

صنایع شیمیایی معدنی

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

- ۱- صنایع اسیدها، بازها، نمک‌ها و برخی کاربردهای آن‌ها را به‌طور مقدماتی توضیح دهد.
- ۲- صنایع سیلیکات‌را، از قبیل صنعت سیمان، گچ، آهک، شیشه، لعاب و سرامیک، توضیح دهد.
- ۳- خواص و کاربرد فلزات آهن، مس، آلومینیم وآلیازهای آن‌ها را توضیح دهد.

۱-۴ مقدمه

صنایع شیمیایی معدنی به آن دسته از صنایع گفته می‌شود که مواد اولیه آن‌ها به طور مستقیم از زمین گرفته می‌شوند و غالب محصولات آن‌ها در تولید مواد شیمیایی مورد نیاز انسان مصرف می‌گردند. از جمله صنایع معدنی می‌توان از تولید سولفوریک اسید، آمونیاک و هالوژن‌ها نام برد. این ترکیبات خود مواد اولیه در تولید رنگ‌های صنعتی، صنایع لاستیک و مواد آرایشی و بهداشتی محسوب می‌شوند.

مواد شیمیایی معدنی، به صورت ساده و اولیه آن از دیر باز توسط بشر تولید می‌شده است. شاید بتوان آغاز آن را هفت هزار سال قبل از میلاد مسیح، که ساخت ترکیباتی چون آهک و سایر مواد قلیایی برای تهیه شیشه بین مردم خاورمیانه امروز متداول بوده است، دانست. تولید انبوه محصولات شیمیایی معدنی بعد از انقلاب صنعتی در اروپا شروع گردید. تهیه سولفوریک اسید و سدیم کربنات در مقیاس انبوه، جزو اولین محصولات بوده‌اند. امروزه بیش از سیصد نوع محصول توسط این صنایع تهیه می‌شود که هر یک از آن‌ها در صنایع مهمی مانند حمل و نقل، نفت و پتروشیمی هوا فضا و ...

کاربرد دارند.

در این فصل، به ذکر مختصر چند نوع از آن‌ها می‌پردازیم و به منظور سهولت کار آن‌ها را به سه دستهٔ زیر تقسیم می‌کنیم :

- ۱- صنایع تولید اسیدها، بازها و نمک‌ها؛
- ۲- فرآوردهای صنایع سیلیکات؛
- ۳- صنایع استخراج فرازات.

۲-۴ صنایع تولید اسیدها، بازها و نمک‌ها

● **سولفوریک اسید:** سولفوریک اسید (H_2SO_4) خالص، مایعی سنگین و روغنی شکل است^۱ و کار کردن با آن باید با احتیاط زیاد همراه باشد. سولفوریک اسید با هر نسبتی در آب حل می‌شود و گرمای زیادی را تولید می‌کند. گرمای حل شدن اسید در آب به قدری زیاد است که می‌تواند محلول را به شدت به جوش آورد. در موقع حل کردن سولفوریک اسید غلظت در آب، باید با دقت زیاد اسید را کم کم و به آهستگی در آب ریخت و آن را به هم زد. هیچ وقت نباید آب را در اسید غلظت ریخت، چرا؟ در تجارت، نام سولفوریک اسید هم برای اسید خالص و هم برای محلول آن در آب استعمال دارد. حتی این نام گاهی برای الئوم ($H_2SO_4 + nH_2O$) نیز به کار می‌رود. سولفوریک اسید با آب ترکیباتی به نام هیدرات‌های ترکیبات پایداری هستند. این هیدرات‌ها اغلب مانند یک ترکیب شیمیابی عمل می‌کنند. مهم‌ترین هیدرات‌های این اسید «سولفوریک اسید – آب» عبارت‌اند از :



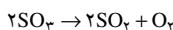
بخار سولفوریک اسید در دماهای بالا به آب و SO_3 تجزیه می‌شود.^۲



۱- چگالی سولفوریک اسید در C° برابر با $1 / 85 g/cm^3$ است. دمای انجماد و جوش آن در فشار ۱ اتمسفر به ترتیب $-1^{\circ}C$ و $296^{\circ}C$ است.

۲- در بالاتر از $C^{\circ} 40$ ، درصد SO_3 در تعادل بالا بیش از H_2SO_4 است.

در دماهای خیلی بالاتر، SO_3 نیز به نوبه خود به SO_2 و O_2 تجزیه می‌شود.



در بالاتر از $C^{\circ} 70$ ، تعادل بالا بیشتر شامل SO_2 و O_2 است. در واقع در بالاتر از $C^{\circ} 100$ تقریباً تمامی SO_3 به O_2 و SO_2 تجزیه می‌شود.

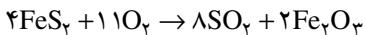
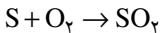
برخی نکات مهم در مورد سولفوریک اسید: این اسید یک ترکیب شیمیایی بسیار فعال است. اکسیدهای فلزی و بیشتر فلزات را در خود حل می‌کند. از سولفوریک اسید برای تهیه اسیدهای دیگر از نمک‌هایشان در دماهای مناسب استفاده می‌شود. این اسید یک آب‌گیر و جاذب رطوبت قوی است. پشم و محصولات گیاهی، بافت‌های سلولزی، نشاسته و شکر و نظایر آن‌ها، در سولفوریک اسید غلیظ تجزیه می‌شوند. اسید غلیظ پوست را می‌سوزاند و از این لحاظ باید با احتیاط زیاد با آن کار کرد.

