

نافلزات و نیم‌رساناها



تپه‌ای از گوگرد

هدف‌های رفتاری: در پایان این فصل، فراگیر باید بتواند:

- ۱- خواص عمومی نافلزات را به کمک جدول تناوبی بیان کند.
- ۲- سیلیسیم و ژرمانیم را به عنوان دو نافلز عمده صنعتی شرح دهد.
- ۳- روش‌های تهیه‌ی سیلیسیم مصرفی در صنایع متالورژی را توضیح دهد.
- ۴- فروسیلیسیم و کاربرد آن را شرح دهد.
- ۵- نیم‌رساناها را شرح دهد.
- ۶- ساختار بلوری نیم‌رساناها را شرح دهد.
- ۷- کودهای شیمیایی معدنی را توضیح دهد.
- ۸- روش ساخت برخی از کودهای شیمیایی را شرح دهد.
- ۹- خواص عمومی فلوئور، اکسیژن و گوگرد (نافلزات عمده صنعتی) را توضیح

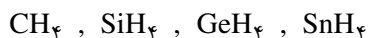
دهد.

- ۱۰- کاربرد ترکیبات فلوئور، اکسیژن و گوگرد را توضیح دهد.

عناصر موجود در طبیعت، در یک تقسیم‌بندی گسترده، در سه گروه فلزات، نافلزات و عناصر نیم‌رسانا طبقه‌بندی می‌شوند. در فصل‌های دوم و سوم این کتاب خواص فلزات و برخی از کاربردهای آن‌ها را مورد بررسی قرار دادیم در اینجا به بررسی خواص و کاربردهای برخی نافلزات مهم می‌پردازیم. نافلزات به سه حالت جامد، مایع و گاز یافت می‌شوند. برخلاف بسیاری از فلزات رسانای جریان برق نیستند. عناصر فلزی با نافلزات ترکیب می‌شوند و جامداتی سخت و غیرفرآر مانند سدیم کلرید را تولید می‌کنند. نافلزات در ترکیب با یکدیگر نیز اغلب مولکول‌های فرآری مانند فسفرتری کلرید (PCl_3) را تشکیل می‌دهند. این در حالی است که اغلب فلزات با یکدیگر آلیاژها را می‌سازند.

پرسش: منظور از جمله‌ی آخر، آیا اختلاط فیزیکی است یا ترکیب شیمیایی؟

از سوی دیگر از فرمول‌های مولکولی مواد می‌توان برای بررسی گروهی عناصرها استفاده کرد (به مطالب فصل اول همین کتاب مراجعه شود). به عنوان مثال، مواد زیر از ترکیب عناصر با هیدروژن تشکیل می‌شوند و هیدریدهای دو گروه متفاوت از عناصر را شامل می‌شوند:



H																	H	He													
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	Ac	104	105	106	107	108	109																							
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

موقعیت عنصرهای نافلزی در جدول تناوبی

در این دو گروه از ترکیبات نقاط ذوب و جوش (به جز NH_3) با افزایش جرم مولکولی زیاد می‌شود. به همین ترتیب، می‌توان انتظار داشت ترکیبات دیگری از این عناصر مانند $SiCl_4$ ، CCl_4 وابستگی‌های مشابهی را نشان دهند. اما این وابستگی‌ها همیشه دقیق و تکرارپذیر نیست. به عنوان نمونه، $SnCl_4$ جامد سفیدرنگی است با دمای ذوب 246° درجه‌ی سیلیسیوس در صورتی که CCl_4 را نمی‌توان از مخلوط یک واکنش جدا کرد.

به هر حال فایده‌ی یادگیری این گونه وابستگی‌ها، پیشگویی امکان تشکیل ترکیبات جدید از روی خواص گروهی ترکیبات مشابه است. به این طریق اگر بدانیم کربن و سیلیسیم هردو عناصر یک گروه از جدول تناوبی هستند، در این صورت وجود ترکیبات هیدروژن‌دار از کربن مانند الکن‌ها با فرمول CR_4 ، R_4C (یک زنجیره‌ی ساده‌ی کربنی است) می‌تواند مؤید امکان وجود ترکیبات مشابه از سیلیسیم مانند SiR_4 ، R_4Si باشد.

۴-۱ نافلزات عمده صنعتی — سیلیسیم و ژرمانیم

سیلیسیم با عدد اتمی ۱۴ و جرم اتمی ۲۸/۰۸۶ به رنگ خاکستری و با جلای فلزی است. این عنصر عضو گروه ۴ اصلی جدول تناوبی است و در میان دو عنصر هم گروه خود یعنی کربن و ژرمانیم قرار می گیرد. براساس موقعیت در جدول تناوبی، سیلیسیم دارای چهار الکترون ظرفیت است که دو الکترون آن در تراز ۳s و دو الکترون دیگر آن در تراز ۳p جای می گیرند. این عنصر با فراوانی ۲۷/۵ درصد، پس از اکسیژن (با فراوانی ۵۰/۵ درصد)، دومین عنصر پوسته ی زمین محسوب می شود. این عنصر به شکل آزاد وجود ندارد بلکه به صورت اکسید و سیلیکات یافت می شود. امروزه صنایع الکترونیک به میزان ۹۵ درصد بر ابزار ساخته شده از تراشه های^۱ سیلیسیم استوار است و این وضعیت تا دهه های آینده نیز ادامه خواهد یافت.



ژرمانیم

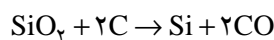
ژرمانیم با عدد اتمی ۳۲ سومین عنصر هم گروه کربن است. برای نخستین بار مکان ژرمانیم در جدول تناوبی (به عنوان عنصر هم گروه سیلیسیم در مکانی بین سیلیسیم و قلع) در سال ۱۸۶۴ نیولندز^۲ و سپس مندلیف^۳ در سال ۱۸۷۱ پیش بینی گردید. سرانجام این عنصر را در سال ۱۸۸۶ وینکلر^۴ هنگام آنالیز یک کانی زمین شناسی^۵ با فرمول بسته Ag_8GeS_6 کشف کرد.

ژرمانیم مانند فلز سنگینی همچون سرب اثرات سمی ندارد ولی به هر حال ترکیبات آن می توانند در برخی فرآیندهای حیاتی بدن انسان دخالت کنند. کانی های حاوی ژرمانیم در طبیعت فوق العاده کمیاب هستند و امروزه این عنصر را یا از خاکستر زغال و یا از غبار باقیمانده از فرآیند تخلیص روی از سنگ معدن تهیه می کنند. از لحاظ شیمیایی ژرمانیم نسبت به سیلیسیم الکتروپوزیتیو تر و فعال تر است. این عنصر در اسیدهای سولفوریک و نیتریک غلیظ به آرامی حل می شود ولی با آب و محلول های رقیق اسیدی و قلیایی وارد واکنش نمی شود.

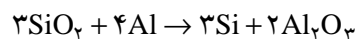
به علت اهمیت چشمگیر و در حال گسترش فناوری های الکترونیکی، سیلیسیم یکی از مهم ترین مواد صنعتی است که به همراه ژرمانیم در ساخت نیم رساناها بکار می روند. سیلیسیم در صنایع متالورژی و تهیه ی ترکیبات سیلیکونی هم کاربردهای دیگری دارد.

۴-۱-۱ روش های تهیه ی سیلیسیم مصرفی در صنایع متالورژی

اولین و قدیمی ترین روشی که برای تهیه ی این عنصر مورد استفاده قرار گرفته است، کاهش حرارتی سیلیسیم دی اکسید با کربن است.



در یک روش دیگر، سیلیسیم دی اکسید را با فلز آلومینیم در دمای زیاد می کاهند:



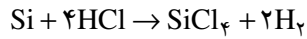
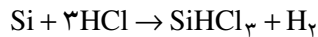
برای استفاده از سیلیسیم در صنایع الکترونیک پیل های فوتوولتایی^۶ و حسگرهای^۷ الکترونیکی و بسیاری از کاربردهای دیگر، باید درجه خلوص سیلیسیم متالورژی افزایش یابد. این خلوص سازی برای تهیه ی سلول های خورشیدی با کارایی زیاد با ابزار الکترونیکی پیشرفته کاملاً ضروری است.



