دراسة حركية لانحلالية الحديد والتيتانيوم من البازلت السوري في شروط مختلفة

إمتسال حمادة[1] و ملك الجبة[2] و مدين صافي[3]

قسم الكيمياء ــ كلية العلوم ــ جامعة دمشق ــ سورية

تاريخ الإيداع 2012/06/04
قبل للنشر في 2012/08/06

الملخص

دُرست في هذا البحث درجة انحلالية الحديد والتيتانيوم في فلز البازلت السوري باستخدام حمض كلور الماء، وحمض الكبريت، ومزيج حمض كلور الماء مع الميتانول، ومزيج حمض الكبريت مع الميتانول. ثم دُرس تأثير درجات الحرارة، وزمن التهضيم، وتركيز الحموض في الانحلالية، وتم تثبيت نسبة صلب إلى سائل عند S/L=0.02 وسرعة التحريك.

ووجد أن استخدام مزيج حمض كلور الماء: ميتانول بنسبة $HCl:CH_3OH$ (V:V)100:50، يؤدي إلى الحصول على أفضل انحلالية لكل من الحديد والتيتانيوم؛ وذلك عند تهضيم الفلز مدة ست ساعات عند الدرجة $^{\circ}C$ 100 حيث تركيز كل من حمض كلور الماء والميتانول على الترتيب: $[CH_3OH]$, $[HCl]=11M=0.92M$ فكانت نسبة انحلالية الحديد والتيتانيوم في الشروط المذكورة، 75.53%، 63.19% .

الكلمات المفتاحية: البازلت، الانحلالية، حمض كلور الماء، حمض الكبريت، الميتانول.

[1] طالبة، [2] الأستاذ المشرف، [3] الأستاذ المشرف المشارك.

A Kinetic study of dissolution of Iron and Titanium from Syrian basalt at different conditions

E. Hamada[(1)]; M. Aljoubbeh[(2)] and M. Safi[(3)]

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 04/06/2012
Accepted 06/08/2012

ABSTRACT

The dissolution rate of Iron and Titanium from Syrian basalt rock was studied by hydrochloric acid, sulfuric acid, mixture of hydrochloric acid methanol, sulfuric acid methanol solutions. The effects of temperature, time of digesting and concentrations of acids have been investigated, the ratios of solid to liquid and stirring speed were constant (S/L=0.02). It has been clear that when the mixture of hydrochloric acid and methanol (100:50(V:V) HCL:CH_3OH) was used, the best dissolution for both iron and titanium was obtained when we digested the rock and it took 6h at 100 °C where as the concentration of hydrochloric acid and methanol were [HCl]=11M, [CH_3OH] =0.92M, the resulting ratios of dissolution of iron and titanium in the mentioned conditions were 75.53%, 63.19 % respectively.

Key words: Basalt, Dissolution, Hydrochloric acid, Sulfuric acid, Methanol.

[(1)]Student, [(2)] Superviser, [(3)] Associated superviser.

المقدمة

البازلت هو:عبارة عن صخور بركانية منبثقة أو مندفعة تشكلت من الحمم البركانية الذائبة أو المائع الصخري. تبدو هذه الصخور ذات لون أسود وعلى شكل حبيبات ناعمة؛ ويعود ذلك إلى أن الحمم البركانية التي تصل إلى سطح الأرض تنتقل من درجات حرارة وضغط عالٍ في العمق إلى درجات حرارة وضغط أقل عند سطح الأرض، ومن ثمَّ فالحمم تتصلّب وتبرد سريعاً لأنها لا تملك الوقت لتتبلور. (Sarah, 2010).

على الرغم من أنّ معظم أنواع البازلت تتألف بشكل أساسي من البلاجيوكليز والبيروكسين والأوليفين إلا أن الايلمينيت والمغنتيت تتدرج كمكونات ثانوية في معظم أنواع البازلت (Greensmith , 1972).

يوجد البازلت في سورية في: الجولان، وحوران، وجبل العرب، واللجاة، وتلول الصفا، والزلف. ويوجد أيضاً في الطرف الشرقي لمنخفض الغاب وينتشر بشكل رئيسي على السفوح الجنوبية لكتلة جبل الوسطاني، وعلى السفوح الجنوبية الغربية لجبل الزاوية (الجرمقاني، 2002).

يتكون البازلت من عدة أكاسيد منها أكسيد التيتانيوم الذي تراوح نسبته في البازلت بين 0.5-2 % وزناً، وأكسيد الحديد الذي يوجد بنسبة 5-14 % وزناً. (Hofmann , 2003).

