

## فصل پنجم

# شیمی سبز در صنایع شیمیایی معدنی

هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فرآگیر باید:

- ۱- با شیمی سبز آشنا شده باشد؛
- ۲- بتواند اصول کلی تر شیمی سبز را بررسی کند؛
- ۳- بتواند مثال‌های صنعتی از شیمی سبز را شرح دهد؛
- ۴- برای مثال‌های ذکر شده راهکار معرفی کند.

در دهه‌ی ۱۹۹۰، در ارتباط با مسایل زیست محیطی، به تدریج نگرشی علمی جایگزین روش قدیمی نظارت بر اجرای اصول حفاظت محیط زیست شد. این نگرش نوین را با نام «شیمی سبز» می‌شناسیم که بخسی از یک مبحث کلی تر به نام «صنعت سبز» است. شیمی سبز در واقع حاصل نگرش پیشگیری از ایجاد آلاینده‌ها در محیط زیست است و در آن طراحی محصولات و فرآیندهایی موردنظر است که مخاطرات کمتری را برای محیط زیست کره‌ی زمین دربر دارد.

## ۱- معرفی اصول شیمی سبز

شیمی‌دان‌ها می‌توانند با یافتن راه‌هایی برای کاهش مصرف و حذف تولید یا کاربرد مواد سمی (در فرآیندهای شیمیایی) به حفظ سلامت بشر و استانداردهای زیست‌محیطی کمک کنند. شیمی سبز از دوازده اصل تشکیل می‌شود که هشت اصل آن عبارت است از:

اصل اول - پیش‌گیری از آلودگی: بهتر است به جای رفع آلودگی صنعتی پس از تشکیل در جریان یک فرآیند صنعتی فرآیندهای شیمیایی را چنان طراحی کنیم که به طور کلی آلاینده نباشند.

اصل دوم - کارایی بهینه‌ی اتم‌ها: روش‌های سنتزی باید طوری طراحی شوند که حداقل تعداد اتم‌های واکنش‌دهنده در یک واکنش مورد مصرف قرار گیرند.

اصل سوم - سنتز با آلاینده‌گی کمتر: تا آن‌جا که ممکن است باید روش‌های سنتزی طوری انتخاب شوند که در آن‌ها کمترین استفاده از مواد شیمیایی سمی به عمل آید و همچنین محصول واکنش‌ها سمی نباشد.

اصل چهارم - تولید فرآورده‌های شیمیایی غیرسمی: محصولات شیمیایی باید در صورت امکان کمترین اثرات سمی را به همراه داشته باشند.

اصل پنجم - استفاده از حلال‌ها و مواد کمکی با سمیت کمتر: باید در فرآیندهای جانبی

مربوط به یک واکنش شیمیایی صنعتی مانند انحلال استخراج و ... تا حد ممکن از مواد غیررسمی استفاده شود.

**اصل ششم** – کارایی بیشتر انرژی: ملاحظات مربوط به انرژی باید برای کلیه بخش‌های یک فرآیند مورد توجه قرار گیرد تا آن فرآیند با صرف حداقل میزان انرژی و ایجاد کمترین اثرات منفی زیست محیطی انجام شود. در یک فرآیند شیمیایی کاربردهای انرژی به شکل‌های مختلف مشاهده می‌شود که برخی از اشکال آن عبارتند از: حرارت دادن، سرد کردن، ایجاد سر و صدا، افزایش فشار، ایجاد خلاً و نیز انرژی مورد نیاز برای جداسازی و خالص‌سازی محصولات واکنش.

**اصل هفتم** – کاتالیز واکنش‌ها: کاتالیزگرها به دلیل نقشی که در تسريع واکنش‌ها دارند مورد استفاده‌ی فراوان هستند، علاوه بر این که در بسیاری موارد، افزایش گرینش پذیری واکنش‌ها سبب کاهش تشکیل محصولات جانبی و افزایش درجه‌ی خلوص محصول می‌شود.

**اصل هشتم** – تجزیه‌پذیری محصولات: فرآیندهای شیمیایی باید چنان طراحی شوند که محصولات نهایی آن‌ها در طبیعت موادی تجزیه‌پذیر باشند.

در اینجا مثال‌های در ارتباط با کاربرد برخی از اصول فوق در صنایع شیمیایی، به خصوص صنایع شیمیایی معدنی می‌پردازیم.

تمرین: با توجه به آن‌چه که در فصل‌های قبلی فراگرفته‌اید، توضیح دهید که نقش کاتالیزگر در فرآیند تولید آمونیاک با کدام‌یک از اصول شیمی سبز منطبق است.

## ۵-۲ سولفوریک اسید و ملاحظات زیست محیطی

گوگرد در منابع نفت و گاز به صورت هیدروژن سولفید یا ترکیبات آلی گوگرددار وجود دارد. به این ترتیب با احتراق سوخت‌های فسیلی گوگرد دیوکسید تشکیل می‌شود که با حل شدن در آب موجود در جو، باران‌های اسیدی ایجاد می‌کند.

