

### شیمی سبز در صنایع شیمیایی معدنی

هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فراگیر 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 بخشی از یک مبحث کلی‌تر 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.

#### ۱-۵ 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 زیست محیطی 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 به‌طور کلی آلاینده نباشند.

**اصل دوم** — کارایی بهینه‌ی اتم‌ها: روش‌های سنتزی باید طوری طراحی شوند که حداکثر 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 غیرسمی 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 خلأ و نیز انرژی مورد نیاز برای جداسازی و خالص‌سازی محصولات واکنش.

**اصل هفتم** - کاتالیز واکنش‌ها: کاتالیزورها به دلیل نقشی که در تسریع واکنش‌ها دارند مورد استفاده فراوان هستند، علاوه بر این که در بسیاری موارد، افزایش گزینش 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 این جا مثال‌هایی 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 فرا گرفته‌اید، توضیح دهید که نقش کاتالیزگر در فرآیند تولید آمونیاک با کدام یک 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 دی‌اکسید تشکیل می‌شود که با حل شدن در آب موجود در جو، باران‌های اسیدی ایجاد می‌کند.

گوگرد دی‌اکسید 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 اسیدیته‌ی 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 بناهای ساخته شده از سنگ مرمر شود.

تولید سولفوریک اسید به‌طور تنگاتنگی با میزان تولید گوگرد دی‌اکسید تناسب دارد. از این رو، کارشناسان و مهندسان صنایع می‌کوشند تا بخش مهمی از گوگرد و گوگرد دی‌اکسید مورد نیاز صنایع (به‌جای 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 خوراک صنایع شیمیایی نیازمند درک عواقب زیست محیطی این تغییرات است. به عنوان مثال می‌توان از سولفوریک اسید نام برد که امروزه برای تولید آن، به‌جای استفاده از گوگرد معدنی، از گوگرد حاصل از گاز طبیعی استفاده می‌کنند. این حرکت مبین 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.

### ۵-۲-۱ کاربردهای سولفوریک اسید

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

– به‌عنوان کاتالیزگر و ماده‌ی جاذب رطوبت در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی آلی و فرآیندهای پتروشیمیایی؛

– در سنتز مواد پاک‌کننده؛

– در ساخت تیتانیم دی‌اکسید (به‌عنوان یک رنگدانه‌ی پرمصرف) و رنگینه‌ها و رنگدانه‌های دیگر؛

– در تولید کودهای شیمیایی به‌خصوص فسفات‌ها و نیز سولفات‌های آمونیوم و پتاسیم؛

– در فرآیندهای تولید برای بسیاری از پلاستیک‌ها؛

– در فرآیندهای متالورژی مانند اسیدشویی و رسوب‌زدایی و آبکاری فلزات غیر آهنی؛

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

### ۵-۲-۲ بازیابی سولفوریک اسید

سولفوریک اسید در بسیاری از فرآیندها به‌عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. براین

اساس پژوهشگران پیوسته در جست‌وجوی روش‌های مؤثر بازیابی این اسید هستند. در برخی موارد

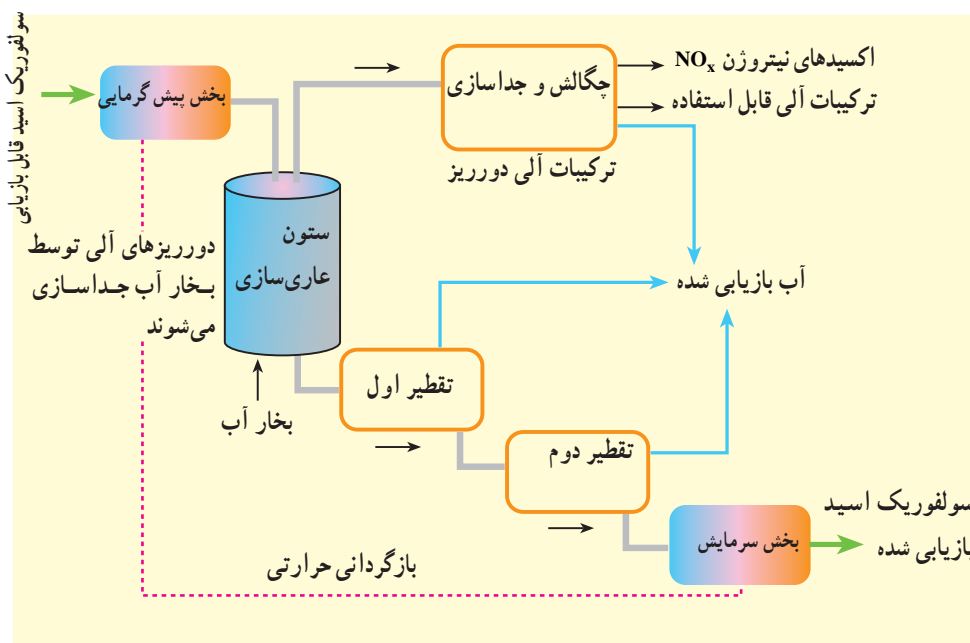
برای این منظور اسید مورد استفاده تصفیه یا تمیز می‌شود و مورد استفاده‌ی مجدد قرار می‌گیرد. اما