کاربرد: فعالیت شیمیایی بسیار زیاد سولفوریک اسید و پایین بودن قیمت آن باعث شده است که این اسید در ردیف یکی از محصولات بسیار مهم صنایع شیمیایی درآید. به سختی می‌توان یک واحد تولیدی صنعتی را تصور کرد که در آن از سولفوریک اسید و یا فرآورده‌هایی که سولفوریک اسید در تهیه آن‌ها به کار می‌رود، استفاده نشود. مصرف عمدۀ سولفوریک اسید در تهیه کودهای شیمیایی مثل سوپرفسفات‌ها، آمونیم سولفات و ... است. بسیاری از اسیدهای دیگر و نمک‌ها نیز به کمک سولفوریک اسید تهیه می‌شوند. از این اسید در استخراج فلزات غیر آهنی نیز زیاد استفاده می‌شود. مصارف دیگر این اسید عبارت‌اند از:

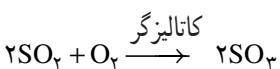
در آبکاری، در پالایش محصولات نفتی و پتروشیمیایی، در صنعت رنگ، در داروسازی، در تهیه برخی ترکیبات آلی، در تهیه شوینده‌ها، در تهیه سموم و حشره‌کش‌ها، در تهیه ابریشم مصنوعی، در آماده کردن الیاف برای رنگ، در صنایع غذایی، در باتری‌سازی و در تهیه مواد منفجره و تولید صنعتی سولفوریک اسید: در صنعت، سولفوریک اسید را با دو روش تهیه می‌کنند. یکی، روشی که در گذشته رواج داشته است و دیگری روشی که امروزه مرسوم است. در گذشته، SO_2 حاصل از سوزاندن گوگرد را به کمک اکسیژن هوا و با شرکت کاتالیزگرهایی مانند NO_2 و NO به SO_3 تبدیل می‌کردند و سپس از حل کردن SO_3 در آب، محلول سولفوریک اسید را تهیه می‌نمودند.

در روش امروزی، که از آن به نام روش مجاورت یاد می‌شود، برای تبدیل SO_2 به SO_3 از کاتالیزگرهای فلزی و اکسید فلزی استفاده می‌شود. این روش از اواخر سده نوزده و اوایل سده بیست متمادول شده و در حال حاضر جایگزین روش اول، که بیش از دویست سال مورد استفاده بوده، گردیده است.

در هر دو روش، نخستین مرحله شامل تهیه گوگرد دیوکسید، SO_2 ، از سوزاندن گوگرد یا پیریت در کوره‌های مناسب است.



SO_2 حاصل از این راه، دارای ناخالصی‌های زیادی است. این ناخالصی‌ها به سرعت کاتالیزگرهای به کار رفته را در تبدیل SO_2 به SO_3 ، ضایع می‌کنند و آن‌ها را از فعالیت باز می‌دارند.



از این‌رو، لازم است این ناخالصی‌ها را از SO_2 ، قبل از تبدیل آن به SO_3 ، جدا نمود.

تهیه سولفوریک اسید به روش مجاورت: این روش، علاوه بر مرحله تولید SO_2 ، دارای سه مرحله اساسی دیگر است :

۱- جدا کردن ناخالصی‌ها از SO_2 برای جلوگیری از ضایع شدن کاتالیزگرهای از کار افتادن آن‌ها (برای جلوگیری از مسموم شدن کاتالیزگرهای به کار رفته).

۲- اکسایش SO_2 به SO_3 به کمک کاتالیزگرهای مناسب (در این‌جا، اکسایش به معنای واکنش دادن با اکسیژن است).

۳- جذب SO_3 حاصل و تبدیل آن به سولفوریک اسید.

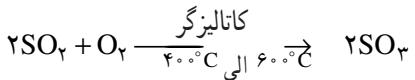
محلول سولفوریک اسید برای جذب SO_3 بسیار مناسب است و می‌تواند مقدار زیادی از آن را در خود حل کند. از این راه می‌توان θ نم را به دست آورد. θ نم محلول SO_3 در H_2SO_4 است، مقدار SO_3 در θ نم به ۲۰ درصد هم می‌رسد.

گذشته از آن، می‌توان سولفوریک اسید $92/5\%$ را هم تهیه کرد که $7/5\%$ آب دارد سولفوریک اسید تجاری که در بازار به فروش می‌رسد، معمولاً در حدود 98% خالص است.

در روش مجاورت، کاتالیزگرهای زیادی را برای تسريع واکنش اکسایش SO_2 به SO_3 شناسایی کرده‌اند. از میان آن‌ها، تنها سه کاتالیزگر است که کارایی بیشتری دارند و جنبه تجاری یافته‌اند. این سه کاتالیزگر عبارت‌اند از پلاتین، آهن (III) اکسید و وانادیم (V) اکسید. امروزه بیشتر از وانادیم (V) اکسید و آهن (III) اکسید استفاده می‌شود، زیرا هم ارزان‌ترند و هم در برابر ناخالصی‌ها، فعالیت خود را به سرعت از دست نمی‌دهند.

در کارخانه پاکسان، در نزدیکی تهران، یک واحد تولید سولفوریک اسید وجود دارد که روش مورد استفاده در آن واحد، همان روش مجاورت است و بیشتر از کاتالیزگر V_2O_5 استفاده می‌شود. برای بالا بردن سرعت تبدیل SO_2 به SO_3 ، علاوه بر استفاده از کاتالیزگر، لازم است دما هم

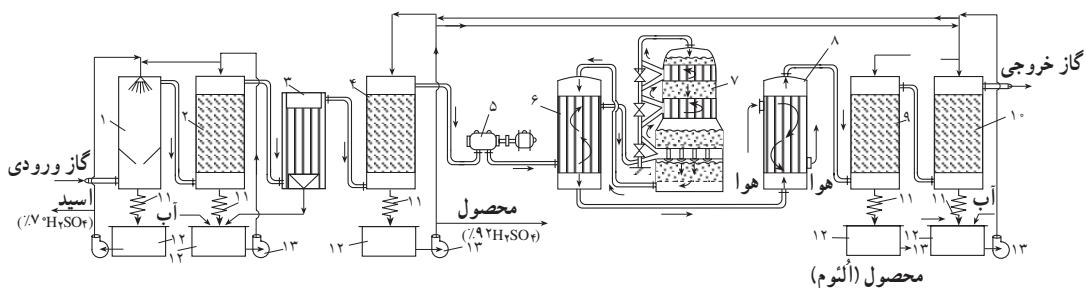
در حد مناسبی بالا باشد. معمولاً دماهای بین 40°C تا 60°C برای این کار مناسب است.



