

الصيغة	الخام
ZnS	مخلوط الخارصين او السفاليرايت
(Zn Fe)S	المارماتيت
Zn CO <sub>3</sub>	سميسونايت
4ZnO. 2SiO <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	هيبيورفت
5ZnO. 2CO <sub>2</sub> . 3H <sub>2</sub> O	هيدروزينسيت
ZnO	زنسيت
2ZnO. SiO <sub>2</sub>	وبلميت
(ZnO, MnO)Fe <sub>2</sub> O	فرانكلينيت

جدول (١) أهم خامات الخارصين

حوالي ١١٨ مليون طن، ويبلغ الإنتاج السنوي منه حوالي ٧ مليون طن، ينتج بعضها بصورة ثانوية من الغبار الناتج من مصانع الفولاذ، ومن أفران صهر الرصاص، بينما ينتج البعض الآخر بالطرق الحرارية.

يوجد الخارصين في المملكة العربية السعودية في عدة مواقع - بكميات متفاوتة - منها المصانع (جنوب غرب المملكة) ويحتوى على احتياطي من الخارصين حوالي ٧ مليون طن بنسبة تركيز ٣٥٪ من الخارصين، والنقرة (شمال غرب المملكة) حيث يوجد بها الخارصين بنسبة تركيز ١١٪، فضلاً عن ذلك يتم إنتاج حوالي ٣٠٠٠ طن من الخارصين سنوياً كناتج جانبي ضمن عملية استغلال الذهب في منجم مهد الذهب.

### الخواص الفيزيائية والكيميائية

الخارصين فلز أبيض ضارب للزرقة

ربيع الآخر ١٤١٩هـ - العدد السادس والأربعون

أنشئ أول مصنع لإنتاج الخارصين بالقطير - تجاريًا - في بريستول بطاقة إنتاجية قدرها ٢٠٠ طن في السنة . وفي ألمانيا عرفت صناعة الخارصين بواسطة روبرغ (Ruberg) حيث بدأت عمليات شهر الخارصين بواسطة المعوجات الأفقية (Horizontal retorts) في عام ١٧٩٨م. ترجع أهمية الخارصين لاستخدامه في عمليات جلفنة الحديد والصلب ، وصناعة السباكة والطلاء . وللخارصين أهمية خاصة للنباتات والحيوان ، حيث يعد أحد مكونات هرمون الأنسولين . كما أنه يدخل كعامل مساعد في ما يقارب ٤٪ من الإنزيمات المختلفة في الجسم التي تغطي كل العمليات الفسيولوجية الرئيسية ، فضلاً عن أهميته في تكوين الأحماض النووي والبروتينات ونمو الخلية.

### وجود الفلز في الطبيعة

يوجد الخارصين في القشرة الأرضية بتركيز يبلغ حوالي ٦٥ جم / طن ، ويعود العنصر رقم ٢٤ من حيث انتشاره فيها ، ويوجد الخارصين على هيئة عدة خامات يوضحها الجدول (١).

يقدر الاحتياطي العالمي من الخارصين بحوالي ١٨٥ مليون طن منها ٢٠٪ في كندا - تعد أكبر دولة في العالم لاحتياطي الخارصين - ويتوزعباقي على عدة دول أهمها الولايات المتحدة الأمريكية وأستراليا ، واليابان ، وبورو ، وأسبانيا ، والسويد ، وأيرلندا ، والمكسيك ، وتبلغ كمية الاحتياطي غير المؤكد من الخارصين

الخارصين هو الاسم العربي للزنك (Zn) ، ويرجع هذا الاسم إلى أصول لاتينية تعني الرأس الأبيض ، ويحتمل أن يكون الاسم مشتقاً من الكلمة الألمانية (Zinke) وتعني أسنان المشط حيث أن شكل الخام في فرن الصهر شبيه بذلك . كما أنه قد يكون مشتقاً من الكلمة الفارسية (Seng) وتعني الحجر . وعلى الرغم من أن قدماء اليونان والرومانيين عرفوا النحاس الأصفر (Brass) - سبيكة مكونة من النحاس والخارصين - قبل الميلاد إلا أنهم لم يتعرفوا على فلز الخارصين .  
تأخر الحصول على فلز الخارصين زمناً طويلاً - مقارنة مع النحاس والرصاص والحديد التي تم إنتاجها قبل الميلاد بآلاف السنين - وذلك بسبب إنخفاض درجة غليان الخارصين . حيث أنه عند استخلاص الرصاص المختلط - عادة - مع أكسيد الخارصين في فرن الصهر (١٠٠م) يفلق الخارصين ويتبخر من الفرن .

