

ISSN:2226-0722

المجلد ٢ العدد ١
٢٠١٥



المجلة العراقية للبحوث الصناعية



email: jiir@crid.industry.gov.iq
www.crid.industry.gov.iq

تصدر عن هيئة البحث والتطوير الصناعي / وزارة الصناعة والمعادن

Vol.2 No.1
2015

ISSN:2226 - 0722



JOURNAL OF IRAQI INDUSTRIAL RESEARCH

Issue by: Corporation of Research and Industrial Development
Ministry of Industry and Minerals
email: jiir@crid.industry.gov.iq
www.crid.industry.gov.iq

Vol.2 No.1 2015

Journal of Iraqi Industrial Research



**الدكتور المهندس
مظهر صادق سبع التميمي
رئيس التحرير**

كلمة رئيس التحرير

ان الدور الرئيس للهيئة العامة للبحث والتطوير الصناعي بصفقتها العلمية والريادية تحتم عليها ادارة الانشطة المختلفة لتطوير سياسة البحث العلمي في وزارة الصناعة والمعادن، فكانت الرائدة في توثيق كافة البحوث والدراسات ذات الموثوقية العالية وفي جميع الاختصاصات الصناعية للوزارة، اذ اعتمدت الاسس الفنية السليمة لاختيار البحوث الهادفة والية تقييمها من قبل افضل المختصين والخبراء في الوزارة والجهات العلمية والبحثية الاخرى. اصدرت الهيئة عدد من التقارير السنوية لكافة بحوثها العلمية الموثقة للسنوات (٢٠٠٧ الى ٢٠١٣)، وهذه التقارير بمتناول الباحثين داخل وخارج تشكيلات الوزارة للاستفادة منها في انشطتهم العلمية والترويج لاستثمار البحوث التطبيقية المنشورة فيها.

ولغرض تعميق الفائدة العلمية وتطوير النشر العلمي حسب مامعمول به في الدول المتقدمة، بادرت الهيئة بأعداد مجلة علمية رصينة بأسم المجلة العراقية للبحوث الصناعية لنشر البحوث العلمية لباحثي الهيئة والشركات التابعة لوزارة الصناعة والمعادن والجامعات العراقية وعدد من الوزارات العراقية. تخضع البحوث المنشورة في هذه المجلة الى سياقات علمية رصينة من قبل لجان تدقيق وتصحيح لغوي عديدة لغرض تحقيق كافة المتطلبات اللازمة للنشر العلمي في المجالات العالمية، اذ شكلت هيئة استشارية وهيئة تحرير ضمت نخبة من الخبراء والاختصاصيين واساتذة وباحثين من وزارة الصناعة والمعادن ووزارة التعليم العالي والبحث العلمي ومقيمين دوليين من الجامعات الهندية والماليزية، اضافة الى استشاريين من مختلف الجامعات العراقية. قامت الهيئة بأصدار العدد الاول من مجلتها الوليدة المجلة العراقية للبحوث الصناعية نو العدد رقم (١) لعام ٢٠١٤، اذ تضمنت عشرة بحوث علمية في اختصاصات مختلفة، خمس منها باللغة العربية والخمس الاخرى باللغة الانكليزية، اذ غطت الاختصاصات الكيماوية والبتروكيماوية، الانشائية، الدوائية والطاقات الجديدة والمتجددة.

تتقدم هيئة تحرير المجلة بالترحيب بأنضمام السادة :

أ.د. تغريد هاشم النور/ كلية التربية - ابن الهيثم.

د. حسن محمد لعبيبي / مدير قسم التنسيق مع الجامعات - هيئة البحث والتطوير الصناعي.

كأعضاء جدد في هيئة تحرير المجلة العراقية للبحوث الصناعية، املين أن يسهم دورهم في تطوير المجلة لتظهر بمستوى المجالات العالمية الرصينة.

بينت هيئة التحرير في العدد السابق املها بأصدار هذه المجلة مرتين كل عام ،على الاقل في عامها الاول ، وفعلا تصدر الان الهيئة عددها الجديد من مجلتها ذو العدد (٢) لعام ٢٠١٥. تصدر الهيئة في هذا العدد عشرة بحوث علمية قيمة خضعت لأسس تقييم رصينة وحسب السياق السابق. اذ شارك في النشر الجامعات العراقية اضافة الى مراكز الهيئة العامة للبحث والتطوير الصناعي وشركات وزارة الصناعة والمعادن والدوائر البحثية في وزارة العلوم والتكنولوجيا. تناولت البحوث المنشورة في هذا العدد مواضيع اساسية (نظرية وتطبيقية) شملت مواضيع التعبئة والتغليف، تحلية المياه بالطاقة الشمسية، تطوير سماد اليوريا، تطوير انتاجية نبات قصب السكر وشر البحث والتطوير على منتجات شركة الزيوت النباتية. كذلك نشرت المجلة بحوث تتعلق بتحسين خزانات الماء المصنعة من الفولاذ المغلون، تطوير الدواء البوليميري واخرى في مجال الصناعات البتروكيمياوية والطاقات الجديدة والمتجددة.

ان الهيئة عازمة على الاستمرار بتطوير سياقات النشر في هذه المجلة مستثمرة التجارب العالمية في هذا المجال وتوفر الخبرات الاكاديمية والصناعية في الوزارة وباقي وزارات الدولة، وبالاخص هنالك العديد من الباحثين في الوزارة لديهم نشرات في مجلات عالمية رصينة ذو عامل رصانة (Impact Factor) جيد. عليه تطوير المجلة الحالية وجعلها بمستوى المجلات العالمية وعقد المؤتمرات العالمية في العراق سيؤدي حتما الى استقطاب الباحثين للنشر في هذه المجلة. وتطمح هيئة التحرير في وضع الية تعاون مشتركة مع مجلات عالمية رصينة لغرض تبادل الخبرات العلمية في مجال تطوير البحوث والنشر. وفي نفس الوقت تسعى هيئة التحرير الى التنسيق مع الوزارة والجهات ذات العلاقة لغرض اعتبار النشر في هذه المجلة مجزي لأغراض الترقيات العلمية. تعمل هيئة التحرير على بناء موقع للمجلة على الشبكة الدولية للمعلومات تتضمن عرض للمحتويات وملخصات البحوث المنشورة في المجلة . اضافة الى السعي لجعل هذه المجلة معتمدة دوليا ويكون لها ترقيم دولي من اليونيسكو.

وكما بينا في حديثنا في العدد السابق حول استعداد الهيئة لاستقبال كافة المقترحات والملاحظات حول هذا العدد ، فإن الهيئة تجدد دعوتها لكافة القراء والمتابعين لأرسال مقترحاتهم وملاحظاتهم حول العدد الجديد ومن كافة النواحي ونحن مستعدون للمحاورة معهم ومناقشة ارائهم وصولا الى المستوى المرموق لهذه المجلة لكي تليق بالعراق والعراقيين لأنها مجلتهم جميعا .

بسم الله الرحمن الرحيم
"وقل اعملوا فيسرى الله عملكم"
صدق الله العظيم
والله ولي التوفيق...

رئيس التحرير

تعليمات النشر

يرجى أتباع التعليمات التالية قبل تقديم ورقتك العلمية للنشر. إن ترتيب أبواب بحثك العلمي ينبغي أن يكون كما موضح في أدناه. ينبغي كتابة البحث العلمي بصورة دقيقة وبلغه علمية خالية من الأخطاء. يقدم البحث مكتوباً ومطبوعاً على ورقة من حجم (A4) معدة باستخدام برنامج التحرير (Microsoft Word) وباستخدام الخط العربي من اعدادات (Simplified Arabic) حجم ١٠ نقطة في عموم المتن (الا في حالة العنوان وغيره) اذا كان البحث مكتوباً باللغة العربية. أما للبحث المكتوب باللغة الانكليزية فتكون اعدادات اللغة هي (Time New Roman, 10 regular) ما عدا العناوين وغيرها. ستكون بحاجة الى تقديم أربع نسخ ورقية من بحثك خلال فترة التقييم. أما بخصوص البحث الذي خضع للتقييم وتم اجراء التعديلات النهائية عليه فعليك تقديم نسخة الكترونية على قرص ليزري اضافة الى نسخة ورقية. يتم تقديم البحوث إما عن طريق البريد الالكتروني jiir@criid.industry.gov.iq أو البريد الاعتيادي كما معنون أدناه.

المجلة العراقية للبحوث الصناعية
وزارة الصناعة والمعادن/هيئة البحث والتطوير الصناعي
الجادرية/ مجمع وزارة العلوم والتكنولوجيا
بغداد - العراق

يرجى تقديم طلب رغبتك بنشر بحثك العلمي في المجلة العراقية للصناعة في ورقة مفردة معنونة الى مدير هيئة التحرير أو أحد أعضاء هيئة التحرير.

تعليمات أعداد الورقة العلمية (البحث):

- **العنوان:** يتألف من عدد محدود من الكلمات ولا يزيد عن عشرين كلمة ويعبر بشكل دقيق وموجز عن مضمون البحث المقدم. العنوان الانكليزي يكتب في حالة الاحرف الابتدائية الكبيرة باستثناء حروف الجر والعطف والربط مثل (as, because, for, or, and, in). للكلمات المفصولة بفاصلة (-) يكون حرفي البداية كبيرة اما الكلمة الثانية فتكون صغيرة الاحرف اذا كانت الكلمة فعل. يجب أن لا يحوي العنوان على كلمات مثل "أصيل" غير مسبوق "متميز" ولا مختصرات غير معرفة.
حجم الخط: ١٤ نقطة. نوع الخط: غامق.
- **أسم الباحث:** يذكر أسم الباحث كاملاً دون مختصرات الا في حالة النشر باللغة الانكليزية. لا يذكر عنوان الباحث أو درجته العلمية ويشار بعلامة فارقة الى الباحث المسؤول عن المراسلات بينه وبين المجلة العراقية للصناعة ويكون نائباً عن بقية المساهمين في البحث أمام هيئة تحرير المجلة. كما يقع على عاتقه مسؤولية ابلاغ بقية الباحثين المساهمين بنتائج التقييم العلمي والتعديلات المطلوبة.
حجم الخط: ١٠ نقطة. نوع الخط: عادي.
- **عنوان الباحث الوظيفي:** يذكر عنوان الباحث الوظيفي مباشرة تحت أسمه. يبدأ العنوان بالقسم العلمي – الكلية – الجامعة – المدينة – البلد.
حجم الخط: ١٠ نقطة. نوع الخط: مائل.

مثال:

على احمد سعيد^{١*}، رائد نوري محمد^٢

^١ قسم الكيمياء، جامعة بغداد، الجادرية، بغداد، العراق.

^٢ قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة بغداد، بغداد، العراق.

- **العنوان الالكتروني:** ينبغي ادراج البريد الالكتروني للباحث المسؤول عن المراسلة في أسفل الصفحة الاولى بعد أسماء الباحثين وعناوينهم.
حجم الخط: ١٠ نقطة. نوع الخط: مائل.
- **الخلاصة:**

يجب ان تحتوي الخلاصة على الأقل ٢٠٠ كلمة وعلى الباحث ان يوضح النقاط المهمة من أهداف للبحث المطلوب ونتائجه العملية واستخداماته ولا تحتوي الخلاصة على مصادر.

نوع الخط: Simplified Arabic. حجم الخط: ١٠ نقطة. مسافة الخط: single.

- **الكلمات المفتاحية:** يكون الباحث بحاجة الى أربع كلمات مفتاحية على الاقل ذات وينبغي أن تكون الكلمات ذات دلالة مباشرة لمضمون البحث وموضوعه العلمي.
حجم الخط: ١٠ نقطة. نوع الخط: عادي.

الترتيب للبحث

مقدمة

التجارب العلمية

النتائج والمناقشة

الاستنتاجات

شكر وتقدير

المصادر

في حالة البحث باللغة الانكليزية تكتب الخلاصة بالعربي وتوضع في نهاية البحث .

– **المتن:** ويتألف من الفصول التالية الذكر. تكون عناوين الفصول غير مرقمة ومرتبطة وفق حجم خط ١٠ نقطة غامق. أما العناوين الفرعية فيمكن ترقيمها بالحروف الابجدية. تسلسل الفصول: المقدمة، الطرق العلمية أو المختبرية، النتائج والمناقشة: الاستنتاجات، الشكر (أن وجد)، المراجع.

متن البحث يكتب بخط حجم ١٠ عادي من اعدادات (Simplified Arabic).

– **الاشكال والجداول:** يتم ترتيبها بشكل متناسق مع المتن ويذكر الشكل أو الجدول بعد أقرب نهاية جملة. يشار في أقرب هامش اذا كان الشكل أو الجدول مأخوذاً من مصدر آخر. وينبغي الإشارة في المتن الى جميع الأشكال المدرجة في البحث.

– **الأشكال:** يكون الشكل واضح المعالم حتى عند تكبيره ولا يوضع بداخل مربع ويكون المربع هو تنمة ضلعي محاور الرسم الرأسى والأفقي المتقابلتين (لذا لا يتم وضع اطار خارجي للشكل الا في الحالات القصوى). يتم اعداد الأشكال في ملفات مفصولة من نوع (tif) عالية الدقة. أما الجدول فيدرج ضمن المتن. **عنوان الشكل يدرج في أسفل الشكل بحجم خط ١٠ نقطة غامق.** يجب أن تكون عناوين المحاور الرأسية والأفقية مقرونة بشكل واضح وذات اعدادت ثابتة في جميع الأشكال.

– **الجداول:** ترتب الجداول بشكل واضح لتخدم عرض المعلومات بشكل غير مربك. أما **عنوان الجدول فيكون في أعلى الجدول.** يكتب **العنوان بخط حجم ١٠ غامق.** يتم استخدام الشبكة البسيطة (grid) الخالية من الظل أو الخطوط المزدوجة بحيث تتيح قراءة المعلومات الموجودة داخل الجدول. **يوضع عنوان كل حقل في المنتصف وبحجم ١٠ نقطة غامق** ويحتوي على وحدات القياس.

– **المراجع:** تدرج المراجع في نهاية البحث العلمي ويرقم كل مرجع برقم منفرد موضوع بين قوسين مربعين []. يشار الى كل مرجع داخل المتن بنفس رقمه في نهاية البحث (فصل "المراجع"). تذكر المراجع بالشكل التالي:

١. **المجلة العلمية**

[١] أسم المؤلف، "عنوان البحث"، المجلة العلمية، المجلد، رقم الصفحة الاولى – رقم الصفحة الأخيرة، رقم المجلد و السنة.

[١] عدنان احمد خضر، "دراسة بعض الخواص الفيزيائية لمتراكبات بوليميرية"، المجلة العراقية للبحوث الصناعية

، ٥ (٢٠١٤) ٧-١٤.

٢. **الكتاب**

[١] أسم المؤلف، "عنوان الكتاب"، الناشر، المجلد، رقم الصفحة ذات الصلة بالمرجع أو بداية ونهاية الفصل المعني، السنة.

[١] نعمان احمد وجمال رياض، "البلاستيك واستعمالاته"، دار النصر للطباعة والنشر والتوزيع، ص ٤٨، (٢٠١٤).

المراجع المأخوذة من مجلدات المؤتمرات تكتب كما هو في أعدادات مراجع الكتب أعلاه باضافة رقم المجلد بعد جهة النشر.

المحتويات

الصفحة	عنوان البحث
١	اثر عملية التسخين والتجميد على مياه الشرب المعبأة في قناني بلاستيكية نوع البولي اثيلين تيرافثاليت رياض مجيد علوان ، ايسر عبد المجيد ، نور عدنان قاسم ، رؤى جلاء مهدي ، قريش عباس كاظم ، هديل حارث خالد ، علوان نصيف جاسم
٨	استخدام مادة اللكنوسلفونيت في تقليل ذوبان سماد اليوريا سلمان عبد الحسين سلمان ، فاضل مجيد حميد ، نبيل محمد علي
١٧	تصميم وتصنيع منظومة منزلية لتحليه وتعقيم مياه الشرب تعمل بالطاقة الشمسية ماجد حسن علي ، كريم بهلول عفن ، حقي إسماعيل محمود
٢١	دور اليوريا المغلفة بالكبريت في تحسين نمو وانتاجية نبات قصب السكر Saccharium Sp نصيف جاسم حمود، عقيل محمد نوري العلاق
٢٧	دور قسم البحث والتطوير في تطوير صناعة الزيوت النباتية منال متي عزيز ، اميرة محمد نعمان



اثر عملية التسخين والتجميد على مياه الشرب المعبأة في قناني بلاستيكية نوع البولي ايثيلين تيرافثاليت

رياض مجيد علوان¹، ايسر عبد المجيد¹، نور عدنان قاسم¹، رؤى جلاء مهدي¹، قريش عباس كاظم²، هديل حارث خالد¹، علوان نصيف جاسم¹

¹المركز الوطني للتعنية والتغليف، هيئة البحث والتطوير الصناعي، وزارة الصناعة والمعادن، بغداد، العراق
²مركز البحوث الكيمياء والكيمياء، هيئة البحث والتطوير الصناعي، وزارة الصناعة والمعادن، بغداد، العراق

الخلاصة:

تم في هذا الجزء من البحث دراسة اثر الظروف المختلفة مثل درجات الحرارة عند (85°C) والتعرض الى التجميد بدرجة (-5°C)، ودرست خواص البوليمر PET بعدة طرق مثل XRD، AFM، FT-IR، DSC، إضافة الى اطراف امتصاص اشعة UV/Vis. وفي نهاية التجربة قورنت النتائج مع مثيلاتها من قناني البوليمر الجافة وبوليمر القناني المملوءة بالماء ولم تتعرض الى أي نوع من الاجهادات السابقة. كذلك تم تحليل الماء المعبأ في تلك العبوات بجهاز HPLC وجهاز UV/Vis لمعرفة نوع وتركيز أسترات الفثاليت الناتجة من انتقالها من البوليمر الى الماء او الناتجة عن تفكك البوليمر نتيجة للتعرض للاجهادات اعلاه ولفترات طويلة. تم إثبات وجود أسترات الفثاليت في مياه جميع تلك النماذج مع تغير واضح في بلورية البوليمر. وفي البحث اللاحق من هذه الدراسة سنحاول دراسة اثر التعرض الى الظروف البيئية الطبيعية والى اشعة UV-A.

الكلمات المفتاحية: البولي ايثيلين تيرافثاليت| قناني بلاستيكية| التسخين والتجميد|

©2015 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1- المقدمة:

أشرت بعض المعلومات مؤخراً بأن هناك خطورة في تجميد الماء في قناني بلاستيكية إذ تفيد هذه المعلومات بأن هناك انحلال لبعض مركبات البلاستيك في الماء بسبب التجميد او بسبب ظروف بيئية أخرى [2،1]. ان من اهم المواد البلاستيكية المستخدمة في صناعة قناني تعبئة المياه هي مادة البولي ايثيلين تيرافثاليت (PET) والتي وجدت لها رواجاً كبيراً في الاستعمال في مجال التعبئة والتغليف لما تتمتع به من خواص ميكانيكية وصلادة جيدة ومقاومة للزحف ومرونة عالية تزيد من مقاومتها للكسر تحت تأثير الضغط كما ان لها خواص حجزية جيدة وقابلة منخفضة على امتصاص الماء مع قوة شد عالية وشفافية ونعومة ملمس عند التصنيع كل هذا جعلها تستخدم على نطاق واسع في صنع قناني تعبئة المياه والعصائر. تم اختيار مجموعة من قناني الماء نوع PET والتي سحبت بعد انتاجها مباشرة من قاعة انتاج معمل احد مصانع انتاج المياه المعبأة التابعة لمعمل المصاييح الكهربائية / وزارة الصناعة والمعادن لغرض اجراء الاختبارات والفحوصات عليها إذ تم تعريض مجموعة منها الى عدة انواع من الاجهادات (التجميد، التسخين، تعرض لأشعة UV-A والتعرض لظروف جوية طبيعية) ولفترات زمنية طويلة مع اجراء الفحوصات والتحليل للماء ولمادة PET للتأكد من المعلومات المنشورة حول هذه المادة والتي تخص انحلال بعض مركباتها وهجرتها الى المياه المعبأة داخلها. ان مصطلح (PET) هو مختصر للبولي ايثيلين تيرافثاليت (Polyethylene Terephthalate) وهو بوليمر طويل السلسلة يعود للعائلة الاصلية البولي استرات (Polyesters) [3]. يصنع من تفاعل حامض التيرافثاليك (Terephthalic acid) والايثيلين كلايكول (Ethylene glycol). ان مادة PET بشكلها النقي مادة شبه متبلورة شبيهة بالزجاج تم اكتشافها من قبل (Du Bont) من خلال بحثه عن بوليمرات مشكلة للالياف [5،4]. وينتشر العلم والتقنيات اصبحت مادة PET تمثل اكثر من (50%) من المواد التي تنتج او تصنع منها الالياف [6]. وتستخدم هذه المادة لوحدها او مخلوطة مع القطن او الصوف وذلك لغرض الحصول على منتجات تقاوم الغسل والتمزق وبذلك فهي تصيف الى الانسجة خاسية المقاومة والديمومة. يصنع من هذه المادة افلام التصوير والاشعة ومعدات التخزين المرنة كما وانها تسطح بالاياف الزجاج ويصنع منها قوالب الصب وفي بداية السبعينات ومع تطور تقنيات القوالب تم منها انتاج قناني خفيفة الوزن، قوية غير قابلة للكسر [7،8] تستعمل في تعبئة مياه الشرب والمشروبات الغازية والعصائر. يمتاز بوليمر PET بالشفافية، النقاء، الامان، مواصفات حجزية جيدة، خفة الوزن، مرونة في التصميم إضافة الى سهولة اعادته تدويره [9]. قام باحثون عديدون بدراسة اثر الظروف البيئية المختلفة مع ظروف تجريبية اخرى على عبوات PET المستعملة في تعبئة مياه الشرب [10-21]. يمتاز البحث بالمدة الطويلة (عدة شهور) لتعرض النماذج لظروف بيئية ومختبرية مختلفة وحسب علمنا انها الدراسة الاولى من نوعها في العراق التي تنطبق الى دراسة استرات الفثاليت في مياه الشرب المعبأة.

2- الطرق العملية:

2.1- المواد والاهزة المستخدمة:

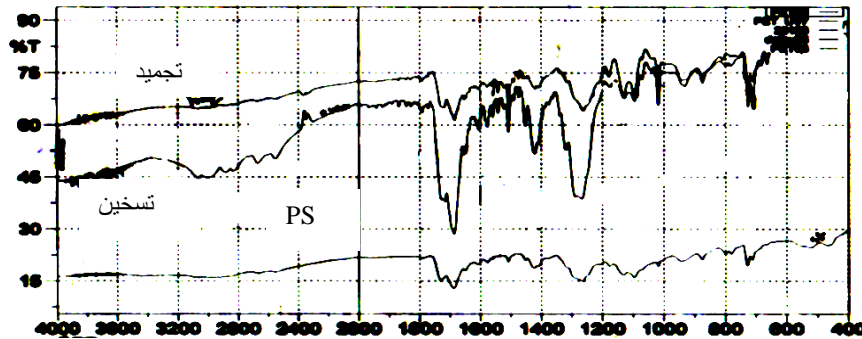
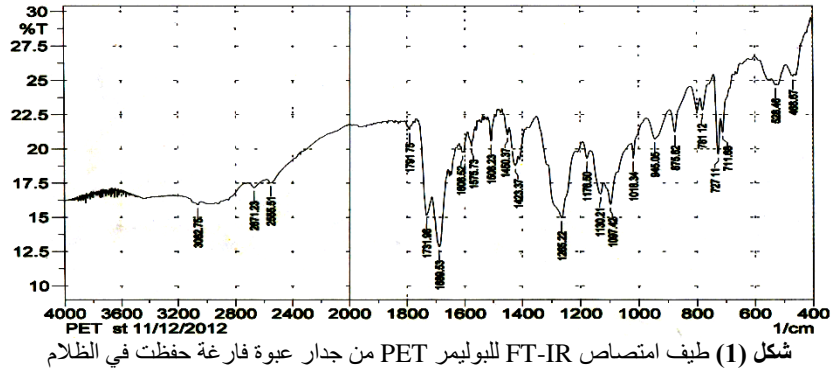
- قناني PET مملوءة بالماء سعة 500 مل ماركة (الشدزر) مجهزة من معمل المصاييح الكهربائية التابع لوزارة الصناعة والمعادن وتم سحبها من خط الانتاج مباشرة وحفظت في الظلام لضمان عدم تعرضها الى اية مؤثرات بيئية.
- ثلاجة كهربائية.
- فرن كهربائي نوع (OF – 12G) كوري الصنع.
- جهاز (UV-Vis) نوع (Labo med-UVD-3500) امريكي الصنع.
- جهاز المسعر الحراري التفاضلي DSC نوع (shimadzu-DSC60) ياباني الصنع.
- جهاز حيود الاشعة السينية XRD نوع (shimadzu-XRD-6000) ياباني الصنع.
- جهاز FTIR نوع (FT-IR-8400S)، شركة shimadzu، ياباني الصنع.
- جهاز HPLC نوع (Waters-2487) امريكي الصنع.
- مجهر القوة الذرية نوع (Scanning probe microscope SPM) من شركة (Angstrom Advanced Inc.) الامريكية.
- المواد الكيمياء القياسية (حصلنا عليها من شركة Alfa Aesar الالمانية):

- Di – methyl phthalate (DMP).

(rms) (Root mean square roughness) [17] ويمكن التعبير عنه بأنه الجذر التربيعي لمتوسط ارتفاع السطح عن معدل قيمة محدودة منه . يرتبط عامل خشونة التبلور البوليمر PET [19]. وتزداد خشونة السطح مع ازدياد درجة التبلور للبوليمر [17،20]. والجدول (3) يبين تغير خشونة السطح مع تغير الظروف البيئية والمختبرية في هذا البحث.

3.3- فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD):
الشكل (3) يمثل طيف حيود الأشعة السينية لعينة من قنبنة PET فارغة وحفظت في الظلام لئلا تتأثر بالظروف البيئية . وقد تم الفحص على مدى 20 من صفر الى 50 درجة. يظهر من الشكل وجود قمة واحدة رئيسة عند $2\theta=25.05$ وهي قيمة واضحة ومميزة لهذا البوليمر. عموماً ان بوليمر PET هو مزيج من المادة المتبلورة وغير المتبلورة ويسمى شبه متبلور (Semi Crystalline)، ونسبة التبلور فيه حوالي 55% في احسن الاحوال . من المهم دراسة تبلور هذا البوليمر لانه مع زيادة التبلور يزداد البوليمر متانة ويصبح أكثر مقاومة لنفاذية الغازات وللصدمات خاصة وانه يستخدم في تعبئة وحفظ المشروبات والمواد الغذائية . عرضت العوات المملوءة بالماء الى الاجهادات المشار اليها في الجدول (1) ولاحظنا انحرافاً في قيم 20 نحو الدرجة الاعلى مع تذبذب في شدتها . والشكل (4) يمثل حيود الأشعة السينية لعينات من بوليمر القناني المملوءة بالماء والمتعرضة الى الاجهادات انفا اضافة الى المملوءة بالماء والمحافظة في الظلام وقد وضعت على مقياس واحد مع الشكل (3) لغرض المقارنة .
من كل ما سبق يمكن الاستنتاج ما يلي :

- 1- يلاحظ من الشكل (3) وجود قمة واضحة ومميزة لبوليمر PET عند $2\theta=25.05$ وان اشكال XRD لجميع النماذج متطابقة مع انحراف في قيم 20 نحو الزاوية الاعلى .
- 2- نعتقد ان امتصاص البوليمر للماء يقلل من درجة تبلوره ويتضح ذلك من انخفاض درجة تبلور بوليمر القناني المملوءة والمخزونة في الظلام ولم تتعرض لأي اجهاد . كذلك الحال مع النماذج التي تعرضت الى الانجماد .
- 3- ان ازدياد نسبة التبلور في النماذج التي حفظت في الفرن بدرجة 85°C يمكن ان يفسر بأن مستوى متوسط من الطاقة (في حالتنا هذه الطاقة الحرارية والطاقة الضوئية) يزيد من تبلور PET ، وهناك اشارة مشابهة الى ذلك في الادبيات المنشورة [25،27] ويبدو جلياً ان الزيادة في نسبة التبلور هنا هي اكثر مما يسببه امتصاص البوليمر للماء من نقصان في التبلور . ويمكن اجراء دراسة موسعة حول الموضوع لا يتسع لها بحثنا هذا .



شكل (2): الاطياف الاهتزازية لنماذج من PET مأخوذة من جدار القناني المملوءة بالماء والمتعرضة الى التجميد والتسخين مع البولي ستايرين الجاف مقارنة مع نموذج من جدار عبوة فارغة لم تتعرض للاجهاد (النموذج المؤشر st اسفل الشكل)

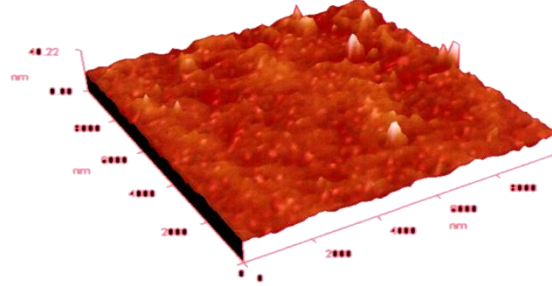
جدول (2) : مقادير الترددات الاهتزازية للمجاميع الفعالة للبوليمر غير المتعرض للاجهاد

نوع الاصرة والطيف الاهتزازي	Ar C-H Wagg.	Ar C-H out of plane	C-H bend in plane	O-C-C symm.	C-C-O Asymm.	C-H def. in alkane	Ar C-C bond	C=O Ester	C-H Asymm. And O-H band

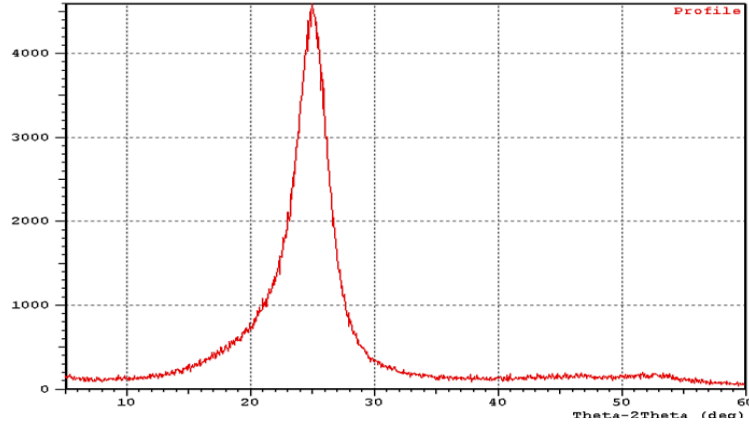
الترددات (cm ⁻¹)	727.11	875.62	1018.34	1097.42	1265.2	1263.29	1409.87	1730.03	2500-3200
------------------------------	--------	--------	---------	---------	--------	---------	---------	---------	-----------

جدول (3):تغير خشونة سطح PET مع تغير الظروف البيئية على مساحة 10nm × 10nm

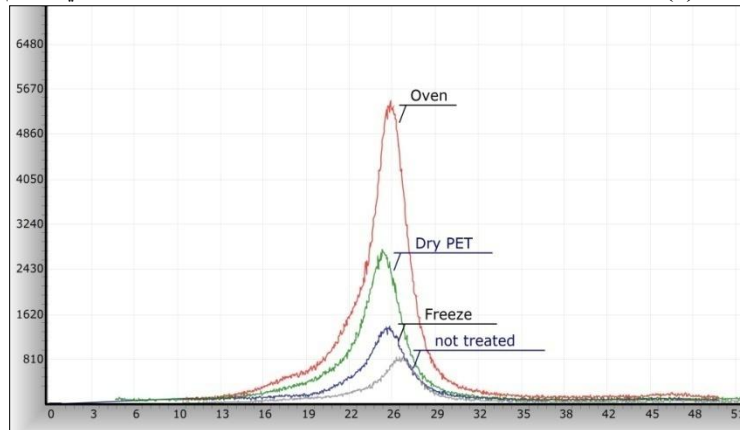
Sample	PET (DRY)	PET + Water	PET Freezing	PET Oven
RMS (nm)	8.35	2.15	3.98	2.98



صورة (2):صورة ثلاثية الابعاد (3D) اخذت بمجهر AFM لسطح القنينة في الصورة



الشكل (3):يمثل طيف حيود الاشعة السينية لعينة من قنينة PET فارغة وحفظت في الظلام

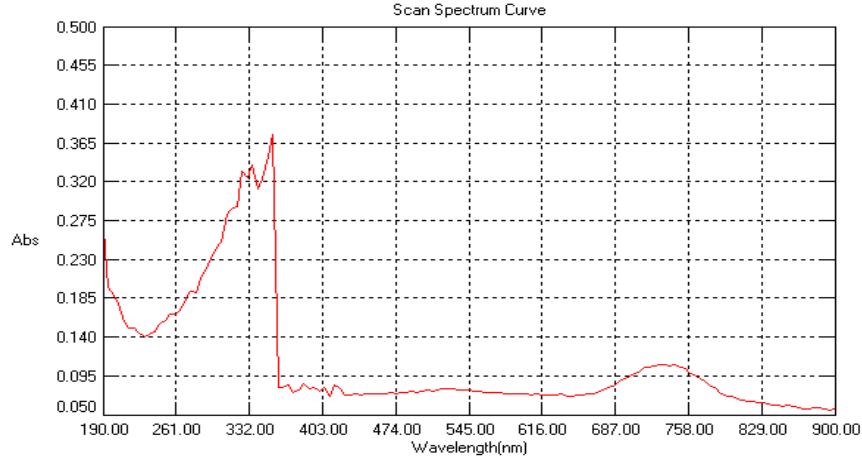


شكل (4):حيود الاشعة السينية للعينات من PET المتعرضة الى ظروف بيئية مختلفة مع النموذج الجاف المحفوظ في الظلام

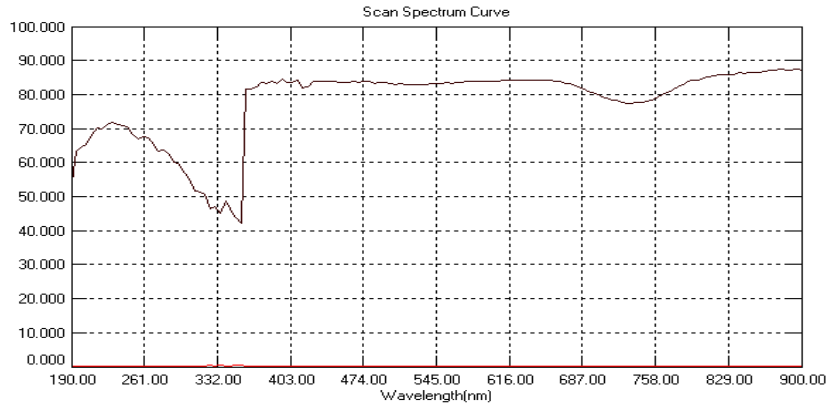
3.4 فحوصات UV/Vis :

استخدمنا فحوصات UV-Vis لدراسة جميع انواع بوليمرات PET التي اشرنا اليها في الجدول (1) مع المياه المعبأة فيها اضافة الى دراسة جميع الاسترات القياسية موضوعه البحث ، وضمن منطقة امتصاص (190-900)nm الشكل (6) يمثل طيف امتصاص لعينة من جدار عبوة فارغة محفوظة في الظلام . والشكل (6) هو طيف النفاذية الضوئية (Transmittancy) للعينة في الشكل (5) . يظهر عندنا واضحا قمة الامتصاص الشديدة عند 355nm وهي مميزة لهذا البوليمر اضافة الى ظهور قمة امتصاص عند 735nm بسبب الصبغة الزرقاء المستعملة لتلوين بوليمر القنينة. كذلك ان نسبة النفاذية الضوئية بحود 84% للمنطقة من

(355-680nm) وهي أيضاً المنطقة المميزة للبوليمر PET [28]. وعند دراسة الأطياف الامتصاصية (لها نفس التراكيز) لجميع استرات الفثاليات موضوعة البحث لاحظنا التشابه الكبير لأطياف الامتصاص تلك مع نفس شدة الامتصاص تقريباً مع وجود قمة مركزة عند 355nm بعد كل تلك الفحوصات انتقلنا الى فحص مياه العيوب المتعرضة الى اجهادات مختلفة . كانت جميع النماذج تحتوي على العديد من المركبات المجهولة ولكنها جميعاً تحتوي على قمة امتصاص مركزة عند 355nm وهي نفس القمة المميزة لاسترات الفثاليات كما رأينا سابقاً والناجمة عن تحطم البوليمر PET او من هجرة ملدنات استرات الفثاليات من البوليمر الى الماء. وكانت اكثر القمم شدة هي في تجربة الفرن. ولفصل المركبات وتحديد نوعها وتركيز كل نوع من هذه الاسترات اضطررنا الى الاستعانة بفحوصات HPLC لنماذج الفثاليات القياسية مع نماذج الماء في العيوب المختلفة وكما سنأتي على ذكره في الفقرة الآتية .



شكل (5): طيف امتصاص PET من جدار عبوة فارغة لم تتعرض للإجهاد وحفظت في الظلام



شكل (6): طيف النفاذية الضوئية التابع للشكل (5)

3.5- فحوصات HPLC :

تفيد فحوصات HPLC في تشخيص وتركيز المواد الملوثة للماء.

أظهرت فحوصات UV-Vis السابقة وجود العديد من الملوّثات . وفي بحثنا هذا اخترنا على استرات الفثاليات الشائعة التي تتكون نتيجة لتحلل البوليمر PET واستخدمنا مواد قياسية لاسترات الفثاليات التي اشير اليها سابقاً. أثبت فحوصات HPLC وجود العديد من استرات الفثاليات موضوعه البحث والدراسة مستمرة في تعيين تراكيزها.

3.6- فحوصات المسح المسعري التفاضلي (DSC) :

فحصت عينات من جميع نماذج PET التي سبق ذكرها بطريقة DSC وبسرعة تسخين $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ومن درجة حرارة الغرفة وصولاً الى 300°C . لم تظهر عندنا تغيرات طورية واضحة لحالة التبلور ، واحياناً وجود تغيرات طورية غير مميزة لحالة (Tg) مما يشير الى ان البوليمر كان بحالة عالية من التبلور نوعاً مما اضطرنا الى اعادة فحص النموذج أثناء التبريد بعد صهره ومنه يظهر ان درجة الانصهار بحدود $240-245^{\circ}\text{C}$ ودرجة Tg هي بحدود $73-75^{\circ}\text{C}$. تعتبر هذه الفحوصات من الفحوصات التشخيصية لهذا البوليمر وتتفق مع ما تم نشره حول هذا الموضوع [29,31].

4- شكر وتقدير

نشكر وزارة الصناعة والمعادن العراقية لتمويلها هذا البحث. كذلك نتقدم بالشكر والامتنان لهيأة البحث والتطوير الصناعي لتقديمها الدعم لهذا البحث.

5- المصادر

- [1] N. Casa Juana, S. Lacorte, Presence and Release of Phthalic Esters and other Endocrine Disrupting compounds in Drinking Water – chromatographia, 57(2003) 649-655.
- [2] M. Wegelin, S. Canonico, A-C Alder, D. Mara Zuela and M.S.F. suber - Does sunlight change the material and content of polyethylene terephthalate (PET) bottles , Journal of water supply research and technology, AQUA/50.3(2001).
- [3] The Wiley Encyclopedia of packing technology. 2nd edition. Pubs. John Wiley & sons, New York, (1997) 742-745.

