الكبريت خواصه وأستخلاصه من خاماته

وجوده

يوجد الكبريت في الطبيعه بصوره حره على شكل ترسبات تحت سطح الارض كما في حقول المشراق قرب الموصل، كما يوجد بصورة مركبات منها الكبريتيدات والكبريتات ، ويعتبر الكبريت أيضا أحد العناصر التي تدخل في تركيب أجسام الكائنات الحيه . وتتكون جزيئة الكبريت من ثمانية ذرات من الكبريت(هذا شكل الكبريت الموجود في العراق) وأهم أنواع خامات الكبريت الموجوده في العراق هما الكبريت المصاحب للغاز النفطي والكبريت الحر الذي يعتبر أهم مصادر الكبريت المستخرج في العراق.

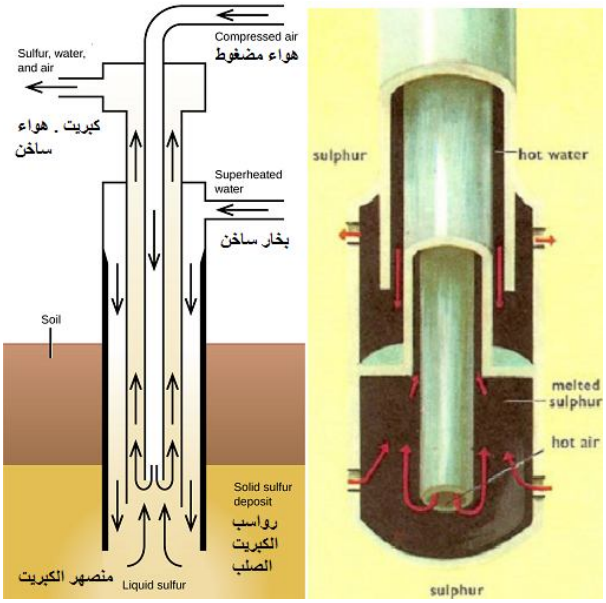
1. كبريت الغاز النفطي : ويوجد مصاحبا للغاز النفطي ويكون على شكل كبريتيد الهيدروجين H_2S بشكل رئيسي وبشكل كبريتيدات RSH ويجري أختزال الكبريت في هذين المركبين الرئيسيين في محطة أستخراج الكبريت قرب كركوك وهذه العمليه تكون مربحه من جهتين الأولى تخليص الغاز من مركبات الكبريت الغير مرغوبه في كافة أستعمالات الغاز والثانية هي الخصول على الكبريت بشكله الحر والصالح للاستعمال في الصناعات المختلفة.
2. الكبريت الحر : ويوجد في خمسة عشر موقعا في العراق منها حقول حمرين ومكحول والمشراق وقلبان ولزاكه وتعد هذه المواقع مجدية أقتصاديا" والمستثمر منها تجاريا" هو حقل المشراق ، حيث عنق الكبريت لا يتعدى متر ضمن أعماق وجوده.

حقـــــــل المشراق :

إن الحقل الوحيد المستثمر حاليا هو حقل المشراق وأن الطريقة المتبعه في أستخراج الكبريت هي طريقة فراش Frash Process التي تتلخص بتحويله الى سائل في باطن الارض ثم دفع السائل الى السطح . وتوجد ترسبات الكبريت في حقل المشراق في ثلاث طبقات وفي هذه الترسبات . تو جد نسب من مركبات هيدروكاربونية على شكل طبقات قيرية ولكن الكبريت بعد أستخلاصة يفصل من المركبات وغيرها من الشوائب وينتج بشكل يضاهي أجود أنواع الكبريت في الاسواق العالمية.

أستخراج الكبريت بطريقة فراش **Frash Process :**

يستخرج الكبريت الموجود حرا على شكل ترسبات تحت سطح الارض بطريقه صناعية تدعى طريقة فراش وتتلخص هذه الطريقة بمد ثلاث أنابيب حديدية الواحد داخل الاخر الى المنطقة التي يوجد فيها ترسبات الكبريت الحر .



