجاج
Graisse	Grease	شحمة
-I-		
Interstiel	Interstice	حشري
Intrinsèque	Intrinsic	أصلي (ذاتي)
Irreversible	Irreversible	لا عكوس
Isomère	Isomer	متماكب
Ion	Ion	شاردة
Industrie	Industry	صناعة

Inerte	Inert	خامل
Influence	Influence	تأثير
Induction	Induction	تحريض
Interaction	Interaction	فعل متبادل
Isolateur	Insulator	عازل
-L-		
Lacune	Lacuna	فجوة
Laminage	Laminating, rolling	تصفيف
Ligande	Ligand	مرتبطة
Lique'faction	Liquefaction	إسالة
Liquid	Liquid	سائل
Localisation	Localisation	تموضع
Niveau	Level	مستوى
Revêtement	Lining	تبطين
Luminescence	Luminescence	تألق
-M-		
Macrostructure	Macrostructure	بنى كبيرة
Magne'tocristalline	Maneto – crystalline	مغناطية التبلور
Me'lange	Mixture	مزيج
Me'tale	Metal	معادن
Me'tallique	Metallic	معديني
Me'talloides	Metalloids	أشباه المعادن
Me'tallurgie	Metallurgy	تعددين
Moment Mangne'tique	Mangnetic moment	عزم مغناطيسي
Membrane	Membrane	غشاء
Monochromateur	Mono chromator	موحد اللون

Monochromatique	Monochromatic	وحيد اللون
Monoclinique	Monoclinic	أحادي الميل
Monocrystale	Mono crystal	بلورة أحادية
Multiplisite'	Multiplisity	تضاعفية
Moulin	Mill	مطحنة
Fonte	Melt	مصهور
-N-		
Gaz nobles	Noble gases	الغازات النبيلة
Non liant	Non binder	غير رابط
Non - Stoechiometrie	Non - Stoechiometrie	لا ستوكيوميتري
Non aqueux	Non-aqueous	لامائي
Neutralisation	Neutralization	تعديل
-O-		
Octahedrique	Octahedral	مثمان الوجوه
Orbitale	Orbital	مدار
Orthorhombique	Orthorhombic	معيني مستقيم
Oxidation	Oxidation	أكسدة
Oléum, acide	Oleum	أوليوم
Four	Oven	فرن
Mineral	Ore	خام / فلز
Huile	Oil	زيت
Opération	Operation	عملية
Embouchure	Orifice	فتحة
-P-		
Paramagnetique	Paramagnetic	مغناطيسية طردية
Pollution	Pollution	تلوث

Particule	Particle	دقيقة مادية
Pe'riphe'rique	Peripheric	سطحي (خارجي)
Perpendiculaire	Perpendicular	عمودي (متعامد)
Photolyse	Photolysis	تحليل ضوئي
Pigment	Pigment	صباغ
Plan	Plane	مستوي
Polaire	Polar	قطبي
Polarisabilite'	Polarizability	قابلية للاستقطاب
Polarisation	Polarization	استقطاب
Polarite'	Polarity	تقاطب (قطبية)
Pole	Pole	قطب
Pore	Pore	ثقب/سم
Poli	Polished	مجلي (مصقول)
Polynuclear	Polynuclar	متعدد النوى
Pontentiel	Potential	كمون
Poreux	Porous	مسامي
Probabilite'	Probability	احتمال
Projection	Projection	مسطط
Propagation	Propagation	انتشار
Prope'rte's	Properties	خواص (خصائص)
Pyramide	Pyramidal	هرمي
Pyrolyse	Pyrolysis	تفكك حراري
Phase	Phase	طور
Purification	Purification	تنقية
Pompe	Pump	مضخة
-R-		

Range'e	Row	سطر (صف)
Re'action	Reaction	تفاعل
Re'dox	Redox	أكسدة - إرجاع
Re'duction	Reduction	إرجاع
Re'fractaire	Refractory	عاكس للحرارة
Re'pulsion	Repulsion	تدافع
Refinement	Raffinage	تنقية/تكرير
Rotation	Rotation	دوراني
Re'sine	Resin	راتنج
Cru\brut	Raw	خام
Récupération	Recovery	استعادة
-S-		
Saturation	Saturation	إشباع
Sature'	Saturated	مشبع
Superphossphate	Superphossphate	سوبر فوسفات
Solide	Solid	صلب
Soluble	Soluble	منحل (حلول)
Solubilité'	Solubility	انحلالية
Solution solide	Solid solution	محلول صلب
Sabel	Sand	رمل
Spectre	Spectrum	طيف
Stationnaire	Stationary	مستقر
Structure	Structure	بنية
Substitution	Substitution	استبدال
Superposition	Superposition	تراكب
Sel	Salt	ملح