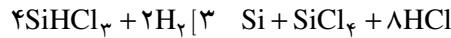
سیلیسیم (Si)

۱- Chips ۲- J.R.Newlands ۳- D.I.Mendeleev ۴- C.A.Winkler
۵- Argyrodite ۶- Photovoltaic cells ۷- Sensors

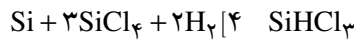
در حال حاضر برای خالص سازی این نافلز، سیلیسیم ناخالص را در دمای C ۶۵۰ با HCl ترکیب می کنند که واکنشی گرماده است و حداقل دو نوع محصول تولید می شود.



این دو محصول، به دلیل داشتن دمای جوش مناسب، با تقطیر جزء به جزء از مخلوط واکنش جدا شده و سپس تری کلروسیلان (SiHCl₃) طی یک مرحله در واکنش زیر که شدیداً گرماگیر است به سیلیسیم خالص تبدیل می شود:



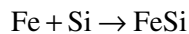
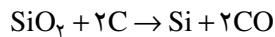
ترکیب تراکلروسیلان نیز در این شرایط به تری کلروسیلان تبدیل می شود:



پرسش: چند وسیله یا شیء را در اطراف خود نام ببرید که در آن ها به نوعی از عنصر سیلیسیم یا ترکیبات آن استفاده شده باشد.

۲-۱-۴ فروسیلیسیم

فروسیلیسیم اصطلاحاً به آلیاژهای آهن با سیلیسیم با درصد خلوص ۸ تا ۹۵ درصد نسبت به سیلیسیم گفته می شود. مهم ترین آلیاژ از این نوع FeSi ۷۵ است اگر چه آلیاژ ۴۵ FeSi نیز به طور گسترده در برخی از کشورها مورد استفاده قرار می گیرد. برای تهیه ی این آلیاژ از SiO₂ با درجه خلوص ۹۸ درصد استفاده می شود. بسته به موقعیت می توان برای تهیه ی این آلیاژها از سنگ معدن یا قراضه ی آهن استفاده کرد. کک های صنعتی و اشکال دیگر کربن نیز برای این منظور مناسب اند. واکنش های اصلی که در کوره های متالورژی انجام می شود به قرار زیر است:

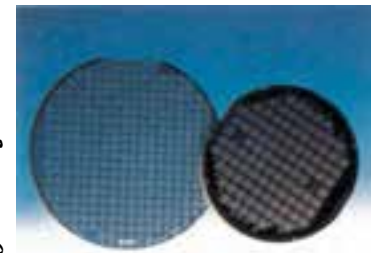


۲-۲-۴ نیم رساناها

نیم رساناها مواد متبلوری هستند که از نظر مقاومت الکتریکی حد واسط اجسام عایق و رسانا قرار می گیرند. به طور کلی، عایق ها شامل موادی چون شیشه، لاستیک، اغلب پلاستیک ها و غیره می شوند و بهترین رساناها را نیز می توان در میان فلزات پیدا کرد. علاوه بر این، مقاومت الکتریکی در نیم رساناها برخلاف مواد رسانا، با افزایش دما کاهش می یابد.

۱-۲-۴ ساختار بلوری نیم رساناها

سیلیسیم یک ماده نیم رساناست. این عنصر در شبکه ی بلور، چهار الکترون لایه ی ظرفیت خود را با اتم های مجاور در پیوندهای کووالانسی شرکت می دهد. سیلیسیم خالص در شبکه بلور خود فاقد الکترون قابل انتقال است. رسانایی الکتریکی سیلیسیم هنگامی افزایش می یابد که در آن لایه ی یکی از دو حالت زیر وجود داشته باشد:



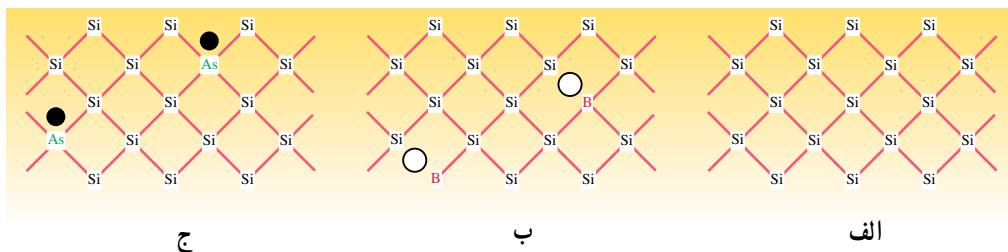
نمایی از یک قطعه الکترونیکی نیم رسانا، ساخته شده از سیلیسیم

۱) در ساختار بلوری سیلیسیم ناخالصی‌های عنصری مانند بور به مقدار محدود موجود باشد.
 ۲) یا در این ساختار بر اثر حضور اتم‌های عنصری چون آرسنیک به‌عنوان ناخالصی، تعداد محدودی الکترون‌های آزاد موجود باشد.

در هریک از این حالت‌ها رسانایی الکتریکی نیم‌رساناهای تشکیل شده کمتر از فلزات است. در اینجا به معرفی مکانیسم تشکیل نیم‌رسانا در هر کدام از دو مورد فوق می‌پردازیم.

۴-۲-۲ دوپینگ^۱

اگر یک عنصر از گروه پنجم جدول تناوبی مانند آرسنیک، فسفر یا آنتیموان در شبکه بلور سیلیسیم جای گیرد، چهار الکترون از پنج الکترون لایه‌ی ظرفیت خود را با اتم‌های سیلیسیم مجاور در تشکیل پیوند به اشتراک می‌گذارد و الکترون پنجم آزاد باقی می‌ماند (شکل ۴-۱). این الکترون می‌تواند در این حالت رسانای جریان برق باشد و این نوع نیم‌رسانا را نوع «n» می‌نامیم.

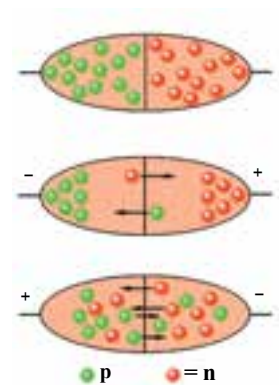


شکل ۴-۱ نیم‌رساناهای نوع n و p — الف — شبکه سیلیسیم ب — نیم‌رسانا نوع p و ج — نیم‌رسانای نوع n (دایره‌های توپر نمایش الکترون و دایره‌های توخالی حفره‌ها هستند)

از سوی دیگر اگر عنصری مانند بور، آلومینیم و گالیم در داخل شبکه‌ی بلور سیلیسیم وارد شوند یک حفره‌ی مثبت در آن تشکیل می‌شود زیرا این عناصر از گروه سوم جدول تناوبی هستند و در لایه‌ی ظرفیت خود سه الکترون دارند. این نیم‌رساناها را با نام «p» می‌شناسیم.

۴-۲-۳ اتصال p - n

اگر دو نیم‌رسانای نوع p و n به هم متصل شوند یک اتصال p - n ساخته می‌شود. در هر بخش از این اتصال مجموعه‌ای از الکترون‌های آزاد و حفره‌های مثبت، با مکانیسمی که در بخش قبل گفته شد، وجود دارد. این ساختار را اصطلاحاً به نام اتصال p - n می‌شناسیم که پایه و اساس ساخت قطعات نیم‌رسانا مانند دیود و ترانزیستور است. اگر یک اتصال p - n طوری در یک مدار الکتریکی قرار گیرد که نیم‌رسانای نوع p به قطب مثبت باتری و نیم‌رسانای نوع n به قطب منفی متصل شوند آنگاه حفره‌های مثبت به سمت محدوده‌ی نیم‌رسانای n حرکت می‌کنند و الکترون‌های آزاد هم به سمت محدوده‌ی p جابه‌جا می‌شوند که به این ترتیب جریان الکتریکی در مدار برقرار می‌شود و در این وضعیت اتصال p - n مانند یک رسانا عمل می‌کند (شکل ۴-۲).