انتاج الخارصين في الهند والصين في حوالي القرن الرابع عشر الميلادي وربما قبل ذلك حيث وجدت عمليات معدنية في الصين في الفترة من ١٣٦٨ إلى ١٦٤٤ م مكونة من ٩٩٪ من الخارصين ، و ١٪ نحاس . كما وجدت في الهند بقايا عمليات صهر الخارصين دلت على وجوده في القرن الرابع عشر الميلادي .

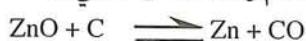
وفي عام ١٦١٧ م قام لوهنيس (Lohneiss) بدراسة عينات من الخارصين المستورد من الهند والصين حيث لاحظ الفلز وأطلق عليه اسم الزنك . وفي عام ١٧٢١ م تمكן هنكل (Henkel) من تحضير الخارصين من خام السميثسونيت (ZnCO<sub>3</sub>) إلا أنه لم يكشف عن الطريقة . وفي برلين تمكן مارجراف (Marggraff) عام ١٧٤٦ من إنتاج الخارصين وذلك بقطير خام السميثسونيت في وعاء مغلق ، وقام بوصف أساسيات تحضيره بدقة ، وبذلك يكون له السبق في وضع الأساس النظري لإنتاج الخارصين .

## الخارصين

(Pyrometallurgical Methods) ، يوضحها بشكل عام الشكل (١) ، وهي كالتالي :-

### \* المعوجات (Retorts) :

ويتم فيها اختزال أكسيد الخارصين المحمص بالفحم وفقاً للتفاعل التالي :-



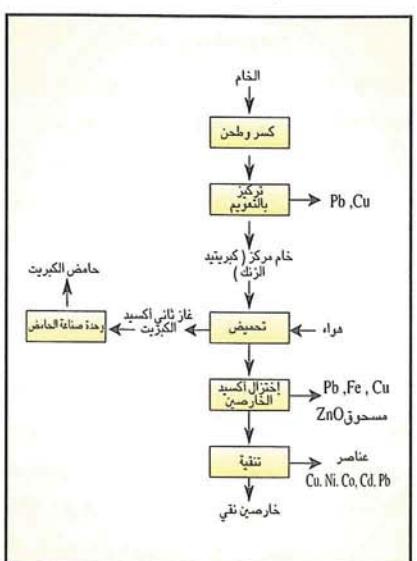
يبدأ التفاعل عند درجة حرارة  $1100^{\circ}\text{C}$  ، ترتفع بعدها إلى  $1300^{\circ}\text{C}$  ، فيكون خارصين في الحالة الغازية حيث يتم تكثيفه إلى الحالة السائلة ، ثم تنقيته . ويمكن إنتاج الخارصين في المعوجات بطريقتين هما :-

### - الاختزال في المعوجات الأفقية (Horizontal Retorts)

: وقد تم استخدامها أول مرة عام  $1800^{\circ}\text{C}$  ، ويختلف شكل المعوجات وطريقة اتصالها أفقياً بالفرن ، وكذلك طريقة توصيل المستقبلات للناتج . تثبت المعوجات في الفرن في أربع مجموعات أو أكثر كل منها تحتوى على ما يقارب  $100$  معوجة ، بقطر حوالي  $25$  سم ، وطول  $7$  متر ، وبسعة  $60-70$  كجم . حيث ترص المعوجات بشكل أفقي بعضها فوق بعض ، ويوضع بها خام الخارصين مع المادة المختزلة (مثل الفحم) ، ثم يسخن الفرن إلى درجة حرارة  $1300^{\circ}\text{C}$  ليتم تكثيف الخارصين الناتج .

يتراوح الوقت اللازم للعملية الواحدة بين  $24$  إلى  $48$  ساعة ، ويفرغ المتبقى بالأنابيب ثم تعبأ من جديد وهكذا .

على الرغم من استخدام طريقة



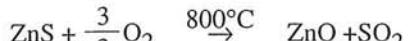
شكل (١) مخطط مبسط لاستخلاص الخارصين بالتعدين الحراري

في الماء ، بينما تتصف مرکبات الخارصين الأخرى (الأكسيد والكربونات والفوسفات والسيликات) بأنها غير ذوبابة أو ضعيفة الذوبان في الماء .

## استخلاص الخارصين

لا يوجد الخارصين في الحالة الحرة ، إنما يوجد متحداً مع بعض العناصر الأخرى مثل الكبريت ، أو الأكسجين ، أو السيликون ، أو الحديد ، أو المنجنيز مشكلاً خاماته . كما تحتوي خامات الخارصين على بعض الفلزات مثل الرصاص ، والذهب ، والفضة ، والكادميوم . وبعد خام السفاليرait (Sphalerite) أهم خامات الخارصين ، ويعد المصدر الرئيسي له حيث يحتوي على  $30\%-50\%$  خارصين .