تمرین: به کمک مطالعه کتابخانه‌ای روش تهیه سولفوریک اسید با شرکت اکسیدهای نیتروژن به عنوان کاتالیزگر را مورد بررسی قرار دهید و معادله واکنش‌های انجام شده در این روش را بنویسید (این تمرین صرفاً برای مطالعه آزاد است).

پرسش: در واکنش تهیه SO_3 از SO_2 ، فشرده کردن مخلوط مواد شرکت کننده در واکنش، بر روی بهره تبدیل SO_2 به SO_3 ، چه تأثیری دارد؟

تمرین: به نمودار داده شده در شکل ۱-۴ توجه کنید. در این نمودار مراحل تهیه سولفوریک اسید به روش مجاورت نشان داده شده است. در آن، چه نوع محصولی از سولفوریک اسید به دست آمده است؟



- | | |
|------------------------|---------------------------|
| ۱-۲- برج های تخلیص | ۳- صافی |
| ۵- متراکم کننده | ۶- مبادله کننده گرمای |
| ۹- ۱۰- برج های جذب | ۷- محیط و اکشی کاتالیزگری |
| ۱۳- پمپ ها | ۸- گاز سرد کن |
| ۱۱- سرد کننده های اسید | ۱۲- مخزن های اسید |

شکل ۱-۴ نمودار تهیه صنعتی سولفوریک اسید به روش مجاورت

● **آمونیاک:** NH_3 ، یکی از مهم‌ترین ترکیبات نیتروژن دار است. ترکیبات نیتروژن دار به طور کلی در زندگی انسان و موجودات زنده و در صنایع گوناگون شیمیایی اهمیت بسیاری دارند. برای بی‌بردن به این موضوع به چند مورد از کاربرد این ترکیبات توجه کنید :

- بسیاری از فرآیندهای زیست‌شیمیایی با ترکیبات نیتروژن سروکار دارد.

– پروتئین‌ها، که برای ادامه حیات و در صنایع غذایی اهمیت زیادی دارند، در ردیف ترکیبات نیتروژن دارند.

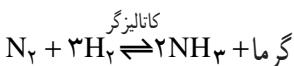
– از ترکیبات نیتروژن دار برای تهیه کودهای شیمیایی، مواد منفجره و آتش‌زا، به عنوان مادهٔ حد واسط در تهیه رنگ‌ها، پلاستیک‌ها، الیاف سنتزی، داروهای پزشکی، داروهای عکاسی و ... استفاده می‌شود.

مهم‌ترین محصولات اولیه‌ای که برای تهیه سایر ترکیبات نیتروژن دار مورد استفاده قرار می‌گیرند، یکی آمونیاک و دیگری نیتریک است. از این رو، در تهیهٔ صنعتی این دو محصول، باید بیشتر توجه کرد.

ترکیبات نیتروژن دار طبیعی، که از نظر تجارت شایان توجه باشند، کمتر یافت می‌شوند. تنها در شیلی و جنوب افریقاست که معادن مهم سدیم‌نیترات وجود دارد. علاوه بر آن، از گازهای حاصل از نقطیر زغال سنگ نیز مقادیری ترکیبات نیتروژن دار (مانند آمونیوم سولفات) حاصل می‌شود.

از سوی دیگر، نیتروژن به شکل گاز N_2 بخش مهمی از هوای اطراف زمین را تشکیل می‌دهد. هوا به طور عمده مخلوطی از گاز نیتروژن (N_2) و گاز اکسیژن (O_2) است. در هوا گازهای دیگری مانند، He ، Ne ، H_2 ، Kr ، Xe ، CO_2 و ... نیز به مقادیر بسیار کم یافت می‌شوند. در حدود $3\% / 78$ حجم هوا از گاز N_2 ، $20\% / 95$ آن از گاز O_2 ، $19\% / 93$ آن از گاز آرگن و بقیه شامل مخلوط سایر گازهای موجود در هواست.

تهیهٔ صنعتی آمونیاک: تهیهٔ صنعتی آمونیاک در سال‌های $1904 - 1908$ توسط هابر^۱ طراحی شد. در روش هابر، نیتروژن و هیدروژن را در دماهای مناسب از روی کاتالیزگر عبور می‌دهند:



طبق اصل لوشاتلیه، چون واکنش تشکیل آمونیاک یک واکنش دو طرفه یا تعادلی است و با گرمادهی نیز همراه است، لذا بازده یا بهرهٔ واکنش در دماهای پایین تر بیشتر است. اما همان‌طوری که می‌دانید، سرعت واکنش تشکیل آمونیاک در دماهای پایین ناچیز است و در نتیجه صرفهٔ اقتصادی ندارد. از این رو در صنعت، آمونیاک را در یک دمای مناسب بالا و با استفاده از کاتالیزگر و در فشارهای زیاد تهیه می‌کنند.

دماهای بین 40°C تا 50°C برای تهیهٔ آمونیاک دماهای مناسبی هستند. علاوه بر آن، باید

آمونیاک را در فشارهای بالا و در حدود ۱۰۰۰ اتمسفر تهیه کرد. در جدول ۱-۴ درصد آمونیاک در مخلوط در حال تعادل « $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ » در دماها و فشارهای مختلف داده شده است. دقت در آن می‌تواند بسیار آموزende باشد.

جدول ۱-۴ درصد آمونیاک در تعادل $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ در دماها و فشارهای مختلف

درصد آمونیاک		
در فشار ۱۰۰۰ atm	در فشار ۳۰۰ atm	دما (°C)
% ۹۸/۲۹	% ۸۹/۹۴	۲۰۰
% ۹۲/۵۵	% ۷۰/۹۶	۳۰۰
% ۷۹/۸۲	% ۴۷/۰۰	۴۰۰
% ۵۷/۴۷	% ۲۶/۴۴	۵۰۰
% ۳۱/۴۳	% ۱۳/۷۷	۶۰۰
% ۱۲/۸۳	% ۷/۲۸	۷۰۰

با کمی دقت در جدول، می‌توانید به این نکته پی‌برید که در دماهای پایین و در فشارهای بالا بازدهی واکنش تشکیل آمونیاک بیشتر است. اما همان‌طور که اشاره شد، در دماهای پایین، سرعت واکنش بسیار کم است، لذا دماهای بین $400 - 500^{\circ}C$ دماهای مناسبی برای سنتز آمونیاک است.