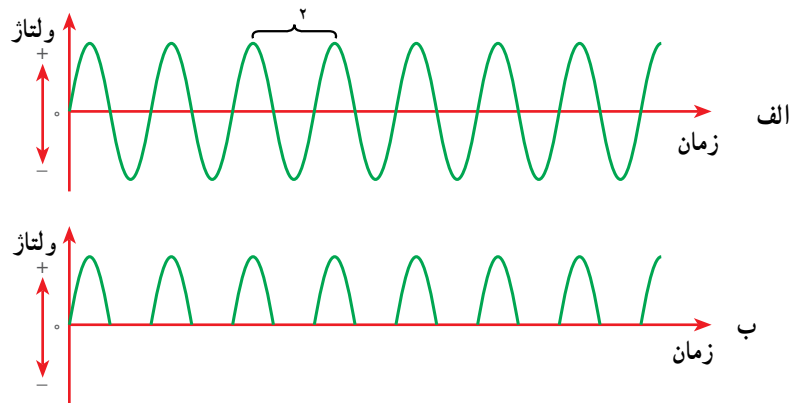
شکل ۴-۲ وضعیت حفره‌ها و الکترون‌ها در یک نیم‌رسانا در موقع برقراری جریان‌های الکتریکی در یک اتصال p - n

اگر اتصال p - n به‌طور معکوس در مدار قرار گیرد نیم‌رسانای p به قطب منفی و نیم‌رسانای n به قطب مثبت متصل خواهد شد. پس در این صورت حفره‌های مثبت به سمت کاتد (قطب منفی) و الکترون‌ها به سمت آند (قطب مثبت) می‌روند و به این ترتیب یک منطقه‌ی تخلیه^۲ در نزدیکی محل

۱- doping

۲- depletion Zone

اتصال p-n تشکیل می‌شود. بنابراین، در چنین شرایطی تعداد بسیار کمی از حامل‌های بار الکتریکی بین کاتد و آند جابه‌جا می‌شوند، یعنی در واقع هیچ جریانی از اتصال مذکور عبور نمی‌کند و در این صورت اتصال مذکور همچون یک عایق عمل می‌کند. براساس آنچه که گفته شد، یک اتصال p-n می‌تواند نقش یکسوکننده‌ی جریان را برعهده داشته باشد. این همان وظیفه‌ای است که دیودها در مدارهای الکتریکی برعهده دارند. دیود در واقع یک اتصال p-n است که برای یکسو کردن جریان‌های متناوب به کار می‌رود. از آنجایی که در جریان‌های متناوب در هر ثانیه چندین بار جای قطب‌های مثبت و منفی عوض می‌شود. بنابراین، به همین تعداد محل کاتد و آند متصل به یک اتصال p-n نیز در آن تغییر می‌کند، در این حالت وظیفه اتصال p-n (مثلاً یک دیود ساده) آن است که فقط در یکی از این دو حالت سبب عبور جریان شود و در حالت معکوس از عبور آن جلوگیری کند. به طوری که در شکل ۳-۴ ملاحظه می‌شود، نتیجه‌ی این اعمال حذف نیم‌موج‌های منفی جریان متناوب است. این عمل در علم الکترونیک یکسوسازی^۱ نامیده و توسط دیودها انجام می‌شود.



شکل ۳-۴ شکل موج یک جریان متناوب سینوسی: الف - قبل و ب - بعد از عبور آن از یک اتصال p-n (دیود)

۳-۴ نافلزات عمده صنعتی - نیتروژن و فسفر

نیتروژن اولین عنصر گروه ۵ جدول تناوبی است که فراوان‌ترین عنصر آزاد قابل دسترس بشر نیز می‌باشد. این عنصر به صورت گاز ۷۸/۱٪ حجم اتمسفر کره زمین را تشکیل می‌دهد. پرسش: ۷۸/۱٪ حجمی یعنی چند درصد وزنی؟ فرض کنید چگالی هوا ۱/۲۹ گرم بر لیتر باشد. هرساله چندین مگا تن از این عنصر برای استفاده در صنایع گوناگون از هوای اطراف کره‌ی زمین جدا می‌شود. همچنین ترکیبات حاوی این عنصر برای گونه‌های حیاتی ضروری است. امروزه استفاده از کودهای شیمیایی حاوی عنصر نیتروژن برای تثبیت میزان این عنصر حیاتی در خاک، شیوه‌ی کاملاً شناخته شده و رایجی است. به همین دلیل ترکیبات نیتروژن‌دار در صنایع کودهای شیمیایی در حال حاضر، از تولیدات مهم صنایع شیمیایی محسوب می‌شود.



فسفر قرمز و سفید

فسفر نیز با عدد اتمی ۱۵ عنصر دوم گروه ۵ جدول تناوبی است. این عنصر در ترکیبات خود اعداد اکسایش ۳- تا ۵+ را نشان می‌دهد. فسفر در حالت عنصری دارای سه نوع «چند شکلی»^۲ است که عبارتند از فسفر سفید، قرمز و سیاه.

۱- rectify

۲- allotropy

اشکال دیگر فسفر از این سه نوع «چندشکلی» تهیه می‌شوند. بخش مهمی از خواص شیمیایی فسفر شبیه خواص عنصر سر گروه خود یعنی نیتروژن است. این شباهت‌ها از انواعی است که در مورد خواص شیمیایی اکسیژن و گوگرد نیز مشاهده می‌شوند. به عنوان مثال، در حالی که دو عنصر اکسیژن و نیتروژن به صورت گازهای دو اتمی هستند فسفر و گوگرد دارای چند شکلی‌های متعددی که از تجمع تعداد متفاوتی از اتم‌ها در حالت جامد ایجاد می‌شوند.

به دلیل نقش منحصر به فردی که دو عنصر نیتروژن و فسفر به عنوان کودهای شیمیایی در رشد و نمو نباتات دارند این دو عنصر از اهمیت صنعتی و اقتصادی قابل توجهی نیز برخوردارند. در اینجا به منظور بررسی این اهمیت به معرفی صنعت کودهای شیمیایی می‌پردازیم.

۴-۳-۱ کودهای شیمیایی

گیاهان مانند تمام موجودات زنده‌ی دیگر برای رشد و بقای خود به مواد غذایی خاصی احتیاج دارند. کود اصطلاحاً به ماده‌ای (مواد) گفته می‌شود که به خاک کشاورزی (و گاهی بر روی برگ گیاه) می‌افزاییم تا مواد غذایی مورد نیاز برای رشد، باردهی و تکثیر گیاه را تأمین کند. به طور کلی، کودها را برحسب ترکیب شیمیایی آن‌ها به صورت زیر طبقه‌بندی می‌کنیم:

(۱) کودهای شیمیایی که حاوی ترکیبات معدنی یا ترکیبات سنتزی آلی‌اند.

(۲) کودهای آلی که از فضولات حیوانی، پسماندهای گیاهی (کمپوست^۱ و کود گیاهی) یا مواد حاصل از فساد زباله‌ها و فاضلاب‌های شهری تهیه می‌شوند.

(۳) مواد بهبود دهنده‌ی خاک که نقش اصلی آن‌ها اصلاح خواص فیزیکی خاک مانند خاصیت گذردهی آب و هوا در خاک است.

کودهای شیمیایی را برحسب تنوع و درصد عناصر تغذیه‌کننده خاک به صورت زیر طبقه‌بندی می‌کنند:

(۱) کودهای ساده که فقط حاوی یک ماده‌ی تغذیه‌کننده‌ی اولیه برای خاک هستند مانند کودهای نیتروژن‌دار (N)، فسفردار (معمولاً برحسب میزان P_2O_5 بیان می‌شوند) و پتاسیم‌دار (برحسب K_2O).

(۲) کودهای مرکب که از دو یا چند ماده‌ی تغذیه‌کننده فوق تشکیل می‌شوند که گاهی به این کودها مواد ریزمغذی^۲ نیز می‌افزایند.

(۳) کودهای ریز مغذی موادی را شامل می‌شوند که به مقدار کم برای تغذیه‌ی گیاه ضروری است و برخلاف انواع دیگر کودها به میزان سالیانه ۱ تا ۵۰۰ گرم در هکتار مورد نیاز گیاه است. عناصری چون آهن (Fe)، منگنز (Mn)، مس (Cu)، گوگرد (S)، بور (B) و مولیبدن (Mo) به صورت ترکیبات شیمیایی گوناگون جزء این کودها به‌شمار می‌آیند. علاوه بر این مواد، ترکیبات کلسیم و منیزیم نیز برای تنظیم اسیدیته‌ی خاک ضروری هستند.