تبدأ عملية استخلاص الخارصين بالمعالجة الأولية ويتم فيها تكسير الخام وطحنه ، ثم تركيزه بواسطة التعويم (Flootation) ، حيث يفصل خام الخارصين عن خامات العناصر الأخرى مثل الرصاص والنحاس . يلي ذلك تحميص (Roasting) الخام الموجود على شكل كبريتيد الخارصين حيث أنه في حالة استخدام طرق التعدين الحراري يجب أكسدة الخام أكسدة تامة بوجود كمية كافية من الأكسجين ليلامس دقائق الخام المراد تحميشه وفقاً للتفاعل التالي :-



يسحب غاز ثاني أكسيد الكبريت من منطقة التفاعل بسرعة للاستفادة منه في صناعة حامض الكبريتيك .

يتم تفاعل الأكسدة عند درجة حرارة أعلى من  $800^{\circ}\text{C}$  ليكون الناتج أكسيد الخارصين فقط ، أما عند استخدام طريقة التعدين المائي فإن درجة حرارة أكسدة الكبريتيد الخارصين تصل إلى  $100^{\circ}\text{C}$  أو أقل حيث ينتج كبريتات الخارصين كالتالي :-



بعد تحويل خامات الخارصين إلى الأكسيد ( $\text{ZnO}$ ) بالطرق السابقة . يتم استخلاص الفلز بعدة طرق أهمها ما يلي :-

### • التعدين الحراري

توجد طرق متعددة للتعدين الحراري

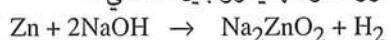
متقصف ، إلا أنه يصبحلينا وقابل للسحب عند درجة حرارة تتراوح بين  $100-150^{\circ}\text{C}$  .

ويتميز الخارصين بمقاومة للصدأ ، وسهولة طحنه وتحويله إلى مسحوق ، وتبلغ درجة غليانه  $90^{\circ}\text{C}$  وهي درجة منخفضة مقارنة مع الفلزات الأخرى (مثل الحديد ، الرصاص) الموجودة في خاماته مما يوفر ميزة هامة في إنتاجه بالطرق الحرارية ، ويتشتغل الخارصين عندما يكون على شكل مسحوق عند تسخينه في الهواء إلى  $100^{\circ}\text{C}$  معطياً لهباً أيضاً . ويوضح الجدول (٢) أهم الخواص الفيزيائية للخارصين .

الخاصية	القيمة
العدد الذري (و.ك.ذ.)	٣٠
الكتلة الذرية (و.ك.ذ.)	٦٥,٣٧
التكافؤ	٢+
نصف القطر الذري (انجستروم)	١,٣٣
نصف القطر الأيوني $\text{Zn}^{2+}$ (انجستروم)	٠,٧٨
الكتافة عند درجة حرارة $25^{\circ}\text{C}$ (جم/سم $^3$ )	٧,١٤
درجة الانصهار (م)	٤٩,٥
درجة الغليان (م)	٩٠,٧
الجهد القياسي (فولت)	٠,٧٦
حرارة الانصهار عند $107^{\circ}\text{C}$ (جول/مول)	٧٣٨٤
حرارة الغليان عند $141,5^{\circ}\text{C}$ (جول/مول)	١١٤٧٦٧
الحرارة النوعية عند $50^{\circ}\text{C}$ (جول/جم)	٠,٤
الترصيل الحراري عند $44^{\circ}\text{C}$ (جول/سم	٠,٩٦
ثانية م)	
جهد التأين $\text{Zn}^{2+}$ (إلكترون فولت)	٢٧,٢

• جدول (٢) أهم الخواص الفيزيائية للخارصين يتضمن خاصية استخلاص الخام مع الأحمس

المعدنية ويتصاعد غاز الهيدروجين ، ماعدا مع حامض النبيتريوجين الذي يؤدي إلى تصاعد أكسيد النبيتريوجين . وعندما يكونخارصين عالي النقاوة فإنه يتفاعل ببطء مع الأحمس ، وبعد عاماً ممتازاً قوياً ، خاصة عند وجوده على هيئة مسحوق أو حبيبات ، ويتفاعل مع المحاليل القلوية محرراً غاز الهيدروجين كالتالي :-



يعمل الهواء الطلق على إطفاء بريق الخارصين من خلال إكسابه طبقة رقيقة من أكسيد الخارصين الذي يمكنه أكسدة الطبقة التالية . يتميز كل من كلوريد وكبريتات الخارصين بذوبانيهما العالية

مختلطًا مع مصهور الرصاص، ثم يسحب المصهور من المكثف ويبرد إلى درجة حرارة  $400^{\circ}\text{C}$  فينفصل الخارصين مع نسبة من الرصاص (حوالى ١٪)، ثم يعاد المصهور الرصاص إلى المكثف مرة أخرى لإستخدامه في التكتيف.

