

# بررسی سرعت انحلال نااکسیدان گالن در محلول‌های اسیدی

رضا قاسم زاده

دانشیار

دانشکده مهندسی متالورژی و علم مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

## چکیده

این کار نتایج حاصل از بررسی سرعت انحلال نااکسیدان گالن را در محلول‌های کلریدریک و پراکلریک با و یا بدون افزودن کلرید سدیم بیان می‌کند. تحت شرایط آزمایش، سرعت انحلال توسط واکنش شیمیایی که روی سطح نمونه آن صورت می‌گیرد کنترل می‌شود. سرعت انحلال گالن در محلول‌های اسید کلریدریک و اسید پراکلریک نسبت به فعالیت یون کلر از درجه اول می‌باشد. افزودن کلرید سدیم به محلول اسید، سرعت انحلال را به مقدار زیاد افزایش می‌دهد. کلرید سدیم دارای دو تأثیر احتمالی می‌باشد، یکی اینکه ممکن است ناشی از افزایش فعالیت یون هیدروژن بوده باشد و دیگر اینکه افزایش سرعت انحلال که در غلظت‌های زیاد کلرید سدیم مشاهده می‌شود ممکن است نتیجه‌ای از جذب یون‌های کلرید و تشکیل کمپلکس این یون‌ها روی سطح گالن بوده باشد.

## *Study on the Nonoxidative Dissolution of Galena in Aqueous Solution*

R Ghasemzadeh

Senior Lecturer

Matallurgy Department,

Iran University of Science and Technology

## Abstract

*The kinetic study of nonoxidative dissolution of natural galena in hydrochloric acid and perchloric acid solutions with and without the addition of sodium chloride has been studied.*

*In this condition the dissolution rates were controlled by chemical reaction on the surface of the sample.*

*The dissolution rate of galena is of first order with respect to hydrochloric ion activity in both hydrochloric and perchloric acid solutions. The addition of sodium chloride enhanced the dissolution rate. The effect of sodium chloride has the following possible interpretations.*

*It is either the result of an increase in hydrogen ion activity or may be due to the specific adsorption of chloride ions or even surface complexing of chloride ions on the galena surface.*

## ۲- چگونگی آزمایش

یک قیف جداکننده به ظرفیت ۵۰۰ میلی لیتر با یک در محکم که دارای پنج مجرا می باشد، به عنوان ظرف واکنش برای تمامی آزمایش ها مورد استفاده قرار می گیرد. مجرای میانی برای قرار دادن میله همزن استفاده شده و چهار مجرای دیگر به ترتیب برای ورود گاز ازت در محلول، تخلیه گاز سولفید هیدرژن به همراه گاز ازت، نصب نمونه گالن در محل مناسب و بالاخره جای لوله نمونه برداری در نظر گرفته شده است. دمای مجموعه توسط یک ترموستات با دقت  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  کنترل می شود. قبل از هر آزمایش محلول توسط گاز ازت به مدت ۳۰ دقیقه گاز زدایی می گردد. نمونه گالن را از طرف سطح به درون محلول وارد کرده و آزمایش با شروع به کار همزن آغاز می شود. در طول مدت، آزمایش حباب های گاز ازت به درون محلول جاری می گردد. در حالی که از ورود جریان هوا به درون ظرف واکنش جلوگیری می شود، سولفید هیدرژن تولید شده از محلول جدا شده و از ظرف واکنش جدا می شود. هر بار ۱۰ میلی لیتر از محلول نمونه را خارج کرده تا در زمانهای مناسب، آزمایش های تجزیه کمی برای تعیین میزان گالن حل شده با استفاده از طیف سنج جذب اتمی صورت گیرد.