گوگرد دیوکسید حتی در مقادیر کم نیز عوارض تنفسی ایجاد می‌کند. این گاز در حضور بخار آب موجود در هوا و اکسیژن، سولفوریک اسید رقیق می‌سازد که می‌تواند همراه با باران بر خاک‌های سطحی بیارد که به این ترتیب سبب افزایش اسیدیتی خاک و آب خواهد شد. خاک‌های اسیدی ممکن است به نوبه‌ی خود اثر شدیدی بر سازگاری گیاهان و حیوانات داشته باشد. باید دانست که باران اسیدی همچنین می‌تواند سبب تخریب بنایهای ساخته شده از سنگ مرمر شود.

تولید سولفوریک اسید به طور تنگانتگی با میزان تولید گوگرد دیوکسید تناسب دارد. از این‌رو، کارشناسان و مهندسان صنایع می‌کوشند تا بخش مهمی از گوگرد و گوگرد دیوکسید مورد نیاز صنایع (به جای منابع طبیعی) از محل دورریزها و محصولات جانبی صنایعی تأمین شود که دارای مقادیری زیاد و غیرقابل مصرف از دورریزها و گازهای خروجی هستند. این بدان معنی است که هرگونه تغییر در فرآیند تولید و نیز تأمین خوارک صنایع شیمیایی نیازمند درک عواقب زیست محیطی این تغییرات است. به عنوان مثال می‌توان از سولفوریک اسید نام برد که امروزه برای تولید آن، به جای استفاده از گوگرد معدنی، از گوگرد حاصل از گاز طبیعی استفاده می‌کند. این حرکت مبنی توجه بشر به سلامتی خود و رعایت ملاحظات زیست محیطی در چند دهه‌ی اخیر است. به همین

سبب است که امروزه سهم زندگی بشری در تولید آلاینده‌های گوگردی به کمتر از ۱۰ درصد، نسبت به گذشته رسیده است.

## ۲-۵ کاربردهای سولفوریک اسید

سولفوریک اسید در فرآیندهای صنعتی و شیمیایی متعددی کاربرد دارد که از آن میان می‌توان به موارد زیر اشاره نمود :

— به عنوان کاتالیزگر و ماده‌ی جاذب رطوبت در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی آلی و فرآیندهای پتروشیمیایی ؛

— در سنتز مواد پاک‌کننده ؛

— در ساخت تیتانیم دیوکسید (به عنوان یک رنگدانه‌ی پرمصرف) و رنگینه‌ها و رنگدانه‌های دیگر ؛

— در تولید کودهای شیمیایی به خصوص فسفات‌ها و نیز سولفات‌های آمونیوم و پتاسیم ؛

— در فرآیندهای تولید برای سیاری از بلاستیک‌ها ؛

— در فرآیندهای متالورژی مانند اسیدشوبی و رسوب‌زدایی و آبکاری فلزات غیرآهنی ؛

— در تولید داروها ؛

— در تولید اسیدهای خوراکی (سیتریک اسید و لاکتیک اسید) و روغن‌های خوراکی ؛

— در تولید چسب‌ها، مواد منفجره و لاستیک‌های سنتزی ؛

— در امور مربوط به آب و فاضلاب‌های صنعتی ؛

— در خشک کردن گاز کلر ؛

— در خمیرسازی کاغذ ؛

— در دباغی چرم ؛



شکل ۱-۵ برخی کالاهایی که در ساخت آن‌ها از سولفوریک اسید استفاده شده است.

## ۲-۶ بازیابی سولفوریک اسید

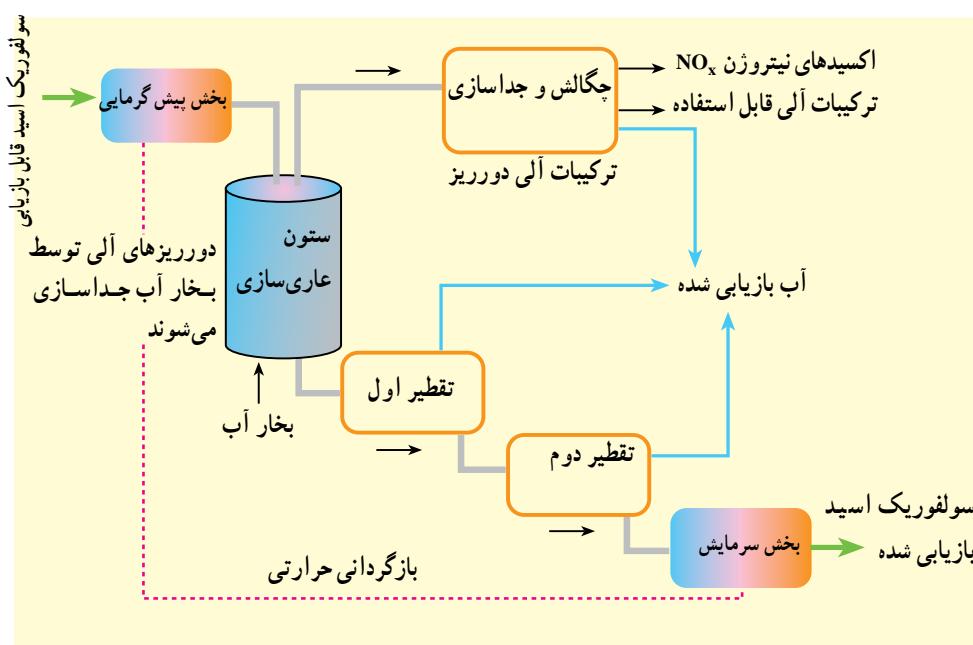
سولفوریک اسید در بسیاری از فرآیندها به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. براین اساس بژوهشگران پیوسته در جست وجوی روش‌های مؤثر بازیابی این اسید هستند. در برخی موارد برای این منظور اسید مورد استفاده تصفیه یا تمیز می‌شود و مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرد. اما

در مواردی که چنین عملی موردنظر نباشد سولفوریک اسید قابل بازیابی، پس از تجزیه‌ی شیمیایی، به عنوان خوراک برای ساخت مجدد سولفوریک اسید مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ادامه درباره این دو فرآیند توضیح می‌دهیم.