در تهیه صنعتی آمونیاک به چند نکته مهم باید توجه کرد :

(الف) چگونگی تهیه N_2 و H_2 لازم برای سنتز آمونیاک که N_2 را از هوا جدا می‌کنند و H_2 را از تجزیه متان به دست می‌آورند.

(ب) جدا کردن ناخالصی‌ها از مخلوط $N_2 + H_2$: مخصوصاً جدا کردن ناخالصی‌هایی که باعث مسموم شدن کاتالیزگرهای به کار رفته می‌شوند.

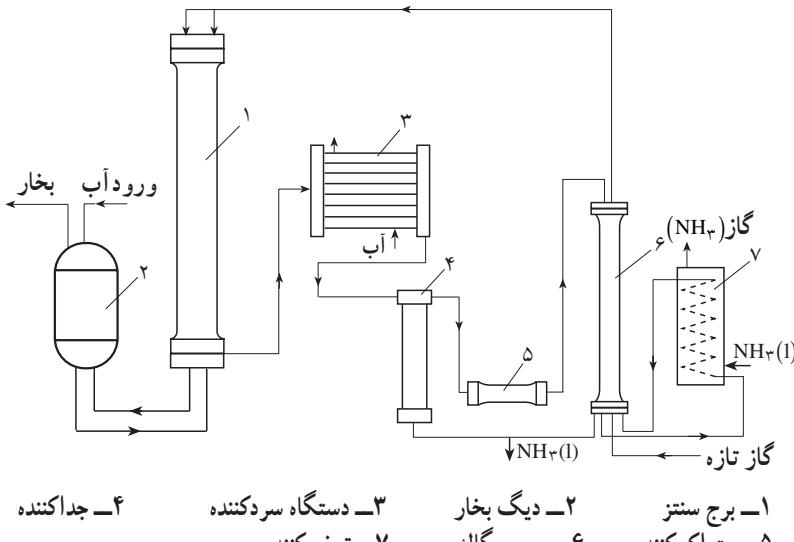
(ج) استفاده از کاتالیزگر مناسب برای بالا بردن سرعت واکنش: فلزاتی مانند آهن، پلاتین، منگنز، تنگستن و برخی فلزات واسطه دیگر در تهیه آمونیاک نقش کاتالیزگر دارند. در این میان، کاتالیزگر آهن به دلیل ارزان بودن و فعالیت زیاد مورد توجه است. امروزه از این کاتالیزگر و همراه با ترکیباتی مانند Al_2O_3 ، K_2O ، CaO ، و SiO_2 ، کارآیی و کیفیت کاتالیزگر را بالا می‌برند، در سنتز آمونیاک استفاده می‌شود.

مراحل تشکیل آمونیاک با دخالت کاتالیزگر عبارت اند از :

- ۱- مجاور شدن محلول $N_2 + H_2$ با سطح کاتالیزگر :
- ۲- انجام فرآیند جذب شیمیایی N_2 و H_2 بر روی سطح کاتالیزگر :
- ۳- انجام واکنش تشکیل آمونیاک بر روی سطح کاتالیزگر :
- ۴- جدا شدن آمونیاک تشکیل شده از سطح کاتالیزگر.

تمرین: در شکل ۲-۴ نمودار یک واحد سنتز آمونیاک را مشاهده می کنید. قسمت های مهم این واحد را از روی شکل نام ببرید.

پرسش: آیا کاتالیزگر در بهرهٔ تشکیل آمونیاک مؤثر است یا نه؟



شکل ۲-۴ نمودار یک واحد سنتز آمونیاک

● **نیتریک اسید:** نیتریک اسید یکی از اسیدهای معدنی مهم است. این اسید یک اکسید کننده قوی است. تقریباً می توان گفت تمامی فلزات به جز پلاتین، رو دیم، ایریدیم و طلا با نیتریک اسید غلیظ واکنش می دهند و به اکسیدهای خود تبدیل می شوند و سپس از اکسیدهای حاصل، آن هایی که در نیتریک اسید محلول هستند به نیترات های مربوط تبدیل می شوند.

آهن به راحتی در محلول رقیق نیتریک اسید حل می شود. اما اگر آهن را در محلول غلیظ نیتریک اسید وارد کنیم، در سطح آن، یک قشر اکسید سخت و نفوذناپذیر و نامحلول در اسید فوراً تشکیل

می‌شود که مانع تأثیر بعدی اسید بر آهن می‌شود و اصطلاحاً گفته می‌شود که آهن روین شده است. بر همین اساس است که می‌توان نیتریک اسید غلیظ و حتی با ۱۰٪ سولفوریک اسید را در مخزن‌های فولادی حمل کرد.

بسیاری از مواد آلی در نیتریک اسید ضایع می‌شوند و برخی از آن‌ها در تماس با نیتریک اسید غلیظ مشتعل می‌شوند. از نیتریک اسید بدون آب و مخلوط آن با سولفوریک اسید در برخی از واکنش‌های آلی استفاده می‌شود. علاوه بر آن، از این اسید برای تهیه مواد منجره و مصارف نظامی و... نیز بهره گرفته می‌شود.^۱

تهیهٔ صنعتی نیتریک اسید: در صنعت، نیتریک اسید را معمولاً از اکسایش آمونیاک تهیه می‌کنند. مراحل کار، چنین است :

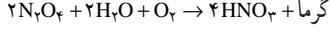
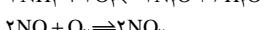
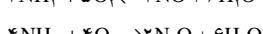
(الف) اکسایش آمونیاک به کمک کاتالیزگر: در واکنش میان آمونیاک و اکسیژن، بسته به نوع کاتالیزگر و شرایط عمل، ممکن است محصولات مختلفی مانند NO، N₂O، H₂O و... تولید شوند. این واکنش در دماهای بالا، مثلاً بالاتر از ۹۰°C، پیشرفت دارد و از پلاتین، اکسیدهای آهن، منگنز، کبالت و... می‌توان به عنوان کاتالیزگر برای آن استفاده کرد.