تمام عناصر تغذیه‌کننده‌ی گیاه تا حدودی در خاک یا مواد طبیعی دیگر وجود دارند، اما بجز برخی از عناصر ریز مغذی در بقیه‌ی موارد معمولاً مقدار این عناصر به اندازه‌ای نیست که برای



کود اوره

۱- compost

۲- micronutrients

رشد و نمو گیاهان کافی باشد. به همین دلیل و نیز به علت اهمیت کشاورزی در زندگی بشر، امروزه کود یکی از مهم‌ترین محصولات صنایع شیمیایی محسوب می‌شود.

۴-۳-۲ منابع تأمین‌کننده‌ی مواد اولیه‌ی کودهای شیمیایی

مواد اولیه‌ی مورد نیاز برای تهیه‌ی کودهای شیمیایی به‌طور عمده عبارتند از:

(۱) هیدروژن و نیتروژن برای سنتز آمونیاک

(۲) سنگ معدن فسفات برای تهیه‌ی کودهای فسفردار

(۳) مواد معدنی پتاسیم‌دار

(۴) گوگرد

برای این منظور ترکیبات گوگردی نه تنها یک تغذیه‌کننده‌ی اصلی خاک‌های کشاورزی است، بلکه از این عنصر به‌عنوان ماده‌ی اولیه در تهیه‌ی سولفوریک اسید استفاده می‌شود. این اسید برای تهیه‌ی فسفتریک اسید از سنگ معدن فسفات نیز کاربرد دارد. (جزئیات این فرآیند صنعتی در بخش ساخت کودهای فسفردار معرفی می‌شود). گرچه می‌توان از نیتریک اسید برای انحلال سنگ‌های فسفات‌دار استفاده کرد ولی به‌طور کلی در ۸۵٪ موارد برای این منظور استفاده از سولفوریک اسید اقتصادی‌تر است. به هر حال، چنانچه زمانی فرا رسد که گوگرد همچون دهه‌های گذشته کمیاب و گران‌قیمت شود، آن‌گاه استفاده از نیتریک اسید تهیه‌شده از آمونیاک جایگزین مناسبی برای سولفوریک اسید (در فرآیند تهیه‌ی کودهای فسفردار) خواهد بود.

۴-۳-۳ کارایی کودهای شیمیایی

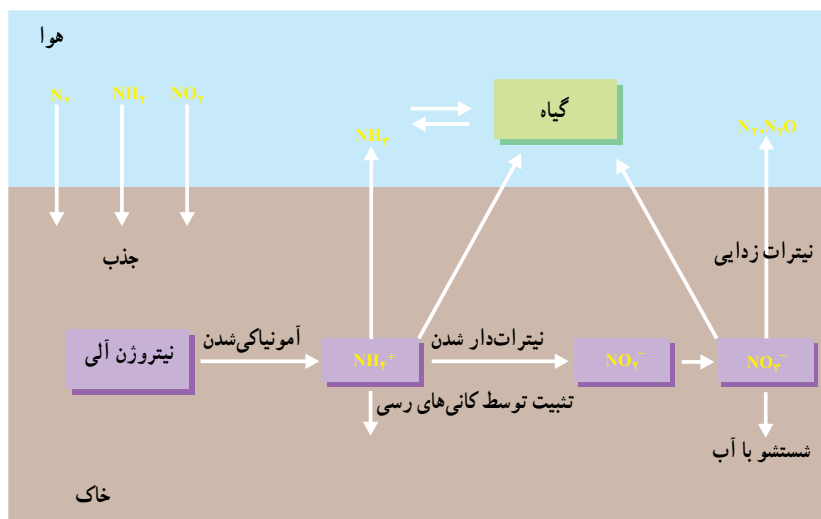
بسیاری از کودهای شیمیایی در آب محلول‌اند و به همین دلیل در فصول پرباران سال به راحتی از خاک زراعتی شسته می‌شوند. علاوه بر این فرآیندهای نیترات‌دار شدن^۱ و نیترات‌زدایی^۲ در خاک سبب آزاد شدن اکسیدهای نیتروژن و گاز نیتروژن در خاک می‌شوند. به‌طور کلی، پس از اتمام یک دوره‌ی زراعتی تنها مقادیر کمی مواد غذایی نیتروژن‌دار برای استفاده‌ی گیاه جهت دوره‌ی بعدی در خاک باقی می‌ماند. فسفات‌های محلول در آب به سرعت در خاک به شکل‌های کم‌محلول تبدیل می‌شوند. این مواد از بسیاری خاک‌ها شسته نمی‌شوند و به همین علت میزان دسترسی گیاهان به این نوع کودها کم است. استفاده از کودهای فسفردار تابع عواملی چون وضعیت تغذیه‌ی خاک، نوع محصول، شرایط آب و هوایی و عوامل دیگر است. میزان جذب آن در خاک به‌وسیله‌ی ریشه‌ی گیاه از ۶ تا ۳۰ درصد متغیر است اما بیشتر فسفات باقیمانده در خاک به تدریج در دوره‌های زراعتی بعدی مورد مصرف گیاه قرار می‌گیرد ولی سرعت جذب آن‌ها به مراتب کاهش می‌یابد.

کودهای پتاسیم‌دار معمولاً به شکل‌های کلرید، سولفات و فسفات عرضه می‌شود و کاملاً در آب محلول‌اند. این نمک‌ها به تدریج و با گذشت زمان در خاک عمل تبادل کاتیون انجام می‌دهند یعنی کاتیون‌های قلیایی خود را با کاتیون‌های قلیایی خاکی تعویض می‌کنند و به ترکیبات کم‌محلول تبدیل می‌شوند. این ترکیبات کم‌محلول در اغلب موارد به راحتی از خاک شسته نمی‌شوند به همین دلیل میزان دسترسی گیاهان به این نوع کودها کاهش می‌یابد. وضعیت پتاسیم در خاک بسیار شبیه به کودهای فسفردار است و میزان قابلیت دسترسی این کاتیون در خاک به زمان آخرین برداشت زراعتی

۱- nitrification

۲- denitrification

بستگی دارد. برای درک مطالب این بخش به عنوان مثال چرخه‌ی نیتروژن در خاک در شکل ۴-۴ به تصویر کشیده شده است.



شکل ۴-۴ چرخه‌ی نیتروژن در طبیعت. جابجایی این عنصر بین خاک، گیاه و اتمسفر

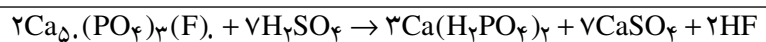
۴-۳-۴ روش ساخت کودهای شیمیایی

در اینجا به بحث در مورد روش‌های شیمیایی تهیه‌ی کودهای معدنی مهم می‌پردازیم. به طوری که در بخش‌های قبلی این فصل ذکر شد، کودهای معدنی از سه نوع اصلی تشکیل شده‌اند که عبارتند از کودهای حاوی عناصر: نیتروژن (N)، فسفر (P) و پتاسیم (K). هر یک از این کودها به تنهایی جزو کودهای ساده طبقه‌بندی می‌شوند و مخلوط این کودها بر اساس تقسیم‌بندی جهانی با نام‌های اختصاری NPK (کودهایی با مقادیر استاندارد از هر سه عنصر فوق)، NP، NK و PK معرفی می‌شوند که به طور کلی جزو کودهای مرکب بشمار می‌آیند. نکته‌ی قابل توجه این که میزان تولید برخی از این کودهای ساده بعد از تولید سیمان بیشترین سهم را در میان تولید ترکیبات شیمیایی دارد.

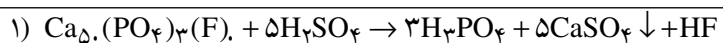
۴-۳-۵ ساخت کودهای شیمیایی فسفردار

۱- به خاطر سپردن این فرمول‌ها الزامی نیست.