درست انحلالية فلز الايلمينيت وهو عبارة عن أكسيد الحديد والتيتانيوم $FeTiO_3$ ويحتوي الايلمينيت (بنغلادش) في تركيبه الكيميائي على TiO_2:38.50%، Fe_2O_3:25.62 %، FeO:29.75 %، MnO_2:1.30 %، SiO_2 :1.20 % Cr_2O_3:1.80 %) باستخدام حمض كلور الماء (Jackson,1976; Hussein,1976) قد وجد كلٌ منهما أن درجة انحلالية الايلمينيت تعتمد -إلى حد كبير- على تركيز حمض كلور الماء، ووجدت دراسة Jackson أن كلاً من الحديد والتيتانيوم ينحلان، وأن درجة انحلالية الايلمينيت تزداد بسرعة بزيادة درجة حرارة التهضيم، وهذا يتوافق مع دراسة (Sinha, 1984) التي وجدت أن الحديد ينحل بشكل رئيسي كما بينت دراسة Hussein ذلك. ودرست أيضاً انحلالية خام الايلمينيت (Gursaran Singh, 2005) باستخدام حمض كلور الماء عند شروط مختلفة من الحرارة والتركيز الابتدائي للحمض M 11-5، ووجد أن أقل من 50 % تنحل من الحديد والتيتانيوم عند تركيز ابتدائي منخفض لحمض كلور الماء، في حين يكون الانحلال تاماً للخام عند تركيز أعلى لحمض كلور الماء. أمَّا دراسة (Sasikumara, 2007) لانحلالية الايلمينيت (الهند) بحمض كلور الماء وحمض الكبريت فوجدت أنه من أجل التصفية بحمض الكبريت فإن انحلالية كل من الحديد والتيتانيوم تزداد بزيادة مدة الطحن، وتظهر زيادة مستمرة مع زيادة زمن التهضيم. بينما تحدث حلمهة للتيتانيوم في وسط حمض كلور الماء خصوصاً من أجل العينات المنشطة عند

تراكيز منخفضة، وتقود النسبة المنخفضة لصلب – سائل ودرجة الحرارة العالية إلى استعادة المحلول بشكل أقل.

ودرست انحلالية الايلمينيت باستخدام حمض الكبريت (Han, 1987)، وكان مجال درجات الحرارة المدروس C° 115-88، وقد وجد أن سرعة الانحلالية تزداد مع زيادة تركيز حمض الكبريت حتى 14 M وتتناقص بعد هذا التركيز.

كما وجدت دراسة (Gursaran Singh, 2005) أن انحلالية خام الايلمينيت باستخدام حمض الكبريت عند شروط مختلفة من الحرارة والتركيز الابتدائي للحمض 5-11 M، كانت أقل من 50 % لكل من الحديد والتيتانيوم عند الشروط المدروسة كلّها.

وبيّنت دراسة (Habib, 2006) أن انحلالية الايلمينيت غير المعالج (بنغلادش) تتعزز بإضافة كمية قليلة من الميتانول إلى حمض كلور الماء.

الهدف من البحث

ــ دراسة انحلالية فلز البازلت السوري باستخدام: حمض كلور الماء، وحمض الكبريت، ومزيج حمض كلور الماء: الميتانول – مزيج حمض الكبريت: الميتانول.
ــ دراسة تأثير كل من تركيز الحمض، ودرجة حرارة التهضيم، وزمن التهضيم في انحلالية الفلز.

مواد البحث وطرائقه

عينات من البازلت السوري من محافظة السويداء، منطقة المزرعة.

عينات من البازلت الأحمر والأصفر من محافظة حمص، منطقة برشين.

المواد الكيميائية المستخدمة في البحث: حمض كلور الماء (panreac(%37, HCl، حمض الكبريت (H_2SO_4 , %98) GALENKAMP، ميتانول (CH_3OH , %99.5) panreac، ماء أكسجيني (H_2O_2 , % 33) panreac، حمض الآزوت (HNO_3 , %65) panreac، تيوسيانات البوتاسيوم (KSCN,%98) BDH .

التقانة المستخدمة في البحث:

- جهاز (X-ray fluorescence (Seouential ARL 8410 X.R.F لتحديد نسبة الأكاسيد في العينة.
- جهاز (X-ray Diffraction Analysis (PW 1830 PHILIS X.R.D لتحديد نوع الفلزات في العينة.
- جهاز تحليل طيفي UV/VIS (T80+UV/VIS Spectrophotometer –PG instrument Ltd مزود بمثبت حرارة - (Peltier Temperature Controller.PTC (-2: من أجل تعيين تركيز كل من الحديد والتيتانيوم في العينة.