## ۳- اندازه گیری فعالیت یون هیدرژن

محلول اسیدی و محلول کلرید اسیدی مصرف شده در این بررسی تا حدودی غلیظ بوده و بنابراین فعالیت یون موجود در محلول های  $\text{HCl-NaCl}$ ،  $\text{HClO}_4\text{-NaCl}$ ، با اندازه گیری نیروی محرکه پیل در دمای  $25^\circ\text{C}$  تعیین می شود:

محلول مورد آزمایش  $(\text{H}_2 \text{ 1 atm})$  سیاه Pt-Pt  
 کلرید  $\text{Ag-Ag} \parallel \text{N KCl} \text{ 3/3}$  | پل نمکی  
 نیروی محرکه این پیل با فرمول (۱) بیان می شود.

$$\text{emf}_{\text{H}^+} = -2/206 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + V_{\text{ip}} \quad (1)$$

که در آن  $V_{\text{ip}}$  پتانسیل اتصال مایع در ناحیه مرزی بین محلول مورد نظر و پل نمکی می باشد. مقدار پتانسیل اتصال مایع از تقریب درجه اول فرمول هندرسون (۴) ارزیابی می شود. فعالیت تقریبی یون هیدرژن از فرمول (۱) محاسبه شده و چگونگی تعیین آن در مرجع (۵) ارائه شده است.

سنگ شوئی ناکسیدان کانی های با پیوند سولفید فلزی در اسیدی که تولید هیدرژن سولفور می کند کرازا مورد بررسی قرار گرفته و در دستگاه های نیمه صنعتی آزمایش شده است (۱). مهندسین هیدرومتالورژی هنوز امیدوار به گسترش روش سنگ شوئی ناکسیدان جهت تصفیه کانی های با پایه سولفید فلز به صورت یک فرایند اقتصادی می باشند.

سرعت انحلال سولفیدهای طبیعی و ساختگی سرب، مس، روی و آهن در محلول اسید سولفوریک محتوی یون های کلرید مورد مطالعه قرار گرفته است (۲). این بررسی ها حاکی از آن است که سولفیدهای سرب و روی با سرعت بیشتری در این محلول ها حل می شوند. چگونگی انحلال سولفیدهای با پایه فلزی در محلول اسید کلریدریک غلیظ هم اکنون به صورت یک مدل عمومی ارائه شده است (۳).

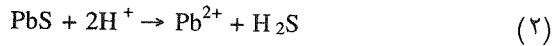
از آنجا که بررسی های سینتیکی انجام شده جهت توضیح چگونگی انحلال گالن در محلول های اسیدی کافی نمی باشد، لذا بررسی گسترده تر جهت به دست آوردن آگاهی بیشتر از چگونگی انحلال گالن در محلول های اسیدی لازم به نظر می رسد. این مقاله نتایج به دست آمده از بررسی سرعت انحلال ناکسیدان گالن را در محلول های اسید کلریدریک و اسید پرکلریک با و یا بدون افزودن کلرید سدیم مورد مطالعه قرار می دهد.

## ۱- مواد لازم برای آزمایش

در این مورد نمونه ای از گالن با ترکیب درصد، سرب =  $85/4$  و گوگرد =  $13/36$  مورد بررسی قرار گرفته است. ناخالصی های اصلی که با تجزیه اسپکتروگرافی مشخص شده عبارتند از Si و Ag. مکعبی از گالن را روی رزین اپوکسی به گونه ای نصب می کنیم که فقط یک سطح آن در معرض معرف عمل کننده قرار گیرد. سطح گالن با کراندم نمره ۱۵۰۰ صیقلی شده و پس از هر بار آزمایش با آب مقطر شستشو داده شده و آنگاه از سطح آن اکسید برداری می گردد تا مساحت سطح با استفاده از پلانیمتر روی عکس های بزرگ شده سنجیده شود. تمامی معرف های شیمیایی مصرف شده از درجه خلوص بالا بوده و برای تهیه محلول نیز از آب مقطر استفاده شده است.

## ۴ - نتایج تجربی و بحث پیرامون آنها

واکنش محلول ناکسیدان کانی سرب که سولفید هیدروژن آزاد می‌کند به صورت زیر می‌باشد:



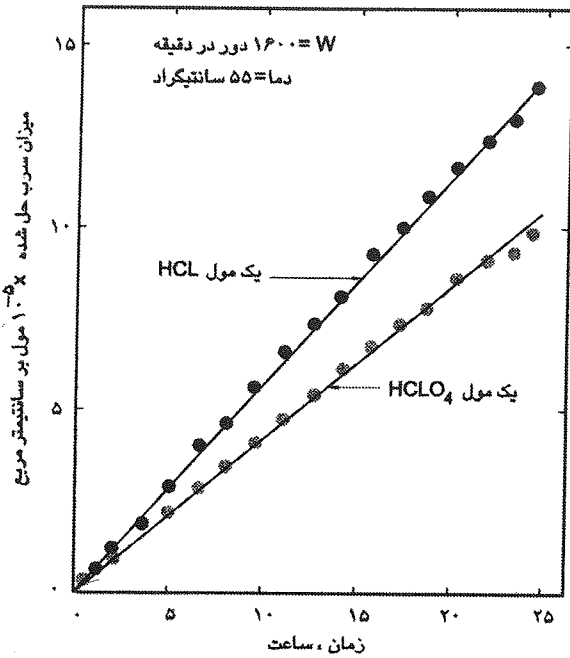
قبل از آزمایش‌های سینتیکی انحلال گالن، آزمایش‌های مقدماتی چندی روی آن صورت می‌گیرد. نمودار (۱) نتایج آزمایش‌های انحلال را برای یک مول محلول  $\text{HClO}_4$  و یک مول محلول  $\text{HCl}$  در دمای  $55^\circ\text{C}$  طی ۲۴ ساعت نشان می‌دهد. این نمودار بیانگر آن است که میزان انحلال گالن به جز در مرحله نخستین آن ثابت می‌باشد. این است که سرعت واکنش از شیب خط میزان انحلال در ۵ ساعت به دست آمده که از آن برای محاسبات سینتیک واکنش استفاده شده است.

تأثیر دما بر سرعت انحلال با سرعت همزدن ثابت ۱۶۰۰ دور در دقیقه در محلول‌های به ترتیب محتوی یک مول  $\text{HCl}$ ، یک مول  $\text{HCl}$  با یک مول  $\text{NaCl}$ ، یک مول  $\text{HClO}_4$  و یک مول  $\text{HClO}_4$  با دو مول  $\text{NaCl}$  محاسبه شده است.

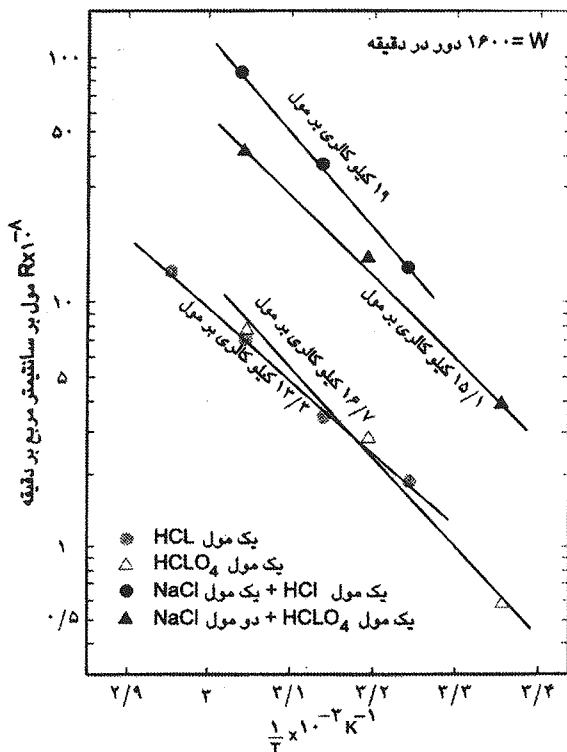
مقادیر به دست آمده بر مبنای طرح آرینوس در نمودار ۲ نمایش داده شده است. انرژی‌های فعالیت محاسبه شده به قرار زیر می‌باشند:

-  $13/3$  کیلوکالری بر مول برای محلول یک مول  $\text{HCl}$ ،  
 -  $19$  کیلوکالری بر مول برای محلول یک مول  $\text{HCl}$  و یک مول  $\text{NaCl}$ ،  
 -  $16/7$  کیلوکالری بر مول برای محلول یک مول  $\text{HClO}_4$  و  $15/1$  کیلوکالری بر مول برای محلول یک مول  $\text{HClO}_4$  با دو مول  $\text{NaCl}$

انرژی‌های فعالیت زیاد که برای انحلال ناکسیدان گالن به دست آمده بیانگر این واقعیت است که نفوذ واکنشگرها به سطح و یا محصولات در سطح گالن عامل کنترل کننده بوده است. بنابر این در این مورد میزان انحلال به سرعت هم زدن محلول بستگی ندارد. نمودار (۳) عدم وابستگی سرعت واکنش را به سرعت هم زدن بیش از ۸۰۰ دور در دقیقه تأیید می‌کند. در هر حال میزان انحلال ناکسیدان سرب در محلول اسید کلریدریک و پرکلریک با و یا بدون افزودن کلرید سدیم به وسیله واکنش شیمیایی روی سطح گالن کنترل می‌شود.