الف - سوپر فسفات: ساخت این کود بر اساس واکنش بین کانی آپاتیت، $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$ و سولفوریک اسید انجام می‌گیرد:



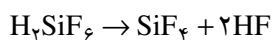
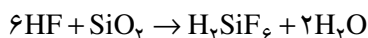
این واکنش در دو مرحله تکمیل می‌شود که عبارتست از:





یک معدن سنگ فسفات

در مرحله‌ی نخست، کلسیم سولفات و فسفریک اسید تشکیل می‌شوند. سپس فسفریک اسید تولید شده در زمانی نسبتاً طولانی مجدداً با آپاتیت وارد واکنش می‌شود و کلسیم دی‌هیدروژن فسفات آبدار تولید می‌کند. بخشی از فلوئورید موجود در آپاتیت (۱۰ تا ۴۰ درصد) به صورت سیلیسیم تترافلوئورید (SiF_۴) گازی آزاد می‌شود و بخشی دیگر از آن در کود باقی می‌ماند.



تولید کود سوپر فسفات در مقیاس صنعتی در پنج مرحله انجام می‌شود که عبارتند از:

(۱) خرد کردن سنگ معدن فسفات؛

(۲) واکنش آن با سولفوریک اسید؛

(۳) جمع‌آوری محصول فرآیند نخست؛

(۴) انجام فرآیند (معادله (۲) داخل کادر)؛

(۵) تشکیل محصول سوپر فسفات به شکل تجاری.

ب - آمونیوم فسفات: به‌طور کلی سه نوع آمونیوم فسفات (به‌صورت جداگانه یا مخلوط) در

کودهای شیمیایی مورد مصرف قرار می‌گیرند که عبارتند از:

(۱) مونو آمونیوم فسفات (MAP) به فرمول NH_۴H_۲PO_۴

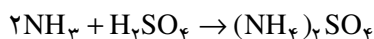
(۲) دی آمونیوم فسفات (DAP) به فرمول (NH_۴)_۲HPO_۴

(۳) آمونیوم پلی فسفات (APP) به فرمول NH_۴PO_{۳, n}.

البته تری آمونیوم فسفات یک محصول تجاری نیست زیرا میزان بخار آمونیاک حاصل از آن زیاد است و از این رو آلاینده محیط زیست محسوب می‌شود. مونو و دی آمونیوم فسفات‌ها جزو کودهای جامد محسوب می‌شوند، حال آنکه آمونیوم پلی فسفات‌ها در کودهای مایع (محلول) کاربرد دارد، زیرا مانند فسفات‌های ساده در آب بسیار محلول است همچنین آمونیوم پلی فسفات به دلیل قدرت کمپلکس‌کنندگی خوبی که دارد با ناخالصی‌هایی چون یون‌های آهن، آلومینیم و منیزیم و برخی کاتیون‌های دیگر کمپلکس‌های محلولی تشکیل می‌دهد. کودهای حاوی آمونیوم فسفات نسبتاً ناخالص‌اند زیرا در تهیه‌ی آن‌ها از فسفریک اسید ناخالص استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال، مونو آمونیوم فسفات تجاری حاوی ۱۱ تا ۱۳ درصد نیتروژن و ۴۸ تا ۵۳ درصد فسفر (بر حسب P_۲O_۵) می‌باشد در حالی که به‌طور نظری باید دارای ۱۲/۲ درصد نیتروژن و ۶۱/۷ درصد P_۲O_۵ باشد و یا دی آمونیوم فسفات ۱۶ تا ۱۸ درصد نیتروژن و ۴۶ تا ۴۷ درصد P_۲O_۵ دارد در صورتی که باید ۲۱/۱ درصد نیتروژن و ۵۳/۷ درصد P_۲O_۵ داشته باشد.

۴-۳-۶ ساخت کودهای نیتروژن دار

الف - آمونیوم سولفات: این ترکیب محصولی جانبی در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی است. البته می‌توان آمونیوم سولفات را از خنثی کردن سولفوریک اسید با آمونیاک تولید کرد.



این واکنش در ظروف مخصوصی انجام می‌شود تا زمان کافی برای رشد بلورهای محصول

فراهم شود. این بلورها باید ویژگی مشخص برای استفاده در کشاورزی داشته باشند. اگر غلظت سولفوریک اسید بیش از ۷۰٪ باشد و از آمونیاک (گازی) برای این منظور استفاده شود، در این صورت گرمای حاصل از واکنش به اندازه‌ای خواهد بود تا آب موجود در محیط واکنش را تبخیر کند. چنانکه گفته شد آمونیوم سولفات به عنوان محصول جانبی در برخی فرآیندهای دیگر نیز تولید می‌شود. برخی از این فرآیندها عبارتند از:

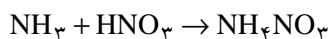


نمایی از پتروشیمی شیراز

– جذب گوگرد دی‌اکسید تشکیل شده به هنگام اکسایش کانی‌های سولفیدی.
– انحلال گوگرد دی‌اکسید، حاصل از سوخت‌های فسیلی در نیروگاه‌های برق، در آمونیاک و اکسایش محلول حاصل با جریان هوا.

– جذب آمونیاک تولید شده به عنوان محصول جانبی در فرآیند ساخت کک و تبدیل آن به آمونیوم سولفات

ب – آمونیوم نترات: این ترکیب بر اثر خنثی شدن نیتریک اسید با گاز آمونیاک و طی یک واکنش شدیداً گرماده تولید می‌شود:



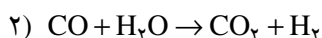
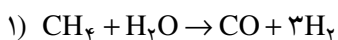
پایداری گرمایی آمونیوم نترات اجازه می‌دهد تا اندازه ظرف واکنش تا حد ممکن کوچک باشد، نیتریک اسید مورد استفاده باید عاری از کلریدهای محلول باشد و نیز مقدار اسید مصرف شده نباید بیش از مقدار استوکیومتری باشد. اگر نیتریک اسید بیش از ۵۰ درصد استفاده شود، ممکن است بتوان آب موجود در محیط واکنش را بر اثر گرمای ایجاد شده در ضمن واکنش تبخیر کرد، بی‌آنکه احتیاج به استفاده از انرژی اضافی باشد. به این ترتیب، آمونیوم نترات مذاب که از ظرف واکنش خارج می‌شود حاوی ۳ تا ۵ درصد آب است و وقتی در برخی از موارد این مقدار به ۵٪ برسد در این صورت چنین محصولی را می‌توان به‌طور مستقیم و بدون خشک کردن مصرف کرد.

ج – اوره: اوره یا کاربامید با فرمول بسته H_2NCONH_2 یکی از مهم‌ترین کودهای شیمیایی است. عمده‌ترین مصرف این ترکیب به عنوان کودهای نیتروژن‌دار در کشاورزی است. از این ماده در خوراک دام و در تهیه مواد شیمیایی دیگر نیز استفاده می‌شود. اوره به روش صنعتی از واکنش کربن دی‌اکسید با آمونیاک تولید می‌شود. کربن دی‌اکسید یک محصول جانبی است که در فرآیند تهیه گاز هیدروژن از گاز طبیعی و یا نفت خام به‌دست می‌آید و چون از این هیدروژن برای سنتز آمونیاک استفاده می‌شود، بنابراین، در اغلب مجتمع‌های پتروشیمی در کنار یک واحد آمونیاک واحد ساخت اوره نیز وجود دارد.

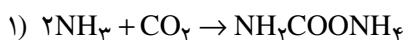


نمایی از پتروشیمی خراسان یکی از تولیدکنندگان آمونیاک و اوره در کشور

واکنش‌های تهیه هیدروژن از گاز طبیعی



واکنش‌های تهیه اوره



واکنش اول در فشار زیاد، به طور کمی انجام می‌شود، برای رسیدن به محصول نهایی (اوره)، آمونیوم کاربامات حاصل از این واکنش در یک واکنش تعادلی با آب شرکت می‌کند. به این ترتیب، ۷۰٪ از کربن دی‌اکسید مصرفی به اوره تبدیل می‌شود. این بازده هنگامی حاصل می‌شود که نسبت آمونیاک به کربن دی‌اکسید ۴ به ۱ و دما و فشار واکنش به ترتیب 200°C و 250° اتمسفر باشد. پرسش: هیدروژن را می‌توان از برق‌کافت آب نیز تهیه کرد. از نظر اقتصادی در چه شرایطی این روش نسبت به روش فوق می‌تواند مقرون به صرفه باشد؟

۴-۳-۷ ساخت کودهای پتاسیم دار

الف - پتاسیم کلرید: پتاسیم کلرید در آب دریاها، سنگ‌های تبخیری (نمکی) یافت می‌شود. این سنگ‌ها معمولاً دارای کانی‌ها و نمک‌های زیر هستند:

(۱) سنگ نمک، حاوی سدیم کلرید

(۲) سیلوانیت^۱ یا پتاسیم کلرید

(۳) کارنالیت یا پتاسیم منیزیم کلرید ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

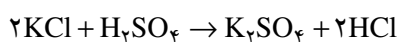
(۴) منیزیم سولفات ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

(۵) پتاسیم منیزیم کلرید سولفات ($(\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)

(۶) کلسیم سولفات.