(ب) اکسایش NO₂ به NO : گاز NO در دمای مناسب با اکسیژن واکنش می‌دهد و به اکسید می‌شود.

(ج) انحلال NO₂ در آب: NO₂ حاصل از مرحله (ب) را در آب حل می‌کنند و از این راه محلول نیتریک اسید با درجهٔ خلوص ۴۸ تا ۵۰٪ تهیه می‌شود. برای به دست آوردن نیتریک اسید غلیظ می‌توان اسید رقیق را تغليظ کرد یا آن که آن را مستقیماً تهیه نمود.^۲

۱- نیتریک اسید مورد استفاده در آزمایشگاه‌ها در حدود ۶۵٪ خالص است و چگالی آن $1/4\text{ kg L}^{-1}$ است. در تجارت، معمولاً اسید ۵۰ تا ۶۰ درصد خالص را به کار می‌برند و در مواردی از اسید ۹۶ تا ۹۸ درصد خالص نیز استفاده می‌شود. نیتریک اسید خالص به صورت مایع بی‌رنگی است با چگالی $1/52\text{ kg L}^{-1}$ (در ۱۵°C). این اسید در مجاورت هوا دودکننده است. دمای انجام این اسید ۴۱°C - و دمای جوش طبیعی آن ۸۶°C است. نیتریک اسید خالص و نیز نیتریک اسید غلیظ نسبتاً ناپایدارند و به طور جزئی به NO_2 ، O₂ و H₂O تجزیه می‌شوند.

۲- (الف) معادلات شیمیایی اکسایش آمونیاک



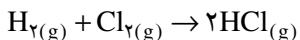
ب) اکسایش NO₂ به

ج) انحلال NO₂ در آب

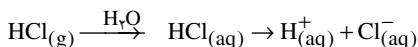
تهیهٔ مستقیم نیتریک اسید:

● هیدروکلریک اسید: از واکنش میان گاز کلر با گاز هیدروژن، هیدروژن کلرید (H – Cl)

به دست می آید:



هیدروژن کلرید ترکیبی مولکولی است که از حل شدن آن در آب، هیدروکلریک اسید به حالت محلول حاصل می شود. محلول هیدروکلریک اسید دارای یون های H^+ و Cl^- است.

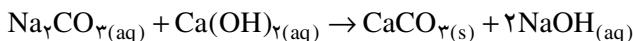


از محلول هیدروکلریک اسید برای تهیه برشی نمک ها در تهیه کلروپیرن و وینیل کلرید، در تهیه رنگ های آنیلینی، در هیدرولیز نشاسته به منظور تهیه الکل و در تعدادی فرآیندهای صنعتی دیگر استفاده می شود.

● سدیم هیدروکسید: سدیم هیدروکسید (NaOH) یکی از محصولات مهم صنایع شیمیایی است. این محصول کاربرد صنعتی وسیعی دارد. از سدیم هیدروکسید در حد قابل توجهی در تهیه سایر فرآورده های شیمیایی (در تهیه الیاف و پارچه، آب قلیا، پاک کننده ها و شوینده ها و صابون، خمیر کاغذ و نیز در پالایش نفت و ...) استفاده می شود.

در تجارت، به سدیم هیدروکسید اغلب سودسوز آور^۲ می گویند.

سدیم هیدروکسید در تجارت از دو راه تهیه می شود: یکی روش قدیمی است که در آن از واکنش میان سدیم کربنات و محلول کلسیم هیدروکسید استفاده می شود:



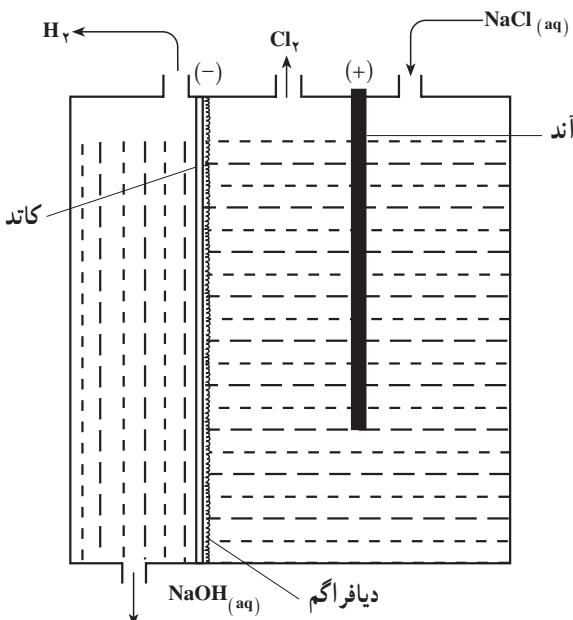
کلسیم کربنات که نامحلول است به شکل رسوب جدا می شود و سدیم هیدروکسید به شکل محلول می ماند که از تبخیر آن می توان سود جامد را به دست آورد.

روش دیگر، روش الکترولیز محلول نمک طعام است که از دید صنعتی بسیار مهم است. در این روش جریان برق مستقیم را از محلول نمک طعام عبور می دهند. از این راه، علاوه بر سودسوز آور

۱- نوعی محلول غلیظ هیدروکلریک اسید در حدود ۳۷/۷٪ اسید در خود دارد و مابقی آن آب است. چگالی چنین محلولی در حدود ۱/۱۹ kg L^{-۱} است. می توان محلول هیدروکلریک اسید را با غلظت های دیگر، نیز تهیه کرد. برای مثال یک لیتر آب در دمای ۰°C می تواند در حدود ۵۲۵ لیتر گاز هیدروژن کلرید دارای فشار یک اتمسفر را در خود حل کند و محلولی به دست دهد که در حدود ۴۶/۱۵٪ وزنی هیدروکلریک اسید را دارد. در تجارت، بیش تر از محلول هیدروکلریک اسید ۲۷/۵٪^۱ الی ۳۱٪ خالص استفاده می شود.