حيث يمرر في الانبوب الخارجي بخار ماء مضغوط ومسخن الى درجة حراره أعلى من درجة حرارة الكبريت ليقوم بصهر الكبريت ويمرر في الانبوب الداخلي هواء حار مضغوط فيمتزج الكبريت المنصهر والهواء والماء ، حيث تتكون رغوه خفيفه يسهل رفعها الى سطح الارض عن طريق الانبوب الوسطي بتأثير الماء والهواء المضغوط ، وعند السطح يضخ الكبريت المنصهر الى احواض خشبيه ويترك ليتصلب أو يصب على شكل قضبان تدعى احيانا بالكبريت العمود.

صـــور الكبريت :

يوجد الكبريت في الحالة الصلبة بأشكال مختلفة تختلف فيما بينها في بعض الخواص الفيزيائية وتدعى بصور الكبريت ، وللكبريت صور مختلفة أهمها:

1. الكبريت المتبلور : وهو على صورتين . الذي بلوراته تشبه المعين الهندسي عند مشاهدتها تحت المجهر يدعى بالكبريت المعيني ، في حين يدعى الكبريت الذي بلوراته تشبه المنشور بالكبريت المنشوري.
2. الكبريت الغير متبلور : ويشبه المطاط في قوامه لذلك يسمى بالكبريت المطاط.

طرق تحضير صور الكبريت :

1. تحضير الكبريت المتبلور المعيني : يحضر عن طريق أذابة الكبريت في سائل CS_2 مع الرج المستمر ، ثم يرشح المحلول للتخلص من بقايا الكبريت الغير ذائبة ، ثم يترك الراشح ليتبخر المذيب ، فيتكون بلورات ناعمة صفراء معينيه الشكل تحت المجهر.
2. تحضير الكبريت المتبلور المنشوري : يحضر عن طريق صهر الكبريت بالتسخين ، ثم يسكب الكبريت المنصهر في ورقة ترشيح مطويه بشكل قمع ، ثم يترك منصهر الكبريت ليتجمد فيكتسي سطحه بقشره ، نثقب هذه الطبقة المتجمده ، ثم نفتح ورقة الترشيح بهدوء ، نلاحظ تكون أشكال تشبه الابـــر ، هي بلورات منشورية الشكل.
3. تحضير الكبريت الغير بلوري(كبريت المطاط): يأخذ الكبريت ويسخن بشده الى درجة الغليان ، ثم نسكب الكبريت المسال المغلي على كأس فيه ماء بارد ، نلاحظ تحول الكبريت المنصهر الى كتله مطاطية بنية اللون ، يمكن سحبها باليد وهو ما يدعى بالكبريت المطاط.