- [4] H. Mark, G. S. Whithy, Eds., Collected papers of Wallace Hume Carothers, Interscience Publishers Inc. New York, London (1940).
- [5] DuPont Publications : Technical data sheets on Melinar PET resins (1997) .
- [6] Chemical Fibers International , 47(4), (1997) 248-250.
- [7] N . Wyeth, R.N Roseveare . US patents 3(1973) 733,309 & 3(1974) 845-576.
- [8] Report on packaging materials , prepared under the responsibility of the ILSI Europe packaging material task force (2010).
- [9] K.Plas, PET Perform & bottle project, <http://www.kenplas/project/pet> (2010).
- [10] M. Nagy and J. Skavarle; Evaluation of the wetting and roughness of PET foile superface degraded by incipient alkaline hydrolysis ; Annals of faculty engineering hunedoara-International J. of engineering, 1(2011)235-240.
- [11] V. Svorik, Z. Kolka and K. Zaruba, soft and rigid diothioli and gold nano particles graphiting on plasma treated PET; Nanoscale Research Letters, 6:607 (2011).
- [12] Y. Xue, T. Wu , Co-occurrence of Domonite Direct and indirect transition in low temperature sputtered Indium Tin Oxide on thin film of polymers; Chin.phys.lett., 27(8) (2010)1-6.
- [13] A.V.Nastuta, G.B Rusu and G.Popa; Surface modifications of polymers induced by atmospheric DBD plasma in different configurations ; J. of optele electronics and advanced materials, 10 (8) (2008)2038-2042.
- [14] M. Dnobot , M Aflori and V.barboiu ; protein immobilization of PET films modified by plasma and chemical treatment,, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 5(1)(2010) 35-42.
- [15] Hu Hilnter, H.Baer ; Improving oxygen barrier properties of PET by incorporating in phthalate. II. Effect of crystallizations, Journal of applied physics sci , 98(2005) 1629-1642.
- [16] H. Schmidt , A. Jauss, O. Hollribher; Nandenstructive , High – Resolution materials characterization with the cofocal Raman – AFM; Microscopy today, 23 (2005) 30-35.
- [17] H. Assender, V. Bliznyuk and K. Profyrakis, How surface topography related to materials properties, Material science, soft surface 297(2002) 972-976.
- [18] P. F. Carsia , R.S. Mclean and S. M. George , Gas diffusion ultra barriers on polymer substrates using Al₂O₃ activated layer deposition and Sin plasma-inhanced CVD; J.Appl.phys, 106 (2009).
- [19] J. T. Han , X. Xu and K. Cho , single crystal CaCo₃ thin film fabricated on modified polymer templet , Advanced functional Materials, 15(3) (2005) 473-479.
- [20] Dinelli, H. E. Assender and O. V. Kolosov; Surface morphology and crystallinity of biaxilly stretched PET films on the nanoscale; polymer 41(2000)4285-4289.
- [21] T. Steckenreiter, E. Blanzat, and traytrmannl; Chemical modification of PET induced by swift heavy ions , Nuclear Instrument and Methods in physics Research B, 131(1997) 159-166.
- [22] Z. Zhu , C. Liu and Y. Sun; Modification of PET under high – energy heavy ion irradiation, Nucl. Inst. Meth. In phys. Res .B , 191(2002)723-727.
- [23] G. J. M. Fechine, M.S. Rabello and L.H. Catalani; surface characterization of photodegraded PET .the effect of UV. Absorbers , polymer , 45(2004) 2303-2308.
- [24] B. J. Holland and J.N. Hay; the thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis – Fourier transform infrared spectroscopy; polymer 43(2002) 1835-1847.
- [25] V. Kumar , R.G. Sonkawadi, Y. Ali and A.S.Dhaliwal; Study of chemical , optical and structural properties of 120 MeV Ni ¹¹⁺ ions beam irradiated PET films ; Int. J. Appl. Engin. Research Dindigul, 2(2011)310-318.
- [26] C. Lin, and Z. Zhu; Study the effects in PET films induced by high energy are ion irradiation, Nuclear instrument and methods in physics research B, 169(2000) 78-82.
- [27] A.Biswas, S.Lotha, D. Fink and J.P.Singh, The effects of swift heavy ion irradiation on the radiochemistry and melting characteristics of PET , Nuclear instrument and methods in physics research B, 159(1999) 40-51.
- [28] M.K.M.Aliet,al; Deposition of indium tin oxide (ITO) thin films on PET substrate , Rom. J. phys., 56(5-6) (2011) 730-741.
- [29] F. J. Balka, M. C. Garcia, D. R. Rueda and S. Piccarolo, Structure development in poly(ethylene terephthalate) quenched from the melt at high cooling rates, X-ray scattering and microhardness study, polymer 41(2000)4143-4148.
- [30] J. Bandy and Super akas Sinha, Thermal and thermo- mechanical properties of PET nano composite, J. Ind. Eng. Chem., 13(4) (2007) 614-623.
- [31] D. Kawkami, S. Hsiao, S. Ran, C. Burger and T. Kikutani, Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature, polymer 45(2004)905-918.

Effect of Freezing and Storage on the PET Bottles Filled with Water

Riyadh M. Alwan¹, Aysser A. Ahamed¹, Noor A. al-Qasim¹, Roaa J. Mahdi¹, Quraish A. Kadhim², Hadeel H. Khaled¹,
Alwan N. Jassem¹

¹*National Centre for Packing and Packaging, Corporation of Research and Industrial Development, Ministry of Industry and Minerals, Baghdad, Iraq*

²*Chemical and Petrochemical Research Centre, Corporation of Research and Industrial Development, Ministry of Industry and Minerals, Baghdad, Iraq*

Abstract

The effect of various storage conditions on PET bottles filled with water was studied. Many PET bottles from the commercial production of shathir factory in Baghdad were used in this experiment, some samples were kept in oven at 80°C for 928 hrs, and other samples freezed at -5°C for 928 h. The water samples were analyzed by the methods of UV-Vis and HPLC. The PET polymer samples were analyzed using XRD, AFM, FTIR, DSC and UV-Vis techniques. Our investigations showed change in PET material in contact with water. At the end of the experiments, several phthalate esters under investigation have been found in bottled water, quantification of these phthalates is in progress.

Keywords: |Freezing and Storage |PET Bottles |bottled water |



استخدام مادة الكونسلفونيت في تقليل ذوبان سماد اليوريا

سلمان عبد الحسين سلمان ، فاضل مجيد حميد ، نبيل محمد علي

الشركة العامة لصناعة الأسمدة، المنطقة الجنوبية، بغداد ، العراق

الخلاصة

إن الاستهلاك المتزايد لسماد اليوريا في إنتاج المحاصيل الزراعية دفع الكثير من الباحثين إلى الدراسة والبحث في إيجاد مواد ذات فعالية مثبطة لإنزيم اليورياز وإبطاء عملية النترنة لجزيئة اليوريا أي تحولها إلى مركبات الامونيوم وثم إلى جذور النترات NO_3^- داخل التربة Material as potential urease and nitrification inhibitors . تعد مركبات الكونسلفونيت من المركبات العضوية ذات الجزيئات الكبيرة ومن خواصها إنها تعمل على تحسين المواصفات النوعية للأسمدة النتروجينية العضوية وغير العضوية كزيادة صلابة حبيبات اليوريا وتقليل ذائبيتها في الماء ثم السيطرة على تحلل اليوريا في التربة (Controlled –Release Fertilizer) (موضوع البحث). فهذه المركبات تقلل من تحرر وانبعث الامونيا (Ammonia emission) من جزيئة اليوريا داخل التربة أي التحكم بعملية نقل وتحول نتروجين سماد اليوريا إلى الامونيوم وبعدها إلى ايونات النترات من خلال العمل على تثبيط فعل إنزيم اليورياز في التربة (وستقلل من فقدان النتروجين الضروري لنمو النبات وإعطاء الفرصة للنبات للاستفادة بكميات أكبر من النتروجين) وتتميز مركبات الكونسلفونيت عن غيرها من المركبات المستخدمة في هذا المجال (هيدروكوبون، Agrotain ، والكبريت) بأنها مركبات طبيعية غير سامة ولا تشكل خطورة على العاملين بها في التطبيق الميداني وغير مكلفة اقتصادياً كونها مواد فائضة تطرح أثناء عمليات تحضير العجينة الورقية لإنتاج الورق والكرتون. وتتصف هذه المركبات بان لها القابلية على تكوين أواصر جسرية أو مخلبية (Chelating bond) مع الفلزات والايونات الموجبة وخاصة الايونات التي يحتاجها النبات في غذائهوترايز قليلة جداً .

الكلمات المفتاحية: | Lignosulfonate compounds | Coated urea | Slow-Release Fertilizer

©2015Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1. المقدمة:

يشكل اللكنين الجزء غير السليلوزي والمهم من الخشب، فهو المادة الرابطة بين الألياف السليلوزية (Cellulose fiber)، وتكون نسب مادة اللكنين في مختلف أنواع الأخشاب محصورة ما بين (30-90%) ويمكن فصله من الخشب أو القصب من خلال مراحل إنتاج أو تصنيع الورق والكرتون (Paper industry) وتحديدأ عند إجراء العمليات الكيماوية الخاصة بتحضير العجينة الورقية (Chemical pulping process) ومن هذه العمليات المعتمدة في هذا المجال :-

- Alkaline pulping process
- Sulfite pulping of wood

وان صناعة الورق (لوحدها فقط) تطرح عدة أطنان من هذه المادة كنتاج عرضي (By-product). تعتبر مادة اللكنين مادة غير سامة لها استعمالات عديدة وتدخل في مختلف التطبيقات الصناعية ومن الاستخدامات المختلفة لهذه المركبات هي كما يلي:-

1- مادة رابطة Lignin compound as binder:-

تعتبر مادة Lignosulfonate مادة رابطة (أو مادة لاصقة تجارية) فهي تستخدم كعامل رابطة (Binding agent) وتزيد من صلابة بعض المواد المتكونة على هيئة كرات صغيرة (Pellets)، وتعمل على ربط وتقوية المواد المضغوطة (Compressed material)، كما تستخدم كمثبت لسطوح الطرق لاختزالها كمية الغبار المتطاير في الهواء. ان قابلية الربط لهذه المركبات جعلها تدخل في مجالات صناعية عديدة أهمها:-

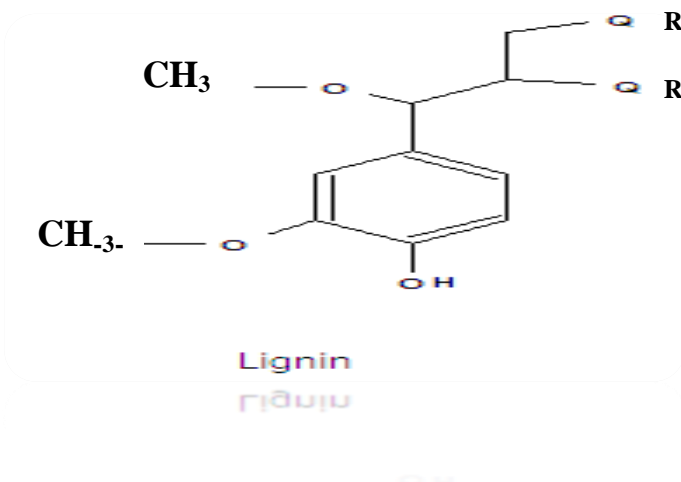
- Ceramics
- Carbon black
- Fertilizers
- Animal feed pellets
- Dust suppressants

2- Lignin compounds as dispersant:-

تتصف مركبات الكونسلفونيت بأنها تمنع تكتل وترسب الدقائق غير الذائبة في المحاليل العالقة (Suspension)، لذا فإن قابليتها على انتشار المواد (Dispersion) جعلت من هذه المركبات تدخل في تطبيقات صناعية مختلفة منها :-

- Cement mixes
- Clay and ceramics
- Dyes and pigments
- Oil drilling mud
- Leather tanning

إن الصيغة التركيبية (Structure formula) لمركب اللكتين غير معروفة بشكل دقيق، ولا يمكن تحديد التركيب الكيميائي له إلا بشكل جزئي. وحسب البحوث والدراسات المنشورة فإن مادة اللكتين عبارة عن مركب عضوي معقد (بوليمر) (polymeric compound)، وأثبتت التحاليل المختبرية بأنه يحتوي على حلقات اروماتية معوضة بمجاميع ميثوكسي (-OCH₃) وهيدروكسيل حرة (-OH)، لذا فإن التركيب المحتمل (Possible Structure) لجزيئة اللكتين فهو كما موضح في الشكل [4,7]-:

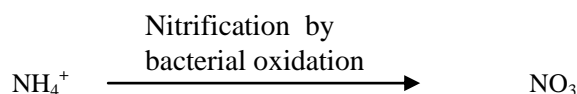
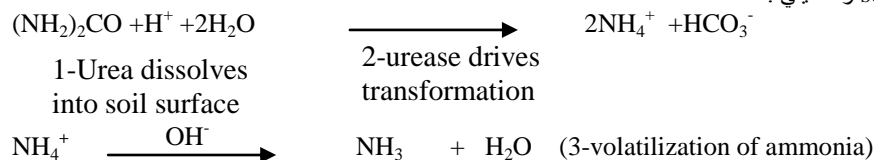


شكل رقم (1):
Lignin molecule

وبما أن أكثر مجاميع الهيدروكسيل (-OH) تشارك في تكوين سلسلة البولي أثير لذا فإن عدد تلك المجاميع في التركيب العام لمادة اللكتين يكون قليل .

مثبطات أنزيم الـ Urease:-

إن إحدى التقنيات الفعالة المستخدمة لإضعاف أو إيقاف عملية تحول جذر الامونيوم الذائب في التربة إلى غاز الامونيا هي استخدام مثبطات إنزيم اليوريز urease enzyme inhibitors إن مثبطات اليوريز تقوم بإيقاف أو تأخير عملية تحول اليوريا إلى جذر الامونيوم (NH₄) بشكل مؤقت والتي تحدث بواسطة إنزيم اليوريز الموجود في داخل التربة soil enzyme urease وكما يلي :-



عند إبطاء عملية تحول اليوريا إلى الامونيا تبقى حامضية التربة (PH) متعادلة وكمية غاز الامونيا المتحرر تكون قليلة . عادة إن عملية التثبيت تحتاج إلى فترة زمنية مقدارها (1-2) أسبوع بعد إضافة السماد إلى التربة وفي هذه الفترة المحددة يتوقع أعلى درجة فقدان من غاز الامونيا بعد تحلل اليوريا إلى جذر الامونيوم. بعد هذا الوقت المشار إليه فإن سماد اليوريا ينفذ أو ينتشر إلى داخل الطبقات العميقة من التربة عندها تتحول اليوريا إلى جذر الامونيوم (NH₄⁺) وفي هذا العمق يجب إيقاف عملية الفقدان. إن المركبات المنتجة والتي تعمل كمثبطات لإنزيم اليوريز هي: N-(n-butyl)thiophosphoric triamide (NBTP) والمعروفة تجارياً بـ (Agrotain) [9].

هناك طريقتان لمعاملة اليوريا بهذه المادة :

معاملة سطحية لحبيبات اليوريا (الطلاء).

إضافة المادة المثبطة إلى منصهر اليوريا قبل عملية التثبيت granulation.

ومن الطرق والتقنيات لإنتاج سماد خاص بطيء الإذابة والتحلل:-

أولاً طريقة الطلاء:

وهي التقنية التي تستخدم في تحويل وإنتاج الأسمدة لتحديد إطلاق المواد المهمة للتربة (nutrient) (المغذيات) وذلك بطلاء السماد السريع الذوبان في الماء لتنظيم عملية تحرير النتروجين في التربة. وتصنف طرق الطلاء (التغطية) إلى عدة أنواع :

1- مواد عبارة عن أغشية شبه نافذة للماء (semi permeable membranes) فبواسطة ضغط الماء الازموزي الداخلي والناشيء عن انتشار أو تمدد البخار (vapor diffusion) يحصل تكسر أو تهشم هذه الأغشية المحيطة بحبيبات السماد وبعدها يتحرر النتروجين إلى التربة من السماد الذائب في الماء (release of the nitrogen)، وتعرف هذه المواد بـ (osmocote products) ومثال ذلك :

(polyurea product) و (Thermoset copolymer of dicyclopentadiene and glycerol ester).

2- مواد عبارة عن أغشية غير نافذة للماء (impermeable membranes) حيث تحتوي على ثقوب أو مسامات صغيرة جداً (small pores) في هذا النوع يمر الماء عبر الطلاء أو الغشاء ويتم إذابة السماد وينتج عن ذلك انتفاخ الكبسولة مسبباً في توسيع الثقوب (enlargement of pores) عند ذلك ينتشر السماد المذاب من خلال الثقوب الموسعة الموجودة في طبقة الغشاء أو الطلاء.

3- مواد عبارة عن أغشية غير نافذة وغير مزودة بثقوب (مسامات) (without pores)، في هذا النوع من الطلاء يتحلل الغشاء بتأثير كيميائي أو فيزيائي أو بفعل جرثومي قبل تحرر السماد في التربة ويتم إطلاق المواد المهمة في تركيب السماد في لحظة تحلل الغشاء.

وتصنع هذه الأغشية من بوليمرات خاصة تستخدم في هذا المجال (control release product) لإطلاق المادة المغذية إلى التربة، وتختلف حسب تغير سمك الغشاء. ومن المواد الأخرى المجربة في طلاء بعض الأسمدة هي مادة الكبريت، حيث يمكن طلاء أو رش سماد اليوريا بهذه المادة لنحصل على سماد خاص ذو ذاتية محددة (controlled solubility fertilizer). إن تحرير وإطلاق النتروجين يعتمد على سمك الطلاء وعلى إتمام عملية الطلاء بالكبريت أيضاً على رطوبة التربة ودرجة حرارتها. إن ازدياد حرارة ورطوبة التربة يعجل من تحلل طلاء الكبريت غير النفاذ للماء وبالتالي يساعد على انتشار سماد اليوريا من خلال المسامات الموجودة في الطلاء [2،5].

ثانياً طريقة التثبيت: هناك تقنية أخرى لإنتاج سماد بطيء التحلل من خلال اكتشاف مواد مثبطة لتحلل اليوريا وتحولها إلى جذور الامونيوم في التربة (Nitrification inhibitors) إن عملية الـ (Nitrification) هي تحلل اليوريا إلى جذور الامونيوم وهذا الأخير يتحول بدوره داخل التربة إلى ايونات النترات (Nitrate ions) بواسطة الأوكسدة البكتيرية (Bacterial oxidation) وأن هذه المواد التي تقوم بتثبيت عملية النترتة هي عبارة عن مواد سامة لبكتريا التربة ومثال ذلك إن مركبات (Pesticides) هي مواد سامة لهذه البكتريا التي تؤكسد جذور الامونيوم (NH_4^+) إلى نترات (NO_3^-) فهي تؤخر عملية تحول نتروجين الامونيوم إلى نتروجين النترات (NO_3^-) وذلك بتثبيت فعالية تلك البكتريا الموجودة في التربة.

تحضير وإنتاج سماد بطيء التحلل :- هناك طريقة مبسطة (غير مكلفة) لتحضير أو إنتاج سماد بطيء التحلل (قليل الإذابة في التربة) (Slow- release fertilizer) وذلك بخلط اليوريا مع مركبات اللكوسلفونيت بشكل متجانس (Blending) كمرحلة أولى ثم تسخين هذا المزيج (Heating of mixture) وأن النسبة المئوية الوزنية لليوريا ومركبات اللكئين تكون متغيرة اعتماداً على التطبيق المناسب وحسب خواص السماد الناتج من حيث سرعة أو بطيء تحلله إلى مركباته الذائبة في التربة، على سبيل المثال يمكن أن تكون النسبة الوزنية ما بين (2:1- 15:1)، فعند خلط المادتين (في الحالة الصلبة) تسحق معاً (Crashing) حتى نحصل على دقائق منتظمة ومتداخلة فيما بينها (Blending). وفي نفس المفاعل يمكن تسخين الناتج المتكون ورفع درجة الحرارة تدريجياً حتى تصل إلى $120-110^{\circ}C$ للحصول على منصهر مع تسليط ضغط معين يقدر ما بين (90-120 بار) وبهذه الظروف نستطيع تحويل منصهر المواد الصلبة إلى كرات صغيرة متجانسة نسبياً (Pelletising the blend). الطريقة الإنتاجية الأخرى هي تحويل المسحوق المتجانس (Blend) إلى حبيبات بأشكال غير منتظمة وبعملية تدعى بـ (Granulation process) وذلك بتمرير بخار ماء خلال هذا الخليط بدرجة حرارة ($100^{\circ}C$) أو أعلى والمادة الناتجة يمكن تجفيفها بطرق فنية للحصول على الناتج الأخير المطلوب [2].

الأسمدة العضوية Organic fertilizer material :-

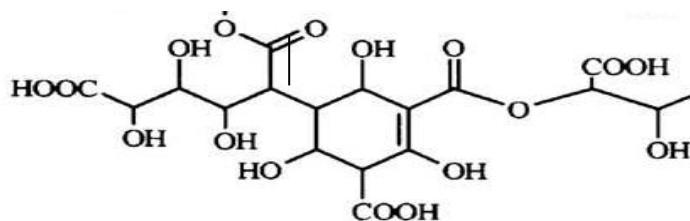
إن مادة السماد العضوي عبارة عن خليط من مواد مختلفة تتضمن أوراق وأغصان النباتات المتساقطة على الأرض، بقايا نبات الفطر (Mushrooms)، قشور بذور الفول السوداني (Peanut hulls) وقشور جوز الهند والكاكاو (Coconut and Cacao –hulls) وأغصان مختلفة، والمصدر الآخر لمادة السماد العضوي هو فضلات الحيوانات مثل الطيور الداجنة ومنه الدجاج والحمام وغيرها، والمواشي وحيوانات أخرى [2]. إن المركبات العضوية التي تدخل في تركيبها العضوي هي كما يلي :-

Humic

Humic acid (HA)

Fulvic acids (FA)

ويمكن توضيح مقطع من جزيئة الـ Fulvic acids كما هو مبين أدناه في الشكل رقم (2) [6:4].



الشكل (2): مقطع من جزيئة الـ Fulvic acids

مركبات اللكوسلفونيت Lignosulfonate compounds :-

تعتبر مركبات اللكوسلفونيت مصدر كامل للمادة العضوية [6] في التربة فإن تحول هذه المركبات في التربة (Transformation in soil) تؤثر وبشكل نسبي على المحتوى النتروجيني والمادة العضوية فيها كما وأن هذه المركبات عبارة عن مادة رابطة (Cement layer) ما بين الألياف السليلوزية (Cellulose strands) فهي مركبات بوليمرية أو ما تسمى بالجزئيات الكبيرة العملاقة وأن الصيغة الكيميائية العامة لها هي :-

Three phenyl –propane(C6-C3) derivatives

ومن الأمثلة على هذه الصيغة الكيميائية المركبات التالية:-

Conneferyl alcohol

Sinapyl alcohol

Coumaryl alcohol (p- hydroxyl cinnamyl alcohol)

فهذه المركبات موجودة في جزيئة اللكئين ومرتبطة فيما بينها عن طريق أوامر كاربون –كاربون (C-C) لسلسلة البروبان وبواسطة أوامر ايثرية (C1-O)

(C2) بين المجاميع الكحولية. وكما هو معروف أن المصدر الرئيسي لمركبات اللكئين هو الأخشاب المرنة (Soft wood) والأخشاب الصلبة القوية (Hard

wood) وتفصل عن هذه الأخشاب أثناء مراحل إنتاج الورق والكراتون ومن مركبات اللكوسلفونيت الشائعة التي تستخدم في معالجة الأسمدة والنباتات الزراعية

هي [2] :-

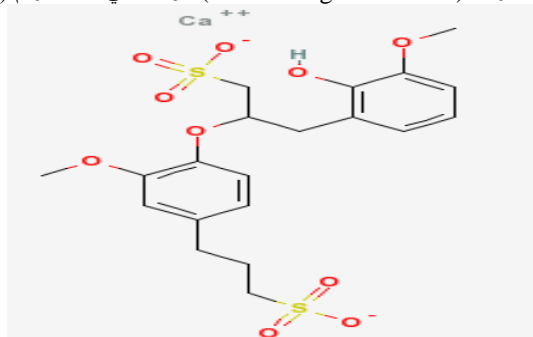
Ammonium lignosulfonate

Sodium lignosulfonate

Calcium lignosulfonate

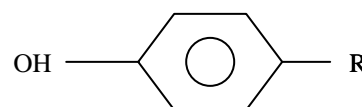
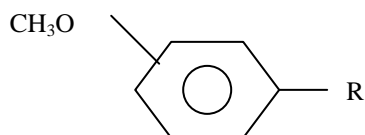
Zinc lignosulfonate

إن التركيب الكيميائي المقترح لمقطع من البوليمر للمركب (Calcium lignosulfonate) هو كما في الشكل رقم (3) [8]:-



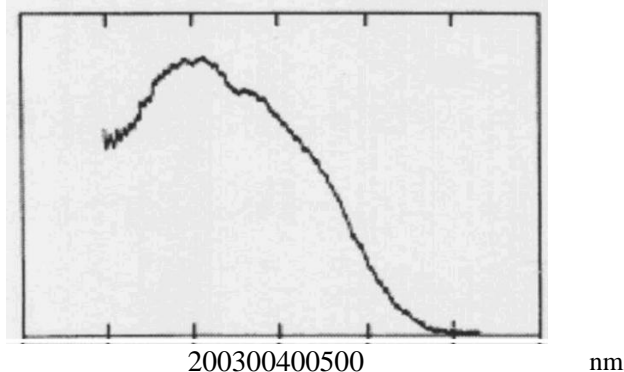
الشكل (3): التركيب الكيميائي المقترح لمقطع من البوليمر للمركب (Calcium lignosulfonate)

أطياف الامتصاص لمركبات اللكثين (Absorption Spectra of Lignin Compounds): إن حزم الامتصاص الرئيسية (Principal bands) لجزيئه اللكثين في منطقة فوق البنفسجية (UV) من الطيف ناتجة عن وجود حلقات البنزين الاروماتية في تلك الجزيئة ، وأظهرت البحوث والدراسات إن المجاميع الأساسية المسؤولة عن الامتصاص الرئيسي في منطقة (280-300 nm) لمادة اللكثين هي :



تدل على أن مركبات اللكثين تحتوي على عدد وافر من وحدات التركيبية ذات نظام متعاقب (Highly conjugated structural components) إن بعض أجهزة التحليل الخاصة بالامتصاص الضوئي (UV –Visible spectroscopy) تبين بان لمادة اللكثين امتصاص موجي عريض عند طول موجي (300nm) وامتصاص موجي طويل على هيئة كتف حول منطقة (370nm) وذلك كما في الشكل رقم (4) [10]:

Absorption



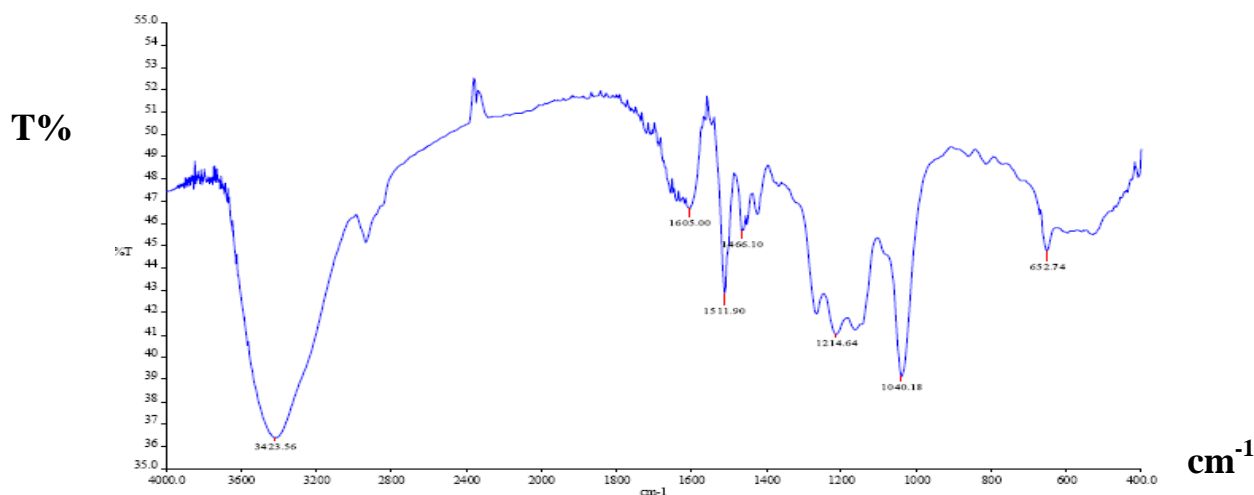
شكل رقم (4): يبين منحنى امتصاص الموجي لمادة اللكثين لطول موجي (300nm)

كما يبين طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء Infrared spectrum الشكل رقم(5) لمركب Calcium lignosulfonate حزم الامتصاص لمجاميع sulfonates وكما يلي [8]:-

1-1210-1220 cm^{-1}

2-1037 cm^{-1}

3-655 cm^{-1}



شكل رقم(5): طيف الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء لمركب Calcium lignosulfonate

2. الطرق العملية والمختبرية للبحث:

2.1- المواد والأجهزة المستخدمة:

طريقة العمل:-

تم تحضير محاليل بأوزان مختلفة من مادة الكونسلونيت بإذابتها في محاليل معينة من البوريا (40% يوريا و16% يوريا) وفي محاليل قاعدية (1% NaOH) وتسخن تلك المحاليل في حمام مائي بدرجة $^{\circ}\text{C}$ (60-70) للحصول على إذابة كاملة لمادة الكونسلونيت في هذه المحاليل عندها تكون جاهزة للرش على منتج البوريا وبشكل متجانس.

2-2 المحاليل المحضرة:-

- 1-1 (1 غم) لكونسلونيت مذابة في محلول مائي من (40% يوريا)
- 2-2 (2 غم) لكونسلونيت مذابة في محلول مائي من (40% يوريا)
- 3-3 (3 غم) لكونسلونيت مذابة في محلول مائي من (40% يوريا)
- 4-4 (1 غم) لكونسلونيت مذابة في محلول مائي من (16% يوريا)
- 5-5 (1 غم) لكونسلونيت مذابة في محلول مائي من (1% NaOH)
- 6-6 (2 غم) لكونسلونيت مذابة في محلول مائي من (1% NaOH)
- 7-7 (3 غم) لكونسلونيت مذابة في محلول مائي من (1% NaOH)

طريقة الرش Spray method :-

يجب أولاً تهيئة حبيبات البوريا لعملية الرش وذلك بتسخين كمية معينة من البوريا (250 غرام، حجم الدقائق 1-2.4 ملم) في فرن كهربائي بدرجة حرارية $^{\circ}\text{C}$ (70) لمدة نصف ساعة وعند إخراج النموذج من الفرن يتم رشه بالمحاليل المحضرة أعلاه بمعدل رشتان مع تحريك حبيبات البوريا يدوياً أثناء الرش لنضمن أن كل حبيبات البوريا قد تغطت بهذا المحلول وتوضع في الفرن بدرجة $^{\circ}\text{C}$ (70) لمدة (15-20 دقيقة) ويتم إخراجها من الفرن وترش مرة أخرى بنفس الطريقة وتعاد إلى الفرن ولمدة (15-20 دقيقة) حتى تصبح جافة تماماً ويمكن رش النموذج للمرة الثالثة حتى يكون حجم المحلول اللازم للرش يساوي (20-25 مليونتر) ولتراكيز مختلفة من مادة الكونسلونيت. ويترك النموذج لفترة (24 ساعة) لتكون حبيبات البوريا جافة بشكل نهائي وجاهزة لاختبار ذوبانها في الماء.

اختبار الإذابة solubility test:-

يتم وزن (1 غم) من البوريا التي تم طلاؤها بمحلول الكونسلونيت ويجب أن تكون حبيبات البوريا جافة ومتصلبة بعد الطلاء بمادة الكونسلونيت ووضع هذا النموذج في (Beaker) زجاجي حجم (100 مل) ثم نزن (1 غم) آخر من مادة البوريا (غير مطلية) بمادة الكونسلونيت وتوضع في (Beaker) زجاجي آخر حجم (100 مل). يضاف إلى النموذج وفي آن واحد (25 مل) ماء مع ضبط وقت الإضافة بواسطة ساعة توقيت وتراقب العين المجردة عملية ذوبان حبيبات البوريا واختفائها حتى اختفاء المادة الجيلاتينية المتبقية بعد ذوبان حبيبات البوريا عندها نسجل الوقت الذي يمثل نهاية التجربة بعدها نحسب الفترة الزمنية اللازمة لذوبان نموذجي البوريا وكما مبين في الجداول (1,2,3).

جدول رقم (1): زمن ذوبان حبيبات البوريا المعالجة بالمحاليل المائية (1-3 غم) للكونسلونيت المحضرة في (40% يوريا) مقارنة بزمن ذوبان البوريا غير المعالجة

الملاحظات	زمن إذابة البوريا غير المعالجة (دقيقة)	زمن إذابة البوريا المعالجة بالمحاليل المائية للكونسلونيت (دقيقة)			النموذج
		1غم	2غم	3غم	
بعد اختفاء حبيبات البوريا في الماء نلاحظ ظهور مادة جيلاتينية شفافة لفترة زمنية معينة	24-22	-----	-----	-----	يوريا غير معالجة
زمن بقاء المادة الجيلاتينية يعتمد على تركيز مادة الكونسلونيت في المحلول القاعدي	-----	35-30	55-50	60-55	يوريا معالجة

جدول رقم (2): زمن ذوبان حبيبات اليوريا المعالجة بالمحاليل المائية (1-3 غم) للكنوسلفونيت المحضرة في (1% NaOH)

الملاحظات	زمن إذابة اليوريا غير المعالجة (دقيقة)	زمن إذابة اليوريا المعالجة بالمحاليل المائية للكنوسلفونيت (دقيقة)			النموذج
		1غم	2غم	3غم	
إذابة حبيبات اليوريا خلال هذه الفترة الزمنية مع بقاء مادة جيلاتينية شفافة لمدة 5-7 دقائق	23-22	-----	-----	-----	يوريا غير معالجة
يزداد زمن بقاء المادة الجيلاتينية مع زيادة تركيز مادة الكنوسلفونيت	-----	40-35	60-50	75-65	يوريا معالجة

جدول رقم (3): زمن ذوبان حبيبات اليوريا المعالجة بالمحاليل المائية (1غم) لكنوسلفونيت المحضرة في (16% يوريا)

الملاحظات	زمن إذابة اليوريا غير المعالجة (دقيقة)	زمن إذابة اليوريا المعالجة بـ 1غم لكنوسلفونيت في 16% يوريا (دقيقة)	النموذج
	22-21	-----	يوريا غير معالجة
عدم اكتساب حبيبات اليوريا على سطحها كفاية من مادة الكنوسلفونيت لصعوبة ذوبان هذه المادة في محلول (16% يوريا)	-----	30-25	يوريا معالجة

قياس صلادة حبيبات اليوريا Crush strength :-

تم قياس صلادة حبيبات اليوريا بعد رشها (Spray) بمحاليل لمادة الكنوسلفونيت المذابة بتركيز مختلفة في محلول (40% يوريا باستخدام جهاز (Determination of crushing strength (kp/cm²)) وذلك بعد التأكد من جفاف الحبيبات بشكل تام (تترك النماذج يوم كامل ويجري القياس بعد هذه الفترة) حيث تؤخذ أولاً حبيبة اليوريا غير المعاملة (1-2.4 ملم) وتوضع في جهاز قياس الصلادة وهو جهاز يقوم بقياس القوة المسلطة وبشكل تدريجي على المادة الصلبة المراد معرفة قوة صلادتها عن طريق مكبس متحرك (بواسطة هواء مضغوط) وعند تهشم النموذج الصلب تسجل قوة سحق المادة (Crush Strength) وتكرر العملية لعدة مرات ويؤخذ معدل القراءات، تعاد العملية لحبيبات اليوريا المعاملة بمادة الكنوسلفونيت بنفس الطريقة أعلاه وكانت النتائج كما في الجدول رقم (4) :-

جدول رقم (4): يبين قياس صلادة حبيبات اليوريا المعالجة وغير المعالجة

No.	Sample	Crush strength *kp/cm ²
1	Urea untreated	0.4-0.5
2	Urea treated with (1)gmlignosulfonate	0.5-0.6
3	Urea treated with (2)gmlignosulfonate	0.55-0.6
4	Urea treated with (3)gmlignosulfonate	0.65
5	Urea treated with (4)gmlignosulfonate	0.7
6	Urea treated with (5)gmlignosulfonate	0.8

*Kp= kilopascal

قياس اللزوجة Viscosity :-

تم قياس اللزوجة لمحلول اليوريا (40%) ولمحاليل مادة الكنوسلفونيت المذابة بمحلول اليوريا (40%) وبتراكيز مختلفة باستخدام جهاز قياس اللزوجة نوع Viscometer ISO/P758 وهو جهاز يتكون من أنبوبة مقياس اللزوجة وحمام مائي ذات درجة حرارية ثابتة وساعة توقيت ويتم قياس زمن نزول المحلول بتأثير الجاذبية الأرضية وكانت النتائج كما في الجدول رقم (5) :-

جدول رقم (5): يبين قياس لزوجة محاليل لمادة الكنوسلفونيت المذابة بمحلول اليوريا (40%)

Exp.no.	Sample	Flow time (sec)*
1	40% Urea in H ₂ O	29.8
2	1g lignosulfonate in 40% Urea	30.4
3	2g lignosulfonate in 40% Urea	31.8
4	3g lignosulfonate in 40% Urea	32.9
5	4g lignosulfonate in 40% Urea	36.4
6	5g lignosulfonate in 40% Urea	37.7
7	Water only	21.6

*زمن نزول المحلول أو النموذج في مكثاف قياس اللزوجة

UV-Visible absorption spectra of lignosulfonate

تحضير المحاليل:-

أولاً: تحضير محلول (1%) هيدروكسيد الصوديوم
ثانياً: تحضير محلول (0.01gm) من مادة الكونوسلفونيت مذابة في محلول (1%) هيدروكسيد الصوديوم وإجراء قياس الامتصاص الموجي لهذه المحاليل ضمن منطقة UV-Visible (200-400nm) بواسطة جهاز UV-Visible Spectrophotometer وكانت النتائج كما في الجدول رقم (6):-
جدول رقم (6) يبين قيم الامتصاص للمحاليل القاعدية لمادة الكونوسلفونيت في منطقة UV-Visible :

No.	Wave length (nm)	Abs.
1	200	0.320
2	290	1.600
3	295	1.993
4	298	2.067
5	300	2.078*
6	310	1.942

* = λ max

3. النتائج والمناقشة:

نتائج الإذابة:-

بالنسبة إلى الجداول (1-3) في الجزء العملي نلاحظ إن زمن إذابة نماذج اليوريا غير المطلية بمادة الكونوسلفونيت في الماء العادي يتراوح ما بين (21-24) دقيقة إن هذا الاختلاف البسيط بزمن الإذابة يعود إلى الاختلاف في حجم دقائق حبيبات اليوريا. بعد هذه الفترة الزمنية للإذابة نلاحظ اختفاء حبيبات اليوريا البيضاء وظهور مادة جيلاتينية شفافة في قعر (Beaker) وزمن بقاء هذه المادة في الماء يعتمد على حامضية الماء ودرجة الحرارة وحالة المحلول إذا كان في حالة سكون أو في حالة حركة (مزج مستمر) لذا فإن المعدل الزمني لاختفاء المادة الجيلاتينية هو ما بين (5-7) دقائق. في الجدول رقم (2) نلاحظ عند معالجة حبيبات اليوريا بمحلول يتكون من (1) غم لكونوسلفونيت مذاب في (NaOH 1%) فإن الزمن اللازم للإذابة واختفاء الدقائق أكثر من الزمن اللازم لإذابة نموذج اليوريا غير المطلية وإيضاً زمن بقاء المادة الجيلاتينية بوجود الكونوسلفونيت يكون أكثر مما لو كانت اليوريا غير مطلية، وهذا بسبب معاملة اليوريا بهذه المادة نحصل على حبيبات من اليوريا ذات سطوح صلبة ومتماسكة تمنع نفوذ جزيئات الماء إلى داخل الحبيبات بشكل سريع وبالتالي تقلل من سرعة إذابتها وبالإضافة إلى ذلك بعد ذوبان حبيبات اليوريا في الماء فإن هناك ترابط فيزيائي وكيميائي بين جزيئات الكونوسلفونيت وجزيئات اليوريا يعمل هذا الترابط على السيطرة على تحلل (Hydrolysis) مادة اليوريا في الماء والترتبة بشكل أساسي، ونلاحظ أيضاً في الجدول أعلاه أنه مع زيادة تركيز مادة الكونوسلفونيت تزداد الفترة الزمنية اللازمة لإذابة الحبيبات وتحلل المادة الجيلاتينية في الماء ونستنتج من ذلك أنه مع زيادة تركيز مادة الكونوسلفونيت يزداد ترابط تلك المادة مع جزيئات اليوريا وبالتالي تقلل من سرعة ذوبانها في الماء، وهذا ما نلاحظه في الجدول رقم (2) عندما يصبح تركيز الكونوسلفونيت (3) غم مذابة في محلول (NaOH 1%) والذي تم رشه على اليوريا عند ذلك تصبح حبيبات اليوريا أكثر صلابة وأطول فترة زمنية للإذابة.