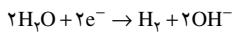
که به شکل محلول تشکیل می‌شود، گاز هیدروژن و گاز کلر هم به دست می‌آید که می‌توان آن‌ها را برای مصارف مختلفی به کار برد. برای مثال می‌توان از واکنش گاز کلر با گاز هیدروژن، هیدروژن کلرید (HCl) را تهیه کرد^۱.

در شکل ۳-۴ نمودار ساده‌شده یک سلول الکترولیز برای تهیه سودسوزآور نشان داده شده است.

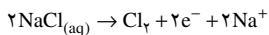


شکل ۳-۴ نمودار ساده‌شده یک سلول الکترولیز برای تهیه H_2 ، Cl_2 و NaOH از محلول نمک طعام

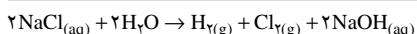
۱- واکنش‌های انجام شده در الکترولیز محلول نمک طعام



در کاتد :



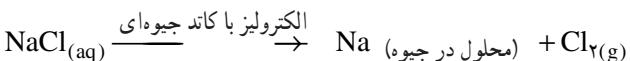
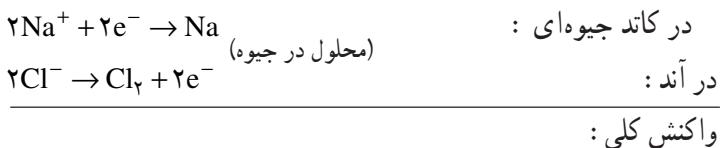
در آند :



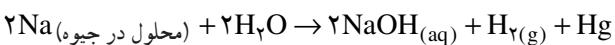
واکنش کلی :

در روش الکترولیز نمی‌توان تمام نمک طعام موجود در محلول را از راه الکترولیز به سدیم هیدروکسید تبدیل کرد. محلول واقع در بخش کاتد دستگاه، پس از انجام الکترولیز، علاوه بر سدیم هیدروکسید هنوز دارای مقدار قابل توجهی نمک طعام است. در یک شرایط بهینه، در هر لیتر از آن محلول، پس از تغییض نمودن ممکن است ۱۱۰ تا ۱۲۰ گرم سود و ۱۷۰ تا ۱۸۰ گرم نمک طعام موجود باشد. با وجود این، چون قابلیت حل شدن سودسوزآور و نمک طعام در آب با هم تفاوت دارد و تغییر حلالیت آن‌ها با دما نیز متفاوت است می‌توان از راه تبلور نوبتی سودسوزآور را از نمک طعام جدا کرد. در واقع، با افزایش غلظت سودسوزآور در محلول، از قابلیت حل شدن نمک طعام کاسته می‌شود. برای مثال، در دمای 20°C ، قابلیت حل شدن نمک طعام در یک محلول دارای ۷۶۹ گرم سودسوزآور در هر لیتر، فقط $13/9$ گرم بر لیتر است. از این‌رو، وقتی محلول دارای سودسوزآور و نمک طعام را تبخیر می‌کنیم، ابتدا نمک طعام به شکل بلور از محلول جدا می‌شود و سودسوزآور در محلول باقی می‌ماند. در هر حال از این راه می‌توان به محصولی، که در حدود $92\text{--}94\%$ سدیم هیدروکسید و $2\text{--}3\%$ سدیم کلرید دارد، دست یافت.

برای تهیه سودسوزآور خالص باید از کاتد جیوه‌ای در فرایند الکترولیز استفاده کرد. در این شرایط از الکترولیز محلول نمک طعام، آمیزه (ملغمه) سدیم که شامل محلول سدیم در جیوه است در کاتد و گاز کلر در آند حاصل می‌شود.



آمیزه سدیم به دست آمده را از سلول الکترولیز خارج می‌کنند و آن را در یک ظرف دیگر با آب واکنش می‌دهند.



دست آخر، محلول حاصل از واکنش آمیزه سدیم با آب را تبخیر می‌کنند تا سود خالص حاصل شود.

● نمک‌ها و اهمیت صنعتی آن‌ها: نمک‌ها دسته‌بسیار مهمی از ترکیبات شیمیایی هستند. صدھا نمک معدنی گوناگون در زمینه‌های مختلف زندگی و در صنعت مورد استفاده دارند. این نمک‌ها یا به صورت مواد خام طبیعی در طبیعت موجودند که پس از جداسازی و تخلیص مورد استفاده قرار می‌گیرند یا این که در کارخانجات صنایع شیمیایی سنتز و تهیه می‌شوند. برخی کاربردها و اهمیت صنعتی نمک‌های معدنی عبارت‌اند از:

- در کشاورزی تعداد زیادی از نمک‌ها قابلیت کودهای شیمیایی و مصارف دیگر دارند و مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- بسیاری از نمک‌ها در صنایع غذایی به کار می‌روند و عده‌ای از نمک‌ها در فرآیندهای زیستی اهمیتی یگانه دارند.

– از نمک‌ها در موارد زیادی برای تهیه داروهای پزشکی استفاده می‌شود.
– از نمک‌ها در صنایعی، مانند صنعت شیشه، کاغذ، رنگ، آبکاری، متالورژی، شوینده‌ها، سمهای دفع آفات، سیمان، سرامیک، چرم و ... استفاده می‌شود.

– به هر حال، نمی‌توان هیچ یک از شاخه‌های صنعتی را از نمک‌های معدنی بی‌نیاز دانست. مصارف سالانه نمک‌ها در زمینه‌های مختلف بالغ بر ده میلیون تن است.

اکنون چند کاربرد ویژه از چند نمک معدنی را از نظر می‌گذرانیم:

– سدیم سولفات ماده خامی است که در تهیه سولفید و شیشه به کار می‌رود. از سوبی، سدیم سولفید، سدیم تیوسولفات و سدیم سولفیت در عکاسی و در جاهای دیگر مصرف دارند.
– نمک طعام علاوه بر مصرف غذایی و دارویی، در تهیه گاز کلر، سود و برخی ترکیبات دیگر به کار می‌رود.