### ۵-۲-۳ روش‌های بازیابی سولفوریک اسید

سولفوریک اسید و نیز نمک‌های سولفات، که پیش از این به عنوان دورریز معرفی شدند، ماده اولیه‌ی بسیار خوبی برای تولید گوگرد دیوکسید به منظور تولید مجدد سولفوریک اسید هستند. چنان‌که گفتیم سولفوریک اسید در برخی فرآیندها، مانند آبگیری و یا آماده‌سازی سطح فلزات برای آبکاری، به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این اسید ممکن است برای بازیابی، نخست تصفیه و سپس تغليظ شود و یا ممکن است با روش‌های شیمیایی تجزیه شده و دوباره از محصول آن ( $\text{SO}_3$ ) برای تهییه سولفوریک اسید استفاده گردد.

**الف - فرآیند بازیابی و تغليظ :** اگر سولفوریک اسید به مواد آلی آگشته باشد می‌توان آن را به روش زیر بازیابی کرد (شکل ۲-۵).



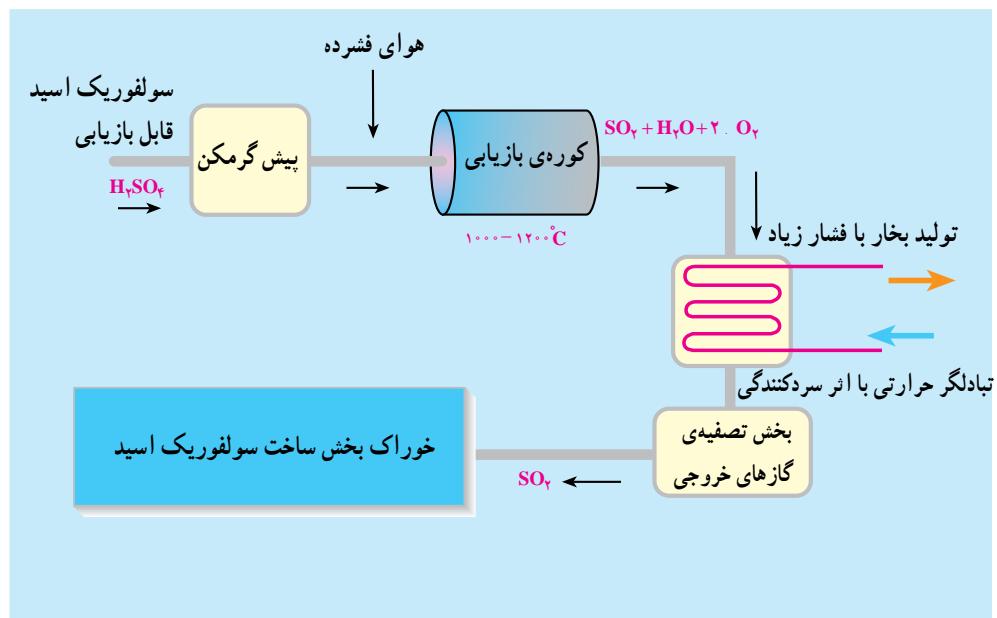
شکل ۲-۵ فرآیند بازیابی سولفوریک اسید

نخست اسید را حرارت می‌دهند و آن را به برج عاری‌سازی<sup>۱</sup> می‌فرستند تا با استفاده از بخار آب، مواد آلی آن زدوده شود. آن‌گاه اسید را با روش تقطیر تغليظ می‌کنند. مزیت‌های اين روش به شرح زير است :

- انرژی گرمایی حاصل از تشکیل سولفوریک اسید (در مرحله‌ی نهایی) برای مرحله‌ی اول گرم کردن، در فرآیند بازیابی اسید، مورد استفاده قرار می‌گیرد.
- جابه‌جایی مایعات در این فرآیند عمدتاً تحت تأثیر نیروی ثقل آن‌ها انجام می‌شود در نتیجه نیازی به صرف هزینه‌های گزارف برای تأمین برق و خرید پمپ‌های ضد اسید برای جاری ساختن مایعات در لوله‌ها نیست. در این فرآیند ظرف‌های واکنش باید ضداسید باشند لذا بیشتر از ظروف شیشه‌ای و تفلون استفاده می‌کنند.