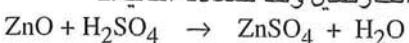
تبلغ نقاوة الخارصين الناتج حوالى ٩٨٪، مع ١٪ رصاص فضلاً عن وجود تراكيز قليلة من الزرنيخ والكلاديوم، ويمكن تنقية الخارصين عند الحاجة بواسطة تكريره.

#### • التعدين المائي

تتميز طريقة التعدين المائي (Hydrometallurgical Method) بامكانية استعمال خامات تحتوى على كمية قليلة من الخارصين، وبسهولة فصل الشوائب الفلزية في الخام، والحصول على خارصين عالي النقاوة (٩٧٪ خارصين).

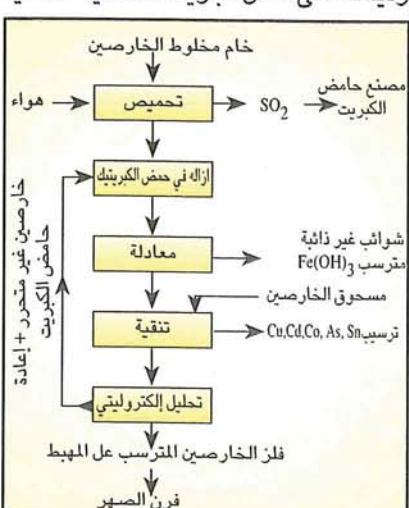
يتم استخدام خارصين بوساطة التعدين المائي، شكل (٣) من خلال الخطوات التالية:-

١- إذابة خام الخارصين المكون من أكسيد وكبريتات الخارصين في حامض الكبريت ( $100-150\text{ جم/لتر}$ )، حيث يذوب أكسيد الخارصين وفقاً للمعادلة التالية:-



تستمر عملية إذابة الخام بالحامض إلى الرقم الهيدروجيني ١٧ و ١٩ حيث يتم فصل الشوائب غير الذائبة.

٢- معالجة المحلول الناتج من الإذابة للتخلص من الحديد الذي يوجد بصورة رئيسية على شكل كبريتات الحديد الثنائية

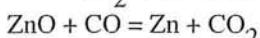
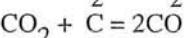
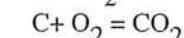
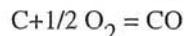


شكل (٣) استخلاص الخارصين بالتعدين المائي

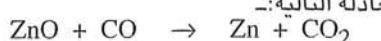
من الخارصين المائع عند درجة حرارة  $600^{\circ}\text{C}$  فينكشف الخارصين، ثم تخرج الغازات التي تحتوي على نسبة كبيرة من أول أكسيد الكربون الذي يشكل أثناء عملية التكتيف طبقة تمنع وصول الهواء، وبالتالي عدم أكسدة أبخرة الخارصين، كما يستفاد من الغاز بعد تنظيفه كوقود للمعوجة.

\* الفرن العاصف (The Blast Furnace) :  
ويعد تطوراً لانتاج الفلز - مقارنة بطريقة المعوجات - حيث تقل كمية الغاز الخارج المكون من بخار الخارصين إلى ٦٪، وغاز أول أكسيد الكربون إلى ٢٠٪، وغاز ثاني أكسيد الكربون إلى ١٢٪، فضلاً عن الحصول على كمية أكبر من الخارصين من خاماته.

يتم إنتاج الخارصين بطريقة الفرن العاصف بإدخال الشحنة المكونة من أكسيد الخارصين وفحm الكوك - المحسن مسبقاً - عند درجة حرارة  $1000^{\circ}\text{C}$  من أعلى الفرن، يقابلها من أسفله هواء ساخن عند  $900^{\circ}\text{C}$ . وتجرى عمليات الصراف الآختزالي داخل الفرن وفقاً للتفاعلات التالية :-