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

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

سولفوریک اسید و نیز نمک‌های سولفات، که پیش از این به‌عنوان دورریز معرفی شدند، ماده اولیه‌ی بسیار خوبی برای تولید گوگرد دی‌اکسید به‌منظور تولید مجدد سولفوریک اسید هستند. چنان‌که گفتیم سولفوریک اسید در برخی فرایندها، مانند آگیری و یا آماده‌سازی سطح فلزات برای آبکاری، به‌عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این اسید ممکن است برای بازیابی، نخست تصفیه و سپس تغلیظ شود و یا ممکن است با روش‌های شیمیایی تجزیه شده و دوباره از محصول آن ( $SO_2$ ) برای تهیه‌ی سولفوریک اسید استفاده گردد.

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



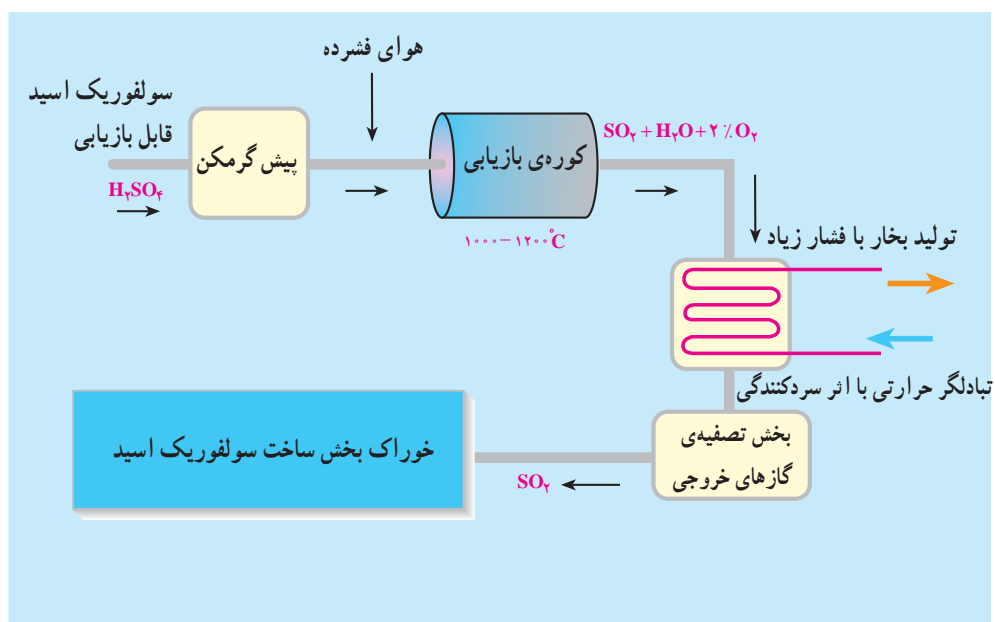
شکل ۲-۵ فرآیند بازیابی سولفوریک اسید

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 تغلیظ می‌کنند. مزیت‌های این روش به شرح زیر است:

۱- انرژی گرمایی حاصل از تشکیل سولفوریک اسید (در مرحله ی نهایی) برای مرحله ی اول گرم کردن، در فرآیند بازیابی اسید، مورد استفاده قرار می گیرد.