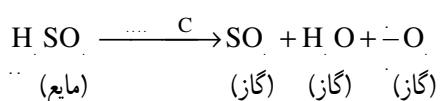
تغليظ سولفوریک اسید بازیابی شونده برای جداسازی آب و کاهش حجم انجام می‌گيرد. با اين کار نه تنها در مرحله‌ی بعد به کوره‌ای با حجم کمتر نياز است بلکه انرژي مصرفی نيز کاهش می‌يابد. ميزان تغليظ نمونه‌ی اسید بازیابی شونده نيز به ناخالصی‌های موجود در آن بستگی دارد. به اين ترتيب تغليظ در نقطه‌ای متوقف می‌شود که اين ناخالصی‌ها شروع به جداشدن از اسید می‌کنند.

ب - فرآيند مولکول‌شكني<sup>۱</sup> در کوره‌اي بازيافت : در اين فرآيند (نمودار شكل ۳-۵) پس از مرحله‌ی تغليظ، اسید با هواي فشرده مخلوط شده و در کوره‌اي با دماي C تجزيه می‌شود.



شكل ۳-۵ بازیابی سولفوریک اسید در فرآیند مولکول شکنی

معادله‌ی واکنش به صورت زیر است :



در این فرآیند بهترین نتیجه در شرایطی حاصل می‌شود که زمان قرار گرفتن نمونه در کوره ۳ ثانیه باشد. تأمین گرما برای این فرآیند که گرمگیر است می‌توان از منابع انرژی دیگر در مجتمع شیمیایی استفاده کرد تا تقاضا برای مصرف انرژی کاهش یابد.

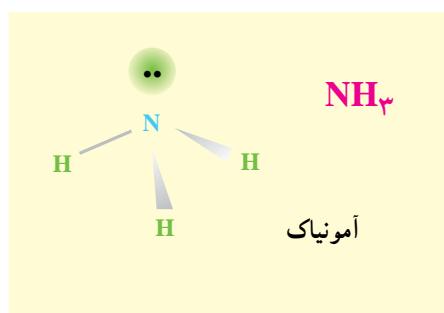
### ۵-۳ شیمی سبز و صنعت آمونیاک‌سازی

امروزه نیاز به تولید کودهای شیمیایی برای مصارف کشاورزی جهت تأمین غذای جمعیت روبرو افزایش بشر و همچنین تقاضای بازار جهانی برای مواد منفجره، دو عامل عمده‌ی توسعه‌ی فرآیندهای تولید آمونیاک، نیتریک اسید و نیترات‌ها هستند.



شکل ۵-۴ بسته‌های کود شیمیایی نیتروژن دار که در تولید آن از ماده‌ی اولیه‌ی آمونیاک استفاده شده است.

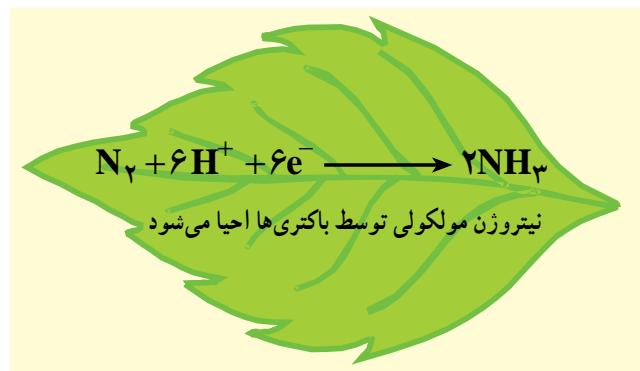
اولین روش‌های تولید آمونیاک عبارتند از : ۱- استفاده از قوس الکتریکی ۲- روشی که توسط شرکت سیا نامید، در سال‌های ۱۹۰۰-۱۹۲۰ به کار گرفته شد. این روش‌ها نسبت به روش هابر-بوش به مراتب انرژی بیشتری نیاز دارند.



شکل ۵-۵ ساختار پیشنهادی برای مولکول آمونیاک

اگرچه گاز نیتروژن بسیار ارزان و به فراوانی در دسترس است اما شکستن پیوند سه‌گانه‌ی دو اتم نیتروژن ( $N \equiv N$ ) در فرآیند تولید آمونیاک کار سختی است.

تمرین: چه شرایطی از نظر اسیدیته باید وجود داشته باشد تا معادله‌ی نیم واکنش زیر انجام گیرد؟



شکل ۵-۶ کاهش مولکول نیتروژن هوا و تولید آمونیاک

در سال ۱۹۰۹ فریتس هابر از ترکیب نیتروژن و هیدروژن، آمونیاک را تولید کرد. نکته‌ی مهم و کلیدی در این کار انتخاب کاتالیزگری بود که بتواند این فرآیند را به پیش‌بیرد. او پیش از این که دریابد نوعی کانی آهن‌دار در منطقه‌ای از کشور سوئد کاتالیزگر مناسبی برای این فرآیند است با همکاری کارل بوش به طور منظم بیست‌هزار نوع ماده‌ی کاتالیزگر را مورد آزمایش قرار داد. این کانی (شکل ۷-۵) به طور تصادفی دارای مقادیری از ترکیبات فلزات قلیایی نیز بود که برای تکمیل نقش کاتالیزگری آهن اکسید ضروری است. امروزه مخلوطی از آهن اکسید پتاسیم هیدروکسید (با درصدهای مشخص) به عنوان کاتالیزگر تجاری شبهیه کاتالیزگر هابر – بوش عمل می‌کند.