تنتج حرارة الآختزال المستخدمة في التفاعلات السابقة من أكسدة فحم الكوك إلى غاز أول وثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة  $1300^{\circ}\text{C}$ ، وتفاعل غاز أول أكسيد الكربون الناتج مع كل من أكسيد الخارصين وأكسيد الرصاص، حيث يتم آختزالهما إلى خارصين ورصاص، إلا أن أكسيد الحديد المتواجد في الخام لا تختزل، لذا فإنها تدخل إلى طور الخبث مع بعض الشوائب المعدينية الأخرى، حيث يتم سحب مزيج الأبخرة وغسلها برذاذ الرصاص المصهور عند  $1000^{\circ}\text{C}$ ، ثم تبرد بصورة مفاجئة في مكثف من الرصاص المصهور عند درجة حرارة  $50^{\circ}\text{C}$ ، وذلك وفقاً للمعادلة التالية:-

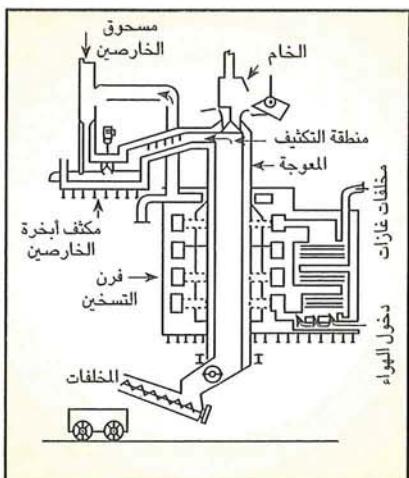


ينتج الخارصين على شكل سائل

المعوجات الأفقية سابقاً في إنتاج معظم الخارصين، إلا أنها غير محبذة في الوقت الحاضر وذلك لعدة أسباب منها: قلة كفاءتها حيث يمكنها استخلاص حوالي ٦٠٪ فقط من الخارصين الموجود في الخام، وقصر عمر المعوجة وخاصة المواد المبطنة لها، واحتياجها للطاقة عالية وأيدي عاملة كثيرة، وتعد من عمليات الانتاج المتقطع (Batch - Operated).

#### • الإختزال في المعوجات العمودية (Reduction in Vertical Retorts)

وهي طريقة مطورة للمعوجات الأفقية، وقد استخدمت منذ عام ١٩١٣م. تصنع المعوجة من كربيد السيليكون، وذلك بارتفاع ١٤م، وطول ١٥م، وعرض ٣م، وتوضع في الفرن على شكل متوازي مستويات مع وجود فوائل بينها، شكل (٢).



شكل (٢) إختزال الخارصين بالمعوجات العمودية

تم عملية الآختزال بإدخال الشحنة التي تتكون من الخام المحمص (أكسيد الخارصين على شكل قوالب) مع العامل المختزل (الفحم) في درجة حرارة الشحنة إلى  $900^{\circ}\text{C}$  من خلال تسخين الفرن خارجياً بارتفاع ٩ أمتار من أسفل المعوجة إلى درجة حرارة  $1200-1300^{\circ}\text{C}$  بينما تبقى المنطقة الأخرى - منطقة التكتيف - بطول خمسة أمتار دون تسخين.

تحدد تفاعلات الآختزال لتكونين الخارصين وغاز أول أكسيد الكربون. ويتم سحب أبخرة الخارصين من فتحة في أعلى الفرن إلى جهاز التكتيف لتتمرر على حوض

## الخارصين

وتتميز بمقاومة عالية للشد والصلادة. تستخدم سبائك الخارصين - تيتانيوم - نحاس بصفة أساس في المبني لتصريف المياه.

### مركبات الخارصين

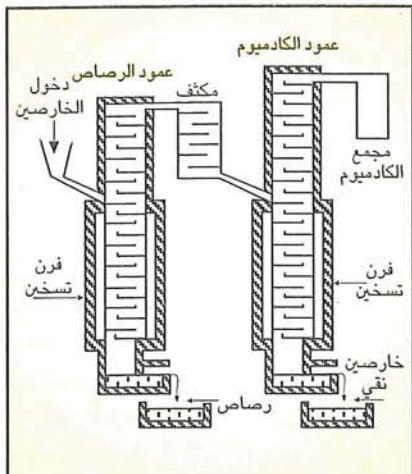
للخارصين عدة مركبات أهمها ما يلي:-

#### ● أكسيد الخارصين

يعد أكسيد الخارصين ( $ZnO$ ) من أهم مركبات الخارصين، وهو أبيض اللون يتتحول عند التسخين إلى الأصفر والبني والأحمر، وزنه الجزيئي  $210.28$ ، وكثافته عند درجة  $25^{\circ}C$  هي  $6.8 \text{ g/cm}^3$ ، ودرجة انصهاره  $1975^{\circ}C$ .