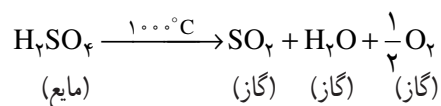
۲- جابه جایی مایعات در این فرآیند عمدتاً تحت تأثیر نیروی ثقل آن ها انجام می شود در نتیجه نیازی به صرف هزینه های گزاف برای تأمین برق و خرید پمپ های ضد اسید برای جاری ساختن مایعات در لوله ها نیست. در این فرآیند ظرف های واکنش باید ضد اسید باشند لذا بیشتر از ظروف شیشه ای و تفلون استفاده می کنند.

تغلیظ سولفوریک اسید بازیابی شونده برای جداسازی آب و کاهش حجم انجام می گیرد. با این کار نه تنها در مرحله ی بعد به کوره ای با حجم کمتر نیاز است بلکه انرژی مصرفی نیز کاهش می یابد. میزان تغلیظ نمونه ی اسید بازیابی شونده نیز به ناخالصی های موجود در آن بستگی دارد. به این ترتیب تغلیظ در نقطه ای متوقف می شود که این ناخالصی ها شروع به جدا شدن از اسید می کنند. ب- فرآیند مولکول شکنی<sup>۱</sup> در کوره ی بازیافت: در این فرآیند (نمودار شکل ۳-۵) پس از مرحله ی تغلیظ، اسید با هوای فشرده مخلوط شده و در کوره ای با دمای  $1200^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$  تجزیه می شود.



شکل ۳-۵ بازیابی سولفوریک اسید در فرآیند مولکول شکنی

معادله ی واکنش به صورت زیر است:



۱ - cracking

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

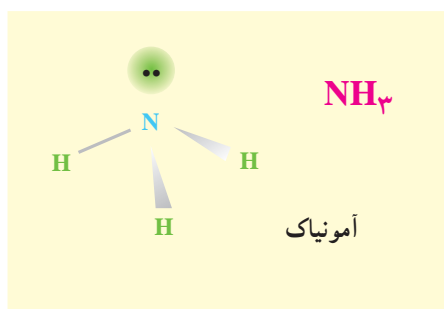
### ۳-۵ شیمی سبز و صنعت آمونیاک‌سازی

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



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

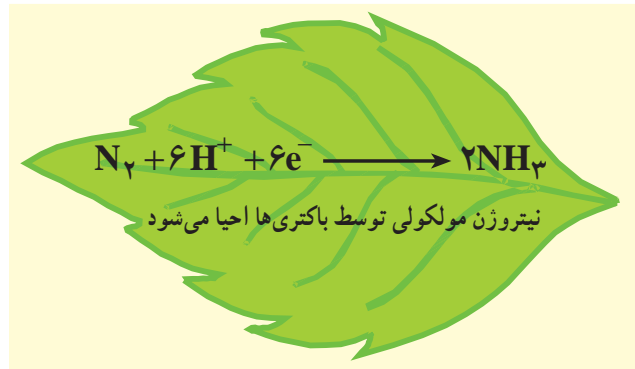
اولین روش‌های تولید آمونیاک عبارتند از: ۱- استفاده از قوس الکتریکی ۲- روشی که توسط شرکت سیبا نامید، در سال‌های ۱۹۲۰-۱۹۰۰ به کار گرفته شد. این روش‌ها نسبت به روش هابر-بوش به مراتب انرژی بیشتری نیاز دارند.



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 پیش‌برد. او پیش از این که دریابد نوعی کانی آهن‌دار در منطقه‌ای از کشور سوئد کاتالیزگر مناسبی برای این فرآیند است با همکاری کارل بوش به‌طور منظم بیست‌هزار نوع ماده‌ی کاتالیزگر را مورد آزمایش قرار داد. این کانی (شکل ۵-۷) به‌طور 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) به‌عنوان کاتالیزگر تجارتي شبیه کاتالیزگر هابر — بوش عمل می‌کند.