من جانب آخر فإن مركبات الكونوسلفونيت تكون أكثر إذابة في المحاليل القاعدية (NaOH 1%) من ذوبانها في محاليل اليوريا (40%، 16%) وبالتالي فعند رش هذه المحاليل (لمادة الكونوسلفونيت) على سماد اليوريا فتكون مركبات الكونوسلفونيت أكثر ترابط بمادة اليوريا وعندها تكون حبيبات اليوريا أكثر صلابة وأقل ذوباناً في الماء نسبياً مقارنة مع حبيبات اليوريا التي تم معالجتها بمادة الكونوسلفونيت المذابة في محاليل من اليوريا (40%، 16%) وكما في الجداول (1,3).

نتائج قياس الصلادة لحبيبات اليوريا:-

قوة السحق (Crush strength) هي القوة التي تعبر عن مقاومة المواد الصلبة تجاه الكبس أو الانضغاط (Compression) أو هي القيمة المناظرة أو المماثلة لقوة الانهيار (أو التمسك) (Collapsing force)، حيث نلاحظ في الجدول رقم (4) ازدياد ملحوظ في قيمة قوة السحق لحبيبات اليوريا مع زيادة تركيز مادة الكونوسلفونيت وهذا يدل على التأثير الإيجابي لهذه المادة على تحسين مواصفات منتج اليوريا من خلال زيادة صلادة الحبيبات ومقاومتها للتكسر أثناء عمليات التعبئة والخزن والنقل.

الغرض من قياس اللزوجة:

إن فائدة تحديد لزوجة محلول الكونوسلفونيت هو لمعرفة أو لتحديد التركيز المناسب للرش، لأن طريقة إضافة الكونوسلفونيت إلى منتج اليوريا تكون بطريقة الضخ من خلال (nozzle) ضيقة جداً، فعند ارتفاع اللزوجة تكون عملية الرش صعبة وتسبب انسداد للـ (nozzle)، يلاحظ من الجدول رقم (5) وجود علاقة خطية بين تركيز المحلول وزمن النزول (Flow time) فعند زيادة تركيز المحلول هناك زيادة ملحوظة في زمن النزول ويمكن رسم علاقة بيانية بينهما يمكن من خلالها إيجاد تركيز محلول لمادة الكونوسلفونيت ذات زمن نزول معلوم.

نتائج امتصاص طيف الأشعة فوق البنفسجية UV :-

من خلال الجدول (6) تم تحديد (λ max) حيث أن الغرض من ذلك هو تثبيت الطول الموجي (الذي يعطي أعلى امتصاصية للمركب) ومن ثم رسم علاقة بيانية بين تراكيز قياسية معلومة لمادة الكونوسلفونيت والامتصاصية وبالتالي يمكن إيجاد التركيز المجهول لمادة الكونوسلفونيت ومعلوم الامتصاصية والتي تم رشها على منتج اليوريا.

مقارنة مركبات الكونوسلفونيت مع مادة الكبريت (مستخدمة في هذا المجال):-

عند مقارنة مركبات الكونوسلفونيت مع مادة الكبريت، نجد أن بعض المحاصيل الزراعية بحاجة إلى عنصر الكبريت حيث يتحول هذا العنصر إلى كبريتات بفعل بكتريا موجودة في التربة ولكن من مساوئ معالجة الأسمدة والمحاصيل الزراعية بهذه المادة هو إذا كانت دقائق الكبريت كبيرة فإن مادة حامض الكبريتيك سوف تتكون عند ذلك بفعل الماء والحرارة وحامضية التربة وهذا الحامض يقتل هذا النوع من البكتريا ويوقف عملية تحول الكبريت إلى كبريتات



وإذا كان حجم دقائق مادة الكبريت صغيرة جدا (very fine) فإن حامض الكبريتيك المتكون سيتفاعل أيضا مع الأيونات الموجبة والسالبة الموجودة في التربة والمهمة للنبات، إذا تطبق تقنية رش مادة الكبريت ذو دقائق ناعمة على المحاصيل الزراعية أو في حالة رش هذه المادة على منتج اليوريا تكون غير مناسبة لأنه حسب النظرية أعلاه تسبب مشاكل تضر في نمو النباتات بصورة صحيحة، وبالإضافة إلى ذلك لا يوجد ترابط قوي بين عنصر الكبريت وجزئته اليوريا مثلما هو موجود بين مركبات اللكوسلفونيت واليوريا وهناك مشاكل وصعوبات فنية عند استخدام عنصر الكبريت لطلاء حبيبات اليوريا بسبب عدم ذوبان الكبريت في الماء العادي حتى في الماء الساخن (شحيح الذوبان في المركبات الأخرى) لذا فعند نثر مسحوق الكبريت الناعم على منتج اليوريا و ثم تطبيقها على المحاصيل الزراعية فإن مادة اليوريا تذوب وبشكل سريع قبل إذابة الكبريت في التربة وهذا يؤدي إلى تراكم الكبريت فيها ومع مرور الوقت فإن هذه المادة ستسبب في حرق المحاصيل الزراعية وخاصة النباتات الصغيرة في طور النمو [5,3].

4. الاستنتاجات:

- 1- تعتبر مركبات اللكوسلفونيت بأنها طبيعية وذات جزيئات كبيرة ومستقرة في درجات حرارية عالية كونها تتفكك بدرجة اعلى من 200°C فعند معالجة حبيبات اليوريا بهذه المواد تصبح هذه الحبيبات اكثر صلادة وذات سطوح ملساء غير متأثرة بالرطوبة والحرارة (عند الخزن) وذلك بسبب الترابط الكيميائي بين جزيئات اللكوسلفونيت واليوريا ، نستنتج من هذا ان لهذه المركبات تأثير على تحلل اليوريا في التربة فعند زيادة تركيز مادة اللكوسلفونيت في محلول الطلاء تزداد مقاومة حبيبات اليوريا للماء ويقل تحللها في التربة (جدول 1-3).
- 2- مركبات اللكوسلفونيت هي مركبات عضوية لها القابلية على تكوين اواصر جسمية مع الايونات الموجبة المهمة في نمو النبات مثال ذلك (الحديد ، الزنك ، المنغنيز ، النحاس) بالإضافة الى ايونات الامونيوم (NH_4^+) الناتجة من تحلل جزيئات اليوريا بفعل انزيم اليوريز في التربة [1] ، نستنتج من ذلك حصول ترابط ايني بين ايونات اللكوسلفونيت (ذات الشحنة السالبة) وايونات الامونيوم ومما يؤدي ذلك الى صعوبة تحول هذه الايونات الى النترات (NO_3^+) بواسطة الاكسدة البكتيرية ، اي ان محتوى مركبات الامونيوم يكون عالي في التربة . نستدل من ذلك ان مركبات اللكوسلفونيت تسيطر على تحرر النتروجين الضروري للنبات (Controlled- Release Fertilizers).

5. شكر وتقدير

نقدم شكرنا وتقديرنا الى الشركة العامة للأسمدة الجنوبية وذلك لتسهيل اجراء البحث.

6. المصادر

- [1] Natural organic chelating agent, Grow More,15600 new century drive ,Gardena, , CA 90248,USA
- [2] W. J. Detroit, Schofield. Wis, controlled release formulation for fertilizers, patent US 4789391,assigned by Reed Lignin Inc.,Publication date 12/6/1988.
- [3] Van Der, KriekenWilhelmus Maria (Wageningen, NL) Kok, Cornelis Johannes (Nijmegen,NL) , Compositions comprising Lignosulfonates for crop protection and crop improvement, US patent application 20060247130, Publication date:11/02/2006.
- [4] R.A. Alvarez-Puebla, C.Valenzuela-Calahorro,J.J-Garrido, Theoretical study on fulvic acid structure, Science Of The Total Environment Journal, 358 (2006) 243-254.
- [5] A.Cilliers and N. Hart, Surface bonding technology,BIOFIX fertilizer coatings.
- [6] Xie,R.J.,Meier,J.,Fyles,J.W.,Mackenzie,A.F.,O'halloran,I.P.,Russell,E., Concurrent transformation of lignosulfonate carbon and urea nitrogen in clay soil, Contribution from Department of Renewable resource, Macdonald campus of McGill University, Soil Science Society Of America Journal,Vol.58, p.824-828, 1994.
- [7] K.V.Sarkanen and C.H.Ludwig,Lignins:Occurrence,Formation, Structure and Reactions, Wiley-Interscience, New York, 1971
- [8] M.Cecilia ,F.Toledo, P.M.Kuznesof, Calcium Lignosulfonate (40-65) chemical and technical assessment, for the 69th jecfa(joint fao/who expert committee on food additives),2008.
- [9] B. Wade, Utilizing Technology that increase Nittrogen Efficiency, Arab fertilizers:,Specializedmagazine on fertilizer industry, 53(2009)32-35.
- [10] J.M. Gould, characterization of Lignin by photo acoustic spectroscopy, northern regional research center, united states department of agriculture, plant physiol., 70 (1982)1521-1525.

Lignosulfonate Compounds as Slow-Release for Urea Fertilizer

Salman Abd-Alhussain Salman , Fadhil Majeed Hameed, Nabeel Mohamed Ali

State company of Fertilizer (South Region), Ministry of Industry and Minerals, Basra, Iraq

Abstract

Lignosulfonate compounds are useful to reduce or control the solubility and hydrolysis of urea fertilizer. The lignosulfonate compounds are a large molecules organic compounds with properties working to improve the quality specifications of nitrogenous fertilizers (organic and inorganic), such as increase hardness of granulated urea and reduce solubility in water so that control the hydrolysis of urea in the soil (Slow-Release Fertilizer). These compounds reduce the release and emission of ammonia from molecule of urea into the soil which control the process of nitrogen transfer and conversion of urea fertilizer to ammonium ion and then to nitrate ion by working to inhibition the act of the urease enzyme within the soil (reduce the loss of nitrogen which is necessary for plant growth and to give opportunity of time for the plant to utilize larger quantities of nitrogen). The lignosulfonate compounds are better than other compounds which are used in this field such as (Hydroquinone, Agrotain and sulfur) by their non-toxicity so they have no risk on workers in the application field and its prices are low due to that it is a by-product of paper pulp production. Lignosulfonates are characterized that have an ability to form a bridge bonds or chelating bonds with metals and its ions, especially ions that are needed by plants in very low concentrations and as known (nutrients).

Keywords: | Slow-Release Fertilizer | Coated urea | Lignosulfonate compounds |



تصميم وتصنيع منظومة منزلية لتحلية وتعقيم مياه الشرب تعمل بالطاقة الشمسية

ماجد حسن علي¹، كريم بهلول عفن²، حقي إسماعيل محمود¹

¹ مركز بحوث الطاقة والبيئة، هيئة البحث والتطوير الصناعي، وزارة الصناعة والمعادن، بغداد، العراق
² مركز البحوث الكيمياء والبيروكيميائية، هيئة البحث والتطوير الصناعي، وزارة الصناعة والمعادن، بغداد، العراق

الخلاصة:

يعد الماء ذلك السائل العجيب القاعدة الأساسية التي تقوم عليها الحياة فوق الأرض. فعلى المياه قامت أولى الحضارات البشرية وحيثما وجد الماء وجدت الحضارة. ونظراً للزيادة الحاصلة في عدد السكان وارتفاع المستوى المعيشي والتطور الذي أدى إلى زيادة تلوث المياه ومصادرها المحدودة وبالنظر لتوقع ارتفاع أسعار المحروقات والكهرباء مستقبلاً ولغرض ترشيد استهلاك الكهرباء فإن استخدام الطاقة الشمسية هو أحد الحلول الناجعة في تحليه وتعقيم المياه. في هذا البحث تم تصميم وتصنيع منظومة تحليه وتعقيم تعمل بالطاقة الشمسية لجعل المياه صالحة للشرب وتعمل هذه المنظومة باستخدام مياه الأنهار والآبار والمساحات المائية بحيث تلبى حاجة المنازل في المناطق النائية والصحراوية والريفية بالإضافة إلى المنازل داخل المدن. تتكون هذه المنظومة من ثلاثة مرشحات (بولي بروبيلين، فلتر كربوني كلوي، فلتر كربون منشط حبيبي) مع منظومة أشعة فوق البنفسجية (UV) تعمل بالطاقة الشمسية قدرة (8 واط). إن سعة إنتاج هذه المنظومة هي (20 لتر/ساعة) لمياه الآبار والأنهار وتزداد إلى (60 لتر/ساعة) عند استخدامها مع مياه الحنفيات داخل المنازل. تم تشغيل المنظومة على مياه بئر بعمق 10 متر في منطقة الجادرية ببغداد وتم فحص مياه البئر فكانت مالحة وملوثة وكانت نتائج الفحص بعد التحليه والتعقيم جيدة وضمن المحددات والمواصفات المطلوبة.

الكلمات المفتاحية: [تلوث المياه | تحلية وتعقيم | طاقة شمسية | المواصفات والمحددات |

©2015 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1- المقدمة:

المياه تساوي الحياة لكل إنسان، والقضاء على ملوثاتها واحدة من أهم المهام التي تشغل بال ساكني كوكب الأرض والفقراء منهم على وجه الخصوص، فيدون تنقية المياه من تلك الملوثات ستصبح المياه مصدراً للعديد من الأمراض التي تختلف مدى خطورتها باختلاف مصادر تلوثها سواء كان نووياً أو ميكروبياً أو كيميائياً بل إن بعض المواد المستخدمة للتنقية قد تصبح خطراً قاتلاً في حد ذاتها كمادة الكلور، لذلك كان لا بد من التفكير في أساليب آمنة ورخيصة لتنقية المياه لتصبح صالحة للاستهلاك الأدمي. ولما كانت نعمة الشمس الساطعة طوال النهار والتي وهبها الله تعالى لدول المنطقة لذلك لا بد من الاستفادة منها في تعقيم مياه الشرب [1]. إن عملية اختيار المصدر تعتمد على عدة عوامل منها درجة قبول المصدر من قبل المستهلكين، كمية ونوع مياه المصدر، سبل استخدام المصدر، تكلفة الإنتاج والتوزيع، قرب المصدر من منطقة الاستهلاك، جودة التقنية المستخدمة، وجود العمالة ومتطلبات التشغيل والصيانة. وبشكل عام يمكن تعريف عملية تحليه وتعقيم المياه على أنها عملية تحويل المياه المالحة والملوثة إلى مياه نقية خالية من الأملاح صالحة للاستخدام البشري [2]. إن عملية التنقية والتعقيم للمياه باستخدام الطاقة الشمسية تكون على طريقتين أساسيتين أحدهما استخدام العلب البلاستيكية (PET) كعبوات للمياه الملوثة وتركها في الشمس داخل عواكس معدنية لزيادة فاعلية الإشعاع الشمسي لمدة يومين (6 ساعات لكل يوم)، أو الطريقة الأخرى الأكثر فاعلية وهي استخدام موجات الضوء فوق البنفسجي (UV) وبطول موجي (280-100 nm) بحيث يمكن تشغيل هذا المصدر الضوئي باستخدام الألواح الشمسية الفوتوفولتائية بدل الطاقة الكهربائية [3]. لغرض الترشيح في استخدام الطاقة الكهربائية ولا ارتفاع أسعار المحروقات الذي من المحتمل أن يؤدي إلى زيادة أسعار توليد وتوزيع الكهرباء في المستقبل القريب ونظراً للتوسعات في المجمعات السكنية نتيجة الزيادة الحاصلة في السكان بالإضافة إلى النقص الكبير في الطاقة الكهربائية فإن استخدام الطاقة الشمسية في تحليه وتعقيم المياه هو البديل الأمثل كون العراق يتمتع بساعات سطوع شمسي على مدار السنة تقدر بـ (3700 ساعة) وتعمل هذه المنظومات بالطاقة الشمسية فقط دون الحاجة إلى الطاقة الكهربائية التقليدية ولمصادر مياه مختلفة (آبار، أنهار، برك، جداول وغيرها) [4]. إن عملية التحلية لمياه الشرب تتم من خلال مرور المياه الخام عبر مجموعة من المرشحات تعتمد عددها ونوعها حسب مصدر المياه ومقدار ملوحتها، إما عملية التعقيم فتتم بمرور المياه بعد التحلية من خلال مصباح يولد الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي مقداره (254nm) وبجرعة مقداره $40000 \mu\text{m}^2/\text{m}^2$ حسب المعيار العالمي (NSF/ANSI) حيث إن هذه الجرعة من الأشعة فوق البنفسجية تهدم (DNA) للجراثيم وعليه فإن هذه المنظومة تحتاج إلى قدرة كهربائية قليلة يمكن توفرها من الطاقة الشمسية عبر الألواح الفوتوفولتائية [5]. ولغرض تشغيل جهاز تحليه وتعقيم للمياه يعمل بالطاقة الشمسية بسعة (20-60) لتر/ساعة يمكن استخدام مصباح أشعة فوق البنفسجية بقدرة (8 واط) يستلم الكهرباء من منظومة الألواح الشمسية والبطارية ذات قدرة (11 واط) للوح الشمسي و (24 أمبير/ساعة) للبطارية، التي تم استحصالها من المعادلتين (1، 2) أدناه [6]:

$$PV = \frac{1.1 \times H_r \times P_L}{I} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$AH = \frac{P_L \times H_r}{V \times \eta_B \times DD} \quad \dots \dots \dots (2)$$

حيث أن :

PV: قدرة اللوح الشمسي (واط)
 H_p : عدد ساعات التشغيل
 P_L : قدرة الجهاز (واط)
 I : معدل الإشعاع الشمسي اليومي على مدار السنة لمناطق وسط العراق =5.5 KW/m²/day
 AH: سعة البطارية (امبير/ساعة)
 V: فولتية الجهاز (النظام)
 η_B : كفاءة البطارية
 DD: عمق التفريغ (Deep Discharge).

2- الطرق العملية والمختبرية للبحث:

تم تصنيع منظومة تحليه وتعقيم مياه شرب منزلية تعمل بالطاقة الشمسية وبأربعة مراحل هي :

1. Polypropylene filter
2. Carbon block filter
3. Granular activated carbon filter
4. UV Lamp

وكما موضح في الشكل رقم (1) وان كل المنظومة مثبتة داخل صندوق متفلق بحيث يمكن استخدامه في كل الأماكن والأزمان بالإضافة إلى الأجزاء أعلاه تم تجهيز المنظومة بلوح شمسي قدره (11واط) وبطارية سعة (24امبير/ساعة) وعاكس عالي التردد (ballast) وبيبين الشكل رقم (2) الدائرة الكهربائية للمنظومة. ان الطول الموجي للمصباح هو (253.7nm) أي ضمن الـ (band C) وهو الطول المؤثر والمطلوب في القضاء على البكتريا كما وجّهت المنظومة بتفتحتين لدخول الماء الخام وخروج الماء الصالح للشرب ويوضح الشكل رقم (3) المنظومة كاملة .

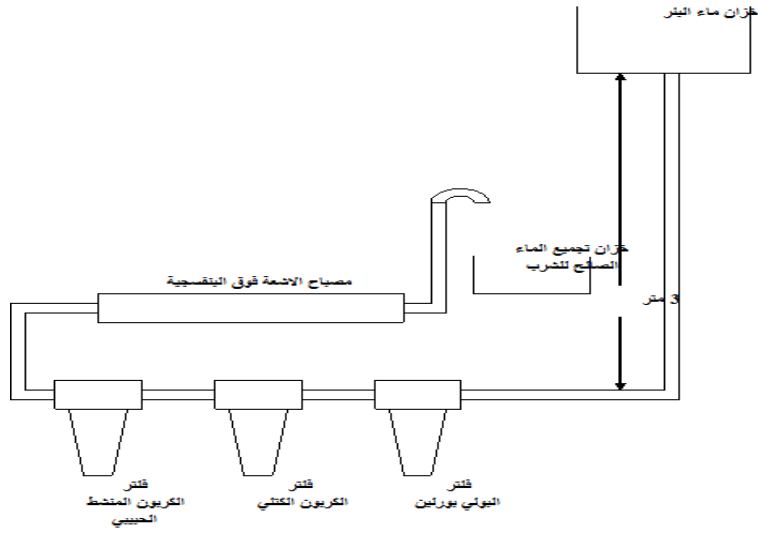
3- النتائج والمناقشة:

ان ازدياد الطلب على المياه في اغلب بقاع العالم بفضل ازدياد السكان والتغير المناخي الذي أدى لموجات جفاف قد يؤدي إلى الصراعات في كثير من البلدان ومنطقتنا وبلدنا من أكثر البلدان المرجح تعرضها لمثل هذه المخاطر . فمن المعلوم ان 70% من موارد العراق المائية تأتي من الخارج وهذا إن دل على شيء فأنما يدل على مدى خطورة الوضع المائي لدينا وقد بدأت بوادر استيراد المياه المعدنية للشرب لدينا ولهذا يجب ان نتوقف للمراجعة خوفاً من ان يصبح بلد الرفادين من مستوردي المياه . من خلال استخدام المعادلتين (1 , 2) كانت قدرة اللوح الشمسي (11واط) وسعة البطارية (24امبير/ساعة) بالإضافة إلى العاكس (30 واط) ومنظم الشحن (12 فولت , 4امبير) مناسبة لتشغيل المنظومة (6 ساعات) متواصلة لتعطي (20 لتر بالساعة) مياه صالحة للشرب من المياه الخام وتصل هذه الكمية إلى (60 لتر بالساعة) لمياه الحنفيات المنزلية (لعدم ثقة المواطنين بمياه الاسالة). ومن ملاحظة الجدول رقم (1) الذي يبين التحاليل الكيميائية والبايولوجية للمياه قبل التحليه والتعقيم حيث كانت تحتوي على مستعمرات كثيرة من الجراثيم والمواد العالقة والذائبة والأملاح وبعد التحليه والتعقيم حيث كانت النتائج ضمن المحددات المطلوبة (المواصفة العراقية 417 لسنة 1974) ومن مميزات هذه المنظومة هي:

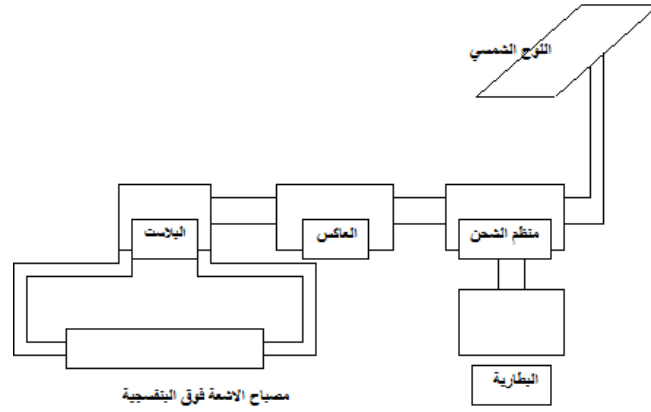
- 1-تعمل المنظومة في كافة المواقع والظروف ولا تحتاج إلى مد خطوط الطاقة الكهربائية .
- 2-سهولة النصب والتشغيل والصيانة .
- 3- تعتبر مجدية من الناحية الاقتصادية حيث ان سعر البيع يقارب الـ(400 دولار) وان عمر اللوح الشمسي أكثر من (25 سنة). ولتفسير ذلك نبين: (ان احد جوانب دراسة الجدوى هي الكلفة كما ان توفير المياه الصالحة للشرب وصحة الانسان لا تخضع للجدوى ومع ذلك فان سعر المنظومة هو 400 دولار يضاف اليه سعر طقم المرشحات أقل من 10 دولارات للسنة الواحدة وعليه يصبح سعر المنظومة التي عمرها 25 سنة 650 دولار التي تعطي 1460000 لتر خلال فترة عملها وبذلك يصبح سعر اللتر الواحد 0,00044 دولار وهو أقل بكثير من اسعار المياه المعبئة وحتى مياه الاسالة .
- 4-الوثوقية العالية .
- 5-صديقة للبيئة وغير ملوثة لها .
- 6-تجهيز الماء الصالح للشرب للمنازل في المناطق الريفية والصحراوية والناحية مما يؤدي إلى المحافظة على صحة المواطن .

جدول رقم (1): التحاليل الكيميائية والبايولوجية للمياه مع محددات المواصفة العراقية 417 لسنة 1974

ت	اسم الفحص	الوحدة	قبل التحلية والتعقيم	بعد التحلية والتعقيم	الحد الأقصى المقبول ملغم/لتر	أقصى ما يمكن السماح به عند تعذر إيجاد مورد أفضل ملغم/لتر
1	فحص العدد الكلي للبكتريا		نمو كثيف (ملوث)	لا يوجد تلوث	أقل من 10 مستعمرة / مل	أقل من 10 مستعمرة / مل
2	فحص العدد الأكثر احتمالاً للبكتريا MPM		تغير لون + غاز (ملوث)	لا يوجد تلوث	أقل من 10 مستعمرة / مل	أقل من 10 مستعمرة / مل
3	المواد العالقة الكلية TSS	ppm	140	20	-	-
4	المواد الذائبة الكلية TDS	ppm	2010	520	1000	1500
5	الحاجة الكيميائية للأوكسجين COD	ppm	360	120	-	-
6	الكبريتات	ppm	291.59	240.78	250	400
7	الكلوريدات	ppm	170.691	158	250	600
8	الفوسفات	ppm	0.082	0.042	-	-
9	الكالسيوم	ppm	1.98	0.81	75	200
10	المغنسيوم	ppm	2.03	1,15	50	150



شكل رقم (1):مخطط لمنظومة التحلية



شكل رقم (2): المنظومة الكهربية الشمسية



شكل رقم (3):منظومة التحلية والتعقيم الشمسية

4- الاستنتاجات

1. مفاتحة دوائر الدولة (البلديات والإشغال) بضرورة توفير مثل هذه المنظومات للقرى والأرياف .
2. دراسة إمكانية المنظومة على تحلية وتعقيم أنواع مختلفة من مياه الآبار والبحيرات .
3. دراسة ساعات مختلفة لهذه المنظومات ومقارنة ذلك مع نوعية الماء المنتج .

5- شكر وتقدير

يشكر الباحثون مركز بحوث الطاقة والبيئة و مركز البحوث الكيمياء والبيروكيميائية في هيئة البحث والتطوير الصناعي/ وزارة الصناعة والمعادن لدعمهم البحث.

6- المصادر

- [1] امجد قاسم, الشمس تنافس الكلور في تنقية المياه, مدونة آفاق علمية, الاردن, 2006/7/23.
- [2] مفتاح سريع, تحلية المياه المالحة, مركز المدينة للعلم والهندسة, الجماهيرية العربية الليبية, 2000.
- [3] H. J. Le Mar, W. J. Georgitis, M. T. McDermatt, The Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism 80(1) "Thyroid Adaptation to Chronic TetraglycineHydroperiodide water Purification tablet use ", January 1995.
- [4] مجلة المياه , الثلاثاء 2009/9/8
- [5] ماجد حسن علي, "تحليه وتعقيم مياه الشرب باستخدام الطاقة الشمسية", 2008 .
- [6] NSF/ANSI standard ultraviolet, 5-5-2002.
- [7] M. Mahmud, Photovoltaic Generators for supply of Radio communication and Refrigeration systems in Jordan, 3rd Arab International Conference for solar Energy, Baghdad, 1988.

Design and Manufacture a Domestic Solar Desalination and Disinfection System

Magid H. Ali¹ , Kareem Bahlool² , Haqi Ismaeel¹

¹Energy and Environment Research Center, Corporation of Research and Industrial Development , Ministry of Industry and Minerals , Baghdad , Iraq

²Chemical and Petrochemical Research Centre, Corporation of Research and Industrial Development, Ministry of Industry and Minerals, Baghdad, Iraq

Abstract

Water is the most important liquid for all types of life on earth, where most civilizations depend on it. Due to the increasing number of population and development , the water resources are contaminated, therefore the use of solar energy is one of the effective solutions in water desalination and disinfection.

In this paper we designed and manufactured a solar system for desalination and sterilization of water which meet the needs of homes in the remote and rural areas . This system consists of three filters (poly-prolene, carbon block, and granular activated carbon) with solar powered UV lamp (8 watts). The production capacity of this system is (20 l/h) for well and river water and increase to (60 l/h) for tap water.

The system was run on a salty and contaminated well (10 m depth) in Jadriya/ Baghdad. The results after test were within the specifications standards.

Keywords: | water pollution | desalination and sterilization | solar energy | specifications and determinations |



دور اليوريا المغلفة بالكبريت في تحسين نمو وانتاجية نبات قصب السكر SacchariumSp

نصيف جاسم حمود، عقيل محمد نوري العلق

الشركة العامة لصناعة السكر، ميسان، العراق

الخلاصة:

اجري هذا البحث في مزرعة قصب السكر في قضاء المجر الكبير في محافظة ميسان للموسم الزراعي 2010-2011. استخدم في تنفيذ التجربة تصميم القطاعات العشوائية الكامل R.C.B.D في اربعة معاملات بثلاث مكررات، مساحة المعاملة الواحدة $60m^2$ بهدف دراسة تاثير استخدام سماد اليوريا المغلفة بالكبريت في تحسين نمو وانتاجية نباتات قصب السكر وبمستويات (N21% و N32%) بدفعة واحدة وقيل زراعة نبات قصب السكر ومقارنتها مع سماد اليوريا الاعتيادية بمستوى (N32%) بدفتين متساويتين بعد (6-7) اشهر من تاريخ الزراعة. اظهرت النتائج ان الاضافات السمادية لليوريا المغلفة بالكبريت تميزت بارتفاع نباتات قصب السكر خلال مراحل النمو المختلفة. حقق مستوى الاضافة (N32%) من سماد اليوريا المغلفة بالكبريت باعلى معدل ارتفاع لسيقان القصب (135,7 سم) مقارنة بمستوى الاضافة لليوريا الاعتيادية (N32%) إذ بلغ بمعدل (128,6 سم). كما اظهرت النتائج زيادة في تراكيز النتروجين في اوراق نبات قصب السكر وحقق مستوى (N32%) من اليوريا المغلفة بالكبريت باعلى نسبة في تركيز النتروجين في الاوراق (N1,87%) بالاضافة الى التأثير المعنوي والمهم في زيادة انتاجية قصب السكر بوحدة المساحة حيث بلغت اعلى انتاجية (15,5 طن/دونم) عند مستوى (N%32) من سماد اليوريا المغلفة بالكبريت. واتضح من خلال نتائج التجربة ان الاضافات السمادية ولكلا المصدرين لم تؤثر معنوي على اي من الصفات النوعية لعصير قصب السكر. ان تأثير اضافة دفعة واحدة من سماد اليوريا المغلفة بالكبريت مقارنة بالدفعات المتعددة من اليوريا الاعتيادية له المردود الايجابي من اقتصاد بكمية السماد المستعمل وكذلك استفادة المحصول لاكثر كمية من السماد النتروجيني.

الكلمات المفتاحية: | قصب السكر | استخدام الأسمدة النتروجينية المغلفة بالكبريت |

©2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1. المقدمة:

يعتمد نمو وانتاجية النبات على جاهزية التربة من العناصر الغذائية الموجودة فيها العناصر الغذائية توجد بالتربة على صور متباينة التركيب الكيماوي فبعضها في مركبات عضوية، ومعروف ان النبات يمتص العناصر الغذائية في صور معدنية بسيطة، فبالرغم من وجود مقدار كبير من النتروجين في صور عضوية فان النبات لا يمتص من هذا المقدار الكبير الا جزءا صغيرا يحدده قابلية النتروجين العضوي للتحويل الى صور بسيطة مثل الامونيوم او النترات. بعد النتروجين من العناصر التي يحتاجها النبات في مراحل نموه المختلفة فهو يدخل في تكوين البروتوبلازم والبروتينات والانزيمات وفي تكوين الاحماض الامينية [1]. يتعرض النتروجين في التربة بصورة (NO_2, NH_4) والمضاف كسماد نتروجيني الى العديد من العمليات التي من شأنها ان تؤدي الى خفض جاهزيته في التربة كالاتصاص من قبل الاحياء الدقيقة او الفقد بالتطاير على شكل غاز الامونيا وخاصة في الترب القاعدية او الفقد عن طريق الغسل كما يثبت بشكل (NH_4) على سطح الغرويات ومعادن الطين [2]. تتعرض العناصر الغذائية الموجودة في التربة وخاصة الترب الكلسية التي تزيد من امتزاز وترسيب وتثبيت بعض العناصر الغذائية بسبب ارتفاع درجة تفاعل التربة (pH) [3]. بين مشوح [4] عند دراسته لحالة التقييم الخصوبي لترب مزرعة قصب السكر في ميسان ان تربة المزرعة هي ترب كلسية حيث تراوحت قيمة كاربونات الكالسيوم فيها بين (33,5% - 40,3%) وكذلك ما ذكره الصباح [5] حول مواصفات ترب جنوبي العراق ان محتوى النتروجين الجاهز هو منخفض مما يتطلب الامر اضافة جرعات سمادية لرفع الحالة الخصوبية للتربة وسد حاجة النبات. ان عنصر النتروجين هو العنصر الغذائي الأول المحدد لانتاجية المحاصيل حيث يؤثر النتروجين على كمية ونوعية الحاصل الناتج فالتمسيد النتروجيني يشجع النمو الخضري وكذلك يلعب دورا أساسيا في تكوين الاوراق وزيادة وزنها وقامة لونها كما يزيد من استطالة السيقان وزيادة وزنها فمثلا اشار توكل وحكمت [6] لكي يعطي القصب الغرس الانتاج الأمثل يتطلب (كغم) نتروجين لكل طن قصب سكر بينما تتطلب الخلفات (5, 1) كغم نتروجين لكل طن من قصب السكر. غالبا ماتعاني الاراضي الزراعية من نقص عنصر النتروجين ولتعويض هذا النقص يضاف هذا العنصر على شكل اسمدة للترب لزيادة الانتاج وتحسين النوعية. اليوريا من الازمات النتروجينية المهمة لاحتوائها على نسبة عالية من عنصر النتروجين وعند ذوبانها تتحلل الى امونيوم و CO_2 ونتيجة لذوبانها الجيد في الماء وسرعة تحللها في التربة فهي عرضة لفقد نتيجة الغسل لذا يفضل ان تضاف على شكل جرعات وليس جرعة واحدة. ان كفاءة الازمات النتروجينية (المعدنية والعضوية) المضافة للترب الكلسية تعد منخفضة بسبب زيادة نسبة الامونيا المتطايرة منها [7]، لذلك اتجهت الدراسات في الوقت الحاضر الى اتباع بعض الوسائل التي تقلل من تطاير الامونيا وتزيد من كفاءة هذه الازمات. ومنها خلط الكبريت مع هذه الازمات والذي يعد مصححا للترب الكلسية لانه يعمل على خفض (pH) التربة وزيادة جاهزية العديد من العناصر الغذائية فيها ومنها النتروجين والفسفور والبوتاسيوم والكبريت [8] وان ذلك قد يؤدي الى زيادة امتصاصها من قبل النباتات وتركيزها في الاوراق. اضافة الى دور كون الكبريت من العناصر الغذائية الضرورية لنمو النبات لوظائفه المتعددة داخل النبات ومنها اشتراكه في تركيب بعض الاحماض العضوية مثل Methionine و Cystin والتي تشترك في بناء البروتين [9]. كما ان اضافة الكبريت يعمل على خفض (pH) التربة نتيجة لاسدته بوساطة بكتريا من جنس Thiobacillus الموجودة في التربة وبوجود الرطوبة وانتاج حامض الكبريتيك مما يزيد من جاهزية العديد من العناصر الغذائية في التربة [10]. يتعرض النتروجين المضاف للتربة بصورة اسمدة كيماوية او عضوية الى سلسلة من التحولات الكيماوية والبيولوجية يؤدي الى فقدانه من التربة عن طريق الغسل عندما يكون بهيئة ايون النترات (NO_3) او التطاير على شكل غاز (NH_3) خاصة في الترب القاعدية [11] أو قد يفقد من التربة بشكل غازات اوكاسيد النتروجين عن طريق عملية عكس النترجة وخاصة تحت ظروف لاهوائية. نتيجة لفقد النتروجين من التربة فان النباتات تستفيد بنسبة لا تزيد عن (50%) من كمية السماد النتروجيني المضاف للتربة وبالنظر لصعوبة التحكم بظروف التربة التي تؤدي الى عمليات فقد النتروجين منها فقد اتجه الباحثون الى تحسين كفاءة السماد النتروجيني من خلال الإدارة الجيدة والعلمية لعمليات التسميد والتي تتضمن تقسيم الجرعات السمادية حسب حاجة المحصول أثناء موسم النمو او استعمال مصادر سمادية تكون بطيئة الذوبان ان التقليل من حدوث عملية تطاير الامونيا وتقليل فقد النتروجين من التربة يتطلب خفض قيمة درجة تفاعل

التربة (pH) عن طريق استخدام الوسائل المشجعة لحصول مثل هذا الانخفاض. من الاسمدة النتروجينية الطبيعية النوبان هو السماد النتروجيني المغلف حيث يغلف السماد النتروجيني بالكبريت او المواد الراتنجية. يعتبر الكبريت من المصلحات الحامضية للترب القاعديه لذا عند اضافته للترب الكلسية فانه يعمل على خفض درجة تفاعلها (pH) [12]، ان اضافة الكبريت يؤدي الى زيادة جاهزية العناصر الغذائية في التربة لذا نستنتج اهمية استخدام مثل هذه المصلحات الكيماييه وخاصة في الترب الكلسية ومنها الترب العراقيه ومنها ترب مزرعة قصب السكر في ميسان ذات محتوى اكثر من (20-30) % من الكلس ذات التأثير القاعدي لما لها من فائدة في خفض درجة تفاعل التربة مما يؤدي الى زيادة جاهزية العناصر الغذائية وزيادة امتصاصها، والتقليل من فقدها من التربة عن طريق التطاير او الامتزاز والترسيب الكبريت يعمل على خفض درجة قلوية التربة وخصوصا تلك التي تعاني من ارتفاع نسبة كربونات الكالسيوم او الصوديوم ولذلك يعتبر من مصلحات ومحسنات التربة. اظهر فليح حسن [13] وجود تأثير معنوي لاضافة الكبريت الزراعي في النتروجين الجاهز في التربة خلال فترة النمو لنبات الذرة الصفراء وان اضافة سماد كبريتات الامونيوم اثر معنوي في جاهزية وامتصاص النتروجين في التربة في حين حقق التداخل بين الكبريت الزراعي والسماد النتروجين على زيادة جاهزية النتروجين في التربة، و اشار كذلك ان اضافة الكبريت الرغوي ادى الى حصول انخفاض معنوي في كمية النتروجين المفقود بالتطاير بنسبة (33%) عن معاملة المقارنة اثناء اضافته الى نبات الذرة الصفراء وبالمقابل ادى الى حصول زيادة معنويه في جاهزية عنصري الفسفور والحديد وزيادة امتصاصهما اشار Volk [14] ان كمية الامونيا المفقوده في التربة ازدادت بنسبة 40% عند زيادة درجة تفاعل التربة من (7,4 - 7,8) لذا اوصى عطوي [15] باستخدام 2000 كغم للهكتار من الكبريت الرغوي كمصلح كيميائي جيد في الترب العراقيه ولا سيما ترب وسط وجنوب العراق او استخدام اليوريا المغلفة في الكبريت لاحظ الباحث ابو ضاحي يوسف [16] حدوث انخفاض معنوي في درجة تفاعل التربة عند اضافة الكبريت الرغوي او الزراعي للتربة أدى استعمال الاسمدة المغلفة بالكبريت الى زيادة معنويه في انتاجية عدد كبير من المحاصيل التي أضيفت اليها [17]. تم استعمال اليوريا المغلفة بالكبريت وبنجاح لعدد من المحاصيل، حيث ذكر العبادي وآخرون [18] ان تغليف اليوريا بالكبريت يقلل من فقدان النتروجين من السماد المضاف للتربة اضافة الى زيادة نمو النباتات مقارنة باليوريا الاعتيادية. تمتاز ترب مزارع قصب السكر في الشركة العامة لصناعة السكر في ميسان بمقومات فقدان عالية للنتروجين اضافة الى موسم نمو طويل لمحصول قصب السكر مما يؤدي الى احتمالية فقدان النتروجين من التربة بالتطاير او الغسل خلال فترة نمو النباتات. ولمحاولة التغلب على مشاكل فقدان النتروجين من التربة وزيادة كفاءة السماد المضاف فان استعمال مصادر سمادية نتروجينية ذات درجة نوبان قليلة مثل اليوريا المغلفة بالكبريت قد تكون بديلا ناجحا عن استعمال اليوريا الاعتيادية والتي تكون درجة نوبانها عالية جدا مما يساهم بدرجة فعالة في زيادة عمليات فقدان النتروجين من التربة لذا اجريت هذه الدراسة في حقول الشركة العامة لصناعة السكر في ميسان لتقييم دور سماد اليوريا المغلفة بالكبريت في نمو وانتاجية محصول قصب السكر.