يعرف الخام الحاوي على أكسيد الخارصين بالزنسيت ( $Zincite$ )، ويغلب عليه اللون الأحمر وقد يميل إلى الأصفر البرتقالي نظراً لوجود بعض الشوائب في الخام مثل الحديد والمنجنيز.

لابذوب أكسيد الخارصين في الماء، ويتفاعل مع محليل الأحماس والقلويات مكوناً محليل أملاح الخارصين، ومن أهم تفاعلاته اختزاله بواسطة الكربون إلى الفلز كما سبق تفصيله في استخلاص الخارصين. يستعمل أكسيد الخارصين في صناعة المطاط وأصباغ الخزف واللدائن وكمحفز



● شكل (٤) مخطط تنتقية الخارصين

هذه الأبخرة من وسط العمود - درجة حرارته أقل من درجة حرارة العمود الأول - فيكتفى الخارصين وينزل لأسفل العمود، بينما يتبرأ الكادميوم ويخرج من أعلى حيث يتكتف في مجمع الكادميوم. تصل نقاوة الخارصين المنتج بهذه الطريقة إلى  $99.96\%$ .

### سبائك الخارصين

يعد الخارصين من الفلزات الهمامة إقتصادياً وذلك لتميزه بانخفاض سعره، وإمكانية اتحاده مع فلزات أخرى - أهمها النحاس والألمانيوم والتitanium والمغنيسيوم - لتشكيل عدة سبائك ، جدول (٣)، تزيد من صلادته وقوته ، وبالتالي تتحسن خواصه الميكانيكية ، ومقاومته لتأكل الحديد ، وحماية من التآكل المهبلي.

#### ● سبائك الصب

استخدم فلز الخارصين في صناعة سبائك قوالب الصب عام  $1929$  م ، إلا أنها توقفت بسبب إحتواء تلك السبائك على شوائب - القصدير والرصاص - لازدوب في الخارصين مما يؤدي إلى سرعة تلفها. وقد أمكن التغلب على ذلك باستخدام خارصين عالي النقاوة ( $99.99\%$ ) بالإضافة إلى فلز الألミニوم لتكون سبائك الخارصين - ألمانيوم أطلق عليها اسم زاماك (*Zamak*).

#### ● سبائك خارصين - تيتانيوم - نحاس

تشكل هذه السبائك من خارصين عالي النقاوة ( $99.95\%$ ) ، وتيتانيوم على ( $0.05\%$ ) ، ونحاس ( $0.2\%$ ) ،

تركيبها (%)		السبائك
خارصين	نحاس	
٤١٪	٥٩٪	سبائك مصبوبة Ag40A
٦٤٪	٣٦٪	Ag41A
٠٪	٩٩٪	سبائك مسحورة سبائك مسحورة
٢٪	٩٨٪	سبائك رصاص سبائك رصاص/كادميوم
١٪	٩٩٪	سبكة Te,Cu,Zn سبكة تيتانيوم
١٢٪	٨٢٪	قرابب الصب قرابب الصب
٨٪	٩٢٪	قصدير قصدير
٨٪	٩٢٪	المعدن الإيبن
٨٪	١٠٪	سبكة البرونز G سبكة البرونز G
٨٪	٨٨٪	سبكة البرونز مدل G
١٪	٩٩٪	سبكة النحاس الأصفر علالي الشدة
١٪	٩٩٪	سبكة النحاس الأصفر الحذري على رصاص
٨٪	١٢٪	قصدير، رصاص

● جدول (٣) أهم سبائك الخارصين

(Ferrous Sulphate) ، فيتم تحويلها إلى كبريتات الحديد الثلاثية وذلك باكسدتها بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز ( $MnO_2$ ) ، أو بالهواء حيث يبدأ ترسيبها عند الرقم  $5$ .

٣- معالجة المحلول بهيدروكسيد الكالسيوم لمعادلة حامض الكبريت حيث يتربّس الحديد والألミニوم على شكل هيدروكسيدات.

أما باقي الشوائب مثل الكادميوم والنحاس والكوبالت والزرنيخ والقصدير والجرمانيوم فتترسب على شكل فلزات عند إضافة مسحوق الخارصين للمحلول، حيث يتم فصلها أو تخفيضها لأقل كمية ممكنة.

٤- تحل كبريتات الخارصين كهربائياً فيتحرر الخارصين على المهبلي - المكون من صفائح الألミニوم النقي - حيث يصهر بعد ذلك في أفران كهربائية ، كما ينتج حامض الكبريت بالإضافة إلى كمية من الخارصين غير المتحررة.