– سدیم فلورید، سدیم و پتاسیم دی‌کرومات، فسفات‌ها و نیز نمک‌های آهن، الومینیم و باریم در تهیه صنعتی رنگ‌ها، برخی مواد شیمیایی ویژه، کاتالیزک‌ها، الیاف‌های صنعتی، پلاستیک‌ها، لاستیک‌ها، شوینده‌ها و سایر محصولات شیمیایی به کار می‌روند.
– سولفات‌ها، فسفات‌ها و نیترات‌ها در تهیه کودهای شیمیایی مورد استفاده‌اند.

پرسش‌ها:

- الف) دو مورد دیگر – به غیر از موارد یاد شده – از کاربرد نمک‌ها را نام بیرید.
ب) آیا می‌توانید صنعتی را نام بیرید که در آن از نمک‌های معدنی استفاده نمی‌شود؟

دسته‌بندی نمک‌های معدنی: نمک‌های معدنی را می‌توان به چند لحاظ دسته‌بندی کرد:
الف) بر حسب منشأ: که آن‌ها را به نمک‌های موجود در طبیعت و نمک‌های سنتزی تقسیم می‌کنند.

ب) بر حسب ماهیت: که آن‌ها را به نمک‌های سدیم، پتاسیم و ... دسته‌بندی می‌کنند.

ج) بر حسب روش‌های تولید،

د) بر حسب مصارف و کاربرد.

روش‌های تولید نمک‌های معدنی: نمک‌های معدنی براساس دو روش کلی تهیه می‌شوند، یکی استخراج نمک‌هایی که به طور طبیعی در طبیعت موجودند و دیگری سنتز و تهیه آن‌ها در کارخانه‌های صنایع شیمیایی از نمک‌های طبیعی و سایر مواد خام طبیعی.

الف) استخراج نمک‌های طبیعی: در این روش نمک‌هایی را که در معادن موجودند از راه عملیات مختلف استخراج می‌کنند. برای مثال، از راه تبخیر آب دریاچه‌های شور می‌توان نمک‌های موجود در آن‌ها را جدا و خالص‌سازی کرد یا می‌توان نمک‌های طبیعی محلول در آب را که با ناخالصی‌های نامحلول در آب همراه‌اند، از طریق حل کردن آن‌ها در آب جدا کرد. برای این کار، پس از حل کردن نمک طبیعی ناخالص در آب، محلول حاصل را از ناخالصی‌ها جدا و سپس تبخیر می‌نمایند تا نمک مورد نظر جدا شود. اگر دو یا چند نمک محلول در آب در مادهٔ خام اولیه موجود باشد، می‌توان آن‌ها را از راه تبلور نوبتی (در چند نوبت) از هم جدا کرد.

ب) تهیه و سنتز نمک‌های معدنی در کارخانه: برای تهیه و سنتز نمک‌های معدنی، که تعداد آن‌ها هم بسیار زیاد است، از روش‌ها و فرآیندهای مختلفی استفاده می‌شود. با وجود این، می‌توان چگونگی سنتز و تهیه بیشتر آن‌ها را در چهار چوب یک «واحد عملیاتی» خلاصه کرد. در یک واحد عملیاتی مربوط به تکنولوژی نمک‌های معدنی، عملیاتی به شرح زیر انجام می‌شود:

۱ - خرد کردن و کاستن اندازه مواد جامد طبیعی؛

۲ - بهره‌وری از مواد خام طبیعی؛

۳ - انجام اعمالی مانند خشک کردن، تکلیس کردن، مخلوط کردن و حل کردن، هم‌چنین رسوب دادن، صاف کردن، تبخیر، تصفید، سرد کردن محلول، تبلور، جذب و واجدب و

در جریان عملیات ذکر شده، واکنش‌های شیمیایی لازم نیز صورت می‌گیرد و از آن‌جا محصول و یا محصولات شیمیایی مورد نظر تولید و آمادهٔ مصرف می‌شوند.

در هر واحد عملیاتی، به شرحی که گذشت، چندین تغییر فیزیکی و چندین تغییر شیمیایی

صورت می‌گیرد. پس تر این تغییرات، به ویژه آن‌هایی که به تهیه مواد خام و کارهای لازم بر روی محصولات نهایی در ارتباط است، فیزیکی هستند. در مقابل، تهیه مواد شیمیایی جدید از واکنش میان مواد خام به کار رفته، از نوع تغییر شیمیایی است.

مواد خامی که از آن‌ها برای سنتز و تهیه نمک‌های معدنی در کارخانه استفاده می‌شود، عبارت‌اند از: مواد معدنی موجود در طبیعت، محصولات شیمیایی واسطه در صنایع شیمیایی و محصولات شیمیایی زاید در صنعت.

لازم به یادآوری است که یکی از مشخصه‌های تکنولوژی نمک‌های معدنی آن است که در سنتز و تهیه آن‌ها معمولاً^۱ به کاتالیزگر نیازی نیست.

در جریان تهیه نمک‌های معدنی از مواد خام، علاوه بر انجام فرآیندهای فیزیکی، برخی اعمال شیمیایی مهم، مانند تجزیه، ترکیب، اکسایش – کاهش و... نیز انجام می‌شود. برای مثال، کانی‌های دارای نمک‌های معدنی را در اسیدها یا در قلیاهای حل می‌کنند تا به اجزای محلول تجزیه شوند، یا این‌که آن‌ها را حرارت می‌دهند تا به اجزای مفیدتر تجزیه گردند و همین‌طور آن‌ها را در معرض اکسیژن هوا حرارت می‌دهند تا دست‌خوش اکسایش لازم شوند.