شکل ۷-۵ کاتالیزگر آمونیاک متشكل از کانی حاوی آهن اکسید

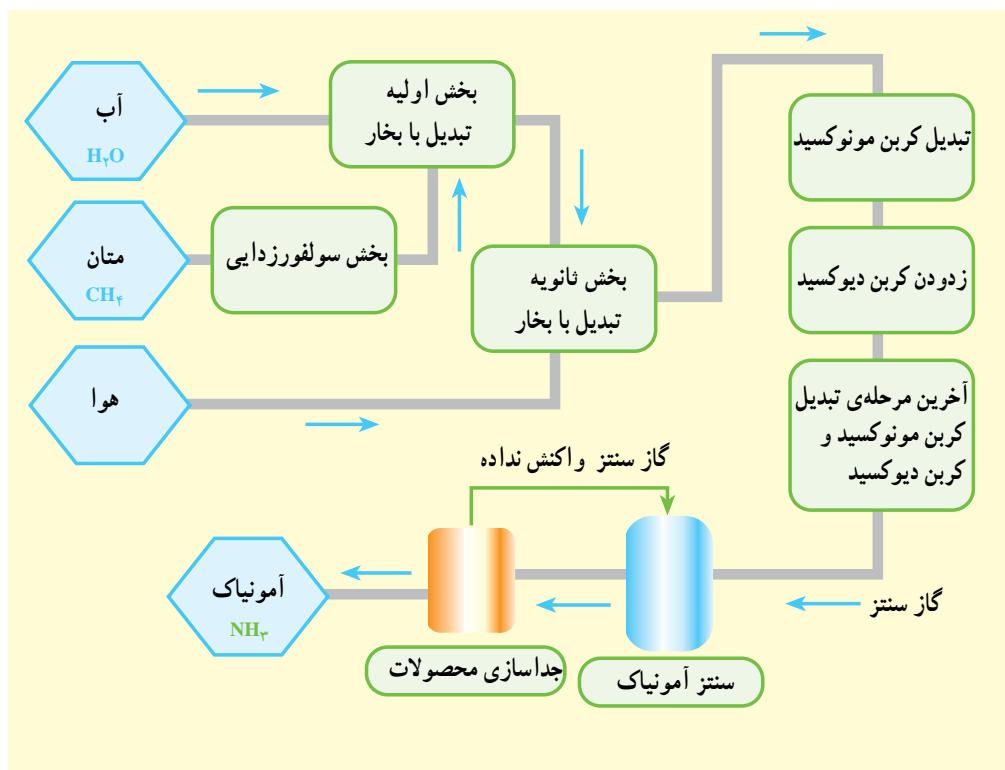
در سال ۱۹۹۲ یک شرکت تولیدکننده آمونیاک با استفاده از یک کاتالیزگر جدید اقدام به تولید آمونیاک نمود. کاتالیزگر مزبور از قرار گرفتن روتینیم بر روی کربن فعال تهیه می‌شود. در این فرآیند، که با نام کلاغ (Kellog) یا مخفف KAAP (KAAP) معروف است، تولید آمونیاک در دما و فشار به مراتب کمتری انجام می‌گیرد. علاوه بر آن که می‌توان آمونیاک را در دستگاه‌های موجود آمونیاک‌سازی تولید کرد و نیازی به صرف هزینه‌ی اضافی برای ساخت تأسیسات جدید نیست. باید دانست که هر چند این کاتالیزگر گران است اما با استفاده از آن فشار مورد نیاز برای فرآیند از محدوده‌ی  $25^{\circ}\text{C}$ – $100^{\circ}\text{C}$  اتمسفر تقلیل می‌یابد. این مورد یک مثال کاربردی از شیمی سبز است.

برای تولید آمونیاک فقط آب، نیتروژن (هوای) و انرژی لازم است که انرژی مورد نیاز (برای تولید هیدروژن) از منابع سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود. البته امکان استفاده از انرژی‌های الکتریکی و زغال‌سنگ نیز به جای منابع هیدروکربنی وجود دارد. پیش‌بینی می‌شود گاز طبیعی تا پنجاه سال آینده هم‌چنان سوخت غالب باشد. به این ترتیب پیش‌بینی می‌شود ۲ درصد این منابع گازی جهان صرف تولید آمونیاک صنایع پتروشیمی شود.

تمرین: به نظر شما فرآیند هابر – بوش از نظر مصرف انرژی فرآیندی پرمصرف است یا کم مصرف؟ این فرآیند با کدام یک از اصول شیمی سبز که فراگرفته‌اید سروکار دارد؟

### ۱-۳-۵ پیش‌بینی‌های طولانی مدت برای تولید آمونیاک

یکی از مشکلات پیش‌بینی آینده برای تولید آمونیاک (شکل ۸-۵) (همانند بسیاری از صنایع دیگر) کاهش تولید سوخت‌های فسیلی است که موجب می‌شود قیمت آمونیاک شدیداً افزایش یابد.