طريقة العمل

A. جُفّفت العينات عند الدرجة 105 °C مدة ثلاث ساعات للتخلص من الرطوبة.

B. طريقة تحضير العينة من أجل تحديد نوع الفلزات في العينة (XRD):

يحضر مسحوق ناعم من عينة البازلت المجففة ، تبلغ نعومته أقل من 74 µ ، يُهيّأ على حامل خاص بحيث تكون وضعية الذرات غير موجهة (عشوائية)، بعد ذلك تُسقط الأشعة السينية عليها بزوايا تراوح بين (3-60) درجة. ثم يُدْرَس الطيف الانعراجي بحسب هذه الزوايا وتحدد فيه القيم المميزة للقرائن البلورية.

C. **طريقة تحضير العينة من أجل تحديد نسبة الأكاسيد في العينة (XRF):**

يؤخذ 1 g من عينة البازلت المجففة وتوضع في بيشر، ويضاف إليها 10 g من المادة الصاهرة تترابورات ثنائي الليثيوم $Li_2B_4O_7$ di-lithium tetra borate. تُخلط العينة مع المادة الصاهرة خلطاً جيداً، وتوضع العينة في بوتقة من البلاتين، ويضاف إليها بضع نقاط من الماء المقطر (2-3 ml) ثم تُدخل البوتقة إلى فرن الصهر عند الدرجة 1200 °C مدة 15 دقيقة، وبعد انتهاء الزمن تمرر البوتقة آلياً إلى حجرة التبريد للتعرض للهواء البارد، وفي النهاية يتشكل لدينا قرص صلب متجانس خالٍ من الفقاعات الهوائية.

يوضع هذا القرص في جهاز الأشعة السينية X.R.F.

D. دراسة انحلالية فلز البازلت باستخدام:

1.حمض كلور الماء: إذْ درس تأثير كل من:

1.1-تركيز الحمض [6M-12M]

1.2-درجة الحرارة [50°C -90°C]

1.3-زمن التهضيم [1 h -5 h]

2. حمض الكبريت: بعد عملية التهضيم بحمض الكبريت كانت هناك مرحلة غسل لمزيج التفاعل بالماء وثُبّتت شروط التصفية حيث كان حجم الماء المضاف إلى التصفية 20 ml، درجة حرارة التصفية 55 ˚C، زمن التصفية 1 ساعة. ودرس تأثير العوامل الآتية:

2.1-تركيز الحمض [6M-12M]

2.2-درجة الحرارة [50°C -120°C]

2.3-زمن التهضيم [1 h -6 h]

3.مزيج حمض كلور الماء و الميتانول: درس تأثير كل من:

3.1-نسبة حمض كلور الماء إلى الميتانول [$1HCl:1CH_3OH$ -$4HCl:1CH_3OH$]

3.2-درجة الحرارة [50°C -110°C]

3.3-زمن التهضيم [1 h -8 h]

4.مزيج حمض الكبريت و الميتانول: درس تأثير كل من:

4.1-نسبة حمض الكبريت إلى الميتانول [$1H_2SO_4$:$1CH_3OH$ -$5H_2SO_4$:$1CH_3OH$]

4.2-درجة الحرارة [50°C -110°C]

4.3-زمن التهضيم [1 h -8 h]

E. دراسة انحلالية عينات أخرى من البازلت باستخدام:

a) حمض كلور الماء عند الشروط المثالية.

b) مزيج حمض كلور الماء والميتانول عند الشروط المثالية.

أخذ 1g من عينة البازلت وأُضيف إليها 50 ml من محلول الحمض (S/L=0.02) مع تثبيت سرعة التحريك عند 400 دورة في الدقيقة في التجارب كلّها.

عُيّن تركيز التيتانيوم: بتعقيده مع الماء الأكسجيني في وسط من حمض الكبريت، ثم قيست الامتصاصية عند طول الموجة 400 nm، ودرجة الحرارة 23˚C باستخدام خلية زجاجية سماكتها L=1cm بالاعتماد على السلسلة العيارية Y=0.01645X+0.0012 وR^2=0.9996 وقد كانت تراكيز التيتانيوم في السلسلة العيارية تراوح من (4ppm-20ppm) (Z.Marczenko and M.Balcerzak 2000).