برای جدا کردن پتاسیم کلرید از این مخلوط باید قبلاً سنگ‌های نمکی را کاملاً آسیاب کرد. سپس پتاسیم کلرید موجود در محلول این سنگ‌ها را با یکی از روش‌های زیر جدا کرد. فرآیند انحلال گرمایی، روش شناورسازی^۲، جزء به جزء شدن الکتروستاتیکی^۳ و جداسازی گرانشی^۴. گاهی نیز این فرآیندها با یکدیگر تلفیق می‌شوند.

ب - پتاسیم سولفات: این ترکیب از پتاسیم کلرید ساخته می‌شود. به این ترتیب که محلول پتاسیم کلرید با سولفوریک اسید یا با مخلوطی از گوگرد دی‌اکسید و هوا وارد واکنش می‌شود:

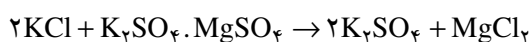


در روش استفاده از سولفوریک اسید، به دلیل انجام واکنش در دمای حدود 700° درجه سلسیوس مشکل خوردگی در واکنش‌های شیمیایی قابل توجه است.

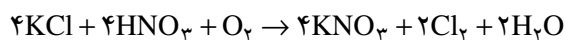
پتاسیم سولفات را می‌توان از واکنش جانشینی دوگانه با فلزات دیگر به خصوص منیزیم تهیه کرد. این فرآیند در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول یک نمک مضاعف تهیه می‌شود:



سپس این نمک دوتایی جداسازی شده و مجدداً با پتاسیم کلرید وارد واکنش می‌شود:



ج - پتاسیم نترات: این ترکیب نیز از واکنش پتاسیم کلرید با نیتریک اسید تهیه می‌شود:



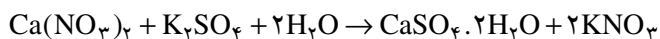
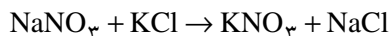
۱- Sylvinite

۲- Floatation

۳- electrostatic Fractionation

۴- cravitational Separation

در واقع این فرآیند بسیار پیچیده تر از آن است که در یک واکنش ساده معرفی شود. یک روش دیگر برای تهیه پتاسیم نترات وجود دارد که در آن پتاسیم کلرید ضمن انجام واکنش جانشینی دوگانه با نترات های فلزات دیگر مانند سدیم، کلسیم یا آلومینیم، آمون خود را تعویض می کند.



۴-۳-۸ کودهای شیمیایی و مسایل زیست محیطی

به طور کلی، پتانسیل های آلوده کننده هوا و آب در تولید و استفاده از کودهای شیمیایی قابل توجه است. از شش نوع آلوده کننده هوا، سه نوع آن در ساخت کودهای شیمیایی مشاهده می شوند. این سه عبارتند از:

(۱) اکسیدهای گوگرد که در فرآیند تهیه سولفوریک اسید آزاد می شوند.

(۲) اکسیدهای نیتروژن که در تهیه نیتریک اسید و آمونیوم نترات تولید می شود.

(۳) ذرات معلق.

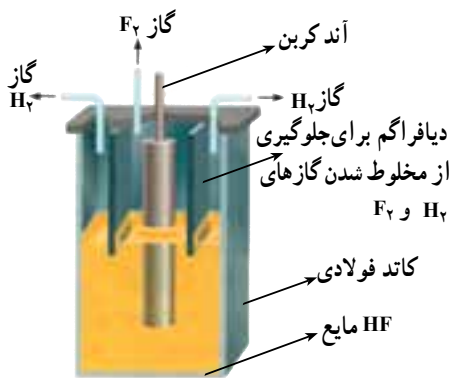
ضایعات کارخانه های تهیه فسفریک اسید نیز دارای مقادیر زیادی کلسیم سولفات و فلوئورید است. همچنین کودهای فسفردار مقادیر قابل توجهی از فلزات واسطه سنگین را به همراه ترکیبات فلوئوردار به خاک های کشاورزی وارد می کنند که بر اثر استفاده طولانی مدت از این کودها بتدریج آلودگی های مزبور در خاک تجمع یافته و به مرز خطرناکی می رسند. همچنین بر اثر انحلال کودهای نیتروژن دار که در نتیجه آبیاری کشاورزی وارد سفره های آب های زیرزمینی می شوند عوامل شیمیایی در این آب ها به تدریج افزایش یافته و این منابع را آلوده می کنند. از عوامل آلوده کننده دیگر، آزاد شدن اکسیدهای نیتروژن از کودهای نیتروژن دار در زمین های کشاورزی است. این گازها نقش مؤثری در تخریب لایه ی اوزون و تشدید اثرهای مخرب ناشی از آن دارد.

پرسش: انواع آلوده کننده های هوا کدامند؟

۴-۴ نافلزات عمده صنعتی - فلوئور

فلوئور در شرایط عادی عنصری است گازی به رنگ زرد با بویی که خیلی زود سبب خستگی می شود. این عنصر با داشتن عدد اتمی ۹ بالاترین خانه را در گروه هالوژن ها اشغال می کند و نزدیکترین گاز بی اثر به آن تئون است. فلوئور با آرایش الکترونی $1s^2 2s^2 2p^5$ و به دلیل موقعیت در جدول تناوبی به عنوان الکترون گاتیو ترین عنصر شناخته می شود.

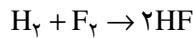
این عنصر با دریافت یک الکترون در لایه ی ظرفیت خود آرایش الکترونی گاز بی اثر تئون را بدست می آورد و عنصری یک ظرفیتی محسوب می شود. این ساختار الکترونی در تشکیل مولکول F_2 نیز نقش دارد و به علت همین قابلیت اکسندگی قوی است که مولکول F_2 به صورت آزاد در طبیعت وجود ندارد و نیز هیچ اکسنده ای نمی تواند در تهیه ی آن (از یون فلوئورید) مورد استفاده قرار گیرد.



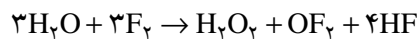
شکل ۵-۴ دستگاه تهیه گاز F_2 با روش برقکافت

تنها راه تهیه ی گاز فلوئور برقکافت فلوئوریدها در محلول غیرآبی است (شکل ۵-۴). در واقع برای نخستین بار، در سال ۱۸۸۶ هنری مواسان^۱، شیمیدان فرانسوی، این گاز را از برقکافت محلول پتاسیم فلوئورید در هیدروفلوئوریک اسید (بدون آب) تهیه نمود.