شکل ۸-۵ مراحل مختلف تولید آمونیاک

از آنجا که ۵۵ درصد قیمت تمام شده‌ی آمونیاک مربوط به هزینه‌های انرژی آن است بهترین گزینه برای تولید هیدروژن مورد نیاز این فرآیند استفاده از برقکافت خواهد بود که خود به میزان دسترسی به انرژی الکتریکی ارزان و قابل جایگزین در طبیعت بستگی دارد. در چنین شرایطی باید تولید برق از نیروگاه‌های برق - آبی (مانند سدها) نیروگاه‌های خورشیدی و نیروگاه‌های درون گرمایی زمین توسعه یابد. به این ترتیب آمونیاک دیگر یک محصول پتروشیمی نخواهد بود و از منابع دیگر انرژی نیز تولید می‌شود.

**۲-۳-۵ تولید محصولات شیمیایی** که انرژی زیادی برای تولید آن‌ها نیاز است آمونیاک ماده‌ی اولیه‌ی مجموعه‌ای از ترکیبات شیمیایی نیتروژن دار است. مواد اولیه برای تهیه آمونیاک در طبیعت فراوان است و این مزیتی برای آمونیاک محسوب می‌شود. اما آمونیاک چگونه تهیه می‌شود؟ نخست هیدروژن را از گاز متان تهیه می‌کنند که از نظر نیاز به انرژی بسیار پرهزینه است. سپس هیدروژن با نیتروژن ترکیب شده و در یک فرآیند بسیار گرمایکر به آمونیاک تبدیل می‌شود. این فرآیند از مراحل مختلفی تشکیل می‌شود اما به طور حتم یافتن راه‌های ساده‌تر در تهیه‌ی ترکیبات آلی نیتروژن دار از جذایت بیشتری برخوردار است. باید در نظر داشت که از نظر شیمیایی انجام هرگونه واکنش میان گاز نیتروژن و مواد کاهنده‌ای مانند هیدریدها (که خود در طی فرآیندهای پر مصرف انرژی تولید می‌شوند) اغلب از نظر اصل کارآیی بهینه‌ی اتم‌ها مناسب نیست. امروزه یافتن یک فرآیند کاتالیزی که در آن گاز نیتروژن در یک مسیر کم انرژی با هیدروژن واکنش دهد جزو زمینه‌های بروهشی روز است.

از مواد معدنی دیگر که در تهیه‌ی ترکیبات آلی نیتروژن دار به عنوان ماده‌ی اولیه به کار می‌رود نیتریک اسید است. تولید نیتریک اسید نیز مانند آمونیاک، از نظر مصرف انرژی پرهزینه است، علاوه بر این که این فرآیند از نظر زیست محیطی نیز محل گفت و گوی بسیار دارد. برای تهیه‌ی این اسید باید نخست به روشی که در بالا به آن اشاره شد آمونیاک تولید شود. در مرحله‌ی بعد آمونیاک در مجاورت هوا به نیتروژن مونوکسید (NO) تبدیل می‌گردد و پس از اکسایش بیشتر به تولید نیتریک اسید منجر می‌شود. در این فرآیند عدد اکسایش نیتروژن به صفر به  $-$  و سپس به  $+$  تغییر می‌باید. این تغییرات چندگانه طی فرآیندهای متعدد گرمایکر و گرماده انجام می‌شوند که در ضمن آن مقادیر زیادی کربن دیوکسید و اکسیدهای نیتروژن وارد محیط زیست می‌شود.

## ۴-۵ ضرورت اجتناب استفاده از روش‌های پر مصرف انرژی

برخی از عملیات صنعتی انرژی زیادی مصرف می‌کنند، به عنوان مثال فرآیندهای تقطیر و خشک کردن به ترتیب در حدود ۱۳ درصد و ۱ درصد انرژی کل فرآیند را به مصرف می‌رسانند. در فرآیندهای دیگری چون سرد کردن، چگالش<sup>۱</sup>، بازروانی<sup>۲</sup> و جداسازی نیز به انرژی زیادی نیاز داریم. با توجه به این موارد نتیجه می‌گیریم که اگر در صدد بهبود شرایط تولید (از نظر اقتصادی) در یک فرآیند هستیم باید تا حد ممکن از فرآیندهایی پر مصرف انرژی اجتناب کنیم. به این ترتیب اگر در تولید

محصولات شیمیایی تا حدامکان فرآیندهایی مانند تبلور مجدد، سردشدن مواد، جداسازی‌های پیچیده و تقطیر را حذف کنیم شاخص‌های «شیمی سبز» را افزایش داده‌ایم. باید دانست که فرآیندهای جداسازی و خالص‌سازی مواد معمولاً  $40^{\circ}$  درصد مصرف انرژی را در صنایع شیمیایی به‌خود اختصاص می‌دهند.

از سوی دیگر در طراحی‌ها این نکته نباید فراموش شود که با استفاده از به کارگیری شرایط سخت، مانند فشار و دمای زیاد، و یا شرایط شیمیایی سخت، مانند استفاده از اسیدها و یا مواد خورنده، هزینه‌های تولید به شدت افزایش می‌یابد.