2. الطرق العملية والمختبرية للبحث:

تم إجراء التجربة في حقل البحوث الزراعية لمزرعة قصب السكر في قضاء المجر الكبير في محافظة ميسان خلال موسم (2010-2011). تنص تربة الحقل حسب ما أورده عدنان [19] بكونها مزيجية غرينية تتراوح درجة ملوحتها ما بين (3-4) ملموز/سم وذات سعة تبادلية كاتيونية بحدود (20) سنتي مول /كغم تتراوح نسبة المادة العضوية ما بين (0,99 - 0,91) % ودرجة التفاعل (pH) ما بين (6,7 - 7,7) وان التربة المدروسة هي تربة كلسية نسبة كاربونات الكالسيوم فيها بحدود (39%). نفذت التجربة بتصميم القطاعات العشوائية الكاملة R.C.B.D بواقع اربع معاملات بثلاث مكررات اجريت عليها عمليات الحراثة والتعميم والتسوية والتمريض لموقع الدراسة 0 قسمت الى اثنتا عشر وحدة تجريبية، تركزت فواصل بين المكررات (2مرز) و (2متر) بين المعاملات. مساحة كل وحدة (60m²) (20 م طول المرز × 5 m، المسافة بين المرز × 2 مرز). اضيف السماد الفوسفاتي (MAP) احادي فوسفات الامونيوم يحتوي (55% P₂O₅)، (11,8% N) الى جميع معاملات التجربة بواقع (50) كغم /دونم بعد عملية التمرير وقبل الزراعة. نفذت التجربة بزراعة الصنف (CP72-2086) أمريكي المنشأ بتاريخ 19/9/2010 وتم تغطية القصب بالتربة مباشرة وبسمك 5-7 سم. تم معاملة التجربة بمبيد الكرا برم [كغم/دونم لمكافحة الأدغال قبل الانبات، وتضمنت التجربة استعمال مصدرين للسماد النتروجيني هما اليوريا الاعتيادية (تركيز عنصر النتروجين 46%) واليوريا المغلفة بالكبريت (تركيز عنصر النتروجين 30%N، الكبريت 20%S، التجيب (0,85 - 0,8) ملم). ان المستوالبدي يتم اضافته من سماد اليوريا الاعتيادية في مزرعة قصب السكر في ميسان (70كغم/دونم) ولذلك تكون تراكيز النتروجين المضافة هي (32) كغم / دونم في معاملة اليوريا الاعتيادية و(21) كغم/دونم في معاملة اليوريا المغلفة بالكبريت عند تساوي (كميات السماد 70 كغم/دونم) لليوريا الاعتيادية واليوريا المغلفة بالكبريت اما عند تساوي (تراكيز النتروجين 32%) لنوعي السماد يصبح مستوى سماد اليوريا المغلفة بالكبريت 106,5 كغم /دونم.

تم اضافة سماد اليوريا الاعتيادية بدفعتين متساويتين بالتواريخ (15/4 / 24/5 / 2011) بعد (6-7) اشهر من تاريخ الزراعة نثرا فوق التربة اما سماد اليوريا المغلفة بالكبريت اضيفت بدفعة واحدة نثرا قبل الزراعة في 18/9/2010. تم دراسة تأثير معاملات التجربة على مؤشرات النمو الخضري منها ارتفاع النبات بالتواريخ 2011/6/21 و 2011/8/22 و 2011/9/20 و 2011/10/22 و قطر الساق وعدد التفرعات بتاريخ 2011/11/1. كما اخذت عينات نباتية خلال مراحل النمو بتاريخ 18/6 و 27/7 و 28/8 تم خلالها تحديد تركيز النتروجين الكلي في نصل الاوراق لنبات قصب السكر بواسطة جهاز كيلدال باستخدام طريقة كيلدال الدقيقة [20]، اخذت الاوراق المكتملة النمو وبمعدل اربعة اوراق لكل ساق (20 ورقة من كل معاملة) وثقيت بألة تنقيب وجففت بفرن كهربائي بدرجة حرارة 70 درجة مئوية لمدة 24 ساعة، وزنت، 1، غم من كل معاملة وهضمت جيدا باستخدام حامض الكبريتيك المركز على سخان كهربائي بدرجة حرارة 70 درجة مئوية لمدة نصف ساعة ثم بردت واجريت عملية التقطير والاستلام بأستعمال حامض البوريك (2%)، ثم سح مع حامض قياسي (حامض الكبريتيك 005، عياري).

جمعت عدد من سيقان نباتات قصب السكر (7ساق) من كل معاملة في نهاية موسم النمو وقبل حصاد المعاملات في تاريخ 15/11، وقدرت الصفات النوعية بنفس اليوم بعد ان تم عصر السيقان بالعصارة الهيدروليكية وتم ترشيج العصير باستخدام مادة خلات الرصاص ثم سجلت نسبة الاستقطاب (السكروز) po1 وهي النسبة المئوية للسكر في العصير وهو سكر ثنائي ناتج من اتحاد (سكر الكلوكوز + الفركتوز) بجهاز Saccharomate اما نسبة المواد الصلبة Brix وهي نسبة المواد الجافة الذائبة في العصير وتشمل (السكروز، السكريات الاحادية، المواد العضوية غير السكرية، الأملاح المعدنية) استخدم في تحديده جهاز Refractometar وتستخرج نقاوة العصير purity حسابيا بالمعادلة التالية:

$$\text{Purity} = \frac{\text{Ipo} \%}{\text{Brix} \%} \times 100$$

تم حساب الإنتاجية بحصاد جميع الواح التجربة بتاريخ 12/1 ثم حولت الانتاجية الى طن /دونم. حلت البيانات احصائياً حسب طريقة التجربة العاملة في التصميم العشوائي الكامل وباختبار اقل فرق معنوي تحت مستوى احتمال (00 05) [21].

3. النتائج والمناقشة:

أ- مؤشرات النمو الخضري

نتائج الجدول (1) بينت ارتفاع وعدد التفرعات وقطر السيقان للنباتات حسب معاملات التجربة، ان اضافة الاسمدة النتروجينية لم تؤدي الى زيادة معنوية في ارتفاعات نباتات قصب السكر التي سجلت بتاريخ 6/21 حيث تراوحت ارتفاعات النباتات من (6, 47) عند معاملة المقارنة الى (1, 53) سم في نباتات المعاملة بالسماد النتروجيني عند مستوى (N32%) من سماد اليوريا المغلفة بالكبريت. اما في المراحل اللاحقة من نمو النباتات فتظهر النتائج ان السماد النتروجيني المضاف ومن كلا مصدرى السماد ادى الى زيادة معنوية في ارتفاع النباتات حيث ارتفعت اطوال النباتات من (4, 92) سم في معاملة المقارنة الى (120) سم في النباتات المعاملة بسماد اليوريا المغلفة بالكبريت عند مستوى (N32%) في تاريخ 8/22 وكانت الفروقات اكثر وضوحا في تاريخ (22/10) حيث كانت الاطوال (6, 105) سم في معاملة المقارنة و (7, 135) سم في معاملة اليوريا المغلفة بالكبريت عند مستوى (N32%)، وتتفق هذه النتائج مع ما أورده الدليمي [22]. كما بينت النتائج عدم وجود فروقات معنوية بين ارتفاع نباتات المعاملة بالسماد اليوريا الاعتيادية (N32%) وتلك المعاملة بسماد اليوريا المغلفة بالكبريت (N 21%) (المتساويان بكمية السماد).

وتميزت المعاملة بسماد اليوريا المغلفة بالكبريت (N32%) في معدل اطوال السيقان حيث ظهرت النتائج ان هناك فروقات معنوية بينها وبين المعاملتين لليوريا الاعتيادية واليوريا المغلفة بالكبريت (N 21%) حيث كانت الاطوال (120) سم و (9, 108) سم و (8, 109) سم على التوالي في موعد قياس ارتفاع النباتات في (22/8). لم تظهر النتائج فروقات معنوية في قطر السيقان او عدد التفرعات في نباتات معاملات التجربة المختلفة حيث كانت قطر سيقان نباتات معاملة المقارنة (1, 2) وما معدل (3, 2) سم في نباتات المعاملات السمادية اما بالنسبة لعدد التفرعات فقد تراوح عددها ما بين (10) فرع نبات في نباتات معاملة المقارنة و (12-13) فرع نبات في النباتات المسمدة بالنتروجين

جدول رقم (1): تأثير مصادر النتروجين على بعض مؤشرات النمو الخضري لنباتات قصب السكر

موعد قياس مؤشرات النمو						المعاملة
11/1	11/1	10/22	9/20	8/22	6/21	
التفرعات	القطر(سم)	الارتفاع(سم)	الارتفاع(سم)	الارتفاع(سم)	الارتفاع(سم)	
10	2, 1	105, 6	98, 7	92, 4	47, 6	المقارنة
12	2, 3	128, 6	120	108, 9	50, 3	يوريا عادية 32 % N
13	2, 3	130, 4	119, 6	109, 8	50, 8	يوريا مغلفة بالكبريت 21% N
12	2, 3	135, 7	127, 4	120	53, 1	يوريا مغلفة بالكبريت 32% N
3	0, 4	15	13	9	7	L.S.D(0.05)

ب- تركيز النتروجين في الاوراق

بينت نتائج جدول (2) ان اضافة السماد النتروجيني ادت الى زيادة معنوية في تركيز النتروجين في الاوراق خلال فترات جمع العينات حيث تراوح تركيز النتروجين ما بين (59%، 1) في تاريخ 6/18 و (3%، 1) في تاريخ 8/28 في نباتات معاملة المقارنة في حين ارتفعت تلك القيم الى (1,87%) في تاريخ 6/18 و (59%، 1) في تاريخ 8/28 للنباتات المسمدة عند مستوى 32%N في معاملات اليوريا المغلفة بالكبريت.

كما بينت النتائج عدم وجود فروقات معنوية في تركيز النتروجين في الاوراق بين المصادر السمادية او طرق الاضافة المستعملة بالتجربة للمعاملتين لليوريا الاعتيادية (N32%) واليوريا المغلفة بالكبريت (N 21%) (المتساويان بالكمية)، وتؤكد هذه النتائج ان اضافة (21) كغم من النتروجين باستعمال سماد اليوريا المغلفة بالكبريت ممكن ان تجهز نباتات قصب السكر بنفس الكمية من النتروجين عند اضافة (32) كغم من النتروجين باستعمال اليوريا الاعتيادية.

كما اظهرت النتائج وجود فروقات في تركيز النتروجين في الاوراق بين المصدر السمادي (يوريا المغلفة بالكبريت (N32%) وبين المعاملتين لليوريا الاعتيادية واليوريا المغلفة (N 21%) خلال فترات جمع العينات بالنتروجين كما ظهر ان اضافة سماد اليوريا المغلفة بالكبريت ادت الى زيادة في تركيز النتروجين في نصل الاوراق للنبات نتيجة الزيادة في تركيز كمية النتروجين الجاهز في التربة مما ادى الى خفض درجة تفاعل التربة عند تاكسد الكبريت كيميائيا و بايلوجيا وتكوين حامض الكبريتيك الذي يساهم في اذابة بعض المركبات والاملاح الحاملة للعناصر الغذائية والنتروجين [13]، بالاضافة الى التقليل من فقد النتروجين بالتطاير على شكل امونيا والذي تزداد معدلات فقده في الوسط القاعدي وبالتالي زيادة امتصاصه من قبل النبات. اظهرت النتائج زيادة في تركيز النتروجين في النباتات بزيادة مستويات الاضافة وقد حقق التداخل بين الكبريت واليوريا عند مستوى الاضافة (N32%) كغم من اليوريا المغلفة بالكبريت باعلى تركيز للنتروجين في النبات ويعزى ذلك الى دور الكبريت في زيادة جاهزيته وبالتالي زيادة امتصاصه من قبل النبات والذي انعكس على الحاصل

جدول (2): تأثير مصادر النتروجين على تركيز النتروجين (%) في اوراق نباتات قصب السكر

موعد جمع العينة			المعاملة
8/28	7/27	6/18	
1, 3	1, 45	1, 59	المقارنة
1, 56	1, 61	1, 77	يوريا اعتيادية (N32%)
1, 55	1, 71	1, 75	يوريا مغلفة بالكبريت (N 21%)
1, 59	1, 85	1, 87	يوريا مغلفة بالكبريت (N32%)
0, 28	0, 21	0, 20	L.S.D(0.05)

ج-الصفات النوعية

بينت نتائج جدول (3) تأثير مستويات سماد النتروجين على الصفات النوعية (Purity, Brix, Pol) لعصير محصول قصب السكر. اظهرت النتائج بان معاملات التسميد النتروجيني لم تؤثر معنوياً على أي من الصفات النوعية للعصير تراوحت قيم ال Brix ما بين (8, 16) و (17,8%) وقيم ال (Pol) ما بين (12,6 %) و (13, 6%) وقيم Purity ما بين (75, 0%) و (76,4%) لمستوى الاضافة (N32%) لمعاملات اليوريا الاعتيادية ومستوى الاضافة (N32%) لمعاملات اليوريا المغلفة بالكبريت على التوالي.

جدول (3): تأثير مصادر النتروجين على الصفات النوعية لعصير قصب السكر

الصفات المدروسة			المعاملة
Purity%	Pol%	Brix%	
74,5	13,2	17,7	المقارنة
75,0	12,6	16,8	يوريا اعتيادية (N32%)
77,1	13,5	17,5	يوريا مغلفة بالكبريت (N 21%)
76,4	13,6	17,8	يوريا مغلفة بالكبريت (N32%)
3,5	1,7	2,0	L.S.D

د-الانتاجية من القصب

لوحظ بوضوح من جدول رقم (4) ان هناك فروقات معنوية في انتاجية نباتات قصب السكر بين المعاملات عند مستوى (N32%) من اليوريا الاعتيادية والتي بلغت الانتاجية عندها (11,9) طن /دونم من سيقان قصب السكر وبين المعاملات عند مستوى (N32%) من اليوريا المغلفة بالكبريت والتي كانت انتاجيتها (15,5) طن /دونم . وكما ظهر ان التسميد النتروجيني وبكلا المصدرين (اليوريا الاعتيادية، اليوريا المغلفة بالكبريت) ادى الى زيادة معنوية في انتاجية نباتات قصب السكر بغض النظر عن المصدر السمادي وكمية أو طريقة إضافة السماد بالمقارنة مع معاملات المقارنة [22]. وهذا يؤكد دور النتروجين في زيادة انتاجية المحاصيل المختلفة لما له من دور مهم وأساسي في تحسين النمو الخضري للنباتات وانعكاس ذلك على انتاجية المحاصيل . ومن نفس الجدول اتضح عدم وجود فروقات معنوية بين اضافة سماد اليوريا الاعتيادية ومعاملة سماد اليوريا المغلفة بالكبريت عند مستوى (N 21%). وتميزت معاملة اليوريا المغلفة بالكبريت عند مستوى (N32%) بانتاجيتها وبفارق معنوي عن معاملات التسميد الاخرى (اليوريا المغلفة بالكبريت (N 21%)، اليوريا الاعتيادية (N32%) وكانت (12,6)(15,5)(11,9) طن /دونم على التوالي).

جدول (4): تأثير مصادر النتروجين على انتاجية نباتات قصب السكر طن /دونم

المعاملة			
المقارنة	يوريا اعتيادية (N32%)	يوريا مغلفة بالكبريت (N 21%)	يوريا مغلفة بالكبريت (N32%)
7,4	11,9	12,6	15,5
2,3			
L.S.D(o.o5)			

4. الاستنتاج

ان كمية النتروجين المضاف للتربة في هذه التجربة عن طريق السماد النتروجيني المستعمل قد اختلفت نتيجة استعمال نفس الكمية من السماد (70 كغم /دونم لكلا المصدرين المستخدمين بالدراسة (اليوريا الاعتيادية و اليوريا المغلفة بالكبريت) إذ ان نسبة النتروجين في سماد اليوريا الاعتيادية (46 %) بينما نسبة النتروجين في سماد اليوريا المغلفة بالكبريت بحدود (30%) ومما ذكر اتضح ان اضافة (21) كغم نتروجين /دونم باستعمال اليوريا المغلفة بالكبريت بدفعة واحدة اعطت انتاجاً لقصب السكر لم يختلف معنوياً عما اعطته اضافة (32) كغم نتروجين /دونم من سماد اليوريا الاعتيادية وبدفعتين، من ذلك نستنتج الدور الكبير الذي يلعبه الكبريت كعنصر غذائي ومصالح للترب الكلسية بشكل عام وللترب العراقية بشكل خاص والذي يقودنا الى استنتاج يتفوق سماد اليوريا المغلفة بالكبريت كمصدر للنتروجين مقارنة بسماد اليوريا الاعتيادية في مزرعة قصب السكر في ميسان.

ان استعمال اليوريا المغلفة بالكبريت له من الاهمية من الناحية الاقتصادية والفائدة العلمية لما تميز به هذا الاستخدام من تحقيق النقاط التالية:-

- 1- الاقتصاد في كمية السماد المستعمل خلال دورة حياة المحصول واختزال عملية التسميد بدفعه واحدة بدلاً من (2-3) دفعات مما يعني تقليل الجهد للعاملين والمكانن .
- 2- التقليل من استخدام الساحبات والمكانن وتقليل النفقات جراء الوقود والعطلات والحوافز والمكافآت.
- 3- ضمان تسميد جميع المساحات المزرعة وحصول النباتات على هذا العنصر طول فترة نموه بعكس الحالة الاعتيادية بعدم امكانية تسميد جميع المساحات لقلة الامكانيات او ضيق الوقت في تغطية جميع المساحات او لارتباط تسميد اليوريا الاعتيادية بتوفر الحصه المائيه بعد التسميد.
- 4-تقليل الفاقد بعنصر النتروجين بعكس طريقة استخدام اليوريا الاعتيادية نثراً حيث يبقى مكشوفاً لعدة ايام عند عدم توافق المساحات المروية مع المساحة المسمدة مما يتعرض للتطاير نتيجة الظروف المناخية التي يتعرض اليها .
- 5-ان تسميد اليوريا بالطريقة الاعتيادية ولعدة دفعات اجراءها (نثراً) ميكانيكياً اوبدوياً عند المراحل المتقدمة من النبات (ارتفاع القصب) وفي حالة اجراءها لا يمكن حصول جميع النباتات على حاجتها من السماد بشكل متساوي وتجنب الاضرار لنمو القصب (تكسر السيقان) اثناء سير المكانن داخل المروز للدفعات الثانية والثالثة .
- 6-ان استعمال اليوريا المغلفة بالكبريت قبل الزراعة يقلل من استفاضة كثير من نباتات الادغال التي تشجع الادغال على النمو والمنافسة كذلك استفادة المحصول لأكبر كمية من السماد كونه يقع ضمن منطقة الجذور خلاف الطريقة الاعتيادية التي تؤدي الى تناثر نسبة من السماد بعيد عن استفادة النباتات
- 7- تقليل الضغط والانكسار على التربة والتي تؤثر على نمو الجذور واستطالة النبات من جراء تكرار سير الساحبات بين المروز. بناء على النتائج المستحصل عليها من التجربة الحقلية المنفذة في حقول الشركة يمكن اعتماد سماد اليوريا المغلفة بالكبريت كاحد اساليب زيادة انتاجية نباتات قصب السكر بأضافته الى التربة قبل الزراعة لزيادة نشاط عنصر الكبريت الغذائي الحيوي في حياة النبات. إذ ان اضافة (21) كغم نتروجين /دونم من المصدر السمادي لليوريا المغلفة بالكبريت اعطت انتاجاً لم يختلف معنوياً عما اعطته اضافة (32) كغم نتروجين /دونم من المصدر السمادي لليوريا الاعتيادية مع تفوق اليوريا المغلفة بالكبريت انتاجياً عن اليوريا الاعتيادية عند تساوي كمية النتروجين بينهما. ان اضافة سماد اليوريا المغلفة بالكبريت بدفعة واحدة (قبل الزراعة) بدلاً من (دفعتين او ثلاث دفعات الطريقة المتبعة في مزارع الشركة) لم تؤثر معنوياً بالانتاج ولما له من توفير في المردود الاقتصادي والجهد الحقل والايدي العاملة .

5. شكر وتقدير: يتوجه الباحثون بالشكر والتقدير للشركة العامة لصناعة السكر، ميسان، العراق.

6. المصادر

- [1] ابو ضاحي، يوسف محمد ومؤيد اليونس. دليل تغذية النبات، جامعة بغداد، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، العراق، 1989.
- [2] النعيمي، سعدالله نجم عبدالله، الاسمدة وخصوبة التربة، جامعة الموصل، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، 1999.
- [3] عطوي، علي احمد، تأثير اضافة الكبريت الرغوي في فقد النتروجين بالنظائر وجاهزية بعض العناصر الغذائية في التربة ومتصاصها من قبل نبات الذرة الصفراء، المعهد التقني، المسيب، 2002.
- [4] مشحوت، كاظم عواد وهيفاء جاسم، دراسة ومقارنة الخواص الكيميائية والخصوبية لتربة مشروع قصب السكر وبعض ترب محافظة ميسان، الشركة العامة للسكر في ميسان، 2001.
- [5] الصباح، بشار جبار، التقويم الخضري والسلوك الكيماوي لجاهزية الموليبيديوم في ترب جنوب العراق الكلسية، رسالة ماجستير، كلية الزراعة، جامعة البصرة، العراق، 2000.
- [6] توكل يونس رزق وحكمت عبد علي، المحاصيل الزيتية والسكرية، جامعة الموصل، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، العراق، 1980.
- [7] الحمداني، رائدة اسماعيل عبدالله، "تأثير الكبريت في تطاير الامونيا من سماد اليوريا ومخلفات الاغنام في تربة كلسية"، اطروحة دكتوراه، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل، العراق، 2005.
- [8] الاعرجي، جاسم محمد علوان واحسان فاضل صالح الدوري، تأثير الكبريت والنتروجين في درجة تفاعل التربة وتركيز بعض العناصر الغذائية في تربة بستان التفاح صنف Anna و Vistabella، مجلة جامعة تكريت للعلوم الزراعية، 9(1):187-204، 2009.
- [9] L.Havlin, j. Beaton, S. Tisdale, W. Nelson, Soil Fertility and Fertilizers, New jersey 07458(2005).
- [10] حسن، نوري عبد القادر وحسن يوسف الدليمي ولطيف عبدالله العيثاوي، خصوبة التربة والاسمدة، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة بغداد، العراق، 1990.
- [11] IP.Vled, T. Craswell, Effect of volitization losses from Flooded rice soil systems, (1979).
- [12] A. Dawood, M. Al- Omari, M. S.urtatha, High levels of sulfur affecting availability of some micronutrients in calacreons soil, j. Agri, water resource, 4(2), 149-160 (1985).
- [13] فليح حسن، وليد، تأثير الكبريت الزراعي وكبريتات الامونيوم في جاهزية النتروجين في التربة خلال مراحل مختلفه من نمو نبات الذرة الصفراء، كلية الزراعة، جامعة الكوفة، 2007.
- [14] M. Volk, Volatie, Loss of ammonia following surface application of urea to turf for bare, Soil Agron. J., 51195(746-759)(1959).
- [15] عطوي، علي احمد، تأثير اضافة الكبريت الرغوي على ذوبانية وجاهزية الفسفور في التربة وامتصاصه من قبل النبات الذرة الصفراء، مجلة التقني، المجلد التاسع عشر، 2002.
- [16] ابو ضاحي، يوسف محمد، تأثير اضافة الكبريت الرغوي و السماد الفوسفاتي في جاهزية عنصري الزنك والنحاس في التربة وتركيزهما في المادة الجافة في الاجزاء العليا وحاصل الحبوب ونوعيتها للحنطة، مجلة العلوم الزراعية العراقية، 1999.
- [17] الشجيري، قاسم عبد الحسين، تأثير اضافة السماد النتروجيني والفوسفاتي في نمو الذرة الصفراء، رسالة ماجستير، كلية الزراعة، جامعة بغداد، 1999.
- [18] العبادي، جليل اسباهي واخرون، كفاءة استخدام اليوريا المغلفة بالكبريت على محصول الرز، مجلة العلوم الزراعية العراقية، 31(4): 433 - 444، 2000.
- [19] عدنان جاسم ثابت، تأثير تكرار زراعة قصب السكر وملوحة مياه الري على صفات التربة الإنتاجية، مجلة جامعة ديالى، 2002.
- [20] A.Mekenzie, S.Wallace, The Kieldale larmination of nitrogen critical study of digestion temperature catalyst and oxidizing agents, Aust.G.chem.7, 55-70 (1954).
- [21] الراوي، خاشع محمود، المدخل الى الإحصاء، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل، العراق، 1989.
- [22] الدليمي، نضال ابراهيم، استجابة محصول الذرة الصفراء للتسميد النتروجيني ومواعيد الزراعة، رسالة ماجستير، كلية الزراعة، جامعة بغداد، 1984.

Role of Covered Urea with Sulfur in Improvement (Growth & Productivity) of Sugar Cane *SacchariumSp*

Naseef Jasim Hmood, Akeel M. Nori

State Company for Sugar Cane industry, Missan, Iraq

Abstract

This research has been accomplished in Sugar Cane Plantation in Majar-Elkabeer District in Missan Province during the plantation season of the year 2010-2011. In this experiment we used the complete random sects design (R.C.B.D) in four treatments in three repeated plots. The area of each plot is 60 m². The purpose of this study is to show the effect of using the urea fertilizer covered with sulfur to improve the growth and productivity of sugar cane plants at the level of 21%N and 32%N with a single batch (one dose) before planting sugar cane plants. Then, the results were compared using ordinary urea at the level of 32%N in two batches, 6-7 months after the date of planting. The obtained results showed that adding urea covered with sulfur, distinguished with higher sugar cane plants during the different stages of growth. The level of adding 32%N of sulfur covered urea has achieved the highest can stem of 135.7cm in comparison with the ordinary urea of 32%N in which the stems reached 128.6cm. Also the results showed an increase in the concentration of nitrogen in leaves of sugar cane, while the level of 32%N of sulfur covered urea achieved the highest nitrogen concentration of 1.87% N. In addition to the increase in productivity of the sugar cane in the area unit that reaches the highest production of 15.5 ton \acres at the level of 32%N with sulfur covered urea. Through this experiment, we deduced that adding fertilizer of the tow types did not affect the specific properties of juice of the sugar cane. The effect of adding one batch of covered urea with sulfur, has a profitable return when it is compared with repeated batches of ordinary urea in economy of using the quantity of the fertilizer. Also it has the benefit of efficiency of more amount of nitrogen fertilizer.

Keywords: | *SacchariumSp* | Covered Urea |



دور قسم البحث والتطوير في تطوير صناعة الزيوت النباتية

منال متي عزيز, اميرة محمد نعمان

الشركة العامة لصناعة الزيوت النباتية، وزارة الصناعة والمعادن، بغداد، العراق

الخلاصة:

يعد البحث والتطوير أحد المدخلات الأساسية لعمليات الابتكار والإبداع في أي مجال، خاصة في مجال الصناعة لكونه يصب في رفع القدرة الاقتصادية المحلية على المنافسة الأجنبية، وتعتمد الدول المتقدمة قطاع البحوث والتطوير وتدعمه بميزانيات ضخمة لأن النمو الاقتصادي يعتمد بصورة أساسية على القدرة على التعليم والابتكار والبناء، وأن هذه المكونات الأساسية الثلاثة هي ما يشكل مصدر القوة الأساسية لاقتصاد الدول الكبرى مثل أميركا وتضعها في طليعة اقتصاديات العالم حالياً. كانت الابتكارات القائمة على البحوث والتطوير ولا تزال أحد الأعمدة الأساسية للاقتصاد القومي، فهي مساهم أساسي في: نمو الثروة القومية ورفع مستويات التوظيف بالإضافة إلى رفع المستوى الاجتماعي وجودة الحياة بشكل عام. ولاستمرار تمتع الاقتصاد الأمريكي بهذه المزايا تنفق الولايات المتحدة نحو 250 مليار دولار سنوياً كاستثمارات في مجال البحوث والتطوير. ولقسم البحث والتطوير في الشركة العامة لصناعة الزيوت النباتية دور مهم في استثمار مامتوفر من الإمكانيات للبقاء على ديمومة الإنتاج خاصة في تلك الفترات التي توقفت فيها الكثير من المؤسسات التصنيعية من خلال توفير بدائل متاحة للعديد من المواد الأولية التي تنفذ ويتعذر الحصول عليها لمختلف الأسباب. ولكون الشركة من أوائل شركات وزارة الصناعة التي حصلت على شهادة الجودة (الايزو) 2001/9001 ومنذ عام 2001 ثم حصلت مؤخراً على الايزو 2008/9001 فقد كان لقسم البحث والتطوير الدور الفاعل في القيام بإجراء المقارنات المرجعية التي تعتبر أحد متطلبات نظام إدارة الجودة وما يخص بالتحديد المقارنات التنافسية (Benchmarking) سنوياً وتتلخص في التعلم من نجاحات الآخرين بعد أن نعرف أين موقع شركتنا الحالي بين الشركات المنافسة العربية والأجنبية ومنها معرفة نقاط الضعف والقوة لتستشير به إدارة الشركة في خططها كما قام القسم بوضع منهج علمي لابتكار منتجات جديدة أو تحسين المنتجات القائمة وهذا ما أفرزته الجهود على مدى السنوات الأخيرة. إن ماتم استخلاصه من المقارنة التنافسية وعلى مدى سنوات عديدة يدل على أن هناك اهتمام كبير جداً من قبل الشركات الكبرى بوسائل التبعة والتغليب إلى جانب التطوير المستمر لمنتجاتها بمضافات جديدة بنسب بسيطة يروج لها بشكل ملفت للاهتمام يجذب المستهلك مع حملات اعلانية واسعة ومكلفة في العديد من وسائل الاعلام والتي تفتقر إليه شركتنا في هذا المجال ومن الجدير بالذكر أن منتجات الشركة العامة لصناعة الزيوت النباتية لازالت متمسكة بالجواهر من ناحية الصيغ التركيبية المعتمدة عالمياً كأساس دون الاهتمام المبالغ فيه بالرتوش بحكم الظروف الراهنة ولتوفر المنتجات المنافسة المطروحة في الأسواق سواء الجيدة منها أو الرديئة.

الكلمات المفتاحية: البحث والتطوير | تطوير صناعة الزيوت النباتية | الابتكار والإبداع | الثروة القومية |

©2015 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1- المقدمة:

يمثل البحث والتطوير research and development وعلى مر السنوات أحد أهم الركائز لاي عملية ابتكار أو إبداع، والابتكار في المجال التصنيعي يعني ادخال منتج جديد أو تحسين خصائص المنتجات الحالية بصورة جوهرية، أو ادخال عمليات جديدة أو تحسين خصائص العمليات القائمة بصورة جوهرية أيضاً، ولا يقتصر الابتكار على عمليات التصنيع فقط وإنما يمتد إلى مجالات التنظيم والتسويق وممارسات الأعمال وغيرها، ويعد الابتكار أحد المحركات الأساسية للنمو الاقتصادي في العالم فالدراسات التي أجريت في هذا المجال أثبتت أن الابتكار يؤدي إلى ادخال سلع وخدمات جديدة ومنتجات ذات مواصفات محسنة جوهرية كما يرفع من مستويات الانتاجية ويخفض الأسعار. ولذلك ليس من الغريب أن نجد أن الدول التي تتسم بارتفاع معدلات الابتكار فيها هي ذاتها التي تتمتع بأعلى مستويات النمو والدخول والرفاه الاجتماعي في العالم. يوصف البحث العلمي والتطوير بأنه قطاع ترتفع فيه المخاطر المحيطة بالأنشطة التي تمارس فهو ذلك بالنظر إلى الميزانيات الضخمة التي تخصص لأنشطته في الوقت الذي لا تكون فيه نتائج تلك الأنشطة مضمونة وهذا ما يتطلب ضرورة المشاركة في الاتفاق على البحث والتطوير بين كل من الحكومة والشركات الصناعية، فعلى سبيل المثال تقوم الولايات المتحدة الأمريكية بدعم جهود البحث والتطوير من خلال النظام الفيدرالي إلى الدعم المباشر في مجالات الدفاع والمجالات المدنية التي تدعم البحوث الأساسية والتطبيقية التي تؤدي إلى رفع مستويات الإبداع على المستوى الأمريكي وتقدم الدعم نفسه لصناعاتها المحلية، فضلاً عن ملائمة السياسات الأخرى مثل الضرائب لتعطي مزيداً من التحفيز لنشاط البحث والتطوير ومثال آخر يتضمن تخصيص إسرائيل صندوقاً خاصاً لتمويل أنشطة البحوث والتطوير للتأكد من امتلاك الاقتصاد الإسرائيلي جميع المزايا التنافسية التي تحافظ على دوره في الاقتصاد العالمي وتفكر إسرائيل حالياً في إنشاء برنامج مشترك في البحوث والتطوير بين وزارات الدفاع والصناعة والعمل والمالية يهدف إلى تشجيع الأفكار الجديدة والتقنيات الحديثة التي يمكن أن تقدم تطبيقات في مجالي الدفاع والصناعة في نفس الوقت ولديها برامج أخرى مخصصة لدعم المؤسسات البحثية ذات الصلة بالصناعة لتقوية البنى التحتية التكنولوجية لهذه الصناعات وقد يصل الدعم لهذه البرامج إلى 90% من ميزانيات البحوث. يستخلص من كل ما تقدم أن البحث العلمي هو أحد المتطلبات الأساسية لاستدامة التنمية الصناعية ولضمان قدرة الصناعة المحلية على المنافسة مع الصناعات الأخرى في العالم ولا بد أن نشير هنا إلى أن ضعف دور البحث والتطوير في الصناعة العراقية عموماً وهذا ربما يعود إلى:-

ضعف مستويات التعليم وبالتالي انخفاض مستوى الهياكل العلمية والبحثية .
ضعف الإمكانيات التقنية والمادية .

قوة الميزات المخصصة للاتفاق على البحوث والتطوير.

يقترن اهتمام المنشآت الصناعية في الوقت الحالي على تدبير احتياجات السوق الوطني اعتمادا على الآلات والمعدات وتكنولوجية الانتاج المستوردة من الخارج غير انه في عالم اليوم حيث تقوم المنافسة على عاملي الابتكار والتكلفة , لا يمكن للصناعات ان تقوي من قدراتها التنافسية دون ان تطور قدراتها على الابتكار , فالابتكار هو السلاح الاساسي في عملية المنافسة , ولزيادة القدرة على الابتكار لابد من ضمان تواجد مراكز للبحوث على مستوى الصناعات وعلى المستوى الوطني والقومي بميزانيات كافية مع الاشارة الى ان هناك فجوة كبيرة جدا بين مستويات التقدم الصناعي في بلدنا ومراكز التصنيع الرئيسية في العالم , ولعبور هذه الفجوة نحتاج الى جهود ضخمة في مجال البحوث والتطوير لان المنافسة اليوم ليست قائمة على اساس التقليد والقدرة على اعادة تصنيع ما يتم ابتكاره في الخارج وانما على قدرة القطاع الصناعي على ابتكار وتطوير منتجات جديدة او تطوير منتجات قائمة بهدف خلق ميزة تنافسية تنطلق منها الصناعة الوطنية .

2. المقارنات المرجعية:

ان حدة المنافسة , العولمة , وتطور المعلومات الجديدة وتكنولوجيا الاتصال اجبرت المنظمات على البحث المستمر عن تقنيات وترتيبات جديدة للبقاء في المنافسة , ومن بين هذه التقنيات هي المقارنة المرجعية (Benchmarking) التي اثبتت بان تكون ذات قيمة في مساعدة المنظمات بتقييم مركزها التنافسي بالنسبة لمنافسيهم , فمن خلال المقارنة المرجعية تستطيع اي منظمة اكتشاف نقاط القوة والضعف لديها من الشركات الريادية في الصناعة وتتعلم كيفية اجراء الممارسات الافضل في عملياتها .

تعرف المقارنة المرجعية بانها : تحسين انفسنا عن طريق التعلم من الاخرين او هي المدخل الذي يحقق التحسينات بواسطة التحليل المفصل لممارسات المنظمة نفسها وهي عامل فعال لتحقيق أنشطة ادارة الجودة الشاملة وبتعريف اخر هي نظام قياسي شامل لمساعدة الشركة في اجراء تقييم مستمر وعمليات ادراك حقيقي لتطورها , وينجز ذلك عند مستوى عمليات تفصيلي , اذ تمكن الشركة من خلاله مقارنة اداء عملياتها مع الممارسات الافضل ومع عمليات المنافسين ومع السوق , لتتمكن من تشخيص المشكلات وتضع لها اهداف جديدة ثم تبدأ بالتحسين نحو الافضل .

انواع المقارنات المرجعية :

للمقارنة المرجعية عدة انماط هي :-

أ- المقارنة المرجعية الداخلية (Internal) والمقارنة المرجعية الخارجية (External) .

تعبر المقارنة المرجعية الداخلية عن ما يتم في داخل المنظمات الكبيرة التي لها عدة فروع ووحدات ادارية , فيمكن مقارنة اداء مدير او ادارة باداء مدير اخر او ادارة اخرى , والمقارن المرجعية الخارجية :- هي ما يتم بين المنظمات وبعضها البعض , من حيث مقارنة منظمة بمنظمة اخرى متماثلة او غير متماثلة معها في النشاط , وقد تقتصر على احد الأنشطة , وقد ساهمت العوامل الاقتصادية والسياسية مثل العولمة والتقدم التكنولوجي الى تشجيع الاتجاه للعمل في مشاريع مشتركة بهدف تطوير الخدمات والمنتجات .

ب- المقارنة التنافسية (Competitive Benchmarking) :-

يعنى هذا النمط بالتحديد في اجراء المقارنة بين المنافسين , ولا يقتصر على هيكله الخدمات والسلع وانما يتعداها الى فهم طرق العمل الخاصة بالمنافسين واستراتيجيتهم بغرض المحافظة على المنافسة وقد تتم من خلال طرف ثالث مثل المكاتب الاستشارية للجودة للحفاظ على سرية المعلومات المتبادلة .

ج- المقارنة المرجعية التشغيلية (Operational Benchmarking)

يركز هذا النوع على الأنشطة الحيوية بالاتفاق مع الشركاء الذين يقومون باداء اعمال متشابهة لتحقيق نتائج اسرع لتحسين الاداء مقارنة بالمقارنة الاستراتيجية

د- المقارنة المرجعية الاستراتيجية (Strategic Benchmarking)

تستخدم هذه المقارنة عند الحاجة للبحث عن سبل تحسين مجموع اعمال المنظمة من خلال دراسة الاستراتيجيات طويلة الامد التي تعتمد عليها المنظمات الناجحة الاخرى العاملة في نفس المجال وتتميز بصعوبة التنفيذ وطول الوقت .

هـ- المقارنة الوظيفية (Functional)

تتم من خلال الشراكة بين المنظمات التي تعمل في نفس المجال لغرض التحسين والتعرف على الطرق المبتكرة في انجاز الاعمال بصورة شاملة وتتضمن مقارنة الاداء بنظام البيع وخدمة العملاء .

متطلبات تطبيق المقارنة المرجعية :

1- التركيز على الزبون :- تهدف المقارنة المرجعية الى جعل المنظمة في القمة وحائزة على رضا الزبائن ولا تسعى فقط الى الايفاء بالمتطلبات الاساسية بل لضمان الرضا الكامل للزبون من خلال تقديم المنتجات باعلى جودة وباقبل سعر .

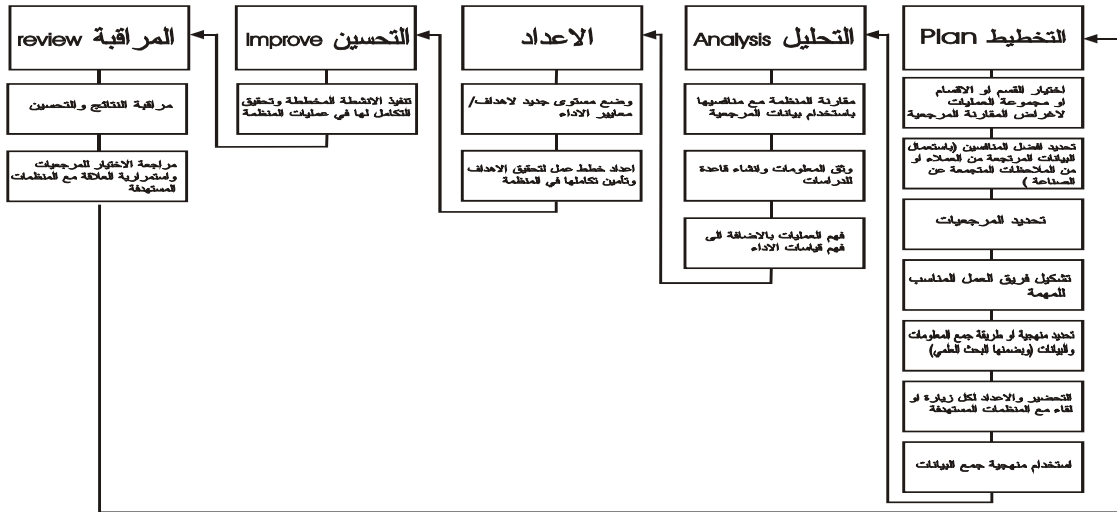
2- دعم التزام القيادات الادارية العليا :- وفيها يتطلب ادخال مفاهيم او نظم عمل جديدة تقع الادارة العليا بالالتزام بها وتجاوز السلوكيات الخاطئة .