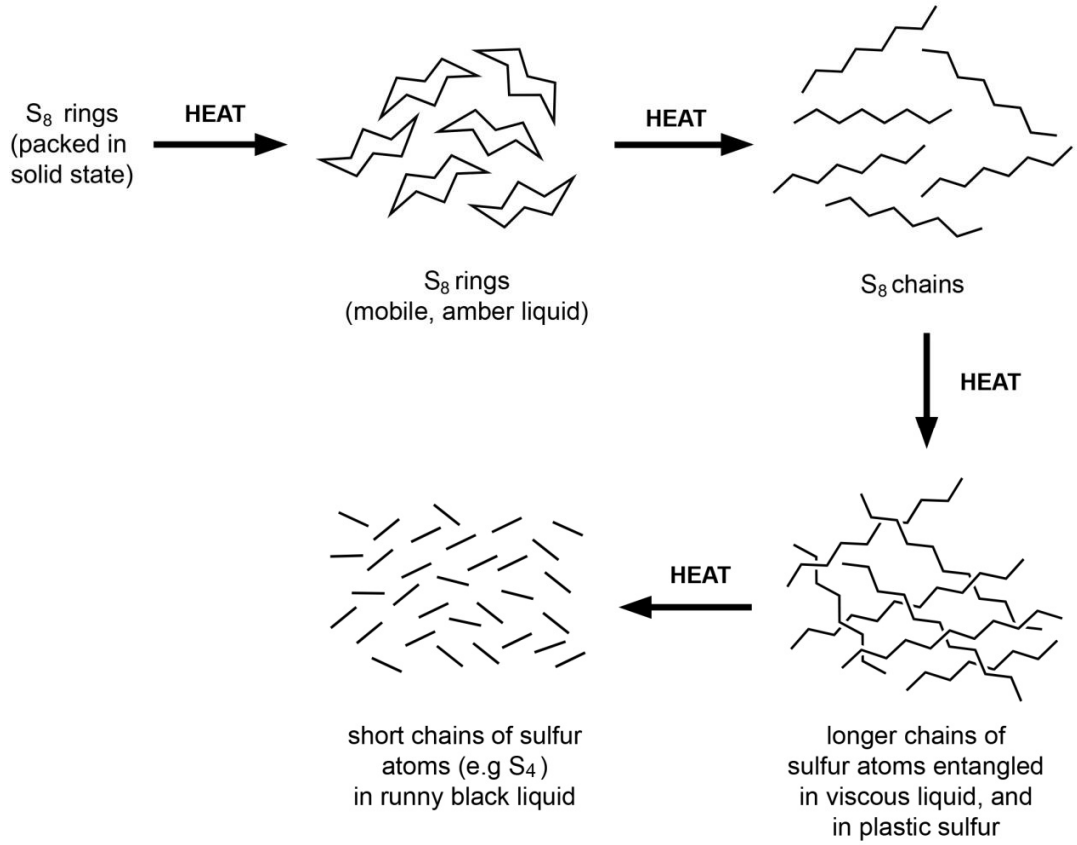
الخواص الفيزيائية لأنواع الكبريت :

يمتاز الكريت المعيني بلونه الاصفر الشفاف ، والمنشوري باللون الاصفر الداكن ، ولكل منهما درجة انصهار ثابتة ، يذوبان الاثنان في ثاني كبريتيد الكاربون.

الكبريت المطاط يمتاز بلونه البني ، وهو لايذوب في ثاني كبريتيد الكاربون ، وليس له درجة أنصهار ثابته. والكبريت بشكل عام عديم الرائحة ، لايذوب في الماء ، صلب في درجات الحراره الاعتيادية.

يتأثر الكبريت بالتسخين حيث تظهر بعض الصفات المميزه عند تسخينه تدريجيا ، حيث يبدأ بالانصهار ويتحول الى اصفر خفيف القوام عند 114 °C ، وعند الاستمرار بالتسخين يتغير لون السائل الى بني محمر عند 160 °C . وعند استمرار التسخين يتحول الكبريت السائل الى كتله لزجة القوام لا يمكن صبها من وعاء الى اخر. أن سبب ذلك هو أن جزيئات الكبريت الحلقية تنفتح عند الدرجات الحراريه العاليه مكونه سلاسل طويلة تتداخل فيما بينها لتعطي القوام اللزج للكبريت كما موضح ادناه :

وعند زيادة تسخين هذه الكتله يخف قوامها تدريجيا (أي تقل لزوجتها) بسبب تكسر هذه السلاسل الطويله الى جزيئات ثنائية الذره وتتحول الى سائل خفيف القوام مرة ثانية مع بقاء لونها الغامق . وبأستمرار التسخين الى حوالي 444 °C يبدأ الكبريت بالغليان مكونا أبخره برتقاليه مصفره تتكون من ذرات الكبريت ، وعند التبريد ترجع الظواهر نفسها وبتسلسل معكوس.