نمودار (۱) تغییرات سرعت انحلال ناکسیدان گالن.



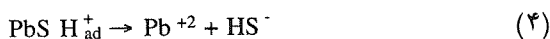
نمودار (۲) تغییرات آرینوسی میزان انحلال ناکسیدان گالن در محلول‌های مختلف اسیدی.

می شود که تفاوت بین فعالیت و غلظت یون هیدرژن وقتی که غلظت اسید افزایش می یابد، دارای اهمیت می گردد. با افزودن کلرید سدیم به محلول اسیدی با غلظت ثابت، ملاحظه می شود که فعالیت یون هیدرژن افزایش می یابد.

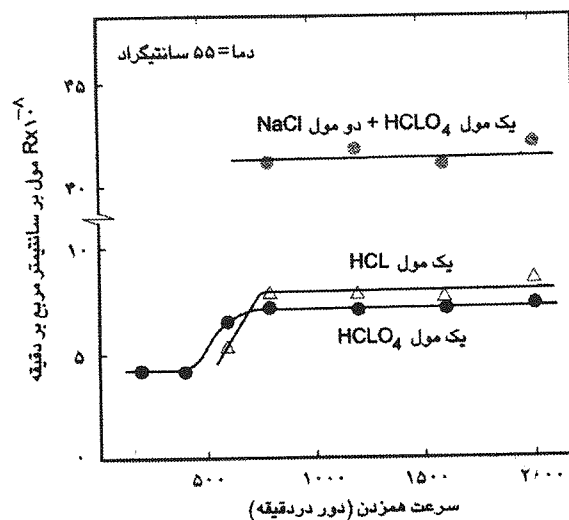
بدین ترتیب مقادیر فعالیت یون هیدرژن محاسبه شده در  $25^{\circ}\text{C}$  جهت بررسی چگونگی انحلال گالن در نظر گرفته می شود هر چند سنگ شوئی در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  صورت گرفته است.

سرعت انحلال گالن بر حسب فعالیت یون هیدرژن اسید پرکلریک و اسید کلریدریک در نمودار (۶) ارائه شده است. این شکل بیانگر آن است که سرعت واکنش نسبت به  $\text{H}^+$  در محدوده  $0.7$  تا  $5.0$  برای محلول اسید پرکلریک برابر  $2$  مول  $\text{HCl}$  بوده است. سرعت انحلال گالن در بیشتر محلول های  $\text{HCl}$  غلیظ افزایش یافته که بیانگر وابستگی بیشتر به فعالیت یون هیدرژن می باشد. این افزایش سرعت انحلال، ویژه محلول غلیظ اسید کلریدریک بوده و برای محلول اسید پرکلریک چنین پدیده ای مشهود نمی باشد. بنابراین به نظر می رسد که قانون ویژه ای بر یون های کلرید از قبیل جذب و یا توانایی ترکیب شدن بر سرعت انحلال مؤثر بوده است که آن را تحت تأثیر قرار می دهد.

از این یافته ها چنین برداشت می گردد که نقش یون های هیدرژن بر محلول ناکسیدان گالن در محلول اسید پرکلریک همانند محلول اسید کلریدریک می باشد. وابستگی خطی سرعت انحلال بر حسب  $\text{a}_{\text{H}^+}$  برای اسید پرکلریک در غلظت کمتر از  $4$  مول و برای اسید کلریدریک در غلظت کمتر از  $2$  مول استنتاج می شود. از آنجا که فعالیت یون هیدرژن در مقایسه با غلظت اسید بهترین تعیین کننده سرعت انحلال می باشد، از پارامترهای مناسب سینتیک های انحلال استفاده می شود که بیانگر فرایندی تعیین کننده برای آزادسازی  $\text{HS}^-$  از سطح سرب همانطور که در واکنش (۴) ارائه شده می باشد.



بدین ترتیب یون سولفید هیدرژن  $\text{HS}^-$  تشکیل شده می تواند به سرعت با یون هیدرژن جهت تولید سولفید هیدرژن واکنش دهد (۶).