3- توفير نظم معلومات وبيانات دقيقة :- يحتاج تطبيق المقارنات المرجعية الى نظم معلومات وبيانات دقيقة لوضع معايير للمقارنة بشكل موضوعي [2,3] .

سياسة التطوير والابتكار :

ان ادراك قسم البحث والتطوير في الشركة العامة لصناعة الزيوت النباتية لاهمية التطوير والابتكار لغرض ديمومة عمل الشركة ووقوفها في خضم المنافسات القوية التي تفرض عليها في الوقت الحالي لاغراق السوق المحلي بالمنتجات المنافسة الجيدة والريثة فرضت عليه الامساك بزمام المبادرة في تحديد كثير من مسارات النجاح ودعمها بالمقومات اللازمة لبقائها واستمرارها حيث ينطوي مفهوم الابتكار على واحد او اكثر من الابعاد التالية (اضافة خط جديد الى خطوط الانتاج الحالية , اضافة منتج جديد الى خط المنتجات الحالي , تعديل او تطوير المنتجات الحالية , حذف او اسقاط منتج حالي ووقف انتاجه , ابتكار منتجات جديدة) ومما لا شك فيه ان القدرة على اتخاذ القرار فيما يتعلق بالابعاد المذكورة تتوقف على مدى توفر المعلومات عن ما متوفر في السوق كذلك احتياجات المستهلكين والمنافسة والفن التكنولوجي وغير ذلك مما يقتضي تبني نظام فعال ونشاط يتعلق بالمعلومات التسويقية للحصول على المعلومات اللازمة في الوقت المناسب .

ولذلك كان تبني الشركة من خلال قسم البحث والتطوير لاجراء المقارنات التنافسية Benchmarking سنويا . وقد شملت المقارنات المرجعية جميع منتجات الشركة ومقارنتها بعدد من العلامات التجارية المعروفة سواء من المنشآت الغربية او العربية او من الدول المجاورة بعد اجراء مسح واسع لما يطرح في السوق المحلي ويلقى القبول او التفضيل من قبل شرائح مختلفة من المستهلكين وبعد اجراء هذه الدراسة يتم اختيار عدد معين من العلامات التجارية لكل منتج ومن ثم اجراء جميع الفحوصات والتحليل المتاح والمعتمدة لدى الشركة باعتبارها شركة تخصصية في انتاج جميع انواع مواد التنظيف ومستحضرات التجميل وزيوت الطعام الصلبة والسائلة . وتجدر الاشارة الى ان من خلال الاطلاع على العديد من البيانات تطبيق المقارنة المرجعية التنافسية تم اختيار احد المناهج القريبة من نموذج (جون اوكلاند) للمقارنة المرجعية في البيانات ابتكار منتج جديد او تطوير منتج قائم وكما مبين في المخطط رقم (1) كما يلي :-



المخطط رقم (1): نموذج (جون اوكلاند) للمقارنة المرجعية في البيات ابتكار منتج جديد او تطوير منتج قائم

المنتجات الجديدة والمطورة [4-6]
 افرزت هذه المقارنات التنافسية وبالاخص في السنوات الاخيرة عدد كبير من المنتجات الجديدة التي طرح البعض منها في الاسواق ولاقى القبول ولازال البعض الاخر بانتظار استكمال مستلزمات انتاجه يضاف الى ذلك ما تم تحقيقه من نقلة نوعية في وسائل التعبئة والتغليف سواء في مواد التعبئة والتغليف او التصميم الجديدة والتي نلخصها بالفقرات التالية :-

أ- إضافة منتجات جديدة :-

- 1- إنتاج شامبو (ياسمين بزيت الخروع) لتقوية الشعر.
- 2-غسول (لنا) للشعر والجسم.
- 3-إنتاج جل معقم الأيدي (علامة امان).
- 4-إنتاج مسحوق الأواني والصحون علامة (اللامع).
- 5- إنتاج شامبو (ياسمين بالطين خاوة).
- 6-إنتاج شامبو(ياسمين بالنعناع).
- 7- إنتاج صابون(زهرة الغار) بالطين خاوة.
- 8-إنتاج مسحوق قاصر بعلامة(قاصر ثلج) .
- 8- إنتاج صابون سائل بعلامة (غار الزيتون الطبيعي).
- 9- إنتاج منظف الأيدي السائل بعلامة عطور وعلامة لوكس.

ب- تطوير بالصيغ التركيبية :-

اجريت العديد من التطويرات والتحسينات على الصيغ التركيبية لمنتجات الشركة كان لها تأثير واضح لدى المستهلك ومنها :-

- 1- إنتاج منظف سائل (زاهي الجديد) بصيغة تركيبية مطوره مقترحة من قبل قسم البحث والتطوير بشكل سائل شفاف يتلائم مع العبوات الشفافة PET .
- 2- إنتاج مسحوق تنظيف أكثر بياضاً وبشكل متجانس من خلال معالجة بعض المشاكل المتعلقة بنوعية حامض السلفونيك .
- 3- إضافة المادة البراقة الزرقاء لمساحيق التنظيف واستخدام عطور أفضل من سابقتها من حيث الرائحة والنباتية.
- 4 - إنتاج شامبو (ياسمين الجديد) بهيئة غير شفافة وبالوان لامعة بجانب المنتج التقليدي الشفاف .
- 5 - تغيير المواد الحافظة المستخدمة في مرطبات البشرة وإبدالها بمواد أفضل من الناحية الصحية وهي (البارابينات) وإدخالها بالنسب المسموح بها صحياً .
- 6- استخدام عطور جديدة من مناشئ جيدة في الصوابين والمنظفات السائلة ومساحيق الغسيل .
- 7- إنتاج كريم بشرة اليد علامة (بلسم) بتركيبية مطورة .
- 8- إنتاج مزيل التلصقات علامة (بلور) بصيغة تركيبية مطورة وعبوة جديدة مطورة .
- 9 - إعادة إنتاج صابون الغسيل علامة (ثريا) بصيغة تركيبية جديدة .
- 10- إنتاج الصابون السائل علامة (عطور) بالالوان الاخضر والبنفسجي والبرتقالي والوردي، باضافة عطور جديدة تتناسب مع الالوان .

ج- تطوير وسائل التعبئة والتغليف .

- 1 . إنتاج منظف سائل (زاهي الجديد) بعبوات بلاستيكية شفافة نوع PET ومزودة بغطاء سهل الفتح مماثل لاغطية العبوات المستوردة بدلا من العبوات القديمة المعتمدة المصنوعة من البولي إثيلين PE . مع تنوع الالوان.
- 2-استخدام عبوات شفافة PET لمنتج لتعبئة الزيت السائل علامة البنت بدل العبوة القديمة المعتمدة.
- 3- إبدال عبوات قاصر (صفا) بنوعية أفضل من ناحية المادة البلاستيكية ونوعية الغطاء المستخدم . وتصميم علامة ورقية لاصقة أفضل من سابقتها.
- 4- استخدام العبوات الشفافة المصنوعة من مادة الـ PET لمنتجات الشامبو علامة (ياسمين) ومزودة بغطاء محكم بجانب العبوات القديمة , وتحديث تصميم العلامة الورقية اللاصقة لاستخدامها للعبوات الجديدة.
- 5-إنتاج معجون أسنان (غير الجديد) بنفس حجم العبوة بتصميم جديد وطباعة جديدة تم فيها استخدام الوان أفضل لأنبوب الألمنيوم وللعبوة الكرتونية الخارجية.
- 6-تطوير تعبئة مساحيق التنظيف من العبوة الكرتونية الى الكيس البلاستيكي المطبوع وعبوات مختلفة زنة 1 كيلو و زنة 500 غرام .
- 7-تطوير اغلفة الصوابين بتطوير تصميم الاغلفة الكرتونية واستخدام اغلفة بولي بروبيلين مطبوعة لتغليف صوابين دي لوكس و عطور كتطوير اخر لمواد التعبئة والتغليف .

وهناك توصيات في طريقها للتنفيذ عند استكمال مستلزماتها نذكر منها :-

- 1- في مجال مواكبة التطورات الحاصلة في صناعة مساحيق التنظيف فقد تم إقرار بحث إمكانية إدخال مادة الزيولايت كبديل جزئي عن مادة STPP وسيتم تطبيق النتائج حال الحصول على المادة المطابقة للمواصفات المطلوبة .
- 2- إبدال عبوات منتج معجون الأسنان ومعجون الحلاقة الحالية المصنوعة من الألمنيوم بأنابيب لدائنية Laminated حيث تم طلب ماكينة تصنيع وتعبئة أنابيب Laminated من خلال دراسة مواصفاتها والإعلان عن المناقصة.
- 3- إبدال المواد الحافظة المستخدمة في منتج الشامبو ومنتج المنظف السائل مثل الفورمالين والاستعاضة عنها بالبارابينات (كما تم في مرطب البشرة) , او بمادة بنزوات الصوديوم.
- 4- استخدام الأحماض الدهنية كبديل جزئي او كلي عن الدهون المتعادلة لتحقيقها جدوى اقتصادية مع الحفاظ على المستوى النوعي .

3. الاستنتاجات:

ان هدف البقاء والاستمرار الذي تسعى اليه الشركة يملئ عليها تركيز الأهتمام بتطوير منتجاتها النمطية وابتكار منتجات جديدة غير نمطية , كي تتمكن من الأرتقاء بهذه المنتجات الى مستوى احتياجات ورغبات المستهلكين التي تتصف دائما بالبحث عن الجودة العالية والتنوع في المنتجات وبسعر مناسب ومما لا شك فيه , فإن قدرة الشركة على البقاء والاستمرار بوجود المنافسة الشرسة تكمن في قدرتها على تحقيق مطابفة خلاقة بين المستوى النوعي لمنتجاتها والمنتجات المنافسة المتوفرة في الأسواق التي تلبى الرغبات الاستهلاكية تهدف لوضع خطة عمل متوازنة وكفوءة تساهم في تحقيق الأهداف المتوخاة في تطوير المنتجات , تحسين النوعية وتقليل الكلف والهدر لتحسين الأداء وتحقيق عوائد مجزية تتمثل في تحقيق الوفرة المالي , اضافة الى تحسين الجودة ورفع كفاءة العمليات من خلال اعتماد المقارنات التنافسية كمنهج عملي اساسي ضمن نشاط قسم البحث والتطوير من خلال ماسبق تتمكن الشركة من البحث عن نموذج لمنتج متميز وفضل اسلوب للعمل ضمن امكانيات الشركة , ثم ادخال التغييرات الضرورية على العمليات والخطوط الانتاجية الخاصة بالمنتج ومن ثم تطبيق ما تم التوصل اليه مع الاخذ بنظر الاعتبار مواءمتها مع عمل الشركة للخروج من وراء ذلك بادخال منتج جديد وتحسين مواصفات منتج نمطي قائم . ومن خلال ماسبق يمكن الخروج بالتوصيات التالية :-

- 1- ضرورة اعتماد اسلوب المقارنات المرجعية في قياس وتقويم الاداء بشكل مستمر وليس فقط في اطار تحسين المنتجات وذلك من خلال الاطلاع على مستويات الاداء في الشركات المتميزة سواء العربية منها او الاجنبية وهذا ما يدعو للارتقاء بمستويات الاداء بعد التعرف على الاساليب المتبعة لتحقيق ذلك .
- 2- ان اسلوب المقارنات المرجعية / المقارنات التنافسية / الذي تتبعه الشركة يعتبر وسيلة فعالة لادخال التحسينات على منتجات الشركة القائمة فضلا عن ايجاد الامكانيات لتعزيز الاداء التراكمي لنشاط الشركة مما يتطلب زيادة الأهتمام والوعي بضرورة تطبيقها.
- 3- اقامة أجراء الدراسات التسويقية الشاملة بالتنسيق مع قسم البحث والتطوير في الشركة للتعرف على رغبات وحاجات المستهلكين وشكاواهم بحيث تكون عمليات إنتاج المنتجات وتسويقها وتوزيعها وتنسيقها مبنية على اساس نتائج تلك الدراسات.
- 4- على ادارة الشركة اعتماد النتائج التي يتوصل اليها قسم البحث والتطوير من خلال انشطته المتنوعة في تحديد الأهداف الاستراتيجية والمرحلية وأختيار السياسات والأساليب المناسبة لتحقيقها بشكل دقيق ومدروس .
- 5- ضرورة أن تسعى الشركة لزيادة قدرتها التنافسية كهدف استراتيجي مع التقييم المستمر لتطورها من خلال أكتشاف نقاط الضعف والقوة والتعلم من نجاحات الآخرين .

4. شكر وتقدير

نشكر وزارة الصناعة والمعادن العراقية لتمويلها هذا البحث. كذلك نتقدم بالشكر والامتنان لشركة العامة لصناعة الزيوت النباتية لدعم لهذا البحث.

5. المصادر

- [1] محمد ابراهيم السقا , نحو قطاع صناعي فاعل خليجيا , دور البحث العلمي والتطوير , صحيفة الاقتصادية , 2012 .
- [2] عبد الله الطائي , حسين فداة , كتاب نظام ادارة الجودة الشاملة , المقارنة المرجعية , 2008 .
- [3] منال متي عزيز , اميرة محمد نعمان , رنا حميد مرزة . ورقة عمل مقدمة من الشركة العامة لصناعة الزيوت النباتية لوزارة التعليم العالي والبحث العلمي – هيئة التعليم التقني / الكلية التقنية الادارية / جامعة بغداد – وحدة بحوث الجودة بعنوان تطوير اساليب العمل. مسيرة نحو التميز 2011.
- [4] رجب كاظم عبد, ختام سليم نصيف , فادي رشيد سرهيد , بحث ميداني شامل عن منافسة المنتجات المستوردة ومدى تأثيرها على منتجات الشركة , 2012.
- [5] دراسات المقارنات التنافسية لبعض منتجات الشركة مع مثيلاتها المستوردة , اعداد قسم البحث والتطوير في الشركة العامة لصناعة الزيوت النباتية للاعوام (2007, 2008, 2009, 2010, 2011).
- [6] دراسة المقارنة التنافسية لصوابين الزينة المنتجة في الشركة مع مثيلاتها المستوردة , , اعداد قسم البحث والتطوير في الشركة العامة لصناعة الزيوت النباتية لعام 2012.

The Role of Research and Development Department In Developing Vegetable Oil Industries

Manal Matty Aziz, Amara Mohammed Noaman

The General Company for Vegetable Oils Industry, Ministry of industrial & minerals ,Baghdad,Iraq

Abstract

In any field the research and development is one of the most essential entries for invention and creation, especially in the area of industry, because it is a score in local ability improvement for foreigner competition. Developing countries depend on research and development sector and support it with enormous budget, because economical growth mainly based on ability to learn, invention and building. these three essential components are elementary strength sources for large countries economy as The United States of America and achieving that has put it in the head of world economies. The discoveries that depend on research and development are still one of the essential pillars for strength frugality. It is principal contributor in the growth of national wealth and increasing investment levels. In addition, improving social plane and commonly the goodness of life. So the American economy is still having these privileges and The USA spends about 250 billion dollar as investments for the area of research and development.

The department of research and development in The General Company For Vegetable Oils Industry has an important rule in utilization of what is available of abilities to maintain the continuity in these periods that many industrial organizations has stopped by saving available alternatives for some rare raw materials and it is difficult to get them. Because The General Company For Vegetable Oils Industry is one of the first companies that obtain the certificate of ISO 9001/2001 since 2001 and recently achieved certificate of ISO 9001/2008 so the section of research and development has effective rule in making the study of benchmarking which is considered one of the requirements of the quality managements. Annually this system is summarized in learning from success of others, therefore we must know the place of our company in arab and foreign competitors and the learning the points of strength and weakness to be able to make planes. This department put scientific methodsto create new products or improving present products and that is what achieved by efforts in the recent years. What concluded for many years from studying of benchmarking refers to great interest by the large countries in the means of packaging, in addition to continuous developing of its products with new ingredients. We can say that The General Company For Vegetable Oils Industryis still keeping the original formulas which was dependable because of the present conditions and the competition in the markets.

Keywords: | research and development |vegetableoil industry developing |

CHIEF EDITOR

**Dr. Mudhher S. Sabea Al-Temeemi
Director General of The Corporation of Research
and Industrial Development**

Assistant of Chief Editor

Magid Hassan Ali

Secretary Editor

Ruba A. Ahmed

Consultant Board

Iraq Universities

- 1- **Dr. Ali M. Mousa \University of Technology**
- 2- **Dr. Abdul H. Moyet Al-Faisal \Baghdad University.**
- 3- **Dr. Mazin M. Elias \ Baghdad University.**
- 4- **Dr. Ghassan H. Majeed \Ministry of High Education and Scientific Research.**
- 5- **Dr. Hadi T. Ziboon \ University of Technology.**
- 6- **Dr. Mohammed A. Atiya Al-Saraj \Baghdad University.**

Ministry of Industry and minerals

- 1- **Dr. Salem I. Khleel**
- 2- **Dr. Jasim M. Salman**

International Board

- 1- **Prof. Dr. Sabu Thomas \Mahatma Gandhi University \India**
- 2- **Prof. Dr. Jumat Salimon \ University Kebangsaan Malaysia**

Editorial board

Ministry of Industry and Minerals

- 1- **Dr. Faris A. Habeeb**
- 2- **Dr. Abdul wahab A. Al-Ajeel**
- 3- **Mr. Razzaq A. Marzouk**
- 4- **Dr. Hasan Mohammed luaibi**
- 5- **Dr. Ahmed A. Alwan**
- 6- **Mr. Riyadh M. Noaman**
- 7- **Dr. Alwan N. Jassim**
- 8- **Dr. Malik Nahi Hussein**
- 9- **Mr. Usama A. Abdul Hadi**
- 10- **Dr. Ibtihal A. Abbood \Ministry of Agriculture**

Iraq Universities

- 1- **Dr. Emad A. Yousif \AL-Nahrain University**
- 2- **Dr. Ali H. Abdul Munaim Al – Hamdani \University of Technology**
- 3- **Dr. Sattar B. Sadkhan \ Babylon University**
- 4- **Dr. Ahmed A. Ahmed k \ Baghdad University**
- 5- **Dr. Saad A. Makki \ Al-Mustansiryah University**
- 6- **Mr. Abdul k. Abdul R. khadum \Al-Nahrain University.**
- 7- **Dr. Taghreed Hashim AL-Noor \ Baghdad University-collage Ibn AL-Hathem**

NOTES TO CONTRIBUTORS

Before submitting your manuscript, please ensure the following guidelines are met. The sequence of the sections in your manuscript should be as mentioned below. The manuscript of authors work should be written in clear and grammatically correct language. Submit your manuscript in single column format, typed on A4 sized word documented file. Four hard copies are required during the reviewing process. Revised manuscript (in response to reviewer's notes) should be submitted in hard and soft copies (single copy for each). Authors are encouraged to submit their manuscript via the editor's email address (jiir@crid.industry.gov.iq). Otherwise send your contribution to the following address:

Journal of Iraqi Industrial Research (JIIR)

**Ministry of Industry and Minerals, Corporation of research and industrial development
Complex of Ministry of Sciences and Technology, Jadiriya, Baghdad, Iraq**

A statement of intention towards publication of authors work in JII should be addressed in separate letter directed to the Managing Editor or the Deputy Managing Editor mentioned in the end of this guideline.

Title

Title of manuscript should not exceed 20 words.

Title should be formatted in title format. Title format is the title case. It requires capitalization of all initial letters, including subordinate conjunctions (as, because, although). Prepositions such as "for", "or", "and" in lower case. For hyphenated phrases, capitalize both words unless the second word is a verb.

Font type: Times New Roman, Bold; Font size: 14 points;

No abbreviations are allowed in the title. Title may not contain words like "First" or "Novel" nor any part or series number.

Authors' names

Authors names should be given in as complete a form as possible. first names, initials, and surnames. *Example*:- Emad H. Ali
No title is required for any of the authors (like Dr. Sr. Mr. Ms. Mrs.) One Author should be indicated for correspondence and copyright transfer. The correspondence is referred to by an ASTERISK (*).

Example: Noor H. Noor, Reem A. Nasir

Font type: Times New Roman; Font size: 10 points; Font Face: Regular

Authors affiliation

Author's affiliation should be mentioned below author's names. Authors of the same affiliation are indicated by a number next to their names in superscript format.

Example :- Amar H. Noor¹, Mena A. Adim²

¹ Department of Materials, University of Baghdad, Baghdad, Iraq.

² Department of Electronics, College of Science, London University, UK.

E-mail address

The E.mail address for corresponding author(s) should be inserted on title page below name/address.

Abstract

Abstract is required. Number of words should be limited to 200 words. Within this limit of words, the authors should be able to highlight the most important assumptions and results of their work.

Abbreviations should be defined upon first usage.

No references citations are allowed in the abstract.

Font type: Times New Roman; Font size: 10 points; Lines spacing: single

The Abstract section needs to be translated in Arabic language clearly and correspondingly.

Keywords

Authors should provide, at least, four keywords related to the subject of their manuscript.

Font type: Times New Roman; Font size: 10 points

Main Text

Section titles are encouraged, but the "Introduction" section title is not used. Sections are not numbered.

Sections order:

Introduction

Method/Experimental Work

Results and Discussion

Conclusions

Acknowledgments

References

Translation of Abstract in Arabic

Sections title format

Font type: Times New Roman; Font case: Title case; Font size: 10 points; Face type: Bold

Throughout text, all Latin words, phrases and abbreviations must be italicized. Examples: *i.e.*, *et al.*, *e.g.*, *in situ*, *via*, *etc.* or *etcetera*, *in vivo*. Put all citations (references) throughout the text in square brackets. Put citation immediately before the punctuation. Dedications may be included in the acknowledgments section.

Text format

Font type: Times New Roman; Font size: 10 points; Line Spacing: Single

Figures and Tables

All figures and tables should be cited in order in the text. Use the words (figure, table) not the abbreviations. Every figure should have a caption (below the figure) and every table should have a title (above the table). Schemes must have titles and may contain footnotes. Figure and tables not from authors work should be referenced in the caption with a reference number associated to the reference list in the end of the manuscript. Captions and titles should be in the following format:-

Font type: Times New Roman; Font size: 10 point; Font face: Bold; Line Spacing: Single

Tables should be of simple grid format with clear columns headings.

Use Arial font type for the lettering inside the figures. Lettering should be of uniform size and density, no smaller than 6 points and lines should be no thinner than 0.5 point at final published size.

Figures containing photographic images must be at least 300 dpi.

Photographs should be in *tif* format.

Use Arial font type for headings of the table columns. Tables should be self-explanatory.

References

Individually numbered with only one citation per reference. References must stick on to correct journal style:

Include article titles in title case, journal abbreviations according to CASSI, proper punctuation and arrangement. References with more than 10 authors must list the first 10 authors, followed by "et al."

Do not include any issue numbers in references.

Example

Journal referencing

[1] first author; second author; "title of reference"; abbreviated title of journal volume number, year, range of pages.

[1] N. Kanayama, S. Fukushima, N. Nishlyama, A PEG-based biocompatible block cationometer with high buffering capacity, 1 (2006) 439-444.

Book referencing

[2] Author name; "book title"; publisher, Vol. volume number (*if any*); pp range of pages; year.

[2] A. Oostrom, "Validity of the Fowler_Nordheim Model for Field Electron Emission"; N. V. Philip: Eindhoven, The Netherlands; 49(1965) 4-10.

Proceedings: referenced with format similar to that of the books.

Contents

Address	page
Design of Mathematical Model to Determine the Effect and Control Parameters to Gas –Solid Reaction for Reaction of Carbon Monoxide with Copper Sulphate by Using Matlab Program	1
Jassim Mohamed Hamed, Ahmed Hassan Hadi, Taha Siham, Asia Rammah	
Synthesis of D-Alanine Cephalexin Condensed Drug Polymer	11
Firyal M. A. Al-Salami, Safana S. Abo Jnah, Khudheyer J. Kadhim, Qutada A. Ahmed	
Improving Quality of Domestic Galvanized Steel Water Tanks by a Developing Approach for Their Iraqi Standard	19
Mohammed Hasan Mustafa	
Study The Rate Constant of Photodecomposition of PVC Films Doped by 2-(6- Methoxynaphthalen-2-yl) Propanoate Complexes	25
Raghad Haddad, Dheaa Zageer, Jawad Shneine, Husam Salman, Riyadh Noaman, Bashar Abdullah, Emad Yousif	
Thermoelectric Construction and Its Application: Review	31
Rasheed Nema Abed	



Design of Mathematical Model to Determine the Effect and Control Parameters to Gas –Solid Reaction for Reaction of Carbon Monoxide with Copper Sulphate by Using Matlab Program

Jassim Mohamed Hamed, Ahmed Hassan Hadi, TahaSiham, Asia Rammah

Industrial Research & Development Directory, Ministry of Science and Technology, Baghdad, Iraq

ABSTRACT

The interaction of gas - solid is very important chemical reactions as they enter all the phenomena of mass transfer, and can also enter this interaction in the field of improving and protecting the environment through the interaction of toxic gases on the surface of the solid material and turning it into materials under control. The factors influencing and controlling can be determined by identifying the impact factor effectiveness on the thickness of the interaction (z): The interaction of gas carbon monoxide CO with copper sulphate CuSO_4 and generate copper oxide CuO a substance do not affect the environment and thus does not rid the environment of toxic substance carbon monoxide resulting from vehicle exhaust before it is put into the atmosphere. The followings are concerned: 1 - Determine the effect of temperature on the reaction zone thickness z at relate between temperature with diffusivities (DAB, DC, DKDP, DZ). 2 - Not neglecting effect of the ratio z/rc and concentration in reaction zone. 3 - To determine the effect of temperature on the concentration of greenhouse CA_i interaction with the change of the radius of minutes r_{c4} . 4 - Determining the impact of Thiele Modulus coefficient on the thickness of the interaction region z . 5- Using the Matlab program to design a mathematical model for each case.

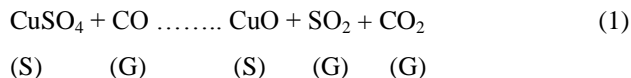
KEYWORDS: | gas solid reactions | CuSO_4 reaction | mathematical model |

© 2015 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1. INTRODUCTION:

The debate on acid rain continues, at its core is the question of the role played by sulphur dioxide. Whether sulphur dioxide is directly responsible for the increased acidity of fresh water haes and the destruction of forests or whether it is catalytically converted only in the presence of nitrogen oxides may be unclear. Even the important of man-made sulphur emissions compared with those which occur not naturally may be disputed but the fact that sulphur dioxide of the order of 108 tons is emitted from combustion and process annually is the cause for concern. The technology of preventing sulphur compounds present in the fuel entering the atmosphere after combustion can be studied at three levels: The desulphurization of the fuel before combustion removing. The sulphur or its combustion products in the combustion chamber by injection for example, powdered calcium carbonate; treating; the flue gases as to remove oxides of sulphur, and possible other pollutions, before discharge to atmosphere. The chemistry of possible processes is reasonable well understood but the technology depends mainly on their commercial viability which depends in turn, on a market for by- products such as sulphur and on emission standard laid down by government. Most research has concentration on the treatment of flue gases before discharge to atmosphere. It has the advantage at least in the absence of a convenient method for desulfurizing fuel, of being suitable for retrofitting to existing plant. Units which have been prepared and tested on various scales generally involve wet or dry processes. Unless a wet process involves molten salts, the flue gases are cooled by contact with liquid and lose some of the natural buoyancy of the flue gases. Dry processes may require flue gases to be cooled before the pollutants or removed if the basic mechanism is sorption. Where the mechanism of removing is basically chemical as in catalytic or non - catalytic reaction any subsequent heat recovery from the flue gases can be achieved without fear of the corrosion that is likely when the temperature falls below the dewpoint of the oxides of sulphur. In the no regenerative limestone process which the flue gases are contacted with aqueous slurry of limestone, it may be economic simply to dump the solid products of the reactant. However, because of the scale of the world-wide problem it makes more sense in the long term to use a regenerative process. Many of the regenerative processes which were investigated involve metallic oxides as the solid

reactant. The solid is recirculated and the sulphur is recovered. One of the advantages of these regenerated as metal oxide by reducing in gases such as hydrogen, carbon monoxide and methane, at temperature similar to those used for absorption. The operation of regeneration for catalytic (CuO) by using one of the components carbon monoxide or methane or by drugged at temperatures equal the temperatures of absorption operation. In this study using carbon monoxide to converted copper sulphates (CuSO₄) to copper oxide (CuO) to use as a catalytic to remove the sulphur dioxide from the flue gases. The reaction (1) :-



To design the reactors for (gas -solid) reaction we need more information about the chemical reaction and the information of the effected diffusivity on the mass transfer to the interface.

There are some models controlled the relations between the reactants and product material (Shape interface) and (diffuse interface).

The simple equipment for (gas - solid) reaction in industry is the packed bed reactor in a low pressure drop condition[1,2,3].

INTRA PELLETT MASS TRANSFER

It is seldom possible to diffusion rates in porous materials by simply correcting bulk-phase diffusivities for the reduction in cross sectional arcade to the solid phase. There are several reasons for this: [1,2,3]

1 - BULK DIFFUSIVITY

Diffusivity of vapours are most conveniently determined by a method developed by Winkelmann liquid allowed to evaporate in vertical glass tube over the top of which a stream of vapour-free gas is passed, sufficiently rapidly for the vapour pressure to be maintained almost at zero. If the apparatus is maintained at steady temperature, there would be no eddy currents in the vertical tube and mass transfer will take place from the surface by molecular diffusion alone. The rate of evaporation can be followed by the rate of the full liquid surface, and since the concentration gradient is known, the diffusivity can then be calculated.

In many cases, the diffusivity (D) for the transfer of one gas in another may not be known and experimental determination may not be practicable. Many attempts have been made to express (D) in terms of other physical properties and the following empirical equation of Maxwell's, modified by Gillis and, gives satisfactory agreement with the observed figures:[2]

$$D_{AB} = \frac{4.3 \times 10^{-4} T^{1.5} [(1/MA) + (1/MB)]^{0.5}}{P(VA^{1/3} + VB^{1/3})^2} \dots\dots\dots (1)$$

Where: -

D_{AB}: Bulk diffusivity in (m /s)

T= Temperature (K)

MA, MB= M. weight of A &B $\left(\frac{\text{Kg}}{\text{K mol}}\right)$

P =Pressure (N/m²)

VA, VB= Molecular volumes of A &B $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{K mol}}\right)$

2 - KNUDSEN DIFFUSIVITY (DK) A

For evaluating the Knudsen diffusivity we may use the following equation for the average molecular velocity for a couponed of in a mixture:

$$VA = \left(\frac{8 Rg T}{\pi MA}\right)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

Where: -

VA = Molecular Velocity

Rg = gas constant

T = temperature

MA = molecular weight of substance

The Knudsendiffusivity depends on the molecular velocity and the pore radius (a).

In terms of simple kinetic theory, these can be described by the equation:

$$(DK)A = \frac{2}{3} aVA \dots\dots\dots (3)$$

Combining this equation (3) with equation (1) gives working expression for (Dk) A in a circular pore of radius (a).

$$(DK)A = 9.70 \times 10^3 a \left(\frac{T}{MA} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (4)$$

Where :- (Dk) A is in square centimeter per second, a in centimeters, and T is degrees. Kelvin [4, 5].

3 - GASEOUS DIFFUSION IN SINGLE CYLINDRICAL PORSS BASIC EQUATION (EFFECTIVE DIFFUSIVITY)

For many catalysts and reaction conditions (especially pressure) both bulk and Knudsen diffusion contribute to the mass-transport rate within the pore volume. For some years the proper combination of the two mechanisms was doubted. About 1961 three independent investigations proposed identical equations for the rate of diffusion (in binary gaseous mixture of (A) and (B) in terms of the bulk Diffusivity (DAB) and Knudsen diffusivity DK).

If (NA) is the molar flux of (A), it is convenient to represent the results as equation (4a).

$$NA = - \frac{pt}{RgT} D \frac{dYA}{dx} \dots \dots (4a)$$

Where YA is the mole fraction of (A, X) is the coordinate in the direction of diffusion, and (D) is all combined diffusivities given by equation (4b)

$$D = \frac{1}{1 - \alpha yA/DAB + 1/(DK)A} \dots \dots \dots (4b)$$

The quantity is related to the ratio of the diffusion rates of (A) and (B) by:

$$\alpha = 1 + \frac{NB}{NA} \dots \dots \dots (5)$$

For the reaction $A \rightarrow B$, reaction and diffusion (at steady state in a pore) would require equimolar counter diffusion; that is:

$$NB = - NA$$

Then $t=0$ and the effective diffusivity are:-

$$D = \frac{1}{1/DAB + 1/(DK)A} \dots \dots \dots (6)$$

When the pore radius is large, equation (5) and equation (6) reduces to the conventional constant – pressure for bulk diffusion for this condition $(DK) A \rightarrow \infty$.

Then combining equations (5) to (7) gives.

$$N = - \frac{pt}{RgT} D \frac{dY}{dx} + yA(NA + NB) \dots \dots \dots (7)$$

In addition, the diffusion is equimolar, equation. (5) May be written as follows:

$$NA = - \frac{pt}{RgT} D \frac{dYA}{dx} \dots \dots \dots (8)$$

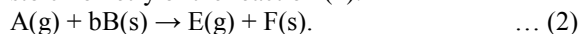
If the pore radius is very small, collisions will occur primarily between gas molecules and pore walls rather than between molecules. Then Knudsen diffusivity becomes very low, and equation, (5) and (6) reduce to:[4, 5]

$$NA = \frac{-pt}{RgT} (DK)A \frac{dYA}{dx} \dots \dots \dots (9)$$

2. FLUID - SOLID NONCATALYTIC REACTION

1 - REACTION MODELS:

When components in solid and fluid phases react, the sequence of steps must be similar to those for fluid - solid catalytic reactions. Catalytic reactions were explained in terms of three - stop process adsorption of fluid molecule on the solid surface, reaction on the surface involving the adsorbed molecule, and desorption of product. We shall not be concerned here with the mechanism of these processes; instead we shall start out on the basis that the rate equation is known from experimental measurements. Often observed data agree with a rate equation which is first order in concentration of the reactant in the fluid phase and directly proportional to the surface of the reactant in the solid phase, for example, despite the stoichiometry of the reaction (2):



The rate of the reaction has been found to be first order with respect, reactant (non- pore - diffusion resistance) which supposed to be the solid reactant, is so porous that the fluid reactant can reach all parts of the solid without diffusion resistance; this is depicted in Fig (1) Now the rate particle would vary as the surface of solid reactant changes with time and the layer of solid product accumulates. The key factor here is that the concentration of the reactant in the fluid phase is the same at any location within the particle to gaseous. The experimental procedure, used to study the kinetics consisted of measuring the conversion of the solid reactant, either as a large single pellet or a sample of small particles. This is commonly carried out by observing the change in mass of the solid with time[4, 5].

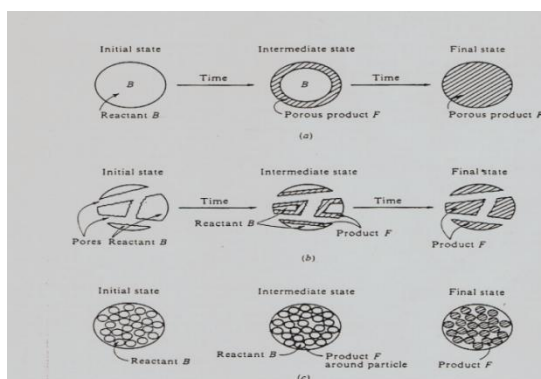
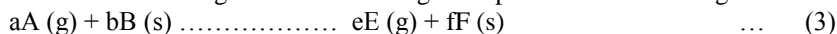


Figure (1): Models for gas-solid non-catalytic reactions of the type $A(g) + bB(s) \rightarrow E(g) + F(s)$. [4]

(a) Shrinking-core model. (b) Highly porous reactant. (c) Porous reactant pellet composed of non-porous particles [2].

2 - SHRINKING CORE:

If the reactant is nonporous, the reaction will occur at its outer surface. This surface with extent of reaction as shown in Fig (1,a). As reaction occurs, a layer or product builds up around the unreacted core of reactant. A porous particle might also behave in this way if the resistance to reaction is much than the resistance to diffusion of fluid reactant in the pores of the particle. The key factor in this model is that the reaction always occurs at a surface boundary, that is, at the interface between unreacted gas and surrounding solid product. Models for gas - solid non-catalytic reaction of the type (reaction 3)



a- Shrinking - core model

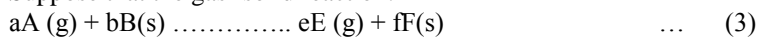
b- Highly porous reactant.

c- Porous reactant pellet composed of non-porous particles.

3 – POROUS REACTION: (intermediate pore - diffusion resistance): An example of this case would be a solid reactant formed by compressing non porous particles into a pellet as shown in Fig. (1, C). Pores surrounding the particles are supposed, or be small enough that the fluid reactant concentration decreases significantly toward the center of the pellet. All three models have been used as bases for integrating rate equations. Choice of the most appropriate one depends on the initial form of the solid reactant and the changes that occur with reaction. [4].

GLOBAL RATE EQUATIONS (SHRINKING MODEL):

Suppose that the gas- solid reaction:



Obeys the shrinking - core model Fig (1, a), where solid reactant (B) is initially a sphere of radius r_s . The solid sphere is in contact with the gas (A), whose bulk concentration is C_b . consider the case where the temperature is uniform throughout the heterogeneous region. When a reaction occurs, a layer of product (F) will form around the unreacted core of reactant (B). It is supposed that this layer is porous, so that reaction occurs by diffusion of A through the layer of (F) to react at the interface between (F) and unreacted core. This situation is shown in Fig. (2), where the concentrations C_A (A) are various locations. The shape of the concentration profile from bulk gas to reacting surface is also indicated. It is assumed that the pellet retains its spherical shape during reaction. It is also assumed, for convenience, that density of porous product and the reactant (B) are the same, so that the total radius of the pellet does not change with times and there is no gaseous region between the pellet and the product layer (F) [4].

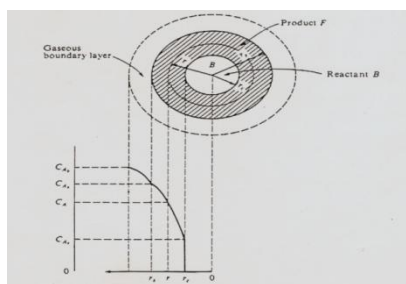


Figure (2): Concentration profile in a spherical pellet (shrinking-core model) [6].

Taking the limit $r \rightarrow 0$ gives:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dcA}{dr} \right) = 0 \dots \dots \dots (10)$$

If this expression is integrated twice, with the boundary conditions

$$CA = (CA)_s \text{ at } r = r_s$$

$$CA = (CA)_c \text{ at } r = r_c$$

Used to evaluate the integration constants, the result will be:

$$CA - (CA)_c = [(CA)_s - (CA)_c] \frac{1 - r_c/r}{1 - r_c/r_s} \dots \dots \dots (11)$$

According to the spherical geometry of the particle, the rate of reaction of B (moles per unit time per particle) may be written as.

$$\frac{dNB}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B} \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 c \right) = \frac{4\pi r^2 \rho_B}{M_B} \frac{dr}{dt} \dots \dots \dots (12)$$

Granting pseudo steady-state conditions, the three rates - diffusion of A through the boundary layer, diffusion through the layer of product, and reaction at the interface - are identical. By equating the expressions for each of these processes, the concentration (CA) can be expressed in terms of the known (CA) and the radius of assumed to be first order three rate equations, expressed as moles of A disappearing per unit time per particle are:[5,7,8]

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 K_m [(CA)_b - (CA)_s] \text{ External diffusion } \dots \dots (a)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \left(\frac{dCA}{dr} \right)_{r=r_c} \text{ Diffusion through product } \dots \dots (b)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 K (CA)_c \text{ Reaction at } r_c \dots \dots \dots (c)$$

1 - ADIFFUSE INTERFACE MODEL FOR FLUID -SOLID REACTION.