وعُيّن الحديد: بالتعقيد مع تيوسيانات البوتاسيوم، وقياس الامتصاصية عند طول الموجة 480 nm ودرجة الحرارة 23˚C بالاعتماد على السلسلة العيارية Y=0.165829X+0.005933 وR^2=0.9995 وقد كانت تراكيز الحديد في السلسلة (1ppm-6ppm). (VOGEL'S 1978).

مع العلم أنَّ كل تجربة كُرّرت ثلاث مرات وحُسب المتوسط الحسابي، والانحراف المعياري.

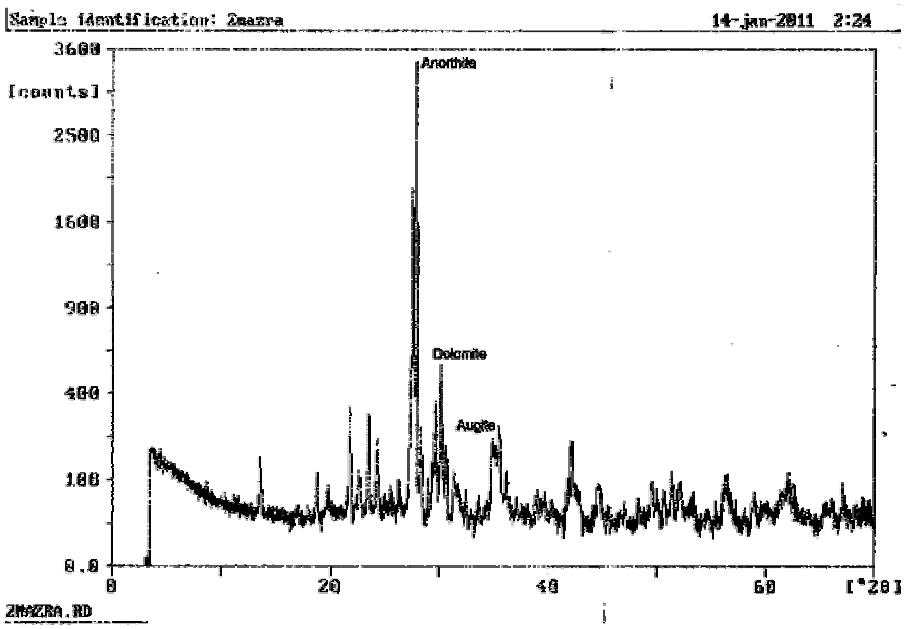
النتائج و المناقشة

B. تحليل XRD:

أنورتيت anorthite $Ca[Al_2Si_2O_8]$، $CaO,Al_2O_3.2SiO_2$

أوجيت augite $CaO.MgO.2SiO_2$، $Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6$

دولوميت dolomite $Ca\,Fe\,(CO_3)_2$ $(Ca\,Mg)\,(CO_3)_2$



C. تحليل XRF

الجدول (1) النسبة المئوية للأكاسيد الموجودة في عينات البازلت باستخدام X-ray fluorescence حيث LOI تمثل الفاقد بالحرق

العينة	LOI	AL_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SiO_2	TiO_2	المجموع
البازلت الأسود السويداء، المزرعة	1.03	15.57	10.65	12.92	1.64	5.88	1.70	45.58	3.49	%98.46
البازلت الأحمر حمص، برشين	13.83	20.90	1.05	16.96	0.21	1.33	-	41.75	3.50	%99.53
البازلت الأصفر حمص، برشين	17.54	19.57	0.65	17.24	0.12	0.72	-	36.37	4.05	%96.26

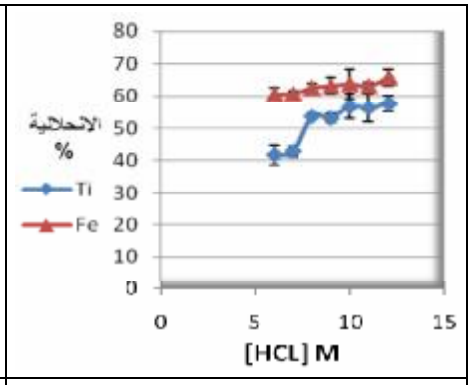
D. دراسة انحلالية البازلت السوري (الأسود):

1.باستخدام حمض كلور الماء HCl:

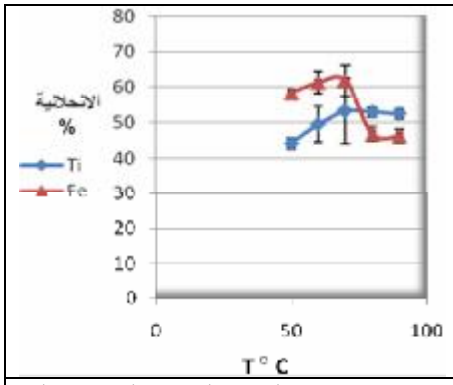
1.1-استخدام تراكيز مختلفة [6M-12M] من حمض كلور الماء عند درجة حرارة ثابتة 70°Cوزمن التهضيم 4 ساعات:

لوحظ أن انحلالية كل من الحديد والتيتانيوم تزداد مع ازدياد تركيز حمض كلور الماء (شكل 1)، وقد كانت أعلى نسبة لانحلالية التيتانيوم 57.96 % وللحديد 65.74 % عند تركيز حمض كلور الماء 12.08M، وهذا يتوافق مع دراسة انحلالية فلز الايلمينيت

(Jackson,1976; Hussein,1976) وقد وُجد أن نسبة انحلالية الحديد 35 % بعد 2.67 h في محلول حمض كلور الماء 6.48 M، في حين أن 7% فقط من الحديد انحلّ في محلول 2.16 M بعد المدة الزمنية نفسها (Hussein,1976). ووجد أيضاً أن 100 % من الحديد والتيتانيوم تنحل بعد 6.67 h، في محلول 6 M حمض كلور الماء، في حين قرابة 10% من الحديد والتيتانيوم تنحل في محلول 4 M حمض كلور الماء في الزمن نفسه (Jackson, 1976).



الشكل (1) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة تركيز حمض كلور الماء L=1 cm, T=70 °C t =4 h, [6-12] M



الشكل (2) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة درجة حرارة التهضيم L=1cm , [HCl]=10M, t=3h [50-90] °C

ويمكن تفسير الآلية بالشكل الآتي:

$$FeTiO_{3(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow Fe^{+2}_{(aq)} + TiO^{+2}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} + 2OH^{-} \qquad (1)$$

إذ إنَّ تركيز أيون الهدروجين يمكن أن يؤثر في تفاعل تهضيم الفلز بالحمض، ويحدث هذا عند استخدام نسب مولية منخفضة لحمض – فلز إذ إنَّ تناقص تركيز الحمض وارتفاع pH يمكن أن تقود إلى ترسب ثنائي أكسيد التيتانيوم الهيدراتي $TiO_2.H_20$ في طبقة نواتج التفاعل. ومن ثمّ انتشار أيون الهدروجين إلى سطح التفاعل هو المسؤول عن درجة الانحلالية. (Sasikumara, 2007; Gursaran Singh, 2005).

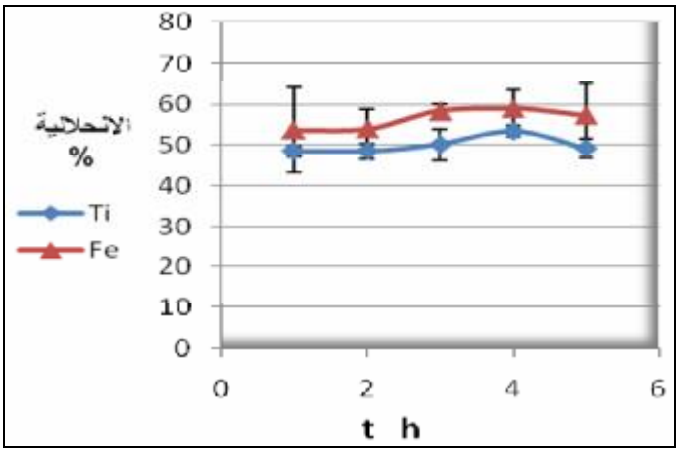
1.2- تهضيم الفلز عند تركيز حمض كلور الماءM 10.00 والزمن 3 ساعات في درجات حرارة مختلفة °C[90- 50]:

يبيّن الشكل (2) الذي يمثل تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة درجة حرارة التهضيم أنَّ انحلالية كلٍ من الحديد والتيتانيوم ازدادت مع ازدياد درجات الحرارة حتى الدرجة 70°C وأصبحتً 51 .53 % بالنسبة إلى التيتانيوم و61.85 % بالنسبة إلى الحديد، وبعد هذه الدرجة لوحظ تناقص في انحلالية كلٍ من الحديد والتيتانيوم