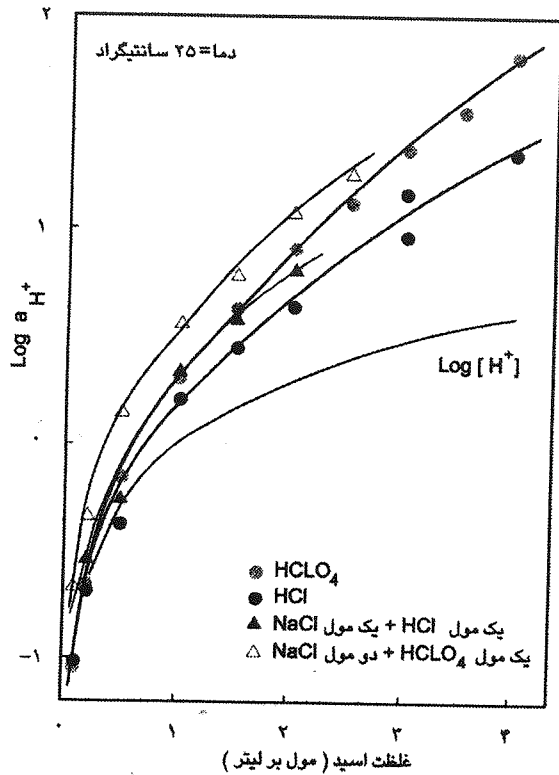


نمودار (۳) سرعت انحلال گالن در اسیدهای مختلف با سرعت به هم زدن متفاوت در  $55^{\circ}\text{C}$ .

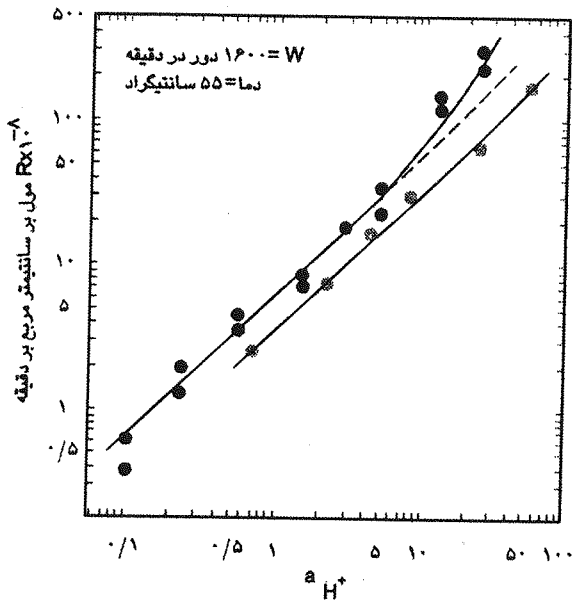
میزان انحلال کانی سرب در غلظت های مختلف محلول اسید کلریدریک و پرکلریک با ویا بدون افزودن کلرید سدیم اندازه گیری شده است. نمودار (۴) تأثیر غلظت هر دو اسید را بر سرعت انحلال گالن در  $55^{\circ}\text{C}$  با سرعت هم زدن  $1600$  دور در دقیقه نشان می دهد. افزایش سرعت انحلال با افزایش غلظت اسید در همه محلول های مورد آزمایش تأیید شده است. سرعت انحلال از مرتبه  $1/8$  نسبت به غلظت اسید پرکلریک بوده در حالیکه چگونگی تعلق آن به اسید کلریدریک تا حدودی پیچیده می باشد.

میزان انحلال گالن به مقدار زیادی با افزودن کلرید سدیم به هر دو اسید کلریدریک و پرکلریک افزایش می یابد. سرعت انحلال برای این سیستم ها با تغییرات غلظت اسید پیچیده تر می شود.