The model:It will be assumed that reaction is occurring between a fluid and porous solid sphere. The reaction will be assumed to be irreversible for the condition of chemical reaction control. Fluid product will not accumulate at a point of reaction. It will be further assumed that the reaction is (N) and (M) Order with respect to fluid and solid reactant also that the reaction zone is narrow and the variation of concentrations through the zone is linear. For these assumptions, concentrations at a point within the zone of radius (r) are given by:

$$C = \left(\frac{r - r_c}{z} \right) C_i$$

$$q = \left(1 - \frac{r - r_c}{z} \right) q_0$$

Where symbols are defined in the note, the total rate of reaction is the given by integrating across the zone.

$$4\pi k c_i q_0 \int_{r_c}^{r_c+z} r \left(\frac{r - r_c}{z} \right)^n \left(1 - \frac{r - r_c}{z} \right)^m dr.$$

The integration can be carried out by substituting.

$$p = \frac{r - r_c}{z}$$

The rate at which reacts can also be expressed in terms of rate of diffusion at the product - zone interface, the rate is proportional to the mean diffusivity of the zone, Dz, and the mean concentration gradient across the zone C i/Z. alternatively; the rate can be expressed as the product of the diffusivity of the product layer, Dp, and the concentration gradient at the product zone interface.

$$D_z \frac{CA_i}{z} = D_p V \frac{CA_i}{z}$$

Where:

$$V = \frac{\text{concentration gradient at product - zone interface}}{\text{mean concentration gradient across the zone}}$$

The diffusivity in the reaction zone varies from a value of Dp, at the interface with the product layer, to Dc, at their other limit of the zone. A mean effective value, Dz, halves in which Dp or Dc[8, 9, 10].

$$\text{Total molar flux in reaction zone} = \frac{CA_i}{z} D_z \dots \dots \dots (1A)$$

$$\text{Molar flux in product half} = \frac{CA_i - \hat{CA}_i}{z/2} D_p \dots \dots \dots (1B)$$

$$\text{Molar flux in reactant half} = \frac{\hat{CA}_i}{z/2} D_c \dots \dots \dots (1C)$$

Where \hat{CA}_i is the concentration of gaseous reactant at product - reactant interface in reaction zone.

From (1B) and (1C)

$$\hat{CA}_i = \frac{D_p}{(D_p + D_c)} CA_i$$

Substitute for C in equation (1C) getting:

$$\text{Molar flow} \frac{2D_c}{z} \cdot \frac{D_p}{(D_p + D_c)} C_{Ai} \dots \dots \dots (1D)$$

From equations (1A) and (1D)

$$Dz = \frac{2D_p D_c}{(D_p + D_c)}$$

$$\text{Or } \frac{1}{Dz} = \frac{1}{2D_p} + \frac{1}{2D_c}$$

The rate of diffusion at the product layer - reaction zone interface can be expressed:-

$$C_{Ai} = C_{Ao} \left[\frac{z}{z + (rc + z)(rs - rc - z) \frac{Dz}{rs D_p}} \right] \dots \dots \dots (13)$$

And ϕ_s is the Thiele modulus:[1,9,10]

$$\phi_s = rs \left(\frac{K \cdot q_0}{Dz} \right)^{0.5} \dots \dots \dots (14)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION:

Using the Matlab (7) program to plot data and design a mathematical model for each case.

Case 1:(1-1) Relation DAB, DKR, DKR with changing temperature in figure (3: a,b,c):

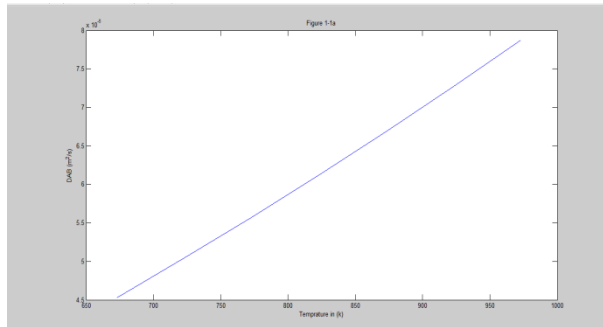


Figure (3 a)

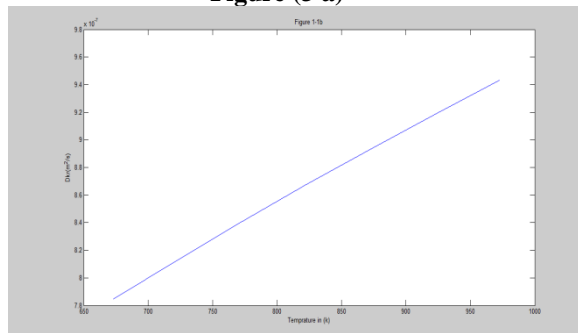


Figure (3 b)

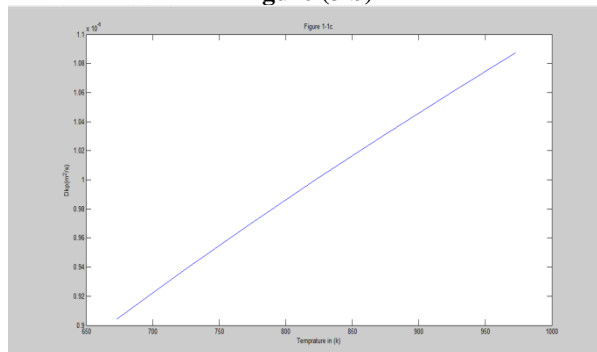


Figure (3 c)

$$DAB = (0.0011 * T - 0.3017) * E-04 \dots (1-1a)$$

$$Dkr = (0.0005 * T + 0.4307) * E-06 \dots (1-1b)$$

$$Dkp = (0.0006 * T + 0.4966) * E-06 \dots (1-1c)$$

(1-2) Relation Der, Dcp, Dz with changing temperature in figure (4).

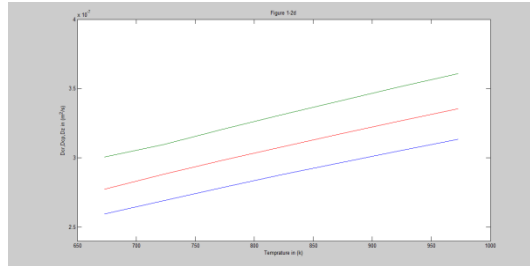


Figure (4)

$$Dcr = (0.0002 * T + 0.1388) * E-06 \dots (1-2a)$$

$$Dcp = (0.0002 * T + 0.1634) * E-06 \dots (1-2c)$$

$$Dz = (0.0002 * T + 0.1482) * E-06 \dots (1-2d)$$

(1-3) Relation K, CAO, with changing temperature in figure (5: a,b)

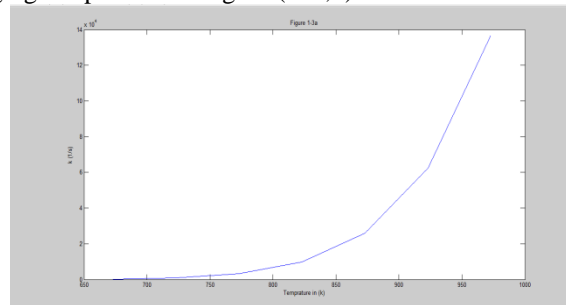


Figure (5a)

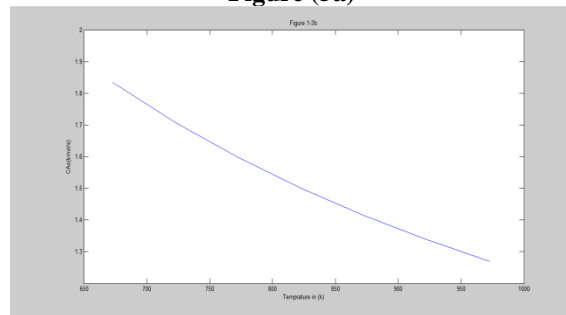


Figure (5b)

$$K = (0.000002658472757 T^2 - 0.003978951396786T + 1.481633507681788) * E+06 \dots (1-3a)$$

$$CAo = (-0.0019 * T + 3.0630) \dots (1-3b)$$

(1-4) Relation Z1, ϕ , with changing temperature in figure (6: a,b)

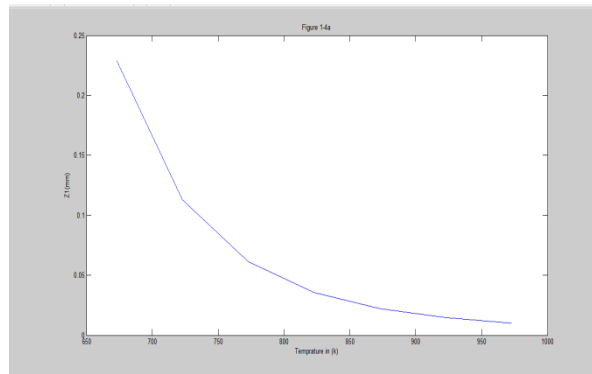


Figure (6a)

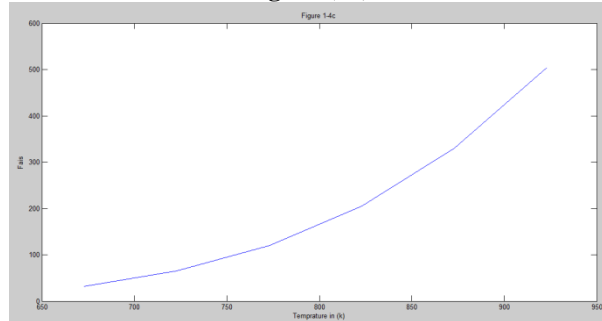


Figure (6b)

$$Z1 = (0.000004954404357 T^2 - 0.008689337582572T + 3.82227240208562) \dots \dots \dots 5a$$

$$\varphi = (0.000007039201257 T^2 - 0.009380528373257T + 3.161409686005668) * E+03 \dots \dots \dots 5b$$

Case 2: Relation CM with changing (rc) in different temperature in figure (7).

At T= 923 K (650 C):

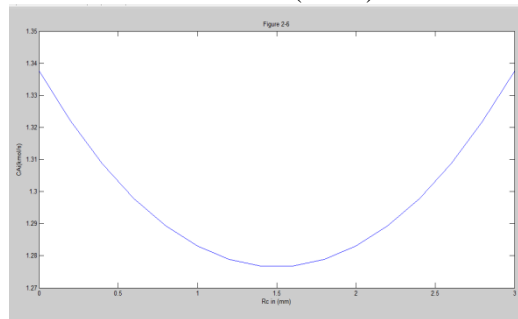


Figure (7)

$$C_{ai} = (0.027114992121849 Rc^2 - 0.081344976365547Rc + 1.337183276470589) \dots (7)$$

As follows in figure (8)

At T= 973 K (700C):

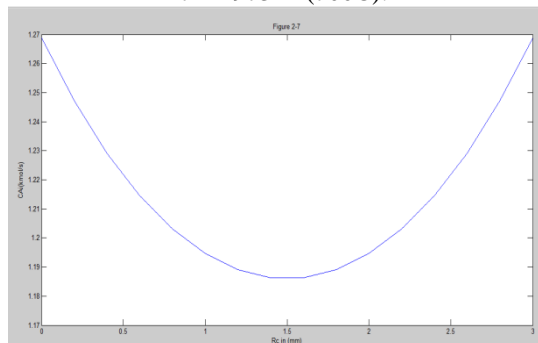


Figure (8)

$$C_{ai} = (0.036752984068627 R_c^2 - 0.110258952205883 R_c + 1.268035765196079) \dots \quad (8)$$

4. CONCLUSION

1. The diffusivity of product is larger than the effect diffusivity of reactant.
2. Because of the molecule of copper sulphate ($CuSO_4$) losses one molecule (SO_2) and one atom of Oxygen, then porosity increases.
3. Temperature effect on diffusivity. When temperature increases, diffusivities increases, due to the increase in temperature leads to increase in the kinetic energy of molecules.
4. Effect of temperature on reaction constant. When temperature increases the reaction constant increases, but the increase is very high because the relation between temperature and reaction constant is exponential.

Where:-

$$K = A e^{E/RT}$$

5. The relation between temperature and reaction zone. When temperature increases, the reaction zone decreases. This reduction in reaction zone is inversely proportional because when temperature increases, the rate of reaction increases, and the reaction zone thickness decreases because the material is converted to product.
6. Effect of radius of unreacted core (r_c) on the gaseous concentration (C_{Ai}). In case I the reaction zone (z_1) is constant with changing the radius of un-reacted core (r_c) with time for any temperature. But the gas concentration (C_{Ai}) is decrease to reach half radius (r_c) because the rate of reaction is high in the beginning of the reaction, after half (r_c) the concentration is increase to reach the value of concentration (C_{Ai}) in the beginning (for one temperature). The relation between (r_c & C_{Ai}), we noted the relation changes with temperature. In case II the reaction zone (z_2) is a few in the start because the rate of reaction is highly. But with time and decreased the rate of reaction the zone of reaction is grown for decrease the (r_c) for any temperature. We noted that the relation is changing with temperature, but at high temperature the increase of reaction zone is smaller than at low temperatures because the rate of reaction is high at high temperature.
7. Relation of Thiele modulus (ϕ) with reaction zone (z). We noted, Thiele modulus (ϕ) is low values because at high rate of diffusion the rate of reaction decreases, and we noted that at low values reaction zone (z) the Thiele modulus (ϕ) is high values. And thus the effect of diffusion on rate of reaction is high.

5. ACKNOWLEDGMENT

We wish to express my sincere thanking and deep gratitude to all those who contributed to the completion of this research work of the team of engineering researchers and technicians and the Evaluation Committee who showed important observations, as well as thanks and appreciation to the President and members of the committee supervising the first scientific conference at the Ministry of Industry and Minerals.

6. REFERENCES

- [1] J. M. Coulson, J. F. Richardson, Chemical Engineering, 1 (1983).
- [2] J.M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, (1981).
- [3] Wu Yi Cheng Changning, Yu long Ding, Yong Jin, CFD-DEM simulation of gas-solid reacting flows in fluid catalytic cracking (FCC) process, Chemical Engineering Science 65 (2010) 542-549.
- [4] J.H. Bowen, C.K. Cheng, Chemical Engineering Science, 24 (1996) 1829 -1831.
- [5] J. Michael Davidson, C. M. Grant, R. Winenny, Fast Reaction of Solid Copper(I) Complexes with Hydrogen Sulfide Gas, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 2982-2986.
- [6] F. Patisson, D. Ablitzer, Modeling of Gas-Solid Reactions: Kinetics, Mass and Heat Transfer, and Evolution of the Pore structure, WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (2000).
- [7] M.H. Rafiq, H.A. Jakobsen, J.E. Hustad, Modeling and simulation of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas by using a plasma-assisted gliding arc reactor, Fuel Processing Technology 101 (2012) 44-57.
- [8] New scientist, inside science, 5 November (1987).
- [9] J.H. Bowen, TRANS, " Insin Chemical Engrs. 52 (1980) 282 -289.
- [10] H, Perry Perry's, Chemical Engineer's Hand Book, 6th edition, Mc. Crawhill copy (1984).

تصميم نموذج رياضي لتحديد العوامل المؤثرة والمسيطرة لتفاعل غاز- صلب لتفاعل أول أكسيد الكربون النحاس باستخدام برنامج الـ Matlab مع كبريتات

جاسم محمد حمد, احمد حسن هادي , طه سهام , آسيا رماح

وزارة العلوم والتكنولوجيا , دائرة البحث والتطوير الصناعي , بغداد, العراق

الخلاصة:

أن تفاعل غاز – صلب من التفاعلات الكيميائية المهمة جدا لأنها تدخل فيها جميع ظواهر انتقال الكتلة ، وكذلك يمكن أن يدخل هذا التفاعل في مجال تحسين وحماية البيئة من خلال تفاعل الغازات السامة على سطح صلب وتحويله إلى مواد يمكن السيطرة عليها.

أن العوامل المؤثرة والمسيطرة يمكن تحديدها من خلال تحديد تأثير معامل الفعالية على سمك منطقة التفاعل (z) لتفاعل غاز أول أكسيد الكربون CO مع كبريتات النحاس $CuSO_4$ وتوليد أكسيد النحاس CuO وهي مادة لا تؤثر على البيئة وبذلك يكن تخلص البيئة من مادة سامة وهي غاز أول أكسيد الكربون الناتجة من عوادم السيارات قبل طرحها إلى الجو. ولقد أخذ بنظر الاعتبار الأمور التالية:-

- 1 – تحديد تأثير درجة الحرارة على سمك منطقة التفاعل (Z) والعلاقة بين درجة الحرارة مع الانتشارية بكل أنواعها ($D_{AB}, D_C, D_K D_P D_Z$).
- 2 – عدم إهمال تأثير سمك منطقة التفاعل إلى نصف قطر الدقائق وهي (Z/r_c).
- 3 – تحديد تأثير درجة الحرارة على تركيز غازات التفاعل C_{Ai} مع تغير نصف قطر الدقائق r_c .
- 4 – تحديد تأثير معامل Thiele Modulus على سمك منطقة التفاعل z.
- 5 – استخدام برنامج الـ Matlab لتصميم النموذج الرياضي لكل حالة.

الكلمات المفتاحية: | تفاعلات غاز – صلب | تفاعلات كبريتات النحاس | النمذجة الرياضية |



Synthesis of D-Alanine Cephalixin Condensed Drug Polymer

Firyal M. Ali Al-Salami¹, Safana S. Abo Jnah¹, Khudheyer J. Kadhim², Qutada A. Ahmed³

¹Department of Chemistry, College of Science, Al-Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq

²Department of Chemistry, College of Science, Babylon University, Babylon, Iraq

³Ministry of water resources, Baghdad, Iraq

ABSTRACT

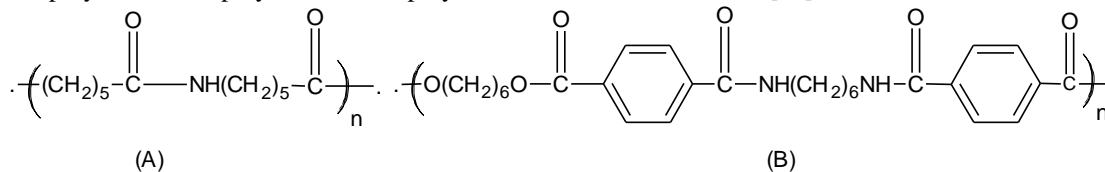
In this paper a new condensed drug polymer were synthesized from polycondensation of cephalixin acid chloride and D-alanine acid chloride producing polyamide as a bioactive and drug polymer. The prepared peptide polymer was characterized by using ¹H-NMR, FTIR and UV spectroscopy. Intrinsic viscosity was 0.5 dl/g. The swelling % was calculated for the polymer. The controlled release rates were measured in different pH values at 37°C.

KEYWORDS: |Drug polymers| Cephalixin| D-Alanine|

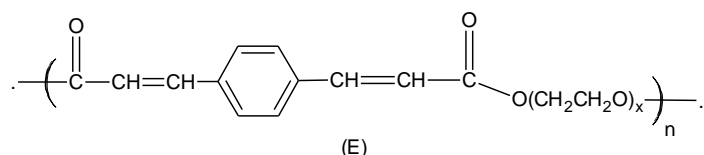
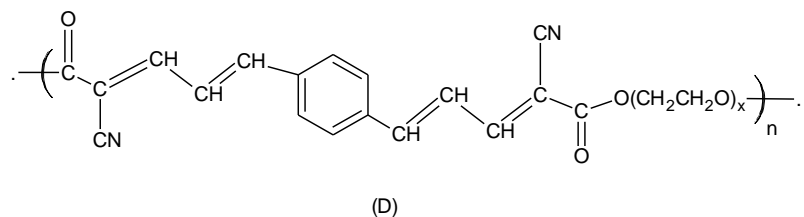
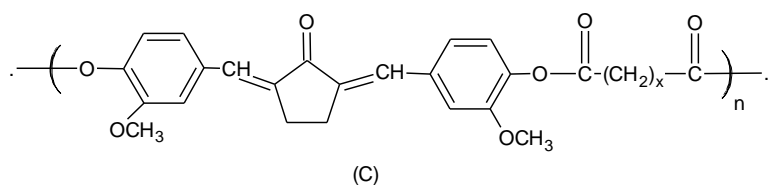
© 2014 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

New biodegradable polymers with an aromatic ring in the main chain and with aromatic ring in both the main chain and the pendant group were synthesized by direct polycondensation of L-Lactic acid and aromatic hydroxyl acids such as DL-mandelic, p-hydroxybenzoic acid, p-hydroxyphenylacetic acid using polymer system composed [1]. The use of biodegradable and biocompatible polymers in drug delivery systems has recently been attracting considerable interest, for narcotic agonists[2], local anesethetics[3], steroid hormones [4], physiologically active peptides [5], and anticancer agents [6] for such purposes, the carriers supplied are generally composed of relatively high molecular weight polymers which have been synthesized in the presence of catalysts, The use of polymer systems containing an aromatic hydroxyl acid in both the main chain and sidchain , such as DL-mandelic acid, p-hydroxybenzoic acid, p-hydroxyphenylacetic acid, p-hydroxyphenylpropionic acid since studies on the polarizablty and biodegradability of aromatic hydroxyl acids[7].The prodrug polymer was prepared according to ring opening of polyvinylpyrrolidinone with nucleophilic attack of hydroxyl group or by amoxillin or ampicillin [8,9]. Ortho and meta amino phenols were allowed to react with itaconic anhydride in dry THF or acetone at room temperature and good yields of the corresponding N-substituted itaconamic acids then condensed with formaldehyde to obtain their then condensed with formaldehyde to obtain their resins[9].All aromatic thermotropic polyesteramides based on the use of acryl derivatives of 4-aminobenzoic acid, 4-aminophenol, and p-phenylenediamine have been described. In the following structures (a and b) alternating polyesteramides are exemplified by (A)(T_m=132 °C) and (B)(T_m=253 °C). The latter has been studied in detail as a homopolymer and as the hard-segment constituent of polyesteramide-polymer block copolymers of elastomeric character[10].



Polyesters containing suitably activated sequences of conjugated double bonds undergo insolubilizing cross linking reaction on exposure to actinic radiation .By tailoring the structural detail of the chromophores, sensitivity can be provided to choose wave-lengths in the UV or the visible spectral regions. Applications of this principle are probable in photoresists and laser imaging, and in the case of structure (E) that follows (C) and (D), for the formation of network crepitae resins with selective binding power for cations.



In chemically controlled drug delivery systems, the release of a pharmacologically active agent takes place in the aqueous environment. Swelling studies as a function of pH in different buffer solutions to determine the water-transport mechanism that governs the swelling behavior. For some formulations with bisacrylamide in the presence of starch/ ethylene co-vinylalcohol copolymer blend [11]. Water soluble drug transport in crosslinked polymers material was investigated to determine the effect of polymer morphology, composition and solute properties on release behavior [14, 15]. The condensed polymer were prepared as poly(ester-amide)s, by reaction of glycine, alanine, histidine or asparagine with adipoyl chloride in the presence of triethylamine as a catalyst [12]. N-substituted heterocyclic amine or aminoacid polymers were prepared from modification of polyvinylpyrrolidinone with heterocyclic amines or with aminoacids [13].

2. EXPERIMENTAL

All chemical materials were purchased from Fluka. All available chemical reagents were used without further purification. FTIR spectra were taken on (Fourier Transform Infrared spectrophotometer- shimadzu). C.H.N analysis were determined subsequently by C.H.N analyzer, model LECO, SC132 respectively.

Electronic spectra measurements are using cintra-5-UV-visible spectrophotometer. Intrinsic viscosity was measured by capillary viscometer type Ostwald viscometer at 30 °C.

Polymer swelling % was determined using different non solvents according to the following relationship:-

$$S\% = (M_1 - M_0) / M_0 \times 100$$

Where M_0 is the mass of dry polymer at time 0

M_1 is the mass of swollen polymer at time t

Conversion of D-alanine or Cephalixin to acidchloride derivatives

In a round bottom flask provided with magnetic bar was placed dissolved D-alanine in dioxane, and the stoichiometric amount of thionylchloride was added drop wise at 0°C. The mixture was stirred for 20 min. The product was isolated and washed by ether and dried. The same conditions was used with cephalixin to convert to acidchloride derivative.

Polycondensation of D-alanine acidchloride and cephalixine acidchloride

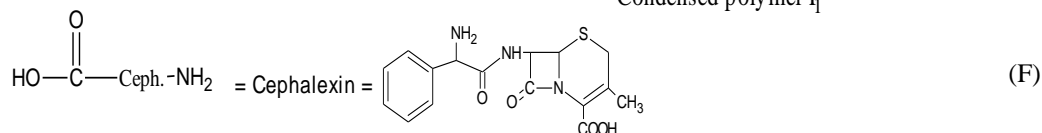
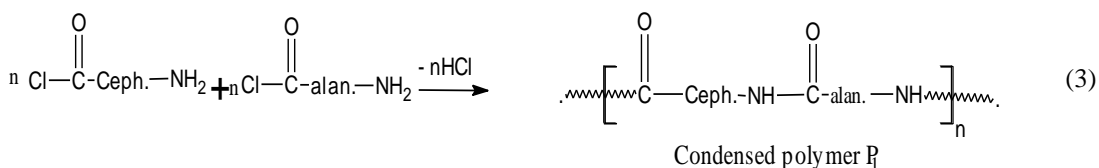
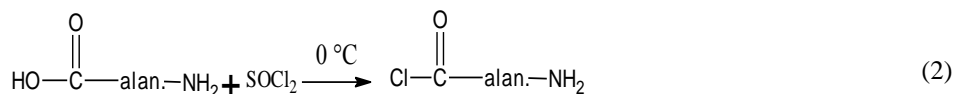
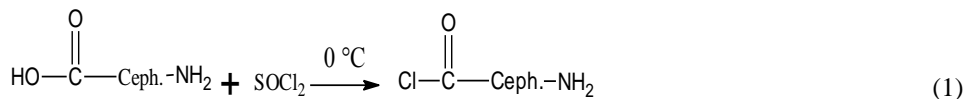
A 100 ml round-bottomed flask equipped with a magnetic stirrer, thermometer and reflux condenser was charged with 10 ml of dioxane, (0.1mole) D-alanine and (0.1mole). The mixture was stirred and refluxed for about 3h. and homogenous solution was achieved. The mixture was cooled at room temperature, and the precipitate condensed polymer was collected. The produced polymer was rapidly washed with alcohol and dried at 50 °C in vacuum overnight, the yield was 90%. with $\eta_{in} = 0.5$.

Controlled drug release studies

50 mg was placed in 100ml of buffer solution with pH 4 and 10 at 37 °C. At periodic intervals 3ml of solution containing drug polymer withdrawing and tested at λ_{max} 290 nm using UV-VIS spectrophotometer. The release media were changed periodically with fresh KCl-HCl solution. The release studies were continued until the absorbance of the final solution was zero. The amount of released cephalixine was quantified using appropriate calibration curve.

3. RESULTS & DISCUSSION

The objective of this research work was to incorporating cephalaxine and D-alanine backbone of condensed polymer containing amide groups. In basic idea behind the development of such a system is to maintain a constant level of drug in the blood plasma in spite of the fact that the drug does not undergo disintegration [14]. The new condensed drug polymer was prepared as bioactive polymer due to containing antibiotic and amino acid units as shown in the following equations (1,2,3) and structures F and G:-



This amide polymer P₁ was characterized by FTIR spectroscopy, Fig.(1) shows the absorption at 3200cm⁻¹ for ν-NH group and 1656cm⁻¹ due to ν-C=O amide and around 2950-2860 cm⁻¹ due to ν-C-H aliphatic and the other at 3100 cm⁻¹ which attributed to ν-C-H aromatic and ν-C=O acid at 1724 cm⁻¹.

Fig.(2) of UV. Spectra shows the two peaks at λ_{max}(360,260)nm due to (n-π*) and (π-π*) transitions.

Fig.(3) of the ¹H-NMR spectra of the prepared polymer shows the chemical shifts as shown follow:-

- 1- δ(1.2) ppm (CH₂,CH₃)
- 2- δ(8.3) ppm (for different environment aromatic protons)
- 3- δ(3.5) ppm (for HN-C=O amide)
- 4- δ(2.7) ppm (CH neighboring amide and carbonyl)

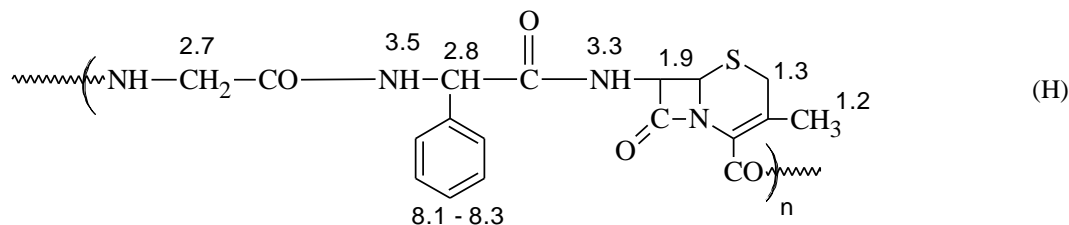
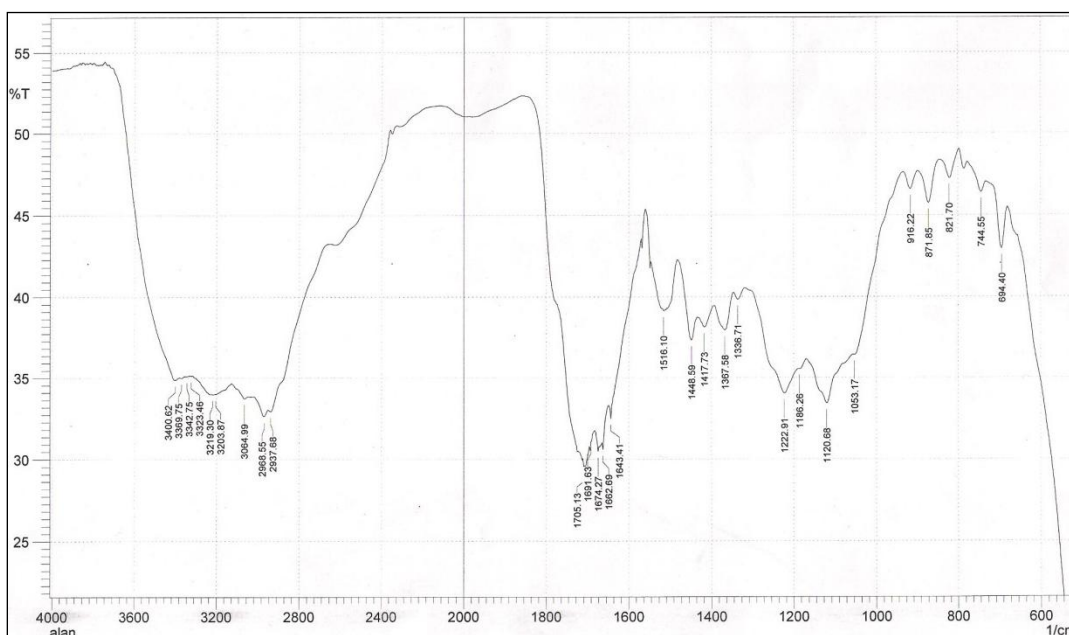


Fig.(4) shows the deferential scanning calorimetry(DSC) analysis revealed thermal stability of amide polymer at (114.6) °C which shows the crystalline melting temperature, in addition to the derivative of enthalpy change within the range of melting temperature equal to (ΔH = 152.1 mj). Table (1) shows the thermal stability parameter of the prepared polymer

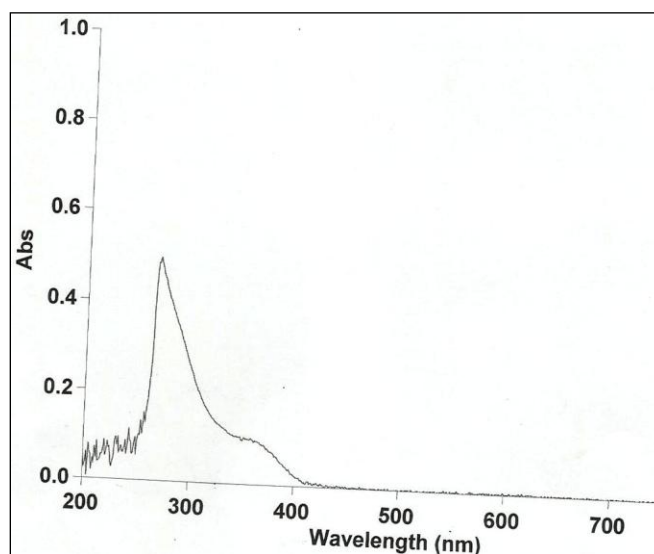
Table (1):Swelling percentage of the prepared polymer P₁.

Codes No.	Onset	End set	Peak	Heat
P ₁	113.5	116.3	114.64	-152.1

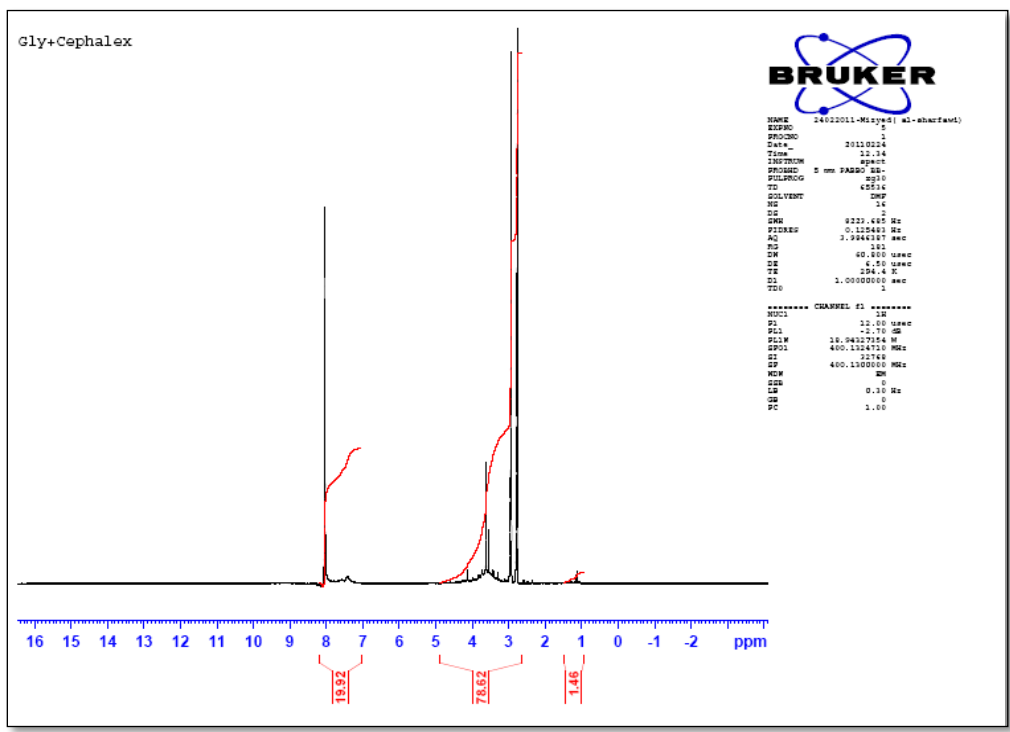
The intrinsic viscosities of the polymer P₁ showed η_{in} = 0.50 dl/g indicated low molecular weight as we expected. Swelling % was studied for the prepared drug polymer in contact with compatible solvent, the swelling mechanism exhibited high dependence on the amidepolymer composition which was significantly enhanced by different pH values. Table (1) shows the swelling percentage of the prepared polymer.



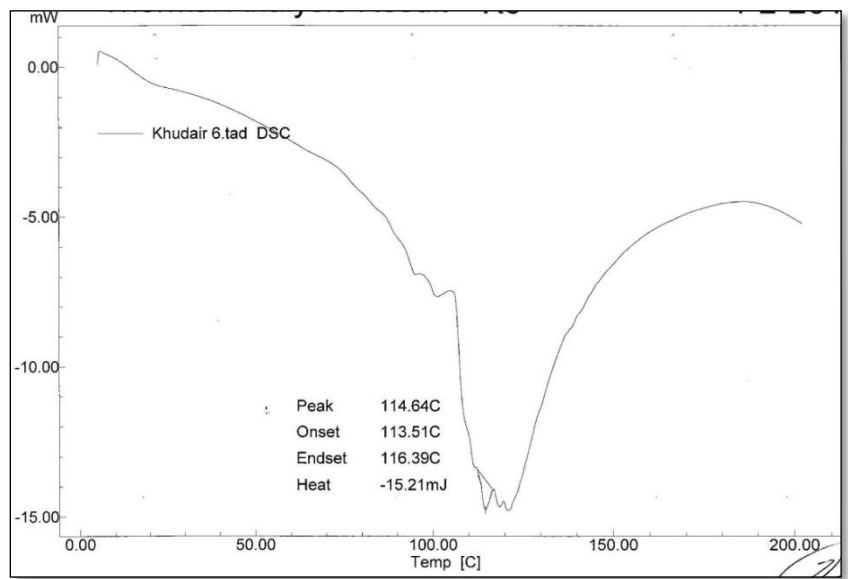
Figure(1):IR spectrum of condensed amide polymer P1



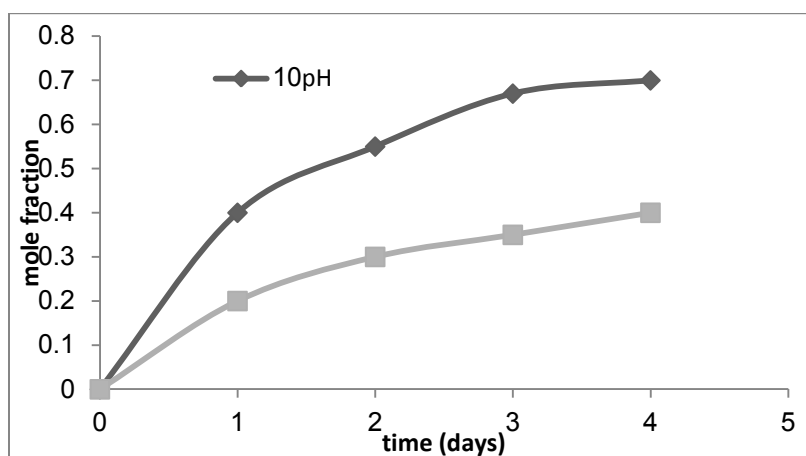
Figure(2):UV Spectrum of P1



Figure(3): ¹H-NMR spectrum of the condensed polymer



Figure(4): DSC analysis of condensed polymer P1



Figure(5):Controlled release studies of P1

4. CONCLUSION

The synthesized condensed polymer containing medicinal compounds such as cephalexin, and amino acid such as D-alanine as bioactive materials were incorporated through the backbone of amide polymer which could hydrolysis in different pH values at 37°C to be desirable for long term drug delivery, and release over a prolonged time, and to minimize the drug side effects.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We gratefully acknowledged the funding support from the staff of the chemistry department in College of Science Al-Mustansiriyah University and Babylon University Iraq.

6. REFERENCES

- [1] I. Kazumichi, Y. Masaru, and F. Hironobu, New biodegradable polymers of L-lactic acid and aromatic hydroxyl acids and their applications in drug delivery systems) *International J. of Pharmaceutics*, 81 (1992)31-38.
- [2] J. Holler, C. Chang, G. Rodel and M. Grodsky, Release of insulin from pH –sensitive poly ortho esters, *J. Controlled Release*, 13 (1990) 295-302.
- [3] N. Waklyam, K. Juni and M. Nakano, Preparation and evaluation in vitro and in vivo of polylactic acid microspheres, *J. of Chem. Pharm. Bull*, 30 (1982) 3719-3727.
- [4] K. Imasaka, T. Nagai, M. Yoshida, H. Fukuzaki, Synthesis and invitro degradation of low-molecular weight copolyesters , composed of L-lactic acid and aromatic hydroxy acids, *J. of Macromol. Chem.* 191 (1990) 2077-2082.
- [5] Hutchinson G. and Furr J., Biodegradable polymer systems for the sustained release of polypeptides, *J. Controlled Release*, 13 (1990) 272-294.
- [6] B. Hecquet, F. Chabot, D. Conzales, C. Founier, Hilati S. ,In vivo sustained release of cisplatin from biodegradable implants in mice, *Anticancer Res.*, 5 (1986) 1251-1256.
- [7] H. Fukuzaki, Y. Aiba, M. Yoshida, Poly L-lactic acid co D.L. mandelic acid, *J. of Makromol, Chem.*, 190 (1989) 2407-2415.
- [8] A. Firyal, M. Abbas and K. Khudheer, Modification of Poly Vinyl Pyrrolidone with Amoxicillin to Drug Polymer, fifth Scientific Conference-College of Science-University of Babylon.5 (2010) 224-229.
- [9] M. Thanun and S. Azad, Synthesis of phenol formaldehyde contain pendant itaconamic acids, *J. of Designed Monomers and Polymers*, 6(1) (2003) 115-122.
- [10] E. Kathryn, *Chemical and Engineering News, Articles, Polymer Exploited for Drug* (2006) 2-4.
- [11] C. Elvirac, J. Mano, J. Roman and R. Reis, Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomaterial applications as drug delivery systems, *Biomaterials J.*, 23 (2002) 1953-1977.
- [12] A. Firyal and R. Abeer, Polycondensation of amino acids with adipoyl chloride, *J. of College of Education*, No.143, (2010).
- [13] A. Firyal and N. Alrifae, Synthesis and studying of some polyamides in different methods, *Iraqi J. Polymers*, 8(1) (2004) 47-66.
- [14] B. Prakash, A. Neelima, V. Snehith, C. Ramesh, Development of Gastro Retentive Drug Delivery System of Cephalexin by using Factorial Design, *Ars. Pharm. J.*, 50 (2009)8-24.
- [15] S. Brazel, N. Deppas, Mechanism of solute and drug transport in relaxing, swellable hydrophilic glass), *Polymers. Polym. J.*, 5 (1999) 3383-3398.