حتى 52.64% للتيتانيوم و46.17% للحديد؛ ويمكن تفسير هذا التناقص بأنه عند درجات الحرارة العالية ومع تقدم تفاعل التهضيم يزداد تركيز أيون التيتانيوم في المحلول، وعندما يفوق تركيز التيتانيوم القيمة 10^{-3} M وتركيز أيون الهدروجين أكبر من 0.5M تحدث بلمرة للتيتانيوم ويتشكل $TiOCl_2$ الذي يمكن أن يترسب في مسامات حبيبات المصفاة ومن ثمَّ فإن انتشار سلسلة البوليمير الناتج بعيداً عن سطح التفاعل سيكون هو المرحلة المحددة لتفاعل التهضيم (Cservenyak, 1996). بينما وجد في دراسة (Jackson, 1976) و(Sinha, 1984) أن انحلالية فلز الايلمينيت باستخدام حمض كلور الماء تزداد بسرعة بزيادة درجة حرارة التهضيم، وبيّنت دراسة (Jackson) أن كلاً من الحديد والتيتانيوم ينتقلان إلى المحلول. في حين بينت دراسة (Sinha, 1984) أن الحديد ينحل بشكل رئيسي، حيث وجد أنه عند استخدام محلول حمض كلور الماء 6 M عند نسب مولية لحمض – إيلمينيت 1:1 بعد 4 ساعات تقريباً عند الدرجة 108˚C كانت نسبة انحلالية الحديد 95 %، في حين انحل أقل من 50 % بدرجة الحرارة 80˚C. أمَّا دراسة (Jackson, 1976) عند استخدامه حمض HCl بتركيز 6M والنسبة المولية لحمض: إيلمينيت 692:1 وجد انه بعد 1.67h كانت نسبة انحلالية كل من الحديد والتيتانيوم عند الدرجة 90˚C 100% في حين كانت عند الدرجة 70˚C 90%.

1.3-استخدام أزمنة مختلفة لتهضيم الفلز [1-5] ساعات عند تركيز حمض كلور الماء 10.00M ودرجة الحرارة C ˚ 75:

وجد أن انحلالية كل من الحديد والتيتانيوم تزداد مع ازدياد زمن التهضيم حتى 4 ساعات، وبعدها تبدأ بالتناقص (شكل3) إذ إنَّ نسبة انحلالية التيتانيوم عند الزمن 4 ساعات كانت 53.80 %، وبالنسبة إلى الحديد كانت 59.12 %، وهذا يتوافق مع دراسة (Fouda, 2010) حيث وجد أن انحلالية الحديد والتيتانيوم تزداد بسرعة مع زيادة زمن التهضيم باستخدام حمض كلور الماء، ووجد أن ازدياداً صغيراً نسبياً في انحلالية الحديد والتيتانيوم يحدث مع زيادة الزمن من 3 إلى 5 ساعات، ويفسر التناقص في الانحلالية بعد هذا الزمن باحتمال تشكل بولي تيتانات التي تكون أقل انحلالية من أورثو أوميتا التيتانات، وهذا يمكن أن يقود إلى تشكل طبقة رقيقة حول المواقع الفعالة لجزيئات الفلز ليُحدث تأثيراً عكسياً على التماس بين المواد المتفاعلة، ومن ثمَّ يؤدي إلى تناقص انحلاليةَ كل من الحديد والتيتانيوم.



الشكل (3) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة زمــن التهــضيم h[1-5]، L=1cm , T=75 °C, [HCl]= 10 M.

2.دراسة انحلالية البازلت الأسود باستخدام حمض الكبريت H_2SO_4 :

2.1-استخدام تراكيز مختلفة [6M-12M] من حمض الكبريت عند درجة حرارة ثابتة 75°C وزمن التهضيم 3 ساعات :

دُرست انحلالية البازلت بحمض الكبريت بتراكيز مختلفة منــه 6-12 M (شــكل 4)، ولوحظ تناقص انحلالية كل من الحديد والتيتانيوم مع ازدياد تركيز الحمض، حيث كانــت نسبة انحلالية الحديد عند التركيز 6M 21.20 % أمّا بالنسبة إلى التيتانيوم فكانت 41.79% ضمن الشروط المدروسة، ويمكن تفسير ذلك بأن آلية الانحلالية في حمض الكبريت يمكن تلخيصها بالتفاعل الآتي:

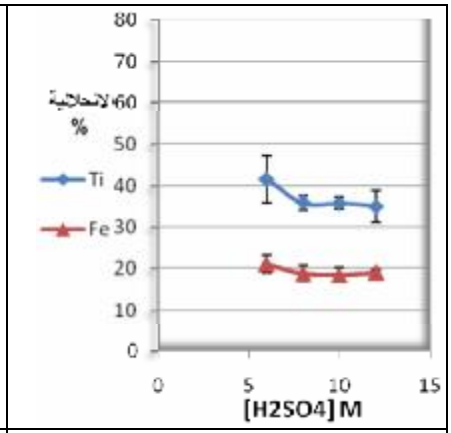
$$FeTiO_{3\,(S)} + 2\,H_2SO_{4\,(aq)} = TiOSO_{4\,(S)} + FeSO_{4\,(S)} + 2\,H_2O \qquad (2)$$

عند استخدام تراكيز عالية من حمض الكبريت فــإن نــواتج التفاعــل: $TiOSO_4$, $FeSO_4$ وهذه النواتج سوف تغطي سطح البازلت(2)، أمّا عند استخدام محاليل ممددة من حمض الكبريت فإن هذه النواتج تنحل في الماء وتبتعد عن السطح ومن ثمَّ يمكن التعبيــر عن تفاعل الانحلالية بالمعادلة (3)

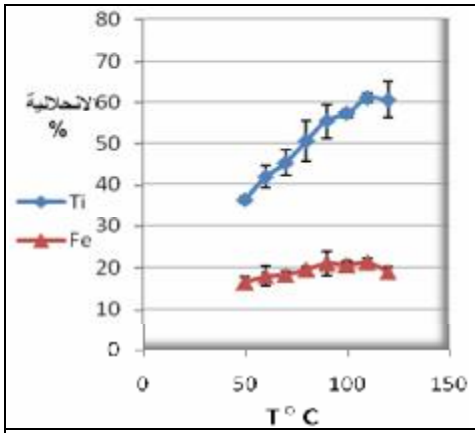
$$FeTiO_{3\ (S)} + 4\,H^{+}{}_{(aq)} = TiO^{+2}{}_{(aq)} + Fe^{+2}{}_{(aq)} + 2\,H_2O \qquad (3)$$

ومن ثمَّ فإن درجة الانحلالية تتعين بالتفاعل الكيميائي الذي يحدث على سطح الفلز.

أمَّا دراسة (Han, 1987) على انحلالية الايلمينيت فقد وجدت أن درجــة الانحلاليــة تزداد مع زيادة تركيز حمض الكبريت حتى 14 M وتتناقص بعد هذا التركيز.



الشكل (4) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة تركيز حمض الكبريت L=1cm T=75° C, t =3 h, [6-12]M ,



الشكل (5) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة درجة حرارة التهضيم $[H_2SO_4]$=6.13 M , t=5 h,[50-120]°C

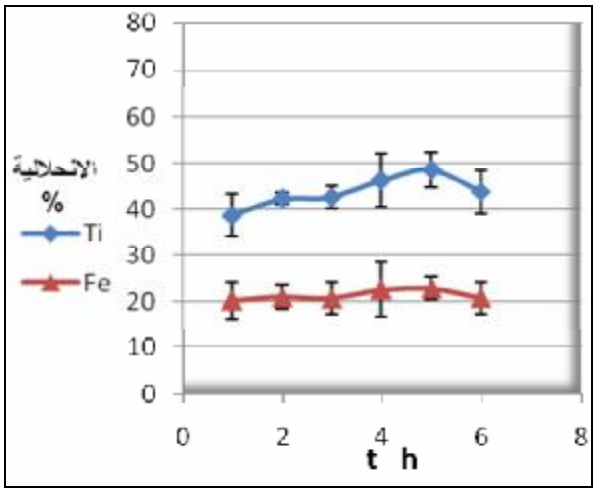
2.2-استخدام درجات حرارة مختلفة [50°C -120°C] لتهضيم الفلز عند تركيز حمض الكبريت 6.13 M والزمن 5 ساعات

لوحظ بالنسبة إلى تأثير تغيّر درجات الحرارة (الشكل 5) أنَّ انحلالية الحديد والتيتانيوم تزداد مع ازدياد درجات الحرارة حتى الدرجة 100°C وبعدها تبدأ بالتناقص، وقد وجد أن انحلالية كلٍ من الحديد والتيتانيوم تزداد بازدياد درجات الحرارة بشكل متزامن، وهذا يتوافق معً دراسة (Suchun Zhang, 2010)، لذلك يمكن التعبير عن انحلالية الحديد والتيتانيوم بالمعادلة (3).