همانطور که قبلاً متذکر شدیم محلول اسیدی و نیز محلول های کلرید اسیدی که مطالعه شده تا حدودی غلیظ بوده و بنابر این فعالیت یون هیدرژن عامل تعیین کننده سرعت می باشد تا غلظت آن، که پارامتر قانون سرعت می باشد. بدین ترتیب داده های تجربی سرعت انحلال گالن از نقطه نظر فعالیت یون هیدرژن موجود در محلول سنگ شوئی به جای غلظت های اسید مورد بررسی قرار گرفته است. فعالیت یون هیدرژن در غلظت های مختلف اسید در نمودار (۵) نمایش داده شده است. این میزان از فعالیت یون هیدرژن با اندازه گیری نیروی محرکه در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  به دست آمده است. از این نمودار نتیجه

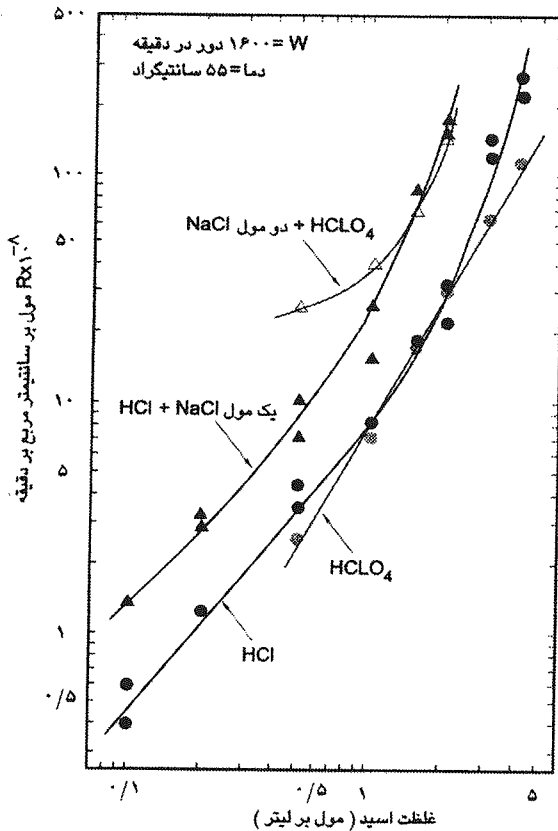


نمودار (۵) ارتباط بین فعالیت یون هیدروژن و غلظت اسید برای محلول اسیدهای مختلف در  $25^{\circ}\text{C}$ .



نمودار (۶) تأثیر  $a_{\text{H}^+}$  بر سرعت انحلال گالن روی محلول های اسید کلریدریک و اسید پرکلریک.

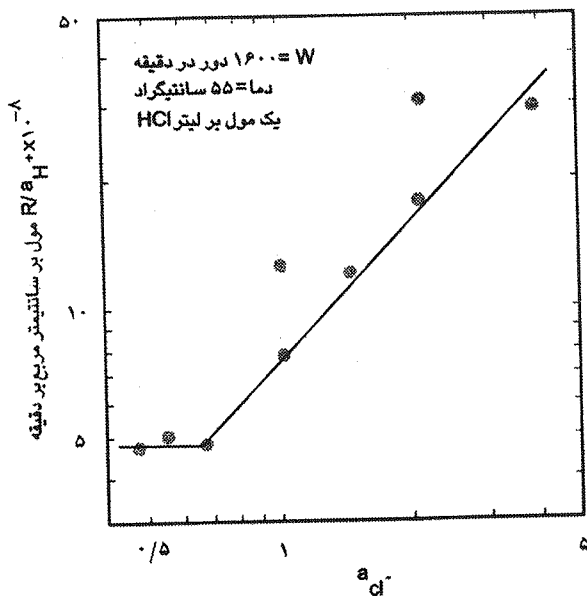
نمودار ۷ رابطه بین سرعت انحلال و فعالیت یون هیدروژن برای محلول اسید پرکلریک که شامل دو مول NaCl و اسید کلریدریک که یک مول NaCl دارد را نشان می دهد. سرعت انحلال برای محلول اسید کلریدریک محتوی یک مول NaCl از درجه اول نسبت به  $a_{\text{H}^+}$  می باشد، وقتی که غلظت تمامی یون های کلرید کمتر از دو مول بوده باشد، سرعت انحلال مشابهی برای محلول اسید پرکلریک با دو مول NaCl مشاهده شده است. نمودار ۷ تغییراتی را دارا می باشد که تقریباً منطبق بر تغییراتی است که برای اسید کلریدریک به دست آمده. این یافته ها بیانگر این واقعیت است که فعالیت یون هیدروژن، سرعت انحلال را برای هر دو اسید (کلریدریک و پرکلریک) در حضور کلرید سدیم وقتی که غلظت یون های کلر موجود از دو مول تجاوز نکند، تعیین می کند. به عبارت دیگر بیانگر این واقعیت می باشد که افزایش غلظت یون به بیش از دو مول در محلول اسیدی، نتیجه افزایش سرعت انحلال ناشی از فعالیت یون هیدروژن موجود در محلول سنگ شوئی بوده است.