Laitier	Slag	خبث
Séquestration	Sequestration	عزل (تنحية الشوارد)
Silice	Silica	سيليك
Vapeur	Steam	بخار الماء
Tamis	Screen	منخل
Sélectivité	Selectivity	انتقائية
-T-		
Tempe'rature	Temperature	درجة الحرارة
Terme	Term	حد
Triturer	Triturate	سحق
Te'trae'drique	Tetrahedral	رباعي وجوه
Tendance	Tendency	ميل
Traction	Traction	سحب
Transuraniens	Trans uranium elements	ما بعد الأورانيوم
Tempe	Temper	سقاية
Te'nacite' d'un me'tal	Tenacity	صلابة معدنية
Triangulaire	Triangular	ثلاثي الزاوية
Triple	Triple	ثلاثي
Triple liaison	Triple bond	رابطة ثلاثية
Trois liaisons	Three bonds	ثلاث روابط
Thermoionique	Thermo - Ionic	تشرّد حراري
Tour	Tower	برج
Titrage	Titration	معايرة
Tube	Tube	أنبوب
Traitment	Treatment	معالجة

Épais	Turbid	عكر
Toxicité	Toxicity	سمية
Test (épreuve)	Test	اختبار
	-U-	
Non saturé	Unsaturated	غير مشبع
Labile\instable	Unstable (Labile)	غير ثابت
Unité de Volume	Unit Volume	وحدة الحجم
Maille cristallin	Unit cell	الوحدة البلورية
	-V-	
Vide	Vacuum	فراغ
Valence	Valence	تكافؤ
Valeur	Value	قيمة
Vanne	Valve	صمام
Vaporisation	Vaporization	تبخير
Vapeur	Vapour	بخار
Volatile	Volatile	طيار
Vibration	Vibration	اهتزاز
Visqueux	Viscous	لزج
Viscosité	Viscosity	لزوجة
Vitrification	Vitrification	ترجيح
Volatilisation	Volatilization	تطاير
Volume	Volume	حجم
Vulcanisation	Vulcanization	كبرتة (فلكنة)
	-W-	
Chauffement	Warming	تسخين
Déchets	Waste	فضلات

Cire	Wax	شمع
Hauteur\Poids	Weight	وزن
Bois	Wood	خشب
Duvet\Laine	Wool	صوف
Gas d' eau	Water gas	غاز الماء
Lavage	Washing	غسيل
Usine	Works	مصنع
Humide	Wet	رطب
Produits	Ware	منتجات
	-X-	
Rayons-X	X-Rays	أشعة رونتجن
	-Y-	
Rendement	Yield	مردود
Levure	Yeast	خميرة
	-Z-	
Zone	Zone	منطقة
Zéolite	Zeolite	زيوليت

المراجع العربية

1- الصناعات اللاعضوية	د. أحمد الحاج سعيد و د. أحمد الشلاح	جامعة دمشق 1991
2- الصناعات اللاعضوية الثقيلة	د. أحمد الحاج سعيد و د. أحمد الشلاح	جامعة دمشق 1982
3- الكيمياء اللاعضوية (2)	د. محمد علي المنجد و د. عبد المجيد البلخي	جامعة دمشق 1988
4- مواد البناء واختبارها	د. محمد راتب سطاس و د. أندراوس سعود	جامعة دمشق 1994
5- دراسة مقارنة للخواص السطحية للزيوليت الأردني والزيوليت السوري , أطروحة ماجستير في الكيمياء ,إعداد لبنى محمد الحمود , إشراف الأستاذ الدكتور يحيى وليد البزرة والأستاذة المساعدة الدكتورة ملك الجبة.		

المراجع الأجنبية

1-Chemische Technologie: Band 2- Anorganische Technologie-2; Prof.Dr.Karl Winnacker und Prof.Dr.Leopold Küchler (1959).

2-Chemische Technologie: Band 4- Organische Technologie-2; Prof.Dr.Karl Winnacker und Prof.Dr.Leopold Küchler (1960).

3-Plastics Materials: Seventh Edition, J.A.Brydson (2000).

4-Kunststoff Handbuch; Bd.10 (DuroPlaste); Becker/Braun, Auflage/Edition: 2; Hanser Verlag (1988).

5-Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Holleman-Wiberg; Walter de Gruyter/Berlin-New York/(1995).

6-Chimie inorganique Par SHRIVER et ATKINS Traduction de la 3^e édition De Boeck Université 2001.

7-Inorganic Chemistry GARY WULFSBERG University Science Books 2000

8-Physico-Chimie Inorganique Par SIDNY.F.A et KETTEL De Boeck Université 1999

9-Formulating Detergents and Personal care Products Louis HTan Tai 2000

10- Encyclo Pedia QUILLET Librairie Aristide QUILLET 1997.

11-ATKINS,Peter.Chimie général,Paris inter édition,1992,928

12-BEAUNOYER, Michel. "Comment on fabrique les feux d'artifice", 7 Jour, 26 juin 1993, pp.4 à 6

13-Zeolites in Sedimentary Rocks. Ch. in United States Mineral Resources, Professional Paper 820, 1973.

14-Natural and Synthetic Zeolites. U.S. Bureau of Mines Information Circular 9140, 1987.

15-La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, Frederick A. Mumpton. National Academy of Sciences Vol. 96, Issue 7, 3463-3470, March 30, 1999

16-British Zeolite Association: the science of Nanoporous Materials, R.G. Bell, May 2001\ England.

17-Shreve's chemical Process Industries; Fifth Edition, George T. Austin (1984).

اللجنة العلمية:

أ.د. محمد علي المنجد

أ.د. عبد المجيد البلخي

أ.د. ملك الجبة

المدقق اللغوي:

د. منى طعمة

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة في مديرية الكتب والمطبوعات