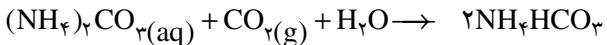
تولید صنعتی سدیم کربنات: سدیم کربنات کاربردهای صنعتی فراوانی دارد و میزان تولید جهانی آن بسیار بالاست. از این نمک برای تهیه سایر محصولات شیمیایی در متالورژی، در صنعت شیشه، در پالایش محصولات نفتی، در تهیه خمیر کاغذ، در صابون‌سازی، در تهیه الیاف سنتزی، در صنایع سنتز ترکیبات آلی و... استفاده می‌شود.

روش صنعتی تهیه سدیم کربنات، در اواخر سده نوزده توسط سُلوی شیمی‌دان بلژیکی طراحی شده و توسعه یافته است. مواد خام مورد استفاده در این روش شامل کلسیم کربنات و نمک طعام است. مراحل تهیه سدیم کربنات عبارت‌انداز:

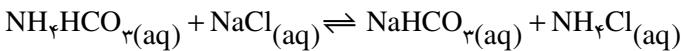
۱- کلسیم کربنات را در کوره مناسب حرارت می‌دهند تا به CO_2 و CaO تجزیه شود:



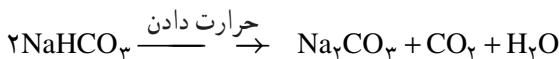
۲- سپس CO_2 حاصل را در محلول دارای آمونیاک و نمک طعام، که از نمک طعام سیر شده است، وارد می‌کنند تا از این راه سدیم هیدروژن کربنات به دست آید. چون قابلیت حل شدن سدیم هیدروژن کربنات در آب کم است، با تغليظ محلول می‌توان آن را به صورت جامد، از محلول جدا کرد.



در گام بعدی، واکنش تعویض Na^+ با NH_4^+ صورت می‌گیرد.

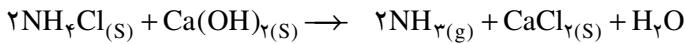


۳- سدیم هیدروژن کربنات جدا شده را حرارت می‌دهند تا به سدیم کربنات تجزیه شود.



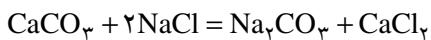
CO_2 حاصل از این مرحله، از نو در مرحله (۲) مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۴- آمونیوم کلرید حاصل از مرحله (۲) در تهیه سدیم کربنات یک محصول فرعی است و مصارف مختلفی دارد. گذشته از آن، می‌توان آن را با $\text{Ca}(\text{OH})_2$ حاصل از مرحله (۱) مخلوط کرد و حرارت داد تا آمونیاک مورد استفاده در مرحله (۲) به دست آید.



کلسیم کلرید محصول فرعی دیگری است که در واکنش بالا به دست می‌آید و دارای مصارف مختلفی است.

به این ترتیب، اگر واکنش‌های به کار رفته در این چهار مرحله را با هم جمع کنیم به معادله کلی زیر می‌رسیم :

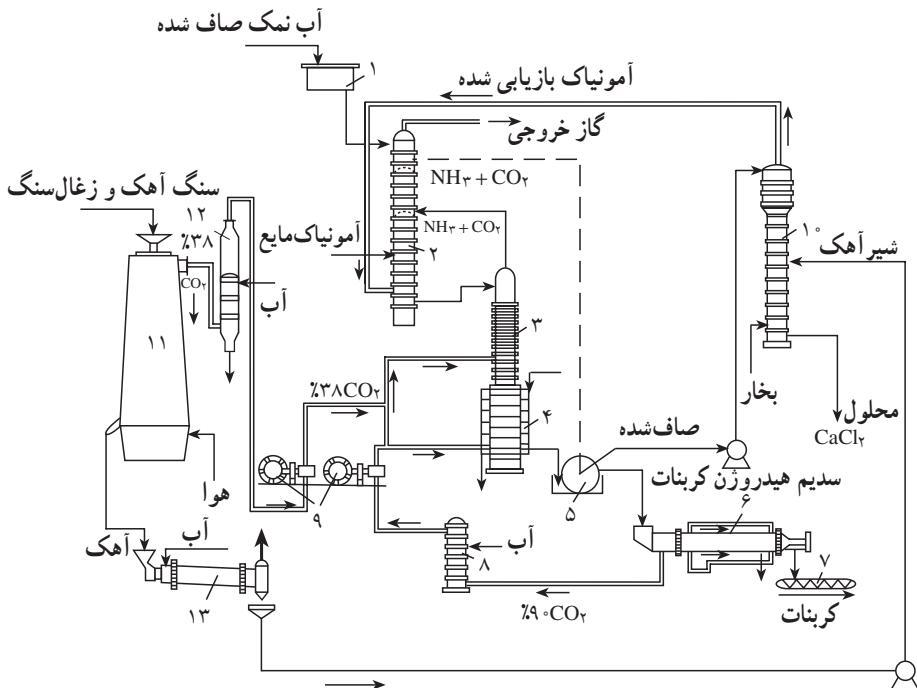


پرسش: آیا از واکنش مستقیم کربنات کلسیم با نمک طعام می‌توان سدیم کربنات

تهیه کرد؟ برای پاسخی که می‌دهید دلیل بیاورید.

پرسش: در شکل ۴ نمودار مراحل تهیه سدیم کربنات ترسیم شده است.

از دقت کردن در آن به چه نتایج آموزنده‌ای می‌رسید؟



- | | | |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------|
| ۱—مخزن آبنسک | ۲—برج جذب | ۳—برج سرد برج |
| ۵—صف کردن با خلا | ۶—حرارت دادن سدیم هیدروژن کربنات | ۷—نقاله |
| ۸—کوره پالایش گاز | ۹—متراکم کننده | ۱۰—برج تقطیر |
| ۱۱—کوره تهیه آهک | ۱۲—جایگاه پاشیدن آب بر روی آهک زنده | ۱۳—کوره پالایش گاز |

شکل ۴ نمودار یک واحد تهیه سدیم کربنات

۳—۴ فرآورده‌های صنایع سیلیکات

صنایع سیلیکات، صنایعی هستند که ماده اولیه مورد مصرف آن‌ها بیشتر سیلیس^۱ (SiO_2)

۱—silica ; silice