### تنقية الخارصين

يحتوي الخارصين المنتج بواسطة التعدين الحراري على شوائب من الرصاص والحديد والكادميوم وأحياناً الزرنيخ والأنتيمون ، ولذا يجب تنقيةه حتى يمكن استعماله خاصة في صناعة السبائك التي تتطلب نقاوة تتراوح بين  $99.95\%$  إلى  $99.99\%$ . يتم تنقية الخارصين على مرحلتين وفق منظومة مكونة من عمودين إحداهما للرصاص والآخر للكادميوم ، شكل (٤) ، حيث يتكون كل عمود من صفائح مصنوعة من السيليكون تتميز بصلابة ومقاومة للتوصيل عال للحرارة .

تم عملية التنقية بتتسخين النصف الأسفل من عمود فصل الرصاص إلى درجة حرارة  $1100^{\circ}C$  ، ثم يمرر مصهور الخارصين المراد تنقيةه من وسط العمود حيث يعمل الجزء العلوي منه على تكتيف الأبخرة - كالرصاص والحديد وبعض الشوائب الأخرى وكمية من الخارصين - الأقل تطايرًا من الخارصين والكادميوم فتهبط إلى أسفل فرن التسخين ، بينما يتبرأ الخارصين والكادميوم من أعلى العمود حيث تتكتف أبخرتهما في العمود الثاني (عمود الكادميوم) ، ثم تمرر

يتفاعل كلوريد الخارصين مع كلوريد الأمونيوم لتكوين الأملاح المزدوجة مثل  $(\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl})$ ، والتي تستخدم في عمليات صهر المعادن، فضلاً عن ذلك فإن كلوريد الخارصين يستخدم كمادة مثبتة للصبغة في صناعة الملابس، كما أنه يدخل في صناعة البطاريات الجافة، وفي مصافي تكرير النفط.

### • خلات الخارصين

خلات الخارصين  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  عبارة عن مادة صلبة بيضاء اللون وزنها الجزيئي  $182,43$ ، تذوب في الماء، إلا أنها قليلة الذوبان في الكحولات عند درجة حرارة الغرفة، وعند تسخينها الدرجة  $200^\circ\text{C}$  فانها تتفكك مكونة حامض الخل وملح قادر.

تُصنع خلات الخارصين بتسخين أكسيد الخارصين مع حامض الخل، ثم يرشح محلوله، وتضاف إليه كمية إضافية من حامض الخل، ثم يبخر محلوله إلى أن تبدأ عملية الترسيب حيث تتكون البلورات، ثم يستكمل الترسيب بالتبrierid، ويفصل الراسب بالترشيح.

تستعمل خلات الخارصين كمادة حافظة في صناعة الأخشاب، وكمادة مثبتة في الأصباغ وصناعة الزجاج.

### الأهمية الاقتصادية ل الخارجيين

يستعمل الخارجيين بصفة أساس في عملية الجلفنة (Galvanizing) التي من أشهرها جلفنة الغمام في مصهور الخارجيين المستخدمة في صناعة الحديد والفولاذ المجلفن بطبقته من الخارجيين عالية المقاومة للتآكل بالحديد (تمثل سرعة تآكل الخارجيين  $10\%$  من سرعة تآكل الحديد أو الفولاذ). كذلك فإن الخارجيين أكثر كهروسانية من الحديد لذا فهو يذوب أولًا حيث يحمي الحديد.

وبجانب الجلفنة المذكورة هناك طرقاً أخرى للجلفنة منها الجلفنة الكهربائية والرش بالخارجيين المنصهر.

كما يستخدم الخارجيين في صناعات أخرى أهمها صناعة سبايك اللحام، وتعدين الماسحيق وانتاج البطاريات المختلفة وصناعة بعض مركباته بنقاوة عالية مثل أكسيد الخارجيين.

مثل فوسفید الخارجيين وكبريتيد وسيانيد الخارجيين، وكذلك في معالجة المياه، وفي صناعة الأخشاب.

### • كبريتيد الخارجيين

كبريتيد الخارجيين  $(\text{ZnS})$  مركب أبيض اللون، وزنه الجزيئي  $97,44$ ، ولا يتآثر بالأحماض العضوية ولكنه يتفاعل مع الأحماض الفلزية حيث يتتصاعد غاز الكبريتيد الهيدروجين  $(\text{H}_2\text{S})$ .

يتم الحصول على كبريتيد الخارجيين بتفاعل أملاح الخارجيين الأخرى - غالباً الكبريتات - مع غاز كبريتيد الهيدروجين حيث يمرر الغاز على محلول منظم من الملح فيترسب كبريتيد الخارجيين.