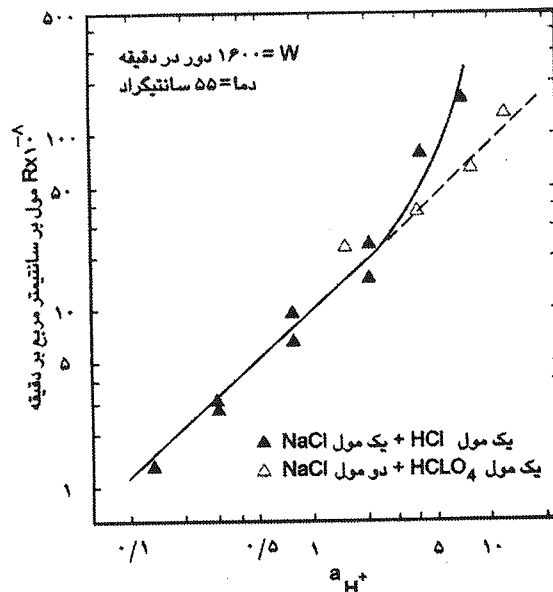
نمودار (۴) تأثیر غلظت بر سرعت انحلال گالن در محلول اسیدهای مختلف در  $25^{\circ}\text{C}$ .

افزایش می یابد. افزایش مقادیر  $H^+$  ناشی از کلرید سدیم برای بیان و توجیه افزایش سرعت انحلال ناکافی می باشد. سرعت انحلال تقسیم بر  $a_{H^+}$  برای محلول های سنگ شویی مورد مطالعه برحسب  $a_{Cl^-}$  رسم شده است. میزان  $a_{Cl^-}$  نیز از مقادیر نیروی محرکه تعیین شده است. نمودار ۹ نتایج به دست آمده را نشان می دهد. اندازه  $a_{H^+}$  و  $a_{Cl^-}$  برای یک مول محلول HCl محتوی NaCl نیز در نمودار ۱۰ نمایش داده شده است.

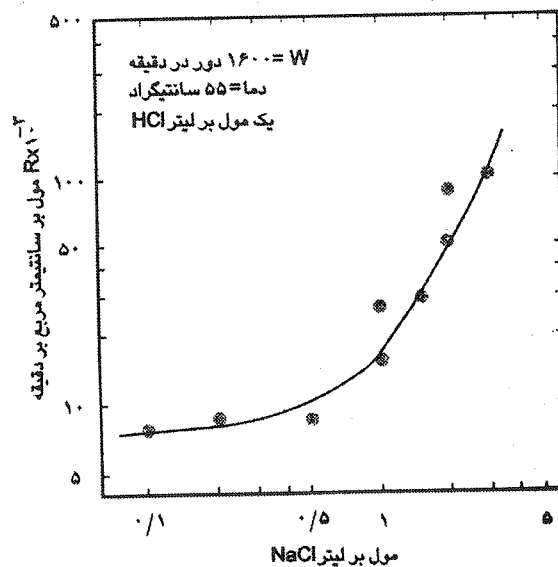
در نمودار ۹ ارتباط خطی بین  $R/a_{H^+}$  و  $a_{Cl^-}$  را در غلظت یک مول کلرید سدیم نشان می دهد و بیانگر پراکندگی نقاط می باشد. از این مشاهدات نتیجه می شود که افزایش غلظت یون های کلر نقش به سزایی در افزایش انحلال گالن دارد هر چند با افزایش غلظت کلرید سدیم تأثیر یون کلرید زیاد می شود. به نظر می رسد که جذب سطحی ویژه یون های کلرید روی سطح سرب تجمع کرده و با ایجاد یک سطح از کمپلکس کننده یون های کلرید روی سرب نقش مهمی را در افزایش سرعت انحلال بازی می کند. در هر حال عدم وجود داده های کافی از رابطه بین یون های کلرید و انحلال سرب، مانع از نتیجه گیری قطعی می شود.