## ۵-۵ فرصت‌هایی برای بهبود وضعیت

برخی راهکارهای مهندسی و نرم‌افزاری وجود دارد که تقاضای انرژی در صنایع شیمیایی را کاهش می‌دهد که از آن جمله می‌توان به نشت‌یابی تأسیسات برای جلوگیری از نفوذ مواد به محیط، عایق کاری حرارتی، کم کردن فشار در فرآیندهای شیمیایی و پیش‌گیری از خشک شدن بیش از حد محصولات اشاره کرد. یکی از راهکارهای مهم برای کاهش دما و فشار فرآیند استفاده از کاتالیزگرهاست. راهکارهای دیگری که برای افزایش شاخص «شیمی سبز» در فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد عبارتند از جایگزین کردن آب به جای حلال‌های آلی، به حداقل رساندن استفاده از مواد هالوژن‌دار و بالاخره کاهش استفاده از مواد افزودنی خطرناک در فرآیندهای شیمیایی.

## مطالعه‌ی آزاد

### ۶-۱ اولین مثال تاریخی از مشکلات ایجاد شده به وسیله دورریزهای صنایع شیمیایی و چگونگی رفع آن

مشکل دورریزهای شیمیایی یک مسئله‌ی جدید نیست و در واقع سابقه‌ای به قدمت صنایع شیمیایی دارد برای مثال، در اوایل قرن نوزدهم میلادی فرآیند تولید سدیم کربنات<sup>۱</sup> نقش مهمی در گسترش صنایع نساجی داشت این فرآیند کمی پیچیده است، زیرا باید با استفاده از سه ماده‌ی اولیه سنگ نمک، زغال و سنگ آهک، در حضور سولفوریک اسید، کربنات سدیم تولید کرد:



در انگلستان، با توجه به سهولت دسترسی به مواد خام مورد نیاز این فرآیند، تولید سدیم کربنات مورد مصرف در صنایع نساجی آن کشور، در اطراف منطقه‌ی لانگشاير جنوبی، گسترش فراوان یافت. در بی‌آن با افزایش حجم تولید این ماده بر میزان تولید و تجمع ضایعات آن افروزه شد که مشکلات زیست محیطی محلی را به دنبال داشت. چنان‌که در بالا مشاهده گردید، در این فرآیند به ازای هر مول سدیم کربنات تولید شده، دو مول هیدروژن کلرید، چهار مول کربن مونوکسید و یک مول کلسیم سولفید نیز تولید می‌شود. در انگلستان این فرآیند، شیوع آسم و مشکلات تنفسی را برای

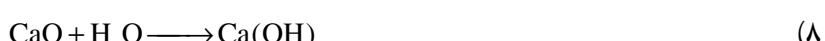
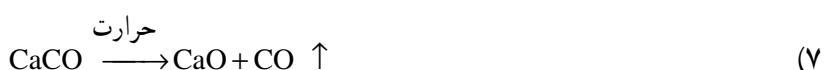
ساکنین مناطق اطراف به همراه آورد که به نوبه‌ی خود باعث شد سن امید به زندگی نسبت به بقیه مناطق کشور کاهش یابد. مشکل دوم مربوط به کلسیم سولفید بود که با بوی بدی که دارد به تدریج در اطراف کارخانه‌های تولید کننده کربنات سدیم تجمع یافت و به تدریج حجم این دورریز به قدری زیاد شد که مقامات محلی تصمیم گرفتند کاربردی برای آن بیابند که از آن جمله استفاده از کلسیم سولفید به عنوان سم گیاهی بود؛ اما بهزودی معلوم شد که این ماده نمی‌تواند به عنوان یک سم عمل کند و حتی معلوم شد که این ماده از رویش گیاهان در مناطق آلوده جلوگیری می‌کند.

در سال ۱۸۶۳ قانونی وضع شد که توسط آن تولید آلات اینده‌های جوی در این فرآیند تحت نظرارت بیشتری قرار می‌گرفت و این نخستین قانون زیست محیطی است که برای محافظت از محیط زیست وضع شده است. به عنوان نمونه در این قانون مقرر شده است که برای کنترل انتشار گاز هیدروژن کلرید، لازم است ارتفاع دودکش‌ها تا مقدار موردنیاز افزایش یابد. همچنین برای افزایش هزینه‌های صنعتی که در نتیجه‌ی اعمال این قانون بر تولید و انتشار هیدروژن کلرید در طبیعت وضع شد به تدریج این ماده، که پیش از این یک محصول جانبی بود، به عنوان یک ماده‌ی شیمیایی موردنیاز در صنایع گوناگون اهمیت یافت. این مورد یک مثال خوب از چگونگی استفاده از محصول جانبی یک صنعت به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی در صنایع دیگر است. همچنین این مورد چگونگی وابستگی صنایع مختلف به یکدیگر و نیز یکپارچه بودن صنعت را نشان می‌دهد.