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

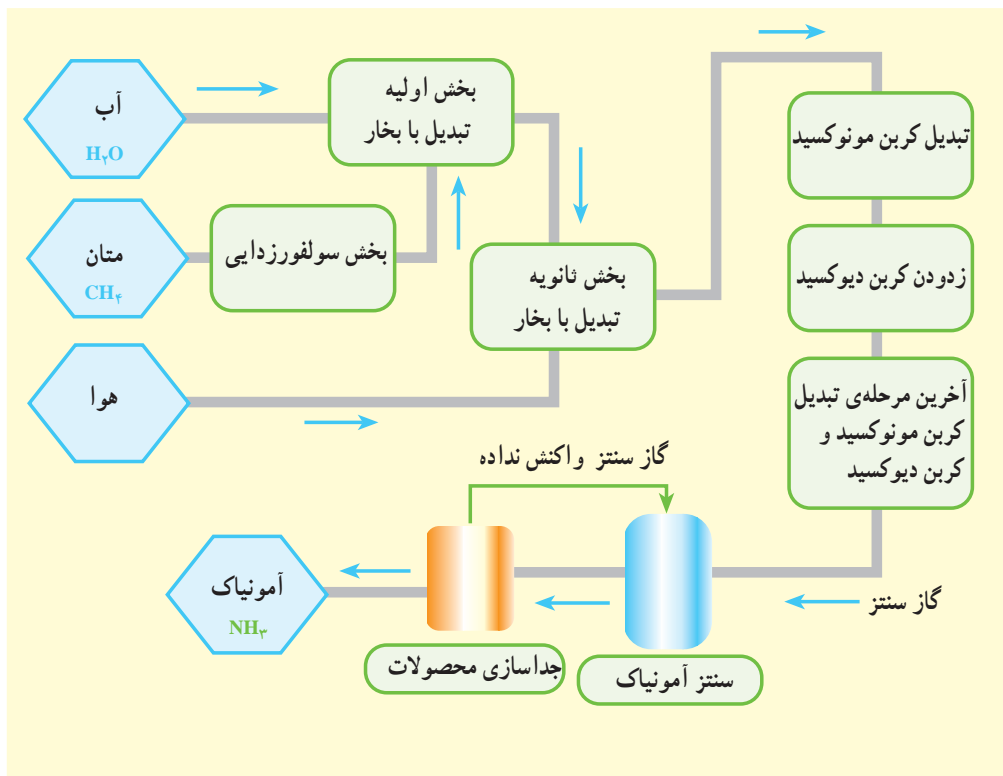
در سال ۱۹۹۲ یک شرکت تولیدکننده‌ی آمونیاک با استفاده از یک کاتالیزگر جدید اقدام به تولید آمونیاک نمود. کاتالیزگر مزبور از قرار گرفتن روتنیم بر روی کربن فعال تهیه می‌شود. در این فرآیند، که با نام کلاگ (Kellog یا مخفف KAAP) معروف است، تولید آمونیاک در دما و فشار به مراتب کمتری انجام می‌گیرد. علاوه بر آن 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 ۲۵° - ۱۰۰° اتمسفر به ۴۰ اتمسفر تقلیل می‌یابد. این مورد یک مثال کاربردی از شیمی سبز است.

برای تولید آمونیاک فقط آب، نیتروژن (هوا) 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 کم‌مصرف؟ این فرآیند با کدام یک از اصول شیمی سبز که فراگرفته‌اید سروکار دارد؟

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

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



شکل ۵-۸ 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.

### ۵-۳-۲ 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 گرماگیر به آمونیاک تبدیل می‌شود. این فرآیند از مراحل مختلفی تشکیل می‌شود اما به‌طور حتم یافتن راه‌های ساده‌تر در تهیه‌ی ترکیبات آلی نیتروژن دار از جذابیت 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 پرمصرف انرژی تولید می‌شوند) اغلب از نظر اصل کارآیی بهینه‌ی آنها مناسب نیست. امروزه یافتن یک فرآیند کاتالیزی که در آن گاز نیتروژن در یک مسیر کم انرژی با هیدروژن واکنش دهد جزو زمینه‌های پژوهشی روز است.

از مواد معدنی دیگر که در تهیه‌ی ترکیبات آلی نیتروژن دار به‌عنوان 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 گفت‌وگوی 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 ۳- و سپس به ۵+ تغییر می‌یابد. این تغییرات چندگانه طی فرآیندهای متعدد گرماگیر و گرماده انجام می‌شوند که در ضمن آن مقادیر زیادی کربن دی‌اکسید و اکسیدهای نیتروژن وارد محیط زیست می‌شود.