نمودار (۹) تأثیر  $a_{H^+}$  بر سرعت انحلال محلول یک مول HCl محتوی کلرید سدیم.



نمودار (۷) تأثیر  $a_{H^+}$  بر سرعت انحلال گالن در محلول های اسیدی کلرید.



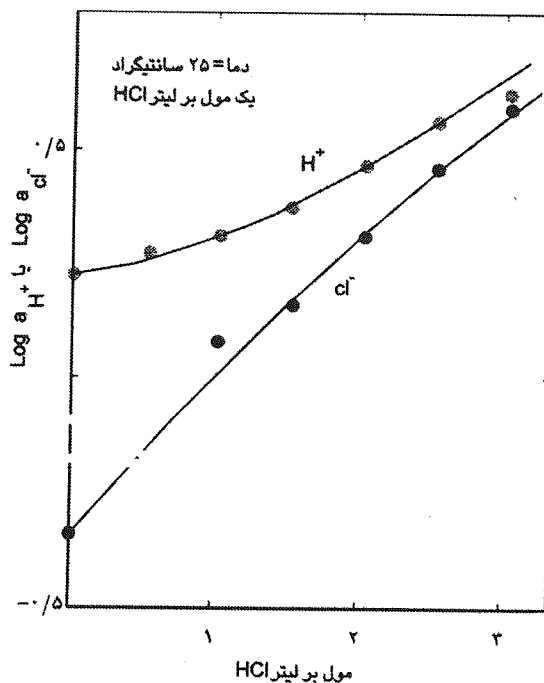
نمودار (۸) تأثیر کلرید سدیم بر سرعت انحلال گالن در محلول یک مول HCl در  $55^\circ C$ .

چگونگی تأثیر ناشی از افزایش کلرید سدیم به محلول یک مول HCl در دمای  $55^\circ C$  و با سرعت هم زدن ۱۶۰۰ دور در دقیقه بررسی شده است. این نتایج در نمودار ۸ به تصویر کشیده شده است. از این شکل به وضوح دیده می شود که سرعت انحلال به مقدار قابل ملاحظه ای با افزودن بیش از یک مول کلرید سدیم

## ۵- نتیجه

الف - سرعت انحلال ناکسیدان گالن در محلول های اسید کلریدریک و پرکلریک با و یا بدون افزودن کلرید سدیم مورد بررسی قرار گرفته است. تحت شرایط آزمایش انجام شده در این بررسی، سرعت انحلال به وسیله واکنش های شیمیایی روی سطح نمونه کنترل می شود.

ب - افزودن کلرید سدیم به محلول های اسیدی به مقدار زیادی میزان انحلال را افزایش می دهد. تأثیر کلرید سدیم ممکن است به دو گونه زیر توجیه شود. یکی اینکه می تواند باعث افزایش فعالیت یون هیدروژن شود و دیگر اینکه افزایش سرعت انحلال در کلرید سدیم غلیظ ممکن است برای جذب سطحی ویژه یون های کلرید با تشکیل کمپلکس یون های کلرید روی سطح سرب مناسب بوده باشد. ترکیبی از این تأثیرات نیز ممکن است دخیل بوده باشد.



نمودار (۱۰) تأثیر کلرید سدیم روی  $a_{H^+}$  و  $a_{H^-}$  در محلول یک مول HCl در  $25^\circ C$ .

## مراجع

- [1] H. Majima and Y. Awakura: Preprints of paper at the XIIIth Intern. Min. Process Congr., Warszawa. Vol. 1. pp. 665-89. 1979.
- [2] S. I. Tarabaev and N. A. Milyytina: Isverst. Akad. Nauk. Kazakh. S.S.R. Scr. Gom. Dela. Stroimaterialov Met., 1956, no. 6. pp. 76-88.
- [3] P. D. Scott and M. J. Nicol: Trans. IMM., 1976. no. 1. pp. C40-C44.
- [4] K. J. Vetter: Electrochemical Kinetics . p. 49. Academic Press. New York. 1990.
- [5] H. Majima. Y. Awakura. T. Yazaki. and Y. Chikamori: Met. Trans. B. 1980, Vol. 11B.p. 209.
- [6] L.D. Locker and P. L. de Bruyn: J. Electrochem. Soc. 1989, Vol. 112. pp. 1659-69.