سرانجام برای فشارهایی که این قانون بر کنترل صنایع شیمیایی آورد فرآیند سلوی<sup>۱</sup> به جای فرآیند قبلی – تولید سدیم کربنات – طراحی و پیشنهاد شد. این فرآیند که نخستین فرآیند پیوسته در صنایع شیمیایی است در معادله‌ی کلی زیر خلاصه می‌شود :



اما از نظر ترمودینامیکی این واکنش به سمت تولید مواد اولیه تمایل دارد به طوری که اگر کلسیم کلرید با سدیم کربنات مخلوط شود بلا فاصله سدیم کلرید و کلسیم کربنات تشکیل خواهد شد. بنابراین هیچ واکنش مستقیمی میان سدیم کلرید و کلسیم کربنات برای تشکیل کلسیم کلرید و سدیم کربنات وجود ندارد. امروزه برای رفع این مشکل باید از واکنش‌های چند مرحله‌ای مانند واکنش‌های زیر استفاده کرد :



مجموع مراحل این فرآیند، شامل کلیهٔ واکنش‌های ۴ تا ۹، را می‌توان به صورت واکنش کلی در نظر گرفت. این فرآیند از دو چرخهٔ تشکیل می‌شود که عبارتند از چرخهٔ آمونیاک و چرخهٔ کربن دیوکسید. در چرخهٔ کربن دیوکسید نخست براثر تکلیس سنگ آهک در کوره، کربن دیوکسید تولید می‌شود (واکنش ۷)، پس آهک تولید شده (CaO) بر طبق معادلهٔ (۸) با آب ترکیب شده و آهک مرده یعنی  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  را تشکیل می‌دهد. در مرحلهٔ بعدی این آهک با آمونیوم کلرید وارد واکنش شده و آمونیاک تولید می‌کند (واکنش ۹) و به این ترتیب چرخهٔ تولید آمونیاک آغاز می‌شود. آمونیاک تولید شده پس از جداسازی، برای تولید محلول آمونیاکی نمک (واکنش ۴) به کار می‌رود. این محلول آب نمک نیز در برج سلوی با کربن دیوکسید (تحت فشار)، سدیم هیدروژن کربنات (واکنش ۵) تولید می‌کند که این محصول نیز پس از خشک شدن برای تولید سدیم کربنات به کار می‌رود و به این ترتیب چرخهٔ آمونیاک کامل می‌شود. وجود این دو چرخه باعث می‌شود که فرآیند سلوی به مراتب به لحاظ زیست محیطی «سبزتر» (پاک‌تر) از فرآیند پیشین باشد. بدین ترتیب بود که تا سال ۱۹۲۰ کلیهٔ کارخانه‌هایی که در انگلستان سدیم کربنات را با روش لا بلانک تولید می‌کردند این روش را به کنار نهادند و از آن پس با روش سلوی به تولید مادهٔ مزبور پرداختند.

## تمرين

- ۱- به نظر شما تفاوت اصول شیمی سبز با ملاحظات زیست محیطی چیست؟
- ۲- از حل شدن گوگرد دیوکسید در آب، اسید سولفوریک تشکیل می شود. معادله ای این فرآیند را بنویسید.
- ۳- مزایای روش بازیابی سولفوریک اسید چیست؟
- ۴- چه عاملی سبب توجه خاص به تولید کودهای شیمیایی و مواد اولیه مورد نیاز آنها شده است؟
- ۵- چرا از دیدگاه اصول شیمی سبز مصرف انرژی در تهیه نیتریک اسید از آمونیاک نسبت به تهیه نیتریک اسید از گاز نیتروژن نامناسب تر است؟
- ۶- برخی از راهکارهای مهندسی و نرم افزاری را برای کاهش تقاضای انرژی در صنایع شیمیایی نام ببرید.

## فهرست منابع

١- شیمی توصیفی عنصرها، منصور عابدینی، انتشارات فاطمی، ۱۳۷۷.

1- "Teaching General Chemistry" A.B. Ellis,et al., American Chemical Society, (1993)

2- "Chemistry" M.Silberberg. Mosby, (1996)

3- "Chemistry", J.C. Bailer, Jr.,et al., Harcourt Brace Jovanovich, Publisher, 3rd Ed, (1989)

4- "Basic Principles of Inorganic Chemistry" B.Murphy and B.J Hatway, Royal Society of Chemistry, (1998)

5- "Chemistry of The Elements", N.N.Greenwood and A.Earnshaw, Pergamon Press, (1989)

6- "General Chemistry", L.Pauling, W.H.Freemann and Company Inc, San Francisco, (1970), p.p of 20

7- "Industrial Inorganic Pigments", ed. G.Buxbam, Wiley-VCH Verlay GmbH, (1998)

8- "Chemistry of Ceramics", H.Yanagida, K.Koumoto and M.Miyayama, John Wiley and Sons, (1996)

9- "Introduction to Class Science and Technology", J.E.Shelby, The Royal Society of Chemistry, (1997)

10- "Inorganic Chemistry", 2nd ed, D.F. Shriver, P.W.Atkins and C.H. Longford, Oxford Univercity Press, (1994)

11- "Chemistry Made Simple", F.C. Hess, Ed J.B Holden, William Heinemann Ltd, (1981)

- 12- "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Eds W.Gerhartz et al., 5rd ed., VCH Verlagstellschaft mbH Weinheim, Germany (1987)
- 13- "Industrial Inorganic Chemistry" W.Buchner et al. VCH (1989)
- 14- "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology" 4 rd ed,John Wiley & Son,New York (1995)
- 15- "Industrial Inorganic Chemical and Products" Wiley VCH Verlag Gmbh Weinheim, Germany (1999), Vol.5
- "Green Chemistry and Technology", James Clark and Duncan Macquarrie, 2002.
- " Green Chemistry Using Liquid and Supercritical carbon Dioxide", Joseph M. DeSimone, Wiliam Tumas, Oxford:University press, 2002.