خواص شیمیایی گاز فلوئورید با طبیعت اکسیدکنندگی قوی آن مرتبط است و واکنش آن با مواد دیگر اغلب با وقوع واکنش های انفجاری همراه است. به عنوان نمونه، گاز هیدروژن با این گاز در یک واکنش انفجاری و گرماده شرکت می کند:



از واکنش نهایی این گاز با آب علاوه بر HF محصول OF_2 و هیدروژن پراکسید نیز تهیه می شود:



پرسش: به نظر شما برای تهیه ی بالاترین عدد اکسایش یک عنصر فلزی، کدام نمک آن مناسب تر است؟ چرا؟

اکسژن فلوئورید ماده ای است که نمی توان آن را از واکنش مستقیم تهیه کرد. از سوی دیگر کربن و فلوئور به طور مستقیم با هم وارد واکنش شده و کربن تترافلوئورید CF_4 را تولید می کنند که یک ماده گازی با میل ترکیبی ناچیز است. ترکیب معادل آن SiF_4 است که به راحتی آبکافت می شود. پرسش: چرا فلوئور به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی شود؟

۴-۴-۱ منابع معدنی فلوئوردار

فلوئور به صورت عنصر در طبیعت موجود نیست و به طور متوسط به میزان ۰/۰۶ تا ۰/۰۷ درصد به شکل ترکیبات معدنی در پوسته زمین یافت می شود. با این که ترکیبات معدنی بسیاری حاوی فلوئور هستند ولی در مقیاس صنعتی فقط سه منبع قابل توجه به عنوان ماده ی اولیه ترکیبات فلوئوردار مورد بهره برداری قرار می گیرند که عبارتند از:

(۱) کریولیت طبیعی ($AlF_3 \cdot 3NaF$) که در تولید فلز آلومینیم به روش برقکافت مذاب^۲ به عنوان ماده گدازآور^۳ مورد استفاده قرار می گیرد و به همین دلیل امروزه منابع معدنی آن شدیداً کاهش یافته است و به تدریج جای خود را به استفاده از کریولیت سنتزی داده است.

(۲) فلوئوریت یا فلوئورسپار (CaF_2) که در حال حاضر گسترده ترین منبع قابل بهره برداری فلوئوردار در طبیعت است.

(۳) فلوئور و آپاتیت ($Ca_5(PO_4)_3F$) که ماده اولیه ی تولید کودهای فسفردار است و این کانی در آینده مهم ترین منبع استخراج فلوئور از طبیعت خواهد بود.

۴-۴-۲ آلومینیم فلوئورید و فلوئور و آلومینات ها

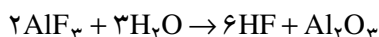
آلومینیم فلوئورید و کریولیت دو ترکیب مهم حاوی آلومینیم و فلوئور هستند که از نظر صنعتی از اهمیت زیادی برخوردارند. کاربرد اصلی آن ها به عنوان ماده گدازآور در واکنشگاه های تهیه ی آلومینیم به روش برقکافت است که بیش از ۹۵٪ کاربرد این ماده را شامل می شود. AlF_3 ترکیب سفیدرنگی است که در حالت جامد و در فشار جو ذوب نمی شود بلکه تصعید خواهد شد. این ترکیب

۱- Henri Moissan

۲- Hall - Heroult Process

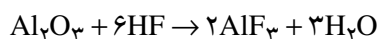
۳- Flux

در ۲۵° درجه سلسیوس و در حضور آب به راحتی آبکافت می‌شود :

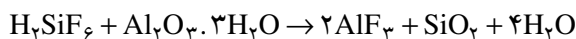


به همین دلیل فرآیند تهیه AlF_3 خالص از AlF_3 ، H_2O بسیار مشکل است. به طور کلی برای تهیه این ماده سه روش صنعتی وجود دارد که عبارتند از :

(۱) فرآیند هیدروفلوئوریک : در این روش آلومین سه آبه ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) در دمای ۸۰° درجه سلسیوس تحت اثر هیدروفلوئوریک اسید قرار می‌گیرد تا کاملاً آن را حل کند. سپس $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در محلول اشباع شده رسوب می‌کند که بعداً این محصول طی یک یا دو مرحله خشک شده و تکلیس می‌شود :



(۲) فرآیند فلئوروسیلیسیک اسید : در این روش فلئور حاصل از فرآیند تهیه فسفریک اسید از سنگ فسفات به صورت H_2SiF_6 با غلظت ۱۵٪ بازیابی شده و با آلومین در ۶۰° درجه سلسیوس وارد واکنش می‌شود.



(۳) بازیابی فلئور ضمن فرآیند تولید آلومینیم : هنگام برکافت مخلوط کریولیت با آلومین در واکنشگاه‌های تهیه فلز آلومینیم مقادیری از AlF_3 و NaAlF_4 تصعید می‌شوند که امروزه به دلایل زیست محیطی باید آن‌ها را جذب و مجدداً به شکل ترکیبات فلئوردار مورد استفاده قرار داد. این کار با جذب فلئوریدهای آزاد شده در سطح آلومین انجام می‌شود. فلئوروالومینات‌ها نیز دسته‌ای از مواد حاوی عناصر آلومینیم و فلئور هستند که می‌توان آن‌ها را با فرمول بسته‌ی $x\text{AlF}_3 \cdot y\text{MF}$ نشان داد. در این فرمول ۳ . X ، ۱۰ . y ، ۵ و M یک فلز قلیایی یا قلیایی خاکی است. کریولیت با فرمول $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ یکی از مهمترین فلئوروالومینات‌های صنعتی است. کاتیون‌های دیگری چون Ca ، Mg ، Li ، K ، Sr ، NH_4^+ و مخلوط Na و Li نیز در ساختار فلئوروالومینات‌های طبیعی یافت می‌شوند.

۴-۵ نافلزات عمده‌ی صنعتی — اکسیژن و گوگرد

اکسیژن با داشتن عدد اتمی ۸ اولین خانه‌ی گروه ششم جدول تناوبی را اشغال می‌کند و فراوان‌ترین عنصر کره‌ی زمین است. این عنصر به صورت آزاد و ترکیب یافت می‌شود. به عبارت دیگر، نه تنها اکسیژن ۲۳ درصد گازهای اتمسفر زمین را تشکیل می‌دهد بلکه مجموعاً شامل ۴۶٪ مواد سازنده‌ی کره خاک^۲ و تقریباً ۸۵ درصد ترکیب شیمیایی کره‌ی آب^۳ را دربر می‌گیرد. کشف اکسیژن در سال‌های ۱۷۷۳ و ۱۷۷۴ به طور مستقل توسط شیل^۴ و پرستلی^۵ انجام شد.

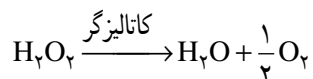
در حال حاضر اکسیژن در مقیاس وسیع از تقطیر هوای مایع در دمای منهای ۱۸۳° درجه سلسیوس تهیه می‌شود. معمولاً با اکسیژن تهیه شده از این طریق مقادیر ناچیزی گاز نیتروژن و آرگون به شکل ناخالصی همراه است. علاوه بر روش تقطیر هوا، برخی روش‌های آزمایشگاهی نیز برای



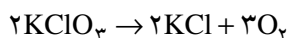
گوگرد معدنی

۱- hydrolysis ۲- Lithosphere ۳- hydrosphere ۴- C.W.Sheelee ۵- J.Priestley

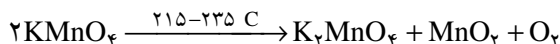
تهیه‌ی مقادیر کم اکسیژن وجود دارد. به عنوان مثال، در روش برقکافت، محلول پتاسیم هیدروکسید با الکترودهای نیکلی، اکسیژن مرطوب تولید می‌کند. روش دیگر برای این منظور تجزیه کاتالیزی محلول ۳۰٪ آب اکسیژنه توسط ورقه‌های نازک نیکل با پوشش پلاتین است:



برخی از نمک‌های پتاسیم اکسوآسیدها مانند پتاسیم کلرات در دمای ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس تجزیه شده و اکسیژن مولکولی تولید می‌کنند:



در این روش اگر مقدار کمی MnO_2 به پتاسیم کلرات اضافه شود دمای تجزیه‌ی آن به کمتر از ۱۵۰ درجه سلسیوس تقلیل می‌یابد. در هر حال بهترین روش آزمایشگاهی برای تهیه‌ی مقادیر کنترل شده‌ی اکسیژن خالص تجزیه‌ی حرارتی KMnO_4 است:



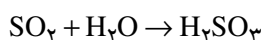
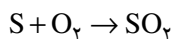
بسیاری از کاربردهای صنعتی ترکیبات اکسیژن‌دار در بخش‌های مختلف این کتاب معرفی شده‌اند. بجز این موارد از اکسیژن (در مقادیر بسیار زیاد) در فرآیندهای صنعتی مانند تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید و پروپیلن به پروپیلن اکسید استفاده می‌شود.