### ۵-۴ ضرورت اجتناب استفاده از روش‌های پرمصرف انرژی

برخی از عملیات صنعتی انرژی زیادی مصرف می‌کنند، به‌عنوان مثال فرآیندهای تقطیر و خشک کردن به ترتیب در حدود ۱۳ درصد و ۱۰ 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 درصدد بهبود شرایط تولید (از نظر اقتصادی) در یک فرآیند هستیم باید تا حد ممکن از فرآیندهایی پرمصرف انرژی اجتناب کنیم. به این ترتیب اگر در تولید

۱- condensation

۲- reflux

محصولات شیمیایی تا حد امکان 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 تا ۴۰ درصد مصرف انرژی را در صنایع شیمیایی به خود اختصاص می‌دهند.

از سوی دیگر در طراحی‌ها این نکته نباید فراموش شود که با استفاده از به‌کارگیری 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.

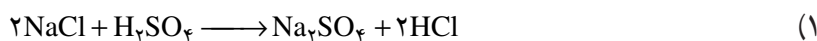
## ۵-۵ فرصت‌هایی برای بهبود وضعیت

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

### ۵-۶ 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 نقش مهمی در گسترش صنایع نساجی داشت این فرآیند کمی پیچیده است، زیرا باید با استفاده از سه ماده‌ی اولیه‌ی سنگ‌نمک، زغال و سنگ آهک، در حضور سولفوریک اسید، کربنات سدیم تولید کرد:

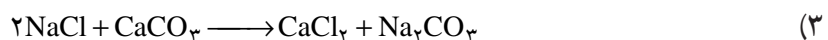


در انگلستان، با توجه به سهولت دسترسی به مواد خام مورد نیاز این فرآیند، تولید سدیم کربنات مورد مصرف در صنایع نساجی آن کشور، در اطراف منطقه‌ی لانگشایر جنوبی، گسترش فراوان یافت. در پی آن با افزایش حجم تولید این ماده بر میزان تولید و تجمع ضایعات آن افزوده شد که مشکلات زیست محیطی محلی را به دنبال داشت. چنان که 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

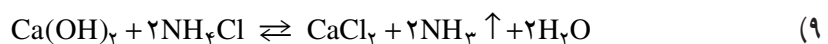
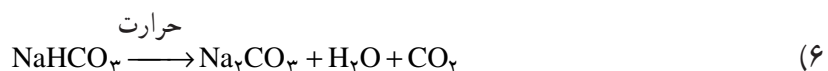
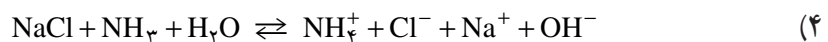
ساکنین مناطق اطراف به همراه آورد که به نوبه‌ی خود باعث شد سن امید به زندگی نسبت به بقیه مناطق کشور کاهش یابد. مشکل دوم مربوط به کلسیم سولفید بود که با بوی بدی که دارد به تدریج در اطراف کارخانه‌های تولیدکننده‌ی کربنات سدیم تجمع یافت و به تدریج حجم این دورریز به قدری زیاد شد که مقامات محلی تصمیم گرفتند 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 آلاینده‌های جوئی در این فرآیند تحت نظارت 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 مورد نیاز افزایش یابد. همچنین بر اثر 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 مورد نیاز 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 بر اثر 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 بلافاصله 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 چندمرحله‌ای مانند واکنش‌های زیر استفاده کرد:



۱- Solvay process

مجموع مراحل این فرآیند، شامل کلیه واکنش‌های ۴ تا ۹، را می‌توان به صورت واکنش کلی (۳) در نظر گرفت. این فرآیند از دو چرخه تشکیل می‌شود که عبارتند از چرخه آمونیاک و چرخه ی کربن دی‌اکسید. در چرخه ی کربن دی‌اکسید نخست بر اثر تکلیس سنگ آهک در کوره، کربن دی‌اکسید تولید می‌شود (واکنش ۷)، پس آهک تولیدشده (CaO) بر طبق معادله ی (۸) با آب ترکیب شده و آهک مرده یعنی  $Ca(OH)_2$  را تشکیل می‌دهد. در مرحله ی بعدی این آهک با آمونیوم کلرید وارد واکنش شده و آمونیاک تولید می‌کند (واکنش ۹) و به این ترتیب چرخه ی 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 دی‌اکسید (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 چرخه ی 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 کلیه ی کارخانه‌هایی که در انگلستان سدیم کربنات را با روش لابلانک تولید می‌کردند این روش را به کنار نهادند و از آن پس با روش سلوی به تولید ماده ی مزبور پرداختند.

## تمرین

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

## فهرست منابع

۱- 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 Verlag 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 University 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 Verlagstelschaft 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.