تحضير البوليمر الدوائي D-Alanine Cephalixin

فريال محمد علي¹, عباس نور محمد الشريفي², خضير جواد كاظم³, قتادة عبود احمد⁴

¹ قسم الكيمياء, كلية العلوم, الجامعة المستنصرية, بغداد, العراق

² قسم الكيمياء, كلية العلوم, جامعة بابل, بابل, العراق

³ وزارة الموارد المائية, بغداد, العراق

المخلص:

في هذا البحث حضر البوليمر الدوائي من البلمرة التكاتفية بين السيفالكسين وداي الانين كلوريد الحامض من تفاعل الثايونيل كلورايد منتجاً البولي أميد كبوليمر. شخص البوليمر البيئيدي المحضر بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية. كانت اللزوجة الجوهرية للبوليمر 0.5dl/g وقيست نسبة الانتقاخ المؤية ودرست سرع التمرر الدوائي المحكم للبوليمر الدوائي بدوال حامضية مختلفة وبدرجة حراره 37 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: | البوليمرات الدوائية | الانين | سيفالكسين |



ISSN 2226-0722

Journal of Iraqi Industrial Research


Improving Quality of Domestic Galvanized Steel Water Tanks by a Developing Approach for Their Iraqi Standard

Mohammed Hasan Mustafa

Environment and Water Directorate, Ministry of Science and Technology, Baghdad, Iraq

ABSTRACT

The present work aims to improve quality characteristics of domestic galvanized mild steel water tanks via enriching specialized knowledge about hot-dip galvanized mild steel sheets as manufacturing materials used for those tanks. By pursuing of updated reliable international standards in that issue, it attempts for convenient yielding of them with national requirements and environment. This research purposes by what it comprises of applied points and through implementing of a developing approach to the utilizing of those tanks within the qualitative requirements and usage conditions that have been designed accordingly. The present work significantly results in enhancing and enriching standardization considerations in the concerned Iraqi standard through some developing considerations dealt with in it, and that represent sound practical and economic propositions. Also, it intends to better galvanizing characteristics and improved anti corrosion behaviour by performing experimental observations and tests it encompasses. The protection conferred by zinc against the anticipated corrosive conditions in tanks is a function of its thickness. The proposed coating thickness of zinc coated (galvanized) sheets for those tanks yields satisfactory, reliable and promising results after testing and evaluation through the developing approach adopted and conducted herein. The research paper attains boosting tank performance by avoiding defects which would adversely affect the efficient functioning of those tanks, gaining longer service life and satisfying requirements such as strength, durability and better quality assurance. The resulted improvement which had been accomplished in that context was by a ratio of about 25%. Quality upgrading, continual improvement and qualitative development represent vitality and targeted benefits that the present work hopes to achieve in an endeavor to approach horizons of future development in that field.

KEYWORDS: | Galvanized steel sheets | Zinc coating | Hot – dip | Water tanks and Iraqi Standard|

© 2015 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

INTRODUCTION

Standards and standardization permeate our everyday lives to an unimaginable extent for ensuring ease of life and better quality for their different activities. It is of great importance to develop the professionalism and engineering practice for standard specifications and standardization to work effectively in several demanding environments of the present life. That allows prospering in today world of increasing performance requirements with less resources and different technical challenges within the economic implications involved. The present work represents an effort towards developing and implementing the Iraqi standard concerning domestic galvanized steel water tanks for technological development and national economy, and to get more benefits from standardization [1]. Zinc coating commonly known as galvanized coating, have been the most widely used and most satisfactory metallic coatings since the early eighteenth century. Generally the most economic method of applying metallic zinc coating is hot –dip galvanizing. Its process produces iron – zinc layers, over coated with zinc; thus coating integral with steel. It is estimated that approximately 40% of the world production of zinc is consumed in hot –dip galvanizing of iron and steel, and this adequately demonstrate the world – wide use of zinc as a protective coating [2]. The thickness of the hot – dip galvanized coatings depends upon the nature of the steel and the dipping conditions. It can be controlled to a certain extent in practice. The success of zinc coating can be largely attributed to ease of application, low cost and high corrosion resistance. Hot – dip galvanized tanks, cisterns and pipes are very widely used for storing and carrying domestic water supplies throughout the world. Researches continue to develop highly anti corrosive sheets to ensure better hygienic use and longer service life. The annual conference 2013 of the American Galvanizers Association (AGA) was held in Bonita springs, Florida, U.S.A. in Apr. 6-10. That Conference shed lights on technical Support that can be provided on today's innovative applications and state of the art technological developments in hot - dip galvanizing for corrosion control. Also, it involved an interest in service life, durability, and performance of hot – dip galvanized Steel products [3]. The present work concerns with some developing considerations in Iraqi standard for domestic galvanized steel water tanks, via enriching specialized knowledge about galvanized mild steel sheets as

manufacturing materials used for those tanks . And by pursuing of updated reliable international standards in that issue, it attempts for convenient yielding of them with national requirements and environment.

Some Considerations for Domestic Water Tanks Manufactured from Hot–Dip Galvanized Steel Sheets:

Hot - Dip Galvanized Steel Sheets Hot – dip process is the application of a metallic coating on a steel sheet by immersion of the sheet in a bath of the molten metal which forms the coating; the coating may be applied in a continuous process or a bath process [4]. Hot dipping only works if the base metal forms an alloy with the coating metal [5]. Typical galvanized coating consists of a progression of zinc – iron alloy layers bonded metallurgically to the base steel with the relatively pure outer zinc layer (η). During the dipping process, the sheet steel surface meets the molten zinc, at a temperature in the range (430 – 470) °C, alloying rapidly commences. Even when the total time of immersion in the zinc is only few seconds, an appreciable thickness of the $\zeta(\text{Fe Zn}_{13})$ phase (layer) which contains 6.25% Fe is formed (this phase has a narrow range of composition). The actual thickness and nature of the alloy formed depends upon (a) time, (b) temperature, (c) the composition of the steel base, (d) the composition of the bath, and (e) rate of withdrawal. With increasing time a second alloy layer $\sigma(\text{Fe Zn}_7)$, forms beneath the first, and later a third, $\gamma(\text{Fe Zn}_3)$, layer is formed. An increase in temperature leads to an increase in alloy formation [2]. The thickness is often governed by the period of immersion of the base metal in the coating – metal bath. Excessive immersion periods cause brittle coatings. By adding comparatively small amounts (*e.g.* +0.2%) of aluminum to the galvanizing bath, the normal alloying action can be almost completely prevented, provided that neither the duration of immersion nor the temperature is excessive. For hot – dipped galvanized coatings, the molten bath is typically at least 99% zinc; as applied to the steel, the coating typically contains inter metallic layers of zinc – iron alloys adjacent to the steel surface [4]. Ductility is improved considerably by the restriction of immersion time and by the addition of small amounts of aluminum to the galvanizing bath. These latter facts are utilized to major advantage in the continuous line galvanizing of steel sheet. The addition of aluminum depresses the formation of alloys and produces lighter and more ductile coatings, which are more suitable for galvanized sheet since they render it more amenable to bending. To control alloy formation and promote adhesion of the zinc coating with the steel base metal, the molten coating metal composition normally contains a percentage of aluminum [6, 7] usually in the range (0.05 - 0.25)% . This aluminum is purposely supplied to the molten coating bath, either as a specified ingredient in the zinc spelter or by the addition of a master alloy containing aluminum [6].

Corrosion Resistance of Hot - Dip Galvanized Steel Sheets: For many years the greatest use of zinc has been to protect steel against atmospheric corrosion. It is remarkably resistant to atmospheric corrosion. Its use as a protective coating is still a sound practical and economic proposition. Zinc is inherently an active metal, and anodic to steel. It is fairly corrosion – resistant to air and water because it is covered quite rapidly with layers of protective compounds. These consist mainly of zinc oxide which is rapidly changed to basic zinc carbonate in air or water [7]. Because of zinc's relatively high electro potential it is anodic to steel. If zinc and steel are electrically connected and are jointly exposed in most corrosive media, the steel will be protected while the zinc will be attacked preferentially and sacrificially. This, along with the fact that zinc corrodes far less rapidly than iron in most environments, form the basis for one of zinc's important fields of use – in the technique of galvanizing by hot dipping. Accordingly, there are two main reasons why zinc is chosen as a protective coating for steel. The first is the natural resistance of zinc itself against corrosion in most atmospheric conditions. The second is the fact that zinc is electronegative to steel and can protect it sacrificially [2]. Zinc is the most sacrificial (anodic) coating used to protect the substrates to which it is attached. Because of its galvanic relationship to steel in most natural environments it has long been the most common coating of that type. The protection conferred by zinc is a function of its thickness. There is a region between the zinc outer layer and the steel base which is a zinc – iron alloy. This zone also is protective [8]. Zinc coating is probably the most useful of all methods of protecting steel surfaces against corrosion, because zinc itself is fairly immune to atmospheric attack due to strong polarization effects, while it always remains anodic to iron. This means that zinc protects the underlying steel even if the zinc coating should be scratched or otherwise defective. Zinc usefulness as a coating material comes from its dual ability to protect, first as a long lasting sheath, and then sacrificially when the sheath finally is perforated. The most important property in relation to zinc coatings is the natural corrosion resistance of zinc. The electrochemical property becomes important when the zinc coating is damaged in any way to expose the steel, when sacrificial corrosion of the zinc occurs and the steel is thereby protected. Moreover the corrosion product of the zinc normally fills the break in the coating and prevents or retards further corrosion of the exposed steel. Zinc is rather protected against further attack by film of corrosion products. The corrosion product, rust, is porous, loose and flocculent and adheres badly to the base metal. The time before first rusting of the steel base is proportional to the thickness of zinc coat which in turn is subjected to control – depending on sheet as a product and processing. The life of a zinc coating is directly related to the coating mass (weight) or thickness. Corrosion is most rapid when the water covers only part of the tank where it is partly filled with water. Corrosion then takes place near the interface between water and air. The section above the water line is readily exposed to oxygen and thus become the cathode; the degree of corrosion is at a maximum just underneath the meniscus of the water and stretches downwards from it. Corrosion develops sometimes in a non uniform manner due to inappropriate material selection or geometrical factors. Most frequent of this status is crevice attack, where

corrosion becomes concentrated in holes and , indeed , wherever there is some kind of geometrical discontinuity which affects the availability of corrodent (e.g. breaks in surface coatings) [9].

2. EXPERIMENTAL

Implementing Present Work Approach: The research paper aims by what it comprises of applied points and through implementing a developing approach to the utilizing of domestic hot – dip galvanized mild steel water tanks within the qualitative requirements and usage conditions that have been designed accordingly. Mechanical design point of view should be given proper considerations for manufacturing domestic hot – dip galvanized steel water tanks. A lot of designs are over – constrained: they must simultaneously meet several competing, and often conflicting, requirements. A better selection is still possible though that conflict. The choice of materials for most applications in domestic water supply is governed by consideration of mechanical properties and resistance to corrosion. The cost, appearance and ease of installation should also be considered when the final choice has to be made between otherwise equally suitable materials. Greater challenges arise when the design must meet two or more conflicting objectives (such as minimizing mass , volume , cost , and environmental impact [10] . Faulty geometrical design is a major factor in the corrosion of the tank manufacturing material. A design may be sound from the structural and aesthetic points of view, but if it incorporates features that tend to promote corrosion, then unnecessary maintenance costs will have to be met throughout the life of the tank, or early failure may occur. An active pursuing of [SAQCEADS] (Site Applications of Quality Characteristics Evaluation and Design Standardization) approach[11] had been performed in implementing the developing approach of the present work. Visual examinations of four domestic galvanized steel water tanks of capacity (1000 Liters) that had been manufactured were undertaken during the execution time of the present work and after installation of them. Close-up examinations were conducted. Coating uniformity had been satisfied well in the examined sheets , and no discontinuity due to poor preparation of the sheet surface were readily visible as " black spots " . Test method for coating mass (g/m²) determination for the single-spot and triple-spot tests was performed as per ASTM standards [12,13]. The frequency of sampling shall be sufficient to adequately characterize cut lengths (pieces) of available commercial carbon steel hot – dip galvanized sheets being used and tested in the present work ((length 2400 , width 1200)mm , thickness : 18 – gauge ; 16 – gauge , thickness tolerance for specified width for 25mm min. edge distance [13] : ±0.05 , ±0.08 respectively , coating designation: Z450 , Z350) so as to ensure conformance with specification requirements. Figure 1 shows a flow chart for process of testing on specimens [14] .

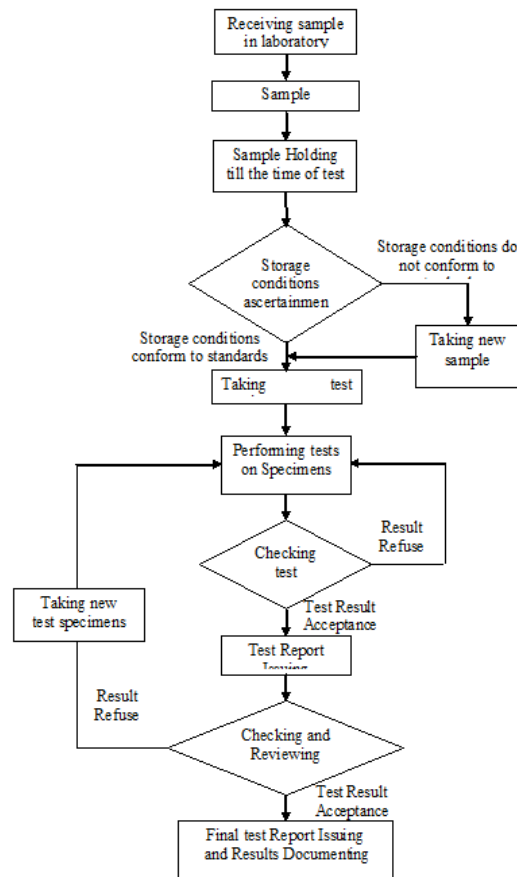


Figure (1): Flow chart for process of testing on specimens

3. RESULTS & DISCUSSION

Available commercial hot – dip galvanized mild (low carbon) steel sheets had been used and tested in implementing the present work approach. Table -1 shows tested sheet metal Gauges in approximate decimals of an inch and millimeter.

Table (1): Tested Sheet Metal Gauge

No. of sheet metal gauge	Birmingham Gauge B.G for sheets (in.)	B.G (mm)
16	0.0625	1.588
18	0.0495	1.257

The considerable elements in the chemical composition (%) for the tested available commercial galvanized mild (low carbon) steel is shown in Table-2 as follows:

Table (2) : Considerable Elements in the Chemical Composition (%) for the Tested Galvanized Steel

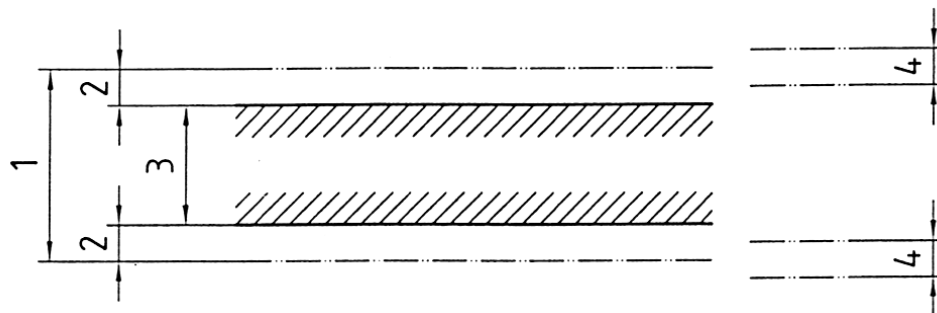
C	Mn	P	S
0.12	0.5	0.03	0.03

Conducting verification tests by securing a representative sample piece approximately 300 mm in length by the associated width and taking three test specimens from the sample , one from the mid – width position and one from each side (edge) . The edge samples must not be taken closer than 50 mm from each edge. The minimum area of the test specimens shall be 3200 mm²[13] .The triple – spot test result shall be the average coating mass found on the three specimens taken according to what previously mentioned. The single – spot test result shall be the average coating mass found on any one of the three specimens used for the triple – spot test[12] . Zinc – coated steel sheet is produced to various coating designations. Except for differentially coated sheet , the coating is always expressed as the total coating of both surfaces .zinc – coated steel sheet is produced to thickness requirements expressed to [0.01 mm] for both coils and cut lengths . The thickness is the total of the base steel and the coating [13] .The coating mass of equally coated sheet is the total amount on both sides of the sheet, expressed in grams per square meter of sheet. The coating thickness may be estimated from the coating mass by using the following relationship [15]:

$100\text{g/m}^2 \text{ total both sides} = 0.014 \text{ mm total both sides}$

or by [6] : $7.14 \text{ g/m}^2 \text{ coating mass} = 1 \mu\text{m coating thickness}$

The average coated – sheet thickness is calculated as the base-metal thickness + average thickness for each surface (see Table -3) of the coating mass as indicated in Figure 2 . Thickness tolerance values from specified tables in the concerned standards apply to the average coated-sheet thickness.



Key

- 1. Average coated – sheet thickness
- 2. Average coating thickness
- 3. Base- metal thickness
- 4. Thickness tolerance

Figure 2 :Average coated – sheet thickness

Table –3 :Average Thickness for Coating Mass–Total of Both Sides

Coating designation	Average coating Thickness (mm)
Z 350	0.064
Z 450	0.080

Table 3 shows average thickness for coating mass–total of both sides [15]. The proposed coating of zinc coated (galvanized) sheets for those tanks is 450 g/m^2 as a minimum requirement (coating designation as Z 450[6] or Z 45[7]). Tests had showed that it fulfills the application requirements. This proposed coating thickness might replace the magnitude of 381 gm/m^2 stated in the concerned Iraqi standard. This is among the enriching, developing and improving standardization considerations involved in the present work. The British standard specification BS 417 – part 2 [16] states that the average coating thickness shall be not less than 330 g/m^2 where the thickness of a lid is less than 1.2mm. The tested coating was found to be sufficiently adherent to withstand normal handling condition without peeling or flaking. The present work emphasized some essential considerations and applied aspects encountered in standardization of the domestic galvanized steel water tanks in the Iraqi standard concerned with. The research paper significantly results in enhancing and enriching standardization considerations in the concerned Iraqi standard, and that represent sound practical and economic propositions. Also, it intends to better galvanizing characteristics and improved anti corrosion behavior by performing experimental observation and tests it encompasses. The protection conferred by zinc against the anticipated corrosive conditions in tanks is a function of its thickness. The proposed coating thickness of zinc coated (galvanized) sheets for those tanks yields satisfactory, reliable and promising results after testing and evaluation through the developing approach adopted and conducted herein. The manufactured tanks avoid any deformation results from hydrostatic pressure. Other elements that may not be readily acknowledged in the developing approach performed in the present work , yet are no less important , are experimental observation and site applications , common sense , experience and specialized knowledge. The research paper attains boosting tank performance by avoiding , as possible , defects which would adversely affect the efficient functioning of those tanks , gaining longer service life and satisfying requirements such as strength , durability , stability and better quality assurance . The resulted improvement which had been accomplished in that context was by a ratio of about 25%. The proper selection of coating mass to meet a user's needs for zinc – coated steel sheets requires some knowledge about the relative corrosiveness of the environment in which those sheets will be used . The corrosion rate of the zinc coating varies widely depending upon many factors of the environment. The presence of impurities such as chlorides, nitrates, and sulfates can also dramatically affect the rate of corrosion. Other issues such as the presence or absence of oxygen and the temperature of the environment are important determinants for predicting the "life of the tank". The final performance requirements can also impact the minimum coating mass needed for a given application .Although the corrosion rate can vary considerably depending on the environmental factors , it is well known that , in most instances , the life of the zinc coating is a linear function of coating mass for any specific environment . Among the factors which may cause embrittlement of galvanized steel are: (a) when the steel type is susceptible to strain – age hardening. (b) a severe degree of cold working . (c) the galvanizing process .

4. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS:

1. Zinc coating failures can occur for several reasons, although they are typically a result of poor application, a defective coating, or an inadequate specification.
2. Coating mass (weight) should be specified according to Ultimate end use and desired life.
3. Where galvanized sheets of tank is to be painted, they should be pretreated, as paint life is very short when applied to an untreated Zinc surface. It is a distinct advantage to treat the galvanized surface with an acidulated chromate solution [2]. Passing through this chemical treatment confers resistance to humidity under those conditions which usually lead to the unsightly and damaging white rust or wet storage stain. The protection is not permanent but it is sufficient for the period of storage and transit.
4. Consideration should be given to the provision of drainage hole of sufficient diameter with suitable fittings for providing complete drainage. Also, a venting hole with suitable fittings and pipe connection might be necessary.
5. Particular attention should be paid to domestic tank placing and installing. Water storage tanks should be suitably raised from the ground and placed to allow air circulation and to provide access for maintenance.
6. Galvanized steel sheets carrying the statement "meets standard specification requirements " should also specify the particular coating designation .

The present work hopes to make a valuable contribution to better dissemination of existing knowledge in the important field dealt with. Some developing considerations for the implemented approach in the present work and suggestions for future research directions and improvements in the followings appear to be worthy for future study concerning the scope of the present work:

- a. Improving other tank quality characteristics and enhancing tank performance so as to be particularly functional and to gain, as possible, longer and trouble – free service life.
- b. Attempting to approach advanced methodology to increase protection against corrosive action and exposure in jointing and contact areas between parts and sides of the tank.
- c. Improving adiabatic property of the tanks enables them for better insulation effect.
- d. Increasing possibility of storing healthy, clean and scentless water, and avoiding, as possible, moss, fungus, bacterium and rust to be hygienic and suitable for sanitary conditions .
- e. Tank manufacturing might be executed by all welded or riveted parts, with 16 – gauge galvanized sheets for sides and 14 – gauge bottom.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We gratefully acknowledged the funding support from the staff Ministry of Science and Technology, Environment and Water Directorate.

6. REFERENCES

- [1] Iraqi Quality Standard , IQS : 1547 / 1990 .
- [2] L. Shreir , (Editor), " Corrosion , Vol.2 , Corrosion Control" , Newnews- Butterworths , 2nd Edition, (1979).
- [3] The American Galvanizers Association (AGA), The annual conference 2013, Bonita Springs, Florida , U.S.A. Apr.,(2013)6 -10.
- [4] American Society for Testing and Materials Standard Specification, ASTM A 902 – 2013 b .
- [5] Diamante, R.M.E., " The Prevention of Corrosion", Applied Chemistry Series , Number 2 , Business Books Limited , London , (1971).
- [6] American Society for Testing and Materials Standard Specification, ASTM A 653M – 2013 .
- [7] Japanese Industrial Standards , JIS G 3302 – 2010 A1 2012 .
- [8] NACE, " NACE Basic Corrosion Course " , National Association of corrosion Engineers , USA. , (1975) .
- [9] West , John M., " Basic Corrosion and Oxidation" , Ellis Horwood – Publishers, (1980).
- [10] Ashby , F.Michael, " Materials Selection in Mechanical Design " , Elsevier , 3rd Edition , (2007).
- [11] M. M. Hasan, " Quality Upgrading and Performance Reliability Enhancing of Mechanical System by Boosting Action of Pursuing Site Applications Approach for Its parts Quality Characteristics Evaluation and Design Standardization" , the Second Scientific Conference of the College of Engineering – University of Al – Qadissiyah 19 -20 Oct.(2009).
- [12] American Society for Testing and Materials Standard Specification, ASTM A 90M - 2011 .
- [13] American Society for Testing and Materials Standard Specification, ASTM A 924M - 2013 .
- [14] C.O.S.Q.C., "Standard Operating Procedure (SOP) " , Edited by Central Organization for Standardization and Quality Control – Ministry of Planning – Iraq , (2009).
- [15] International Organization for Standardization, ISO 3575 : 2011 .
- [16] British Standards , BS 417 - Part2 : 2000.

تحسين جودة خزانات المياه المنزلية المصنّعة من الفولاذ المغلّون بمقاربة تطويرية لمواصفاتها القياسية العراقية

محمد حسن مصطفى

وزارة العلوم والتكنولوجيا , دائرة البيئة والمياه , بغداد , العراق

الخلاصة :

يبتغي البحث الحالي تحسين خصائص جودة خزانات المياه المنزلية المصنّعة من الفولاذ الطري المغلّون، وذلك بواسطة إلغاء المعرفة التخصصية بشأن صفائح فولاذ طري مغلّونة بعملية الغمر الساخن كمواد تصنيع مستخدمة لتلك الخزانات، ومن خلال مواكبة المستجدات التقييمية العالمية الرصينة في ذلك الصدد وبمسي تطويرها وطنياً. يهدف البحث الحالي وبما يتضمنه من فقرات تطبيقية وتنفيذ مقاربة تطويرية إلى استخدام تلك الخزانات ضمن الاشتراطات النوعية وظروف الاستعمال التي تصمم بموجبها . أثمر البحث الحالي بتقديمه مقارنته التطويرية المقترحة عن زيادة تعزيز وإثراء اعتبارات تقييمية في المواصفة القياسية العراقية المعنية بخزانات المياه المنزلية المصنّعة من الفولاذ الطري المغلّون عبر تناوله جوانب تطويرية فيها، وذلك يمثل تدعيماً تطبيقياً رصيناً وذو تأثير اقتصادي. يُعنى البحث الحالي باستخدام خصائص غلّونة أفضل وتحسين التصرف المضاد للتآكل في ما يشتمل عليه من استخدام فحوص ومعاينات عملية. إن الحماية التي يهيؤها الإكساء الخارصيني للصفائح الفولاذية المكوّنة للخزان ضد ظروف التآكل المتضمنة فيه هي دالة لمقدار سمك ذلك الإكساء . ولقد أظهر مقدار سمك الإكساء المقترح لصفائح الفولاذ المكسوّة بالخارصين (المغلّونة) لتلك الخزانات نتائج ذات معوّلية وواعدة بعد الفحص والتقييم عبر ما تبناه البحث الحالي وأجراه في مقارنته التطويرية . يسعى البحث الحالي لتحسين أداء الخزانات بواسطة تجنب ما يمكن من العيوب التي يكون لها تأثير على استخدامها الكفاء ، وتلبية متطلبات المتانة والحصول على عمر خدمة أطول وضمان جودة أفضل. لقد كان التحسين الناتج الذي تم إنجازه في ذلك الإطار بنسبة تقرب من 25%. يمثل ترصين الجودة والتحسين المستمر والتطوير النوعي أهدافاً حيوية وفوائد متوخّاة يتطلع اليها البحث الحالي لإنجازها وبمسي استشراف آفاق التطوير المستقبلي في ذلك الإطار .

الكلمات المفتاحية : | صفائح فولاذية مغلّونة | إكساء بالخارصين | غمر ساخن | خزانات مياه ومواصفة قياسية |



Study The Rate Constant of Photodecomposition of PVC Films Doped by 2-(6- Methoxynaphthalen-2-yl) Propanoate Complexes

Raghad Haddad¹, Dheaa Zageer¹, Jawad Shneine¹, Husam Salman¹, Riyadh Noaman², Bashar Abdullah³, Emad Yousif¹

¹Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq

²Chemical and Petrochemical Research Centre, Corporation of Research and Industrial Development, Ministry of Industry and Minerals, Baghdad, Iraq

³Clinical Investigation Centre, University Malaya Medical Centre, Lembah Pantai, 59100 Kuala Lumpur, Malaysia

ABSTRACT

Complexes of Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Sn(II) with 2-(6- methoxynaphthalen-2-yl) propanoate were prepared and evaluated as a photodegradation of rigid polyvinyl chloride (PVC). Polyvinyl chloride was dissolved with these complexes in THF solvent to form PVC films of 5% (40 μm) thickness which containing 0.5 % of complexes by weight. These different films were produced by the casting method from THF solvent. The light of the wavelength 365 nm with intensity ($6.02 \times 10^{-9} \text{ Ein Dm}^{-3} \text{ S}^{-1}$) is used for irradiation of PVC films at room temperature. The photodegradation of films was investigated using UV-Visible spectra. The photostabilization activity of these compounds was determined by calculating the photodecomposition rate constant (K_d) for modified PVC films against a blank.

KEYWORDS: |Polyvinyl chloride| photodegradation| photostabilization| UV Light|

© 2015 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

Poly(vinyl chloride), known as PVC, is a thermoplastic and the third largest production polymer in the world[1]. It has been one of the most important technical polymers that have wide applicability[2,3]. The low cost and the good performance of PVC products have increased the utilization of this polymer in building, mainly in exterior applications such as window profiles and cladding structure[4]. The biggest user of PVC is the construction industry, which commonly installs PVC pipes, electric cables and wire insulation, windows, flooring, wall coverings, and building membranes. Other products include electronic appliances such as computers, car components, and medical products like surgical gloves and blood bags, many consumer goods, for example toys, shower curtains, and much packaging including drinks bottles and sandwich cartons[5]. A great disadvantage of PVC is its rather low thermal stability due to the various defect sites in the polymer chain[6]. To ensure weatherability, PVC resin needs to be compounded and processed properly using suitable additives, leading to a complex material that its behavior and properties are quite different from the PVC resin by itself[5-6]. A wide variety of synthetic and naturally polymers absorb solar ultraviolet radiation and undergo photolytic, photooxidative, and thermooxidative reactions that result in the degradation of the material[7-8]. Photooxidation of organic materials is a major cause of irreversible deterioration for a large number of substances. It is responsible for the loss of physical properties of plastics[9] yellowing, loss of gloss and mechanical properties (cracking) of polymers, and other problems associated with UV light[10-12]. It is generally accepted that carbonyl and polyene groups formed during UV irradiation of PVC, is most probable and are responsible for the yellow coloration of the polymer. The degradation of polymers usually begins at the outer surface and penetrates gradually into the bulk of the material[13]. In recent years, the use of polymeric materials has rapidly increased, but it is well established that rapid photodegradation of these materials is probable when they are exposed to natural weathering[15-17]. It is well known that all commonly used plastics degradate under the influence of sunlight. All synthetic polymers require stabilization against the adverse effects; it became necessary to find ways to prevent, or to reduce the damage caused by the environmental parameters such as light, air and heat. The photostabilization of polymers involves the retardation or elimination of the photochemical process in polymers and plastics that occurs during irradiation. The following stabilizing systems have been developed which depend on the action of stabilizer: (a) light screeners, (b) UV absorbers, (c) excited state quenchers, (d) peroxide decomposers and (e) radical scavengers[18-20]. Practice shows that when the polymer contains a photostabilizer, the oxidation rate is much reduced. Stabilizers reduce but do not completely prevent oxidation[21]. As part of our program on photo stabilization

of polyvinyl chloride, the photo stabilization of PVC was studied by using 2-(6- methoxynaphthalen-2-yl) propanoate complexes and used the UV spectra for investigating the photodecomposition rate constant (K_d) values for each film.

2. EXPERIMENTAL

Materials and Methods

All the reagents, starting materials as well as solvents were purchased commercially and used without any further purification. The Infrared (FTIR) spectra were recorded by using FTIR.8300 Shimadzu spectrophotometer in the frequency range of 4000-200 cm^{-1} . The ultraviolet-visible (UV-VIS) spectra were recorded by using Shimadzu UV/VIS. 160 A-Ultra-violet spectrophotometer in the range of 200-1100 nm.

Synthesis of 2-(6- methoxynaphthalen-2-yl) propanoate complexes:

Complexes of Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Sn(II) metal ions with 2-(6- methoxynaphthalen-2-yl) propanoate were prepared by the method previously described by Yousif *et. al.* [22] as in Figure (1).

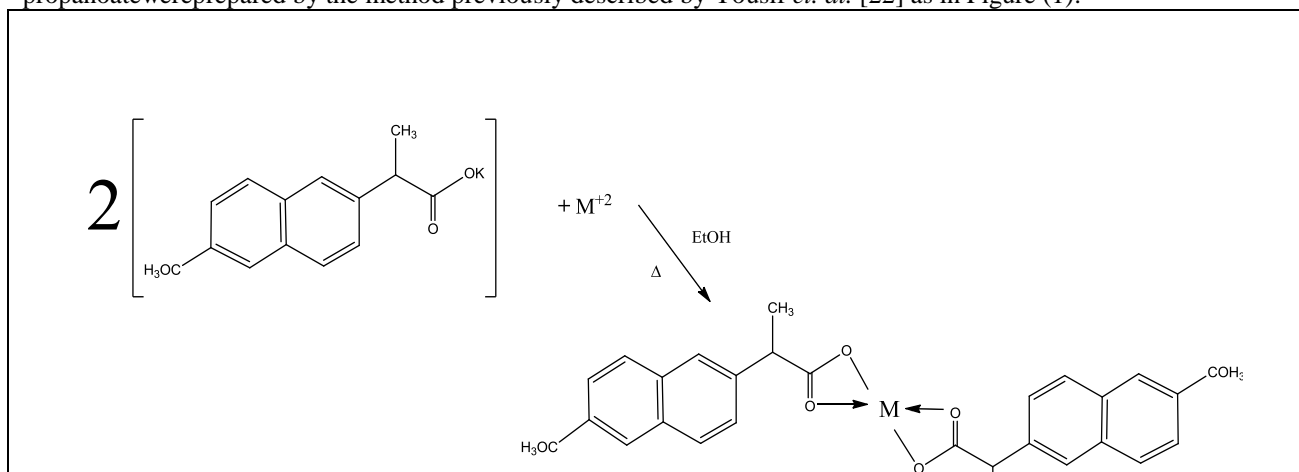


Figure (1):Preparation of complexesscheme

Film preparation

PVC was dissolved with each complex in THF solvent to form PVC films with (0.5% by weight) concentration from additive, in thickness (5% by weight). Their thickness was measured by a micrometer type 2610 A, Germany. The films were prepared by evaporation technique at room temperature for 24 hours, to remove the possible residual chloroform solvent [23].

Irradiation experiment

Accelerated testing technique

UV- Light was used for irradiation of PVC films, giving wavelength range between (250 to 380) nm and the maximum wavelength light intensity is at $6.02 \times 10^{-9} \text{ Ein Dm}^{-3} \text{ S}^{-1}$. The polymer film samples were fixed parallel to each other and the lamp of the UV. incident radiation is vertically incident on the samples. The distance between the polymer films and the source was (10 cm). The polymer film samples were vertically fixed parallel to the lamps to make sure that UV. incident radiation is perpendicular to the samples. The irradiated samples were rotated from time to time to ensure the intensity of light incident on all samples is the same[24, 25].

Photodegradation measuring methods

Measuring the Photodegradation Rate of Polymer Films Using Ultraviolet-Visible Spectrophotometer

The ultraviolet-visible spectrophotometer type Shimadzu UV-VIS. 160 was used to measure the changes in the UV/Visible spectrum during irradiation time for each compound at maximum absorption band (λ_{max}). The absorption spectrum was measured in the range of (200-400)nm, and the (λ_{max}) at each absorption was also recorded for different irradiation times. The infinite irradiation time was considered and the infinite absorption (A_{∞}) was assumed to be after the infinite irradiation time. To determine the photodegradation rate constant for photostabilizer (K_d), the first order equation was used:

$$\ln(a-x) = \ln a - K_d t \dots\dots\dots(1)$$

Where a, represent the stabilizer concentration before irradiation, x represents the change in stabilizer concentration after irradiation time (t). If A_0 represents the absorption intensity of the polymer film containing stabilizer before irradiation, A_t represents the absorption intensity after t time of irradiation, then:

$$a = A_0 - A_{\infty}$$

$$x = A_0 - A_t$$

$$a - x = A_0 - A_{\infty} - A_0 + A_t = A_t - A_{\infty} \dots\dots\dots(2)$$

Substitution of a and (a - x) from equation (1) in (2) gives (3):

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - K_d t \quad \dots\dots\dots (3)$$

Thus a plot of $\ln(A_t - A_\infty)$ versus irradiation time (t) gives straight line with a slope equal (K_d) which indicates that photodecomposition of the additives is first order[26-27].

3. RESULTS & DISCUSSION

Ultra-violet spectral studies of photodegradation rate of PVC films

Complexes of Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Sn (II) metals with 2-(6- methoxynaphthalen-2-yl) propanoate were used as additive for the photostabilization of PVC films in (5% by weight) thickness with (0.5% by weight) concentration. The fact that free radicals are formed after irradiation at longer wavelengths (220-370) nm indicates that some types of chromophoric group must be present in a polymer[28]. The light and heat instability of PVC is due to structural abnormalities that is present to varying extents in different types of commercially polymer samples, such as unsaturated end groups and oxidized structures such as hydroperoxide groups and carbonyl groups. The carbonyl groups generated during the photo-oxidation process of PVC, extend PVC film absorption to longer wave lengths[29-30]. These groups absorb light when they irradiated with light of wavelength between (200-700) nm and activated to the singlet and triplet excited states which enhances various successive photo-oxidation reactions[30]. Ultraviolet radiations are known to have deleterious effects on most industrial polymers inducing chemical modification and scission of polymer chain, which lead to loss of the mechanical and surface properties of the irradiated material. The change in ultraviolet-visible spectrum of PVC after irradiation indicates the formation of hydroperoxide, carbonyl and polyene groups[31]. The prepared complexes were used as photostabilizer for PVC films comparing with PVC blank. The additives used in this study were chosen to be completely soluble in polymer solvent, (THF). It has been noticed that the additives used in the present work are photodecomposed during the photolysis. Thus the photo decomposition rate constant (K_d) was calculated. Figure (2) shows the change in UV spectra with irradiation time for $Cd(L)_2$ in PVC film at ($\lambda = 313$ nm). We can indicate from this figure that during the aging process, the concentration of the double bonds is increased correspondingly. The K_d values were computed using the UV. spectra changes of PVC films thickness $40\mu m$ containing 0.5% w/w from additives. The plot of irradiation time versus $\ln(A_t - A_\infty)$, gives straight line which indicate primarily the first order reaction. The slope equal to the decomposition rate constant K_d . Figure (3) shows the variation of $\ln(A_t - A_\infty)$ with irradiation time for all additives in PVC films at $\lambda=313$ nm. The values of the first order rate constant of all the modified polymers films (k_d) calculated by the same way and shown in Table (1). The photodegradation always posses high K_d values, which means that these modified polymers degraded towards UV light.