يستخدم كبريتيد الخارجيين كصبغة بيضاء بينما يستخدم مخلوط كبريتيد الخارجيين وكبريتات الباريوم - الليثوبون (Lithopone) - في صناعة الأصباغ، إلا أنه قد تضائل استخدامه وذلك لاستبداله بثاني أكسيد التيتانيوم، كذلك يستخدم كبريتيد الخارجيين مع الفوسفور في تركيب الألوان الفسفورية.

### • كلوريد الخارجيين

كلوريد الخارجيين  $(\text{ZnCl}_2)$  مادة صلبة بيضاء متميزة تستخدم عادة في صورة مسحوق، وزنه الجزيئي  $136,29$ ، ودرجة انصهاره  $283^\circ\text{C}$ ، ودرجة غليانه  $732^\circ\text{C}$ ، وكثافته  $2,91 \text{ جم/سم}^3$  عند  $25^\circ\text{C}$ ، وعالي الذوبانية في الماء حيث أن  $422 \text{ جم}$  من الكلوريد تذوب في  $100 \text{ جم}$  من الماء عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$ ، ويذوب الكلوريد أيضاً في الكحولات والإيثروالسيتون والجليسرين.

ينتج كلوريد الخارجيين عالي النقاوة بتفاعل فلز الخارجيين مع غاز كلوريد الهيدروجين عند درجة حرارة  $700^\circ\text{C}$ ، أو بتفاعل كبريتيد الخارجيين مع الكلور. أما كلوريد الخارجيين الأقل نقاوة فيتم إنتاجه بإذابة أكسيد الخارجيين أو الخارجيين غير النقي في حامض كلوريد الهيدروجين، ثم ينقى ويبخر محلول النصف حيث يتم الحصول على كلوريد الخارجيين.

يدخل كلوريد الخارجيين في إنتاج بعض مركبات الخارجيين مثل سيانيد الخارجيين، وكذلك في إنتاج كلوريد النتريل، كما أنه يستخدم كمادة محفزة في إنتاج كلور الإيثان الأحادي من الميثanol.

في عملية إزالة الهيدروجين وفي صناعة المراهم والصابون.

يتم الحصول على أكسيد الخارجيين بطريقتين هما :-

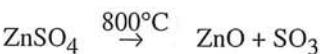
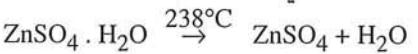
١- تسخين كبريتيد الخارجيين مع الفحم بواسطة قضبان من حديد الزهر، ثم يمرر المخلوط إلى فرن ساخن في وجود الهواء، حيث يختزل أكسيد الخارجيين المكون منتجًاً أبخرة خارصين بالإضافة للفازات الناتجة في التفاعل. تمرر أبخرة الخارجيين إلى غرفة الاحتراق وتمرر تيار من الهواء لاكتسحتها وتكون أكسيد الخارجيين.

٢- تسخين فلز الخارجيين إلى درجة الغليان ثم أكسدة أبخرته فيتكون أكسيد الخارجيين، ويتميز هذا الناتج ببنقاوته العالية وخلوه من الشوائب.

### • كبريتات الخارجيين

يبلغ الوزن الجزيئي لكبريتات الخارجيين  $(\text{ZnSO}_4)$   $161,44$ ، وكتافتها  $232 \text{ جم/سم}^3$  وتوجد على عدة أشكال مع جزيئات الماء منها  $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$  و  $(\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

وهي شديدة الذوبان في الماء حيث يذوب  $138 \text{ جم}$  منها في  $100 \text{ جم}$  من الماء عند درجة  $0^\circ\text{C}$ . وعند تسخين الكبريتات أحادية جزء الماء إلى درجة  $228^\circ\text{C}$ ، فإنها تفقد هذا الجزء، أما عندما تصل درجة الحرارة إلى  $80^\circ\text{C}$ ، فإنها تتفكك إلى ثالث أكسيد الكبريت وأكسيد الخارجيين وذلك كما يلى :-



تنتج كبريتات الخارجيين بتفاعل حامض الكبريت مع خام الخارجيين المحمص في وسط مائي. وينقى محلول لإزالة الشوائب الفلزية، ثم يبخر إلى أن تصل كثافته إلى  $41 \text{ جم/سم}^3$  عند  $80^\circ\text{C}$ ، ثم يبرد فترسب كبريتات الخارجيين على شكل بلورات محتوية على  $7$  جزيئات ماء، وللحصول على كبريتات أحادية جزء الماء يتم تبخير محلول إلى أن يجف.

تستعمل كبريتات الخارجيين في إنتاج الخارجيين بالطريقة الالكترولitiية، وفي تصنيع ألياف الرايون، وكمادة مضافة للإسمنت، وفي صناعة المواد الكيميائية.