الخواص الكيميائية للكبريت :

يكون الكبريت غير فعال في درجات الحراره الاعتيادية تزداد فعاليته في درجات الحراره العالية . كما للكبريت القابلية في التفاعل مع اوكسجين الهواء لتكوين غاز ثاني اوكسيد الكبريت:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

كما يتحد بخار الكبريت مع الكاربون المتوهج ليكون ثنائي كبريتيد الكاربون بالضغط والتبريد:

$$C + 2S \longrightarrow CS_2$$

لا يتفاعل الكبريت مع الحوامض المخففه ، بينما يتفاعل مع الحوامض المؤكسده والمركزه كحامض الكبريتيك المركز الساخن ، وحامض النتريك المركز الساخن وكمايلي:

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2O + 3SO_2$$

$$S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2H_2O + 6NO_3$$

أستخدامات الكبريت :

يستخدم الكبريت في مجالات عديده في الصناعة والزراعة ، فهو يدخل في صناعة البارود الاسود ، الشخاط والالعاب الناريه لكونه سهل الاحتراق .

كما يستخدم في صناعة حامض الكبريتيك وسائل ثاني كبريتيد الكاربون وغاز ثاني اوكسيد الكبريت وهو يدخل ايضا في صناعة المطاط حيث يخلط مع المطاط الطبيعي.

وفي الزراعة تستخدم بعض مركبات الكبريت في مكافحة بعض الافات الزراعية التي تصيب النباتات.

حامـــض الكبريتيـــــــــك

أطلق جابر بن حيان على الحامض قديما" زيت الزاج (Oil of Vitroil) بسبب تحضيره من تسخين وتقطير الزاج الاخضر (كبريتات الحديدوز المائية) والكبريتات الاخرى المشابهه له.

الخواص الفيزيائية لحامض الكبريتيك :

حامض الكبريتيك سائل عديم اللون . زيتي القوام لا رائحة له عندما يكون نقيا" ، الا أنه يعطي أحيانا" رائحة غاز ثالث أوكسيد الكبريت (SO_3) عند وجود هذا الغاز بنسبة عالية أثناء تحضير الحامض . كما يتميز حامض الكبريتيك المركز بأنه موصل للتيار الكهربائي . يتجمد حامض الكبريتيك عند درجة حراره 10 ˚C ، بينما يغلي حامض الكبريتيك المركز عند درجة حراره 330 ˚C محررا" ثالث اوكسيد الكبريت . تبلغ كثافة حامض الكبريتيك $1.84\ gm/cm^3$.

تحضير حامض الكبريتيك :

تعتمد طرق تحضير حامض الكبريتيك بصفة أساس على الكبريت والكبريتات كمواد أولية ، كما أنها تحتاج الى تنقية عالية نتيجة النشاط الكيميائي الشديد للحامض ، وتتمثل طرق تصنيع حامض الكبريتيك في طريقتين:

أولا"- **طريقة غرف الرصاص:**

وتعرف أيضا" بطريقة أوكسيد النيتروجين ، وهي طريقة قديمة الا انها لا زالت تستعمل في بعض البلدان وتتمثل هذه الطريقة في الخطوات التالية :

1. تفاعل ثاني أوكسيد الكبريت مع الماء في وجود أوكسيد النيتروجين ، وفق التفاعل التالي:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + NO$$

2. أكسدة أول أوكسيد النيتروجين (NO) الناتج من التفاعل السابق للحصول على ثاني أوكسيد النيتروجين :

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

3. أعادة ثاني أوكسيد النيتروجين لبرج التفاعل مرة أخرى لتفاعله مع الماء وثاني وكسيد الكبريت للحصول على الحامض ..... وهكذا.

$$SO_2 + H_2O + NO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + NO$$

ثانيا"- **طريقة التماس (التلامس):**

تم أكتشاف هذه الطريقة عام 1931 م ، ثم طورت حتى أصبحت في الوقت الحاضر أرخص طرق تصنيع حامض الكبريتيك وأكثرها إنتشارا" . تتم طريقة التماس من خلال عدة مراحل ، هي كالتالي:

1. صهر عنصر الكبريت وترشيحه لفصل الأجزاء غير المنصهره عنه.
2. ضخ المصهور الى وحدة حرق الكبريت للحصول على غاز ثاني أوكسيد الكبريت الذي يمرر على سخان ثم الى مرشح الغاز الحار لتنقيته من الشوائب وفقا" للمعادلة التالية:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

3. أدخال غاز ثاني أوكسيد الكبريت الى برج التحويل المحتوي على عامل مساعد – مثل معدن البلاتين أو الفناديوم – ليتأكسد ويتحول الى ثالث أوكسيد الكبريت في وجود الهواء عند درجة حراره معينه للحصول على أعلى مردود (97-98%) من الغاز الناتج وفقا" للتفاعل التالي:

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

4. أمتصاص غاز ثالث أوكسيد الكبريت بواسطة الماء

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

5. تنقية حامض الكبريتيك وتركيزه ، وذلك بتبخير الحامض الناتج ، يختلف تركيز الحامض الناتج بأختلاف درجة تبخير الحامض حيث يصل تركيزه الى 96% عند درجة حراره 300 °C ، بينما يصل تركيزه الى 98.3% عند درجة حراره 330 °C ، وللحصول على تراكيز معينه للحامض تستخدم مبخرات خاصة عند ضغوط معينه .
6. أخذ جزء من حامض الكبريتيك الناتج من أسفل البرج الى مبرد الاوليوم ، ويمرر عليه جزء محسوب من غاز ثالث أوكسيد الكبريت الناتج في الخطوه 3 ، فيمتص الغاز بواسطة حامض الكبريتيك المركز مولدا حامض الكبريتيك الداخن :

$$SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

<u>الخواص الكيميائية لحامض الكبريتيك :</u>

أولا"- يتفكك حامض الكبريتيك كليا عند درجة حرارة 430 °C متحولا الى بخار الماء وثالث أوكسيد الكبريت الذي يتفكك بدوره الى غاز ثاني أوكسيد الكبريت والاوكسجين.

ثانيا"- حامض الكبريتيك يمتزج مع الماء: لحامض الكبريتيك ميل كبير للماء وأذا مزج معه انطلقت كميه كبيره من الحراره ، لذلك فمن الخطر عند تخفيف الحامض أن يضاف الماء اليه ، لأن الحراره الناتجه تعمل على تبخير الماء فيدفع البخار بعض الحامض بقوه كبيره ، لذلك يجب إضافة الحامض بالتدريج الى وعاء كبير من الماء مع التحريك المستمر لتوزيع الحراره.

ثالثا"- حامض الكبريتيك عامل مجفف ومنتزع لعنصري الماء: يستطيع حامض الكبريتيك من أنتزاع جزيئات الماء (عنصري الهيدروجين والاوكسجين) من بعض المواد مثل كثير من المركبات كالكاربوهيدرات ، حيث يحولها الى كتلة متفحمه من الكاربون:

$$C_{12}H_{22}O_{11(s)} + 11H_2OSO_4 \longrightarrow 12C_{(s)} + 11H_2SO_4.H_2O$$

كما أن قدرة حامض الكبريتيك على أزالة الماء جعلته يستخدم في تفاعلات الاستره والنترته لازالة الماء الناتج في هذه التفاعلات وبذلك يمنع انعكاس التفاعل:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

كما بسبب هذه الخاصية أيضا" ممكن أستخدام حامض الكبريتيك كمجفف للغازات التي لا تتفاعل معه.

رابعا"- يتأين حامض الكبريتيك في المحلول المائي مكونا" آيونات الهيدروجين :

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

خامسا"- يتفاعل حامض الكبريتيك مع القواعد والقلويات مكونا" الكبريتات الاعتياديه أو الكبريتات الحامضية:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 + NaOH \longrightarrow NaHSO_4 + H_2O$$