Table (1): Photodecomposition rate constant (K_d) of PVC films thickness ($30\mu m$) containing 0.5% of additives

Polymers	$K_d \cdot 10^{-3} (S^{-1})$
$Cd(L)_2$	2.91
$Zn(L)_2$	3.49
$Sn(L)_2$	6.73
$Ni(L)_2$	7.58
$Cu(L)_2$	9.11
PVC	11.05

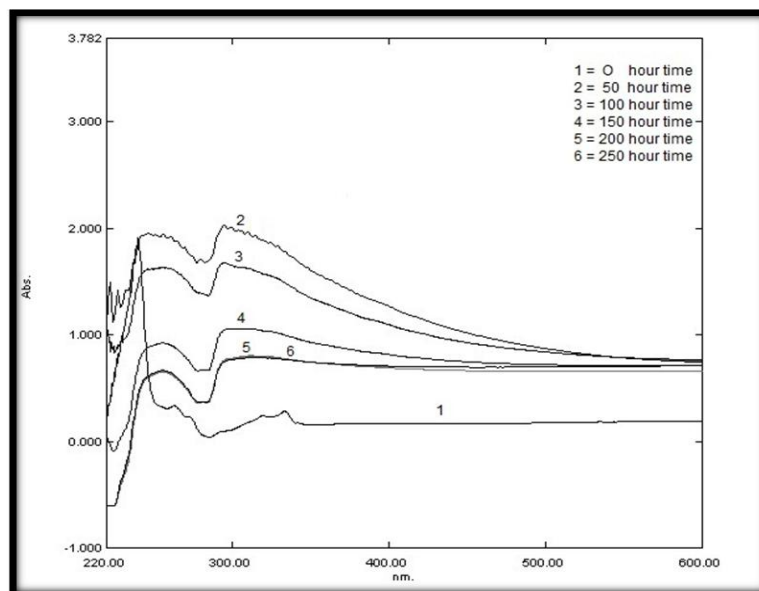


Figure (2):UV-Vis spectra of PVC + additive [Cd(L)₂] at different irradiation times

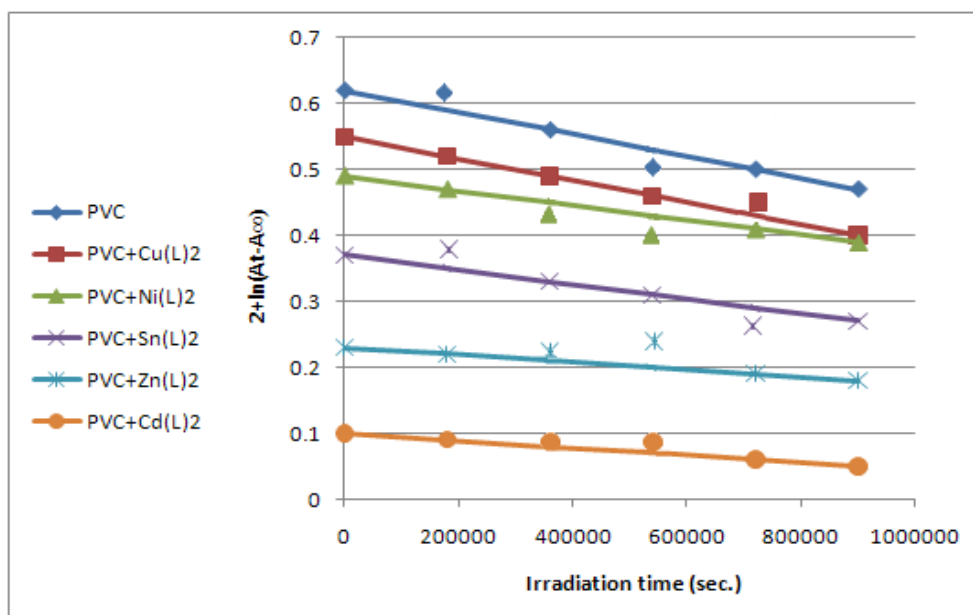


Figure (3):Variation of natural logarithm of $\ln (A_t - A_\infty)$ with irradiation time of additives in PVC film thickness (30µm)

4. CONCLUSION

In this work, the photostabilization of polyvinyl chloride (PVC) films with 2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoate complexes (0.5% wt) concentration from complex have been studied. These additives behave successfully as stabilizer against degradation process for PVC films. The photostabilizers always possess low (k_d) values, which means that these modified polymers are stable towards UV light. One could notice that K_d values are sensitive to the type of additives in PS films, which decrease in the following order below and this might point out to increase the photostability of these additives in this term: $PVC(\text{blank}) > PVC+Cu(L)_2 > PVC+Ni(L)_2 > PVC+Sn(L)_2 > PVC+Zn(L)_2 > PVC+Cd(L)_2$

5. ACKNOWLEDGEMENT

We gratefully acknowledged the funding from the Chemistry Department in College of Science- Al-Nahrain University and University of Malaya.

6. REFERENCES

- [1] Kutz M., Applied Plastic Engineering Handbook, Elsevier, (2011).
- [2] Yousif E., Salimon J., and Salih N., New Photostabilizers for PVC Based on Some Diorganic (IV) Complexes J. of Saudi Chemical Society. in press,(2012).
- [3] Sabaa W., Rabie S., and Mohammed R., Novel Antimicrobial and Antitumor Organic Thermal Stabilizers for Rigid Poly(vinyl chloride), J. of Ther anacalorim., 109 (2012) 1503-1513.
- [4] Pospisil J., Pilar J., Billingham C., Marek A., Horak Z., Nespurek S., Factors affecting accelerated testing of polymer photostability, Polym. Degrad. Stabil. 91 (2006) 417-422.
- [5] Koleske J. and Wartman L., Poly(Vinyl Chloride), ass Macdonald Technical & Scientific, London, (1969).
- [6] Ivan B., Kenedy J., Kelen T., and Toudos F., Nagy T., Torscanyi B., Degradation of PVC Obtained by Controlled Chemical Dehydrochlorination, J. of Polymer Science. 21 (1983) 2177-88.
- [7] Scott G., Green polymers, Polymer Degradation and Stabilization, Polym. Degrad. Stabil. 68 (2000) 1-7.
- [8] Valkoa L., Kleinb E., Kovarikb P., Simonb, HPLC stanovenie sacharidov v procese modelovaného zrýchleného starnutia papiera, P. Eur. Polym. J., 37 (2001) 1123-1133.
- [9] Grassie N., Scott G., Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press, London, (1985).
- [10] Galdi A., Foltis P., Shah A., UV protecting composition and methods of use, US patent. Application, (2010) 2010-118415.
- [11] Bojinov B., Grabchev K., Novel functionalized 2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazole-benzo[de]isoquinoline-1,3-dione fluorescent UV absorbers: Synthesis and photostabilizing efficiency, Polym. Photochem. Photobiol., 172 (2005) 308-315.
- [12] Goldshtein J., Margel S., Synthesis and characterization of polystyrene/2-(5-chloro-2Hbenzotriazole-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol composite microspheres of narrow size distribution for UV irradiation protection, Colloid Polym. Sci., 289 (2011) 1863-1874.
- [13] Rasheed R. , Mansoor H., Yousif E. , Hameed A., Farinay Y., and Graisa A., Photostabilizing of PVC Films by 2-(aryl)-1,5-[4-(aryloxy)-Phenyl]-1,3,2-Oxadiazole Compounds. Eur. J. Sci. Res. 30 (2009) 464-477.
- [14] Blaga A., In: Sereda PJ, Litvin GG (eds), Durability of Building Materials and Compounds, ASTM STP 691. ASTM, Philadelphia, (1980) 827–837.
- [15] Hamid H, Handbook of Polymer Degradation, Environmental Science and Pollution, Marcel Dekker Inc., New York, (2000).
- [16] Rabek F., Polymer photodegradation of polymers: physical characteristic and applications, John Wiley and Sons, New York, (1987).
- [17] Bottino A., Cinquegrani R., Di Pasquale G., Leonardi L., Pollicino A., Chemical modification, mechanical properties and surface photooxidation of films of polystyrene, Polym. Test., 12 (2003) 405-411.
- [18] Yousif E., Salimon J., Salih N., New stabilizer for polystyrene based on 2-Thioacetic Acid Benzothiazol complexes, J. Appl. Polym. Sci., 125(2012) 1922- 1927.
- [19] Yousif E., Salimon J., Salih N., New stabilizer for polystyrene based on 2-N-Salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole compounds, J. Saudi. Chem. Soc., 16(3) (2011) 299- 306.
- [20] Yousif E., Haddad R., Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review, SpringerPlus, 2 (2013) 398-460.
- [21] Yousif E., Haddad R., Ahmed A., Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene, Lambert Academic Publishing, Germany, (2013).
- [22] Yousif E., Shneine J., Salman H., synthesis and characterization on some metal ions of 2-(6- methoxynaphthalen-2-yl) propanoate complexes, J. Al-Nahrian Vnv. (Science), 16(2) (2012) 46-50.
- [23] Yousif E., Salih N., Salimon J., Improvement of the photostabilization of PVC films in the presence of 2N-salicylidene-5-(substituted)-1,3, 4-thiadiazole, J. Appl. Poly. Sci., 120 (2011) 2207-2214.
- [24] Yousif E., Salimon J., Salih N., Improvement of photostabilization of PVC in the presence of thioacetic acidbenzothiazole complexes, Malaysian J. Anal. Sci., 15(1) (2011) 81-92.
- [25] Yousif, E., Aliwi, S.; Ameer, A., Improved photostability of PVC films in the presence of 2-thioacetic acid-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole complexes Ukal, J. Turk. J. Chem. 33 (2009) 339-410.
- [26] Yousif E., Hasan A., Ultra-violet spectra studies of photostabilization rate in PVC films by using some transition metal complexes, Arab J. Phys. Chem., 1(2) (2014) 32-38.
- [27] Yousif E., Haddad R., Ameer A. and Win Y. , Ultra-violet spectra studies of photodegradation of PVC films in presence of Fe(III) chelate complex, Europ. J. of Chem., 5(4) (2014) 607-611.
- [28] Decker C., Light stabilization of polymers by radiation cured acrylic coatings, J. Polym. Sci., 21 (1983) 2451-2462.
- [29] Cooray B. and Scott G., Polym. Degrad. Stab., 3 (1981) 127-135.
- [30] Cooray B. and Scott G., Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods, J. Eur. Polym., 16 (1980) 169-177.

- [31] Kiatkamjornwong S., Sonsuk M., Wittayapichet S., Prasassarakich P., Vejjanukroh P., Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics, Polym. Degrad. Stab. , 66 (1999) 323-334.

دراسة الأطياف فوق البنفسجية لتحلل الضوئي لأفلام متعدد كلورايد الفينيل بوجود معقدات 2-(6- methoxynaphthalen-2-yl) propanoate

رغد حداد¹, ضياء صغير¹, جواد شنين¹, حسام سلمان¹, رياض نعمان², بشار عبد الله³, عماد يوسف¹

¹كلية العلوم، قسم الكيمياء، جامعة النهرين، بغداد، العراق
²مركز البحوث الكيمياء والبيروكيمياوية، هيئة البحث والتطوير الصناعي، وزارة الصناعة والمعادن، بغداد، العراق
³جامعة الملايا، كولالمبور، ماليزيا

المخلص:

تم تحضير المعقدات المكونة من الليكند مع كل من النيكل (II)، النحاس (II)، الخارصين (II)، الكاديوم (II) و القصدير (II). وقد تم استخدام هذه المركبات (المعقدات) كمثباتات ضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفينيل. أجريت عمليات التثبيت الضوئي لكلوريد الفينيل من خلال مزج المعقدات المحضرة مع البوليمر بوجود مذيب THF و بوزن 0.05 غم وسمك البوليمر 40 مايكرومتر وبعدها تم تحضير رقائق من كل من (البوليمر مع المضافات) و(البوليمر بدون إضافات). وقد استخدم في تشييع الرقائق البوليمرية ضوء بطول موجي 365 نانومتر وبشدة $6.02 \times 10^{-9} \text{ein. dm}^{-3} \cdot \text{S}^{-1}$ وبدرجة حرارة الغرفة. ومن خلال عمليات التشييع بالأشعة فوق البنفسجية لهذه الرقائق حيث ان سرعة التفسر الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفينيل خلال ساعات التشييع يمكن متابعتها من خلال حساب ثابت التفسر الضوئي للبوليمر بوجود و عدم وجود المعقدات.

الكلمات المفتاحية: متعدد كلوريد الفينيل | التفسر الضوئي | التثبيت الضوئي | مطياف الأشعة فوق البنفسجية



ISSN 2226-0722

Journal of Iraqi Industrial Research



Thermoelectric Construction and It's Application: Review

Rasheed Nema Abed

Department of Engineering affair, Presidency of Al-Nahrain University, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq

ABSTRACT

Progress in developing high cooling power electronics needs a new criteria such as thermo-electric coolers (TECs) for local cooling of high power components. Thermoelectric technology can be another direct way to suction the heat from the high power system to cool it or convert this heat radiation into electricity, by using the Seebeck effect. The thermoelectric contain figure of merit of a semiconductor $p-n$ junction is calculated in terms of the diode theory having the same junction and having thermal conductivity. The thermoelectric figure of merit of a Bi_2Te_3 diode is estimated for microstructure studies and modeling, there is another important factor as the ZT which to improve it with the result of low thermal conductivity caused by the increased phonon scattering by grain boundaries. Post annealing for the Seebeck coefficient and power factor which improve as a result rapid annealing treatment for both n and p-type for the Bi_2Te_3 . The utilization of thermoelectric technology to cool industrial enclosures which provide a number of significant advantages for certain applications by using an electrical current passed through semiconductors whereof lead to temperature change inside it. Then the thermoelectric coolers found to cool this electronics segment and to eliminate the moving parts and vibration and its refrigerants which found in conventional cooling methods and below ambient temperatures conditions. This paper discusses how to use thermoelectric coolers with its construction, work, efficiency, improvements and its application that lead to improve its efficiency and improve its coolers for industrial equipment owner of high power.

KEYWORDS: Thermoelectric cooler construction | TEC effect of p-n junction | Efficiency of TEC | TEC application

© 2015 Corporation of Research and Industrial Development. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

With the rapid development of techniques to make excellent semiconductor materials in recent years. Another technological trend, which is quickly developing nowadays is the use of standard tools of modern microelectronics for producing thin-film (below 10 μm) and thick-film (up to 50 μm) TE couples and modules[1, 2], this thermoelectric early attempts consist from short-legged technology were made in sixties[3]. The problem of the minimal TE leg height corresponding to the maximum cooling power density as well as some other extreme problems connected with non-zero contact resistance were formulated and solved. A series of bulk thermocouples from hot pressed Bi_2Te_3 -based alloys with TE leg height in the range (from 0.13 to 10) mm were fabricated and tested. It was found that for the modules with such short TE legs the thermal resistance of alumina substrates is the dominating factor giving prevalent decrease to a TEC performance. This means that a significant potential for farther improvement of micro TEC efficiency can be realized by reducing ceramic thickness and using materials with greater thermal conductivity such as berilla, aluminium nitride or diamond. Experimental and detailed theoretical analysis of the performance of miniature bulk coolers based on extruded TE materials and diamond substrates with 120 TE legs 0.2 mm thick have been reported by Semenyuk[4]. Thermoelectric (Peltier effect) used in power generation to generate a power as a generator by utilization of solar energy has become increasingly important as the resource crisis becomes more serious. Generally, there are two ways of converting solar energy directly to electrical energy through the use of energy materials: photovoltaic technology and thermoelectric technology. The former has been put into use widely, but the latter is still a hot research subject for scientists. Thermoelectric generators can convert thermal energy directly to electrical power via the Seebeck effect; that is, when a temperature difference is created across the thermoelectric device and an external load is properly connected, a direct-current (DC) voltage develops in the thermoelectric elements and an electrical current flows through the load. This has been of great interest in energy application in recent years because of its well known advantages such as no moving parts, good stability, high reliability, environmental friendliness, and long operation life. With the development of thermoelectric technology, ideas for solar thermoelectric generators[5-7] are a popular but in efficient way to remove heat from high-power-dissipating electrical components. The requirements for heat removal from critical electronic components are increasing rapidly as electronics become more capable and at the same time

more compact. It is well known that, in order for a thermoelectric generator to achieve high efficiency, the figure of merit (ZT) of the thermoelectric materials applied should be as high as possible and the temperature difference across the thermoelectric device should also be very large. Over the past few years, considerable effort has been invested in improving ZT values through the exploration of new classes of advanced bulk thermoelectric materials and nano-structured thermoelectric materials [8,9] A high-performance low-cost bismuth antimony telluride (BiSbTe) bulk alloy with a peak ZT of 1.4 at 100°C has been reported[10], which has dominated the high-efficiency low-temperature-range power generation, and using in cooling Thermoelectric (Peltier effect) cooling is a popular but inefficient way to remove heat from high-power-dissipating electrical components. The requirements for heat removal from critical electronic components are increasing rapidly as electronics become more capable and at the same time more compact. Thermo-electric cooling in this and other electronics cooling applications is often favoured over other means because thermoelectrics are silent, compact, reliable and durable. In addition, the cooling power can be modulated to maintain a fixed temperature. Thermoelectric and they have the potential to greatly increase power generating efficiency and cooler depend on COP coefficient. Thermoelectric cooling, commonly referred to as cooling technology using thermoelectric coolers (TECs), has advantages of high reliability, no mechanical moving parts, compact in size and light in weight, and no working fluid. In addition, it possesses advantage that it can be powered by direct current (DC) electric sources, such as photovoltaic (PV) cells, fuel cells and car DC electric sources. Although thermoelectric phenomena were discovered more than 150 years ago, thermoelectric devices (TE coolers) have only been applied commercially during recent decades. For some time, commercial TECs have been developing in parallel with two mainstream directions of technical progress – electronics and photonics, particularly optoelectronics and laser techniques. Lately, a dramatic increase in the application of TE solutions in optoelectronic devices has been observed, such as diode lasers, super luminescent diodes (SLD), various photo detectors, diode pumped solid state lasers (DPSS), charge-coupled devices (CCDs), focal plane arrays (FPA) and others, The effect of heating or cooling at the junctions of two different conductors exposed to the current was named in a honour of the French watchmaker Jean Peltier (1785–1845) who discovered it in 1834. It was found that if a current passes through the contacts of two dissimilar conductors in a circuit, a temperature differential appears between them. This briefly described phenomenon is the basis of thermoelectricity and is applied actively in the so-called thermoelectric cooling modules this can be shown in figure (1)[11].

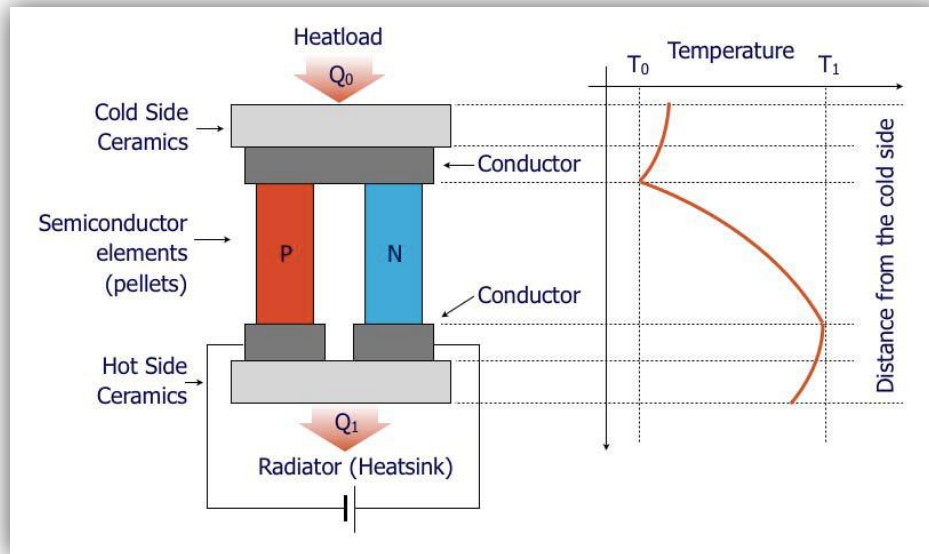


Figure (1): Simplified Scheme of TE Module and the Temperature Differential along it[11].

THERMOELECTRIC COOLER CONSTRUCTION: The module is a device composed of thermoelectric couples (N and P-type semiconductor legs) that are connected electrically in series, in parallel thermally and fixed by soldering, sandwiched between two ceramic plates. The latter form the hot and cold thermoelectric cooler (TEC) sides. The configuration of thermoelectric coolers is shown in Figures (2) and (3)[11].

A single-stage module consists of one matrix of pellets and a pair of cold and warm sides (see Figure 2). A multi-stage module can be viewed as two (see Figure 3) or more single stages stacked on top of each other. The construction of a multi-stage module is usually of a pyramidal type each lower stage is bigger than the upper stage. Once the top stage is used for cooling, the lower stage requires greater cooling capacity to pump heat that is dissipated from the upper stage.

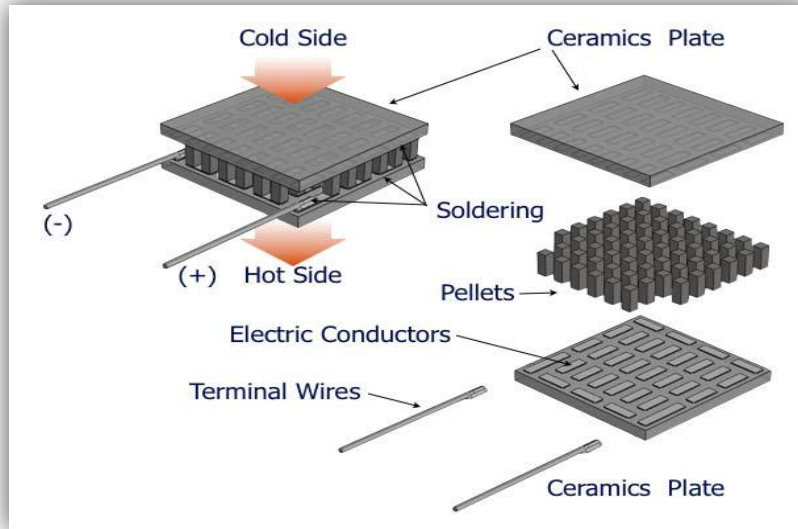


Figure (2): Single-stage Thermoelectric Cooler Construction

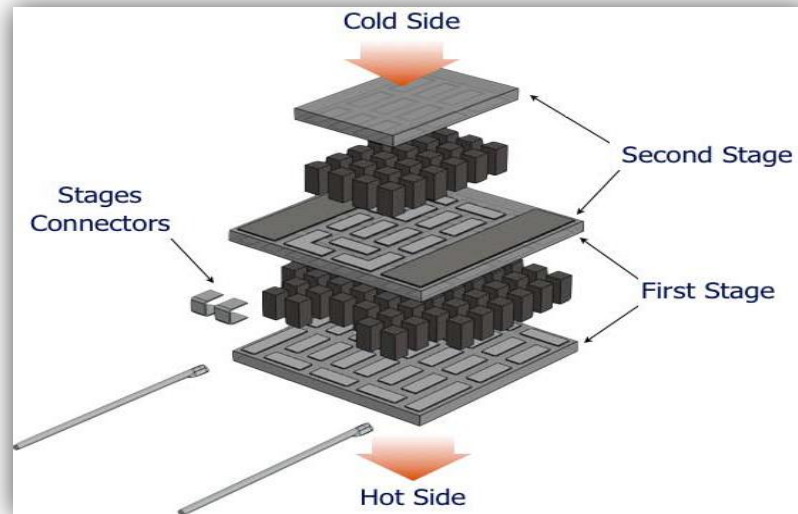


Figure (3): Two-stage Thermoelectric Cooler Construction

There are commonly, a TEC module consists of the following parts:

- a. Regular matrix of TE elements – Pellets: Usually, such semiconductors as bismuth telluride (BiTe), antimony telluride or their solid solutions are used. The semiconductors are the best among the known materials due to a complex optimal TE performance and technological properties. BiTe material is the most typical for TE cooler.
- b. Ceramic plates: cold and warm (and intermediate for multi-stage coolers) ceramic layers of a module. The plates provide mechanical integrity of a TE module. They must satisfy strict requirements of electrical insulation from an object to be cooled and the heat sink. The plates must have good thermal conductance to provide heat transfer with minimal resistance. The aluminium oxide (Al_2O_3) ceramics is used most widely due to the optimal cost/performance ratio and developed processing technique. Other ceramics types, such as aluminium nitride (AlN) and beryllium oxide (BeO), are also used. They have much better thermal conductance – five to seven times more than Al_2O_3 – but both are more expensive. In addition, BeO technology is poisonous.
- c. Electric conductors: provide serial electric contacting of pellets with each other and contacts to leading wires. For most of the miniature TE coolers, the conductors are made as thin films (multilayer structure containing copper (Cu) as a conductor) deposited onto ceramic plates. For large size, high power coolers, they are made from Cu tabs to reduce the resistance.
- d. Solders: provide assembling of the TE module. The most standard solders used include Lead-Tin (Pb-Sn), Antimony-Tin (Sn-Sb) and Gold-Tin (Au-Sn) alloys. The solders must provide good assembling of the TE module. The melting point of a solder is the one of limiting factors for TE Cooler reflow processes and operating

temperature. Leading wires are connected to the ending conductors and deliver power from a direct current (DC) electrical source [11].

THERMOELECTRIC EFFECT OF A p - n JUNCTION: Thermoelectric effects with non equilibrium carriers in the presence of potential barriers were considered and described, the abnormal temperature dependence of the thermoelectric power at a point contact of a semiconductor and a metal, imputed to the effect of the barrier thermoelectric power, exceeding that in the bulk by several fold. Thermoelectric cooling in semiconductor diodes with narrow and wide p - n junctions has been regard as, The thermoelectric power corresponding to the maximum temperature drop in heat transfer by non equilibrium carriers appeared to be almost the same as that in the case of equilibrium carriers the thermoelectric power of a p - n junction. The thermoelectric power of a set of in-series connected p - n and n - p junctions is the sum of the components, the clusters constituting a 3D superlattice are p -type and n -type regions are formed in the links, then a p - n - p structure is formed in the links. The summation of thermoelectric powers of a large number of in series connected junctions can account for the high measured thermoelectric power. Assuming that the links have a lower carrier (electron) density than the clusters, we obtain a positive sign of the thermoelectric power for all the p - n junctions [12].

THE EFFICIENCY OF THERMOELECTRIC: The efficiency of thermoelectric devices is determined by the materials' dimensionless figure-of-merit (ZT), defined as: $ZT = (S^2\sigma/k) T$ ----- (1)
Where S , σ , k , and T are the Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity, and absolute temperature, respectively. To make a thermoelectric device competitive, an average ZT in the application temperature range higher than 1 is required [13–15]. The ZT value of a thermoelectric material can be improved by increasing the Seebeck coefficient and the electrical conductivity while decreasing the thermal conductivity. However, it is difficult to measure the thermal conductivity of thin films, so researchers have mainly focused on the power factor ($S^2\sigma$) for thermoelectric characterization, there have been always efforts to improve ZT since the 1950's, but the peak ZT of dominant commercial materials based on Bi_2Te_3 and its alloys, such as $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (p -type), has remained at all last years, therefore during the last decade, several groups have reported enhanced ZT in superlattices such as $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [16] and $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ [17] because of reductions in the lattice thermal conductivity, and in new bulk materials, such as silver antimony lead telluride and its alloys [18], including skutterudites [19]. Although high ZT values were reported in superlattice structures, it has proven difficult to use them in large-scale energy-conversion applications because of limitations in both heat transfer and cost. Bulk materials with improved ZT , such as LAST and skutterudites, are ideal for high temperature operations, however, near room temperature (0° to 250°C), Bi_2Te_3 -based materials still dominate. The high ZT in the temperature ranges of 25° to 250°C makes the NC (Nano-Crystalline) bulk materials attractive for cooling and low-grade waste-heat recovery applications. The materials can also be integrated into segmented thermoelectric devices for thermoelectric power generation that operate at high temperatures. In addition to the high ZT values, the NC bulk materials are also isotropic. They do not suffer from the cleavage problem that is common in traditional zone-melting-made ingots, which leads to easier device fabrication and system integration, and a potentially longer device lifetime. Bismuth telluride (Bi_2Te_3) and its derivative compounds are some of the most interesting materials in the thermoelectric research field due to their superior ZT values near room temperature. Different methods for Bi_2Te_3 deposition have been tested; including co-sputtering [20], co-evaporation [21], metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) [22], pulsed laser deposition (PLD) [23], the post-annealing process critically impacts semiconductor material and can alter its electrical transport characteristics. The thermoelectric properties of Bi_2Te_3 -based materials are made better by the post-annealing process by means of altering their surface defects, grain size and carrier concentration [24]. The continued interest in the existing and potential advantages of thermoelectric cooling has offspring technological advances in the latest generation of thermoelectric coolers that extremely improve both effectiveness and efficiency. When we speak about efficiency, we typically refer to the amount of "work" produced by a machine in relation to the amount of power that is put into it. Efficiency in cooling is described using the term "coefficient of performance." The Coefficient of Performance (COP) is the ratio of heat energy that is removed to the amount of electrical power supplied. For the past several years, most of the thermoelectric coolers available on the market operated with a COP as low as 0.3. This means that for every 1 Watt of electrical energy invested, only 0.3 Watts of heat energy were removed, which is not very efficient at all. The design improvements of the COP today's of thermoelectric coolers can be as high as figures 1 and 2. A key design improvement that has helped to increase the efficiency of thermoelectric coolers is active control, and one of the best control methodologies for efficient energy usage (and improved lifespan) is Pulse Width Modulation (PWM). With PWM, power to the thermoelectric cooler is quickly switched on and off at a constant frequency. This creates a square wave pulse of power over a constant time period with a width that can be varied to create an average voltage. Since this occurs very rapidly, the thermoelectric elements do not have enough time to change temperature in response to the changing pulse. As a result, the elements will take on the cooling capacity of the V average, as in figure (4).

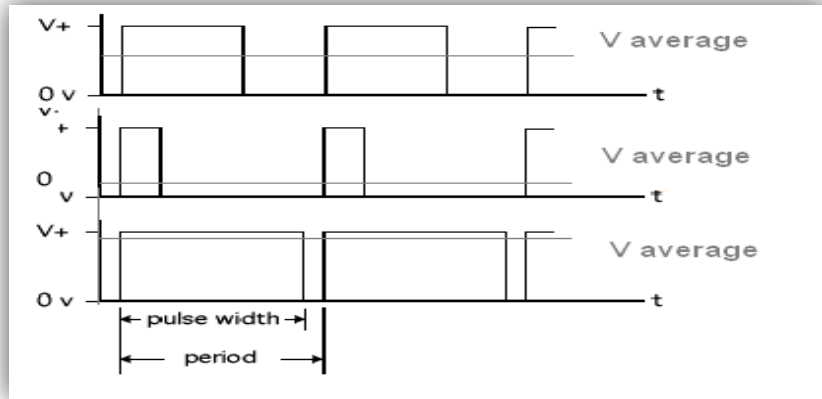


Figure (4): Illustration of Pulse Width Modulation (PWM) [25].

Switching the voltage on and off in this manner will allow the thermoelectric cooler to deliver greater cooling capacity and efficiency doing more work while consuming less power. Another benefit of this design enhancement is that since the thermoelectric element inside the thermoelectric cooler sees a constant V average, it doesn't repeatedly stop and start leading to longer life and durability. Additionally, a 60% increase in energy efficiency can be realized by using, variable speed, and "soft-starting" fans [25].

TEC APPLICATIONS: TEC can be used in different application where cooling or temperature control of a target is required. In general, TEC is most often used when an object:

- Needs to be cooled below the ambient temperature.
- Requires to be maintained at a consist temperature under a fluctuating ambient temperature.

TEC is perfect for cooling a small, low heat load target. Due to the low COP (Coefficient of Performance) compared with compressor cooling, TEC loses its advantage if the cooling load is higher than 200 watts. But, because TECs have no moving parts, they are lightweight and reliable, they create no electrical noise, and can be operated at any orientation or environment, in some instances, and TECs are used to cool kilowatts of heat. TEC is exceptionally suitable for a precision temperature control of an object such as a laser diode and other small things, paired with a DC power supply and an electronics proportional/integral (PI) controller packaged in a single chip device, TEC is able to control an object to ± 0.1 °C accuracy. Today, no other cooling method yet can provide such precise, simple and convenient temperature control. Thermoelectric devices are used in a variety of applications: They are used by the military for night vision equipment, electronic equipment cooling, portable refrigerators, and inertial guidance systems, Military quality night vision binoculars [26]. These products are useful to the military during war and training because they are reliable, small, and quiet. Another advantage to these thermoelectric products is that they can be run on batteries or out of a car lighter. The medical community uses thermoelectric applications for hypothermia blankets, blood analyzers, and tissue preparation and storage. The main advantage of thermoelectric devices to the medical community is that the devices allow doctors precise temperature control, which is useful in handling tissue samples. Many people have thermoelectric products in their homes such as beer keg coolers, wine cellar chillers, water coolers, and picnic basket coolers, Water Coolers like Advanced Thermoelectric Product as M-5[27] see figure.5.



Figure (5): M-5 water cooler

2. CONCLUSIONS

This paper takes considerable progress under watch in developing high cooling power, small micro TECs destined for cooling powerful optoelectronics, both films type technique and bulk technology are involved into this process. The main advantage of thin technique to employ highly efficient standard micro machining processes with good prospects for mass production of cheap multi element high power density micro-coolers. Another advantage is an ability to incorporate low-dimensional thermoelectric structures with increased figure of merit, this structure with a $p-n$ junction may be about the same as that in the best modern thermoelectric materials to achieve high thermoelectric figures of merit, the junction should be essentially asymmetric and be fabricated in such a way that the main temperature drop takes place in the region of size approximately equal to the minority carrier diffusion length near the interface in the more weakly doped region. We have developed a nano-structuring approach and we have demonstrated significant improvement in ZT, The value of ZT starts at 1.2 at room temperature, peaks to 1.4 at 100°C, and decreases to 0.8 at 250°C. Such ZT characteristics are attractive for both cooling and low temperature waste heat recovery applications. The ZT enhancement comes mainly from a large reduction in the phonon thermal conductivity, but also benefits from a reduction of bi-polar contributions to the electronic thermal conduction at high temperatures. In the past, ZT enhancements have been reported in superlattice structures because of phonon thermal conductivity reduction. There are several different types of cooling devices available to remove the heat from industrial enclosures, but as the technology advances, thermoelectric cooling is emerging as a truly viable method that can be advantageous in the handling of certain small-to-medium enclosure applications. As the efficiency and effectiveness of thermoelectric cooling steadily increases, the benefits that it provides including self-contained, solid-state construction that eliminates the need for refrigerants or connections to chilled water supplies, superior flexibility and reduced maintenance costs through higher reliability will increase the manufacture from this technology in recent years.

3. ACKNOWLEDGEMENT

The author is gratefully acknowledged the support from Al-Nahrain University.

4. REFERENCES

- [1] R. Venkatasubramanian, , Superlattice Thin-Film Thermoelectric Material and Device Technologies, in Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, D.M. Rowe, CRC Press, (Boca Raton, FL), Chap. 49 (2006) 1-15.
- [2] H. Böttner, Miniaturized Thermoelectric Converters, in Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, D.M. Rowe, CRC Press,(Boca Raton, FL), Chap 49 (2006)1-18.
- [3] V. Semenyuk, Abstract of Ph. Dr. Dissertation, Odessa Technological Institute of Food and Refrigerating Engineering, Odessa, USSR, (1967) in Russian.
- [4] V. Semenyuk, "Novel High Performance Thermoelectric Micro-coolers with Diamond Substrates", Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT 97), Dresden, Germany, August(1997) 683-686.
- [5] M. Telkes, J. Appl. Phys. 25(1954)765.
- [6] H. Scherrer, L. Vikhor, B. Lenoir, A. Dauscher, and P. Poinas, J. Power Sources 115(2003) 141.
- [7] S.A. Omer and D.G. Infield, Sol. Energy. Mat. Sol. C 53(1998) 67.
- [8] T. Tritt, Recent Trends in Thermoelectrics Materials Research, (San Diego: Academic), Vol. 1–3(2000).
- [9] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. Fleurial, and P. Gogna, Adv. Mater. 19(2007) 1043.
- [10] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y.C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D.Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, J.M. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, Science 320(2008) 634.
- [11] Schwarzschildstrasse 3, TEC Microsystems GmbH, 12489 Berlin, Germany, www.tec-microsystems.com.
- [12] V. I. Stafeev, Fiz. Tverd. Tela , (Leningrad) 2, Sov. Phys. Solid State 2 (1960) 438.
- [13] D. M. Rowe, Ed. CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, Boca Raton, FL), (1995).
- [14] H. J. Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration (Plenum Press, New York), (1964).
- [15] T. M. Tritt, Ed. Semiconductors and Semimetals (Academic Press, San Diego, CA), (2001).
- [16] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Nature 413(2001)597.
- [17] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, Science 297(2002)2229.
- [18] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, Science 303(2004) 818.
- [19] J. P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, in Proceedings of the 13th International Conference on Thermoelectrics, (1994) 40.
- [20] H.J. Lee, H.S. Park, S. Han, J.Y. Kim, Thermoelectric properties of n-type Bi-Te thin films with deposition conditions using RF magnetron co-sputtering, Thermo-chemical Act. 542 (2012) 57–61.
- [21] L.M. Gonclaves, C. Couto, P. Alpuim, A.G. Rolo, F. Volkein, J.H. Correia, Optimization of thermoelectric properties on Bi₂Te₃ thin films deposited by thermal co-evaporation, Thin Solid Films 518 (2010) 2816–2821.
- [22] H. You, S.H. Baek, K.C. Kim, O.J. Kwon, J.S. Kim, C. Park, Growth and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films deposited by modified MOCVD, J. Cryst. Growth 346 (2012) 17–21.

- [23] Z. Yu, X. Wang, Y. Du, S.A. Yamni, C. Zhang, K. Chuang, S. Li, Fabrication and characterization of textured Bi₂Te₃ thermoelectric thin films prepared on glass substrate at room temperature using pulsed laser deposition, J. Cryst. Growth 362 (2013) 247–251.
- [24] S.H. Li, H.M.A. Soliman, J. Zhou, M.S. Toprak, M. Muhammed, D. Platzek, P. Ziolkowski, E. Muller, Effects of annealing and doping on nanostructured bismuth telluride thick films, Chemistry of Materials 20 (2008) 4403–4410.
- [25] Judith Koetzs has been with Rittal, first working for Rittal GmbH & Co. Kg. in Germany as a part of the international climate control product management team, and then joining Rittal Corporation in the U.S. as Product Manager for Climate Control Products in(2006), Website: www.rittal-corp.com.
- [26] “Night Vision Binocular.” Night Vision Optics. <http://www.nightvisionoptics.com/>, 27February (2001).
- [27] “The M-5 Water Cooler.” Advanced Thermoelectric Products. <http://www.electracool.com/products.htm>, 27 February (2001).

مراجعة للتركيب الكهروحراري وتطبيقاته

رشيد نعمة عبد

قسم الشؤون الهندسية , رئاسة جامعة النهرين, جامعة النهرين , بغداد , العراق

الخلاصة:

التقدم التكنولوجي في تطور الاجزاء الالكترونية ذات القدرة العالية وهذا التطور يحتاج الى قدرة تبريد عالية , ونحتاج في هذه الحالة الى مقاييس جديدة لذلك وجدت الثرموالكترية لتبريد هذه الاجزاء. تكنولوجيا الثرموالكترية تتضمن تبريد هذه الاجزاء عن طريق سحب الحرارة من الانظمة الالكترونية ذات الطاقة العالية وذلك يؤدي الى طريقتين اما سحب الحرارة او تحويل هذه الحرارة المشعة الى كهرباء وكل هذه التأثيرات تكون بواسطة استعمال تأثيرات عامل سبيك . الكهروحراري تحتوي على شكل مصغر متكون من عقد الـ (p-n) وحساباتها تكون نفس نظرية الدايبود التي لديها نفس العقد ولديها نفس الموصلية الحرارية , الثرموالكترية الشكل المصغر لها مثل دايبود (Bi₂Te₃) تكون محددة للدراسات التصنيعية ونماذجها وهناك عامل اخر مهم لها يسمى (ZT) والذي يؤدي الى تحسينها ونتيجة لهذا التحسين يؤدي الى تقليل الموصلية الحرارية والذي يؤدي ايضا الى زيادة تشتيت الطاقة الصوتية من حدود الذرة. تعزيز التلدين للثرموالكترية يؤدي الى تحسين معامل سبيك و عامل القدرة نتيجة المعالجة السريعة للتلدين للعقد (p-n type) لـ (Bi₂Te₃). استخدام تكنولوجيا الكهروحراري لتبريد القطع الالكترونية المحصورة يمكن ان يوفر عدد من المحاسن للتطبيقات المؤكدة وبواسطة استخدام التيار الكهربائي المار باشباه الموصلات مما يؤدي الى حدوث تغييرات في درجات الحرارة داخل المادة. لذلك وجدت الكهروحراري المبردة لتبريد هذه القطع الالكترونية ولحذف كافة الاجزاء المتحركة واهتزازاتها وسوائل التبريد الموجودة في اجهزة التبريد الاعتيادية وتحت درجات الهواء الجوي الاعتيادي. هذا البحث يناقش كيفية استخدام الكهروحراري بتركيبها وعملها وكفاءتها وتحسينها وتطبيقاتها والتي قد تؤدي الى زيادة كفاءتها وتحسين تبريدها للمعدات الصناعية ذات القدرة العالية.

الكلمات المفتاحية: | تركيب الكهروحراري المبرد | تأثيرات العقد (p-n) الكهروحراري | كفاءهالكهروحراري | تطبيقات الكهروحراري |