گوگرد از نظر فراوانی در پوسته‌ی زمین در مرتبه پانزدهم قرار دارد و از لحاظ فراوانی در عالم مرتبه نهم را داراست. این عنصر به‌طور گسترده و به اشکال گوناگون در طبیعت یافت می‌شود. گوگرد از نظر صنعتی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. گرچه کمتر از ۱۰ درصد آن به‌صورت عنصری در تهیه‌ی کربن دی‌سولفید (CS_2)، لاستیک، سموم، مواد دارویی و آرایشی مصرف می‌شود ولی بزرگ‌ترین حجم مصرفی آن در تهیه سولفوریک اسید و گوگرد دی‌اکسید است. گوگرد عنصری را می‌توان از مناطق فعال آتشفشانی و یا معادن گوگردی زمین و با استفاده از روش‌های متعددی که برای این منظور ابداع شده‌اند، استخراج کرد. در برخی از موارد نیز از ترکیبات گوگرداری که به صورت محصولات جانبی از صنایع دیگر به‌دست می‌آیند برای تهیه‌ی سولفوریک اسید استفاده می‌شود. به عنوان نمونه، از گوگرد دی‌اکسید حاصل از برشته کردن کانی‌های گوگردی فلزات غیرآهنی می‌توان برای این منظور استفاده کرد.

امروزه گوگرد به مقدار زیاد در طی فرآیند شیرین کردن گاز طبیعی و یا فرآیندهای تصفیه‌ی نفت خام نیز تهیه می‌شود. در این فرآیندها نخست هیدروژن سولفید تولید و سپس این ماده به گوگرد تبدیل می‌شود. از آنجا که استحصال گوگرد به روش مذکور از گاز طبیعی طی سالیان اخیر از رشد چشمگیری برخوردار بوده است لذا سهم استخراج گوگرد عنصری از معادن و نهشته‌های زمین روزبه‌روز کاهش می‌یابد. از طرفی امروزه به سبب مقادیر عظیم گوگرد که در کشورهای تولیدکننده‌ی نفت و گاز (از جمله کشور ما) تولید می‌شود، نیاز به یافتن کاربردهای جدید برای این عنصر ارزان قیمت بیش از پیش احساس می‌شود. جدا کردن گوگرد موجود در منابع سوخت‌های فسیلی از جنبه‌ی

دیگری نیز حائز اهمیت و اولویت است و آن اثرات آلوده کننده‌ی ترکیبات گوگردی مانند گوگرد دی‌اکسید حاصل از احتراق این سوخت‌ها در موتورهای درون‌سوز است. به همین علت در صورتی که عمل استخراج ترکیبات گوگردی از سوخت‌ها قبل از احتراق آن‌ها صورت گیرد، از نظر هزینه‌های اقتصادی به مراتب با صرفه‌تر است و موجب رفع آلودگی‌های بعدی در طبیعت نیز می‌شود.

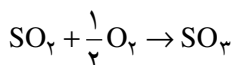
گوگرد از نظر شیمیایی عنصر فعالی است. این عنصر به طور مستقیم با بسیاری از عناصر جدول تناوبی به جز ید، طلا، پلاتین و گازهای نجیب وارد واکنش می‌شود. در هوای مرطوب به کندی اکسید شده و مقادیر جزئی گوگرد دی‌اکسید و سولفوراسید به وجود می‌آورد:



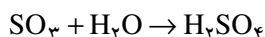
این عنصر در ۲۵۰ درجه سلسیوس با شعله‌ی آبی رنگی در هوا می‌سوزد اما در حضور O_3 (اوزون) واکنش حتی در دمای اتاق نیز انجام می‌شود. در حضور عوامل اکسیدکننده‌ای مانند نیتریک اسید، پتاسیم کلرات و پتاسیم برومات، گوگرد به سولفوریک اسید تبدیل می‌شود. گوگرد در ترکیبات آلی بی‌شماری وجود دارد که به صورت طبیعی و هم به طور سنتزی قابل تهیه هستند.

۴-۵-۱ گوگرد و فرآیند تهیه‌ی سولفوریک اسید

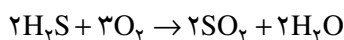
سولفوریک اسید مهم‌ترین محصول تجارتي صنایع شیمیایی و ارزان‌ترین اسید معدنی قابل دسترسی در جهان می‌باشد. در گذشته یکی از مشخصه‌های صنعتی شدن یک کشور براساس میزان تولید سولفوریک اسید ارزیابی می‌شد. این اسید دارای کاربردهای متعددی است که برخی از آن‌ها عبارتند از: تهیه‌ی کودهای شیمیایی، پالایش نفت معدن کاری و متالورژی، تهیه‌ی مواد آلی و معدنی در صنایع شیمیایی، تولید لاستیک و پلاستیک، ساخت کاغذ و سلوفان و تهیه‌ی رنگدانه‌ها. به نظر می‌رسد که این اسید اهمیت خود را در صنایع شیمیایی همچنان در قرن جدید میلادی نیز حفظ کند. سولفوریک اسید در اثر اکسایش گوگرد دی‌اکسید به گوگرد تری‌اکسید در حضور کاتالیزگر^۱ و نادیم پنتااکسید V_2O_5 تهیه می‌شود.



سپس گوگرد تری‌اکسید را در محلول (حداقل) ۹۸٪ سولفوریک اسید حل می‌کنند تا با آب موجود در آن و با آبی که به آن اضافه می‌شود وارد واکنش شود:



برای تهیه‌ی گوگرد دی‌اکسید مورد نیاز، گاز هیدروژن سولفید و یا گوگرد را در اکسیژن می‌سوزانند. در برخی از موارد نیز برای حفظ استانداردهای زیست‌محیطی، کانی پیریت^۲ و یا سولفیدهای روی، مس و سرب را اکسید می‌کنند تا SO_2 مورد نیاز واحد سولفوریک اسید تأمین شود.



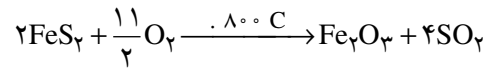
نمایی از مجتمع پتروشیمی خارک - یکی از مراکز تولیدکننده گوگرد در کشور



یک مجتمع تولید سولفوریک اسید

۱- contact Catalyst

۲- pyrite



براساس توافق‌نامه‌های بین‌المللی مقدار گوگرد منتشر شده از مجتمع‌های تولیدکننده سولفوریک اسید (به صورت SO_2 یا H_2SO_4) نباید حداکثر از ۵٪ درصد گوگرد سوزانده شده در کوره اصلی کارخانه بیشتر باشد، اما متأسفانه امروزه علی‌رغم وجود این استاندارد، در بسیاری از کشورهای جهان روزانه مقادیر عظیمی از گوگرد دی‌اکسید حاصل از صنایع گوناگون به محیط زیست وارد می‌شود.

- ۱- چرا برای استفاده از سیلیسیم در ساخت قطعات نیم‌رسانا باید حتماً این عنصر را با درجات خلوص بسیار زیاد خالص‌سازی کرد؟
- ۲- تفاوت‌های بین مواد نیم‌رسانا و مواد رسانا یا عایق را نام ببرید.
- ۳- گاز نیتروژن در شرایطی که در اتمسفر کره زمین از آن برخوردار است میل شیمیایی کمی دارد. آیا این خصوصیت شیمیایی می‌تواند عامل ثبات در غلظت این گاز در اتمسفر باشد؟ وضعیت این گاز را با دو گاز CO_2 و SO_2 در اتمسفر مقایسه کنید.
- ۴- کودها از نظر شیمیایی بر چند دسته تقسیم می‌شوند؟ توضیح دهید.
- ۵- چرا در حالی که تمام عناصر تغذیه‌کننده گیاه در خاک نیز وجود دارند، باز هم از کود شیمیایی استفاده می‌شود؟
- ۶- به چه علت کودهای فسفات‌دار در خاک‌های حاوی مقادیر زیاد یون کلسیم کارایی ندارند؟
- ۷- کودهای NPK چه نوع موادی هستند؟
- ۸- چگونه می‌توان خواص اکسندگی عنصر فلئوئور را به ساختار الکترونی آن مربوط نمود؟
- ۹- تحقیق کنید که سولفوریک اسید در چه صنایعی کاربرد دارد؟