سادسا"- ونظرا" لأرتفاع درجة غليان حامض الكبريتيك بالنسبه للأحماض الاعتيادية الاخرى ، فأنه أقــل تطايرا" منها ولذا يتفاعل الحامض المركز مع أملاح هذه الاحماض ويزيح أحماضها ، فمثلا يتفاعل مع الكلوريدات مكونا" كلوريد الهيدروجين :

$$H_2SO_4 + 2NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

ومع النترات مكونا" حامض النتريك :

$$H_2SO_4 + 2NaNO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

كما يمكن أن يتفاعل مع كلا" من CaF_2 وNaI

$$H_2SO_4 + CaF_2 \longrightarrow 2HF + CaSO_4$$

$$H_2SO_4 + 2NaI \longrightarrow 2HI + Na_2SO_4$$

سابعا"- حامض الكبريتيك كعامل مؤكســد: لحامض الكبريتيك المركز الساخن خواص مؤكسده بالاضافة الى خواصة الحامضية ، فيتفاعل مع كثير من الفلزات ، حيث يختزل الى ثاني أوكسيد الكبريت كما في حالة النحاس مثلا".

$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

ويتفاعل الحامض المركز مع الخارصين وينتج بالاضافة الى ثاني أوكسيد الكبريت بعض من كبريتيد الهيدروجين والكبريت ، ويؤكسد الحامض أيضا" كثيرا" من اللافلزات كالكاربون والكبريت.

$$C + 2H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow 3\,SO_2 + 2H_2O$$

ثامنا"- تفاعل حامض الكبريتيك مع المركبات العضوية العطرية: يتفاعل حامض الكبريتيك المركز مع الكثير من المركبات العضوية العطرية ، حيث تستبدل ذرة من ذرات الهيدروجين بها بمجموعة حامض السلفونيك ، ولهذا التفاعل أهمية كبيره في تحضير الكثير من المركبات كالفينول والسكرين ، فيتفاعل مثلا مع البنزين مكونا" حامض البنزين سلفونيك :

$$C_6H_6 + HO.SO_2.OH \longrightarrow (C_6H_5.SO_2.OH) + OH$$

<u>أستخدامات حامض الكبريتيك :</u>

لحامض الكبريتيك أستخدامات عديده فهو يدخل بشكل ما في معظم المواد المصنوعه تقريبا" ، ويعتبر مستوى أنتاجه دليلا على القدره الصناعية لأي بلد وتعــود وفرة أستخدامه الى رخصه وتنوع تأثيره الكيميائي ، يدخل حامض الكبريتيك في أنتاج الاصباغ والكحولات والبلاستيك والمطاط وصناعة الصابون والمنظفات والمفرقعات وحفظ بعض الاطعمه وفي صناعة الورق وصناعة الحديد والنحاس ، كما يدخل في منتجات صيدليه ونفطيه عديده ، ولعل أهم أستخداماته تتمثل بصفة أساس فيما يلي:-

1. ماده مؤكسده ونازعة للماء . لذا يستخدم حامض الكبريتيك في تجفيف المركبات الكيميائية من الماء.
2. أنتاج الاسمده الكيميائية مثل :

أ. سماد سوبر الفوسفات الاحادية ، وذلك بتفاعل حامض الكبريتيك مع الصخور الفوسفاتية وكمايلي :

$$2H_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

ب. سماد كبريتات الامونيوم ، يحضر بتفاعل حامض الكبريتيك مــع الامونيا على النحو التالي :

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

3. تحضير الكبريتات: مثل كبريتات الصوديوم(تستخدم في صناعة الورق والمنظفات والزجاج وتحلية المياه) ، وكبريتات الالمنيوم (صناعة الزيوت وتكرير النفط) ، وكبريتات البوتاسيوم (صناعة الاسمده والزجاج والشب والمواد الغذائية) والمثال ادناه يوضح كيفية تحضير كبريتات الصوديوم بواسطة حامض الكبريتيك .

$$H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$
$$NaHSO_4 + NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

4. صناعة بطاريات السيارات ويسمى حامض الكبريتيك في هذه الحاله بماء النار أو الاسيد Acid ويصل تركيزه في البطاريه الى 33.33 % حامض كبريتيك.