وهذا التفاعل يفترض أنْ لا وجود لمنتجات صلبة تتشكل خلال التصفية في التراكيز المنخفضة لحمض الكبريت. وهذا يتفق مع النتيجة التي توصلنا إليها.

2.3-استخدام أزمنة مختلفة لتهضيم الفلز [1h-6h] عند تركيز حمض الكبريت 6.13 M ودرجة الحرارة 75° C:

دُرست العلاقة بين انحلالية فلز البازلت وزمن التهضيم إذْ يبين الشكل (6) أنَّ التهضيم مدة 5 ساعات يؤدي إلى الحصول على أفضل انحلالية لكل من الحديد والتيتانيوم إذْ إنَّ انحلالية الحديد كانت 22.81 % أمَّا بالنسبة إلى التيتانيوم فكانت 48.76 %. وتناقصت الانحلالية لكل من الحديد والتيتانيوم بعد هذا الزمن، وهذا يتوافق مع دراسة (Fouda, 2010)، ويفسر التناقص في الانحلالية بعد 5 ساعات بالطريقة المتبعة نفسها عند استخدام حمض كلور الماء بأزمنة مختلفة.

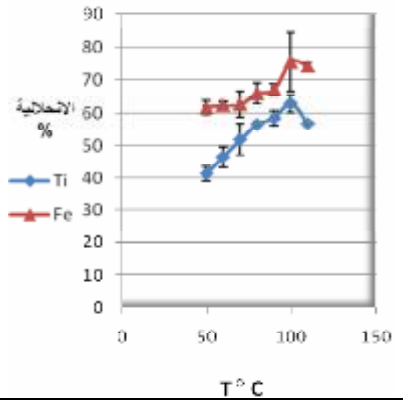


الشكل (6) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة زمــن التهــضيم h[6-1]، L=1cm $[H_2SO_4]$=6.13 M, T=75°C

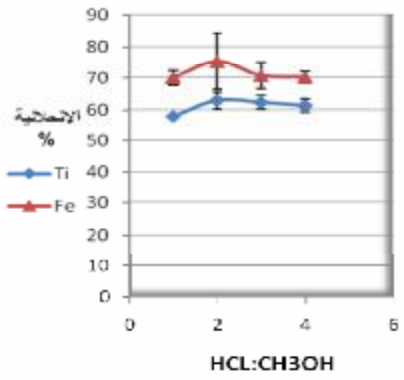
3. دراسة انحلالية البازلت باستخدام مزيج حمض كلور الماء: ميتانول

3.1-دراسة تأثير تغير نسبة حمض كلور الماء إلى الميتانول حيث التركيز الأبتدائي لحمض كلور الماء 11 M، والميتانول 0.92 M عند درجة حرارة 100 °C والزمن 6 ساعات:

دُرست انحلالية البازلت بدلالة تغيّر نسبة حمض كلور الماء إلى الميتانول (شــكل7) وتبيّن أن النسبة 2:1 ميتانول/حمض تؤدي إلى الحصول على أفضل انحلالية حيــث تــم الحصول على نسبة انحلالية للتيتانيوم 63.19 % وللحديد 75.53%، أي بزيــادة قــدرها 5.23% للتيتانيوم و9.79 % للحديد عن حمض كلور الماء وحده.



الشكل (8) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة درجة حرارة التهضيم t =6 h ،[50-110]°C $[HCl]_0$=11M, $[CH_3OH]_0$ =0.92M HCl:CH_3OH = 2:1



الشكل (7) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة نسبة حمض كلور الماء إلى الميتانول إذْ يشير الرقم 1 إلى النسبة HCl:CH_3OH 1:1 والرقم 4 إلى النسبة 4:1 $[HCl]_0$=11M, $[CH_3OH]_0$ =0.92M , T=100° C, t =6 h

وهذا يبيّن أن إضافة الميتانول إلى حمض كلور الماء يؤدي إلى الحصول على نتيجة أفضل من استخدام حمض كلور الماء وحده عند الشروط المثالية، والسبب في ذلك يعود إلى أن حمض كلور الماء الممزوج مع الميتانول يمكن أن يسبب تغيراً أكيداً في خصائص السطح البنيوي للفلز، لأنَّ التوتر السطحي للكحول الميتيلي يكون أقل منه للماء وحمض كلور الماء (KAYE, 1988) فضلاً عن أنه أقل قطبية من الماء وحمض كلور الماء، ومن الممكن أن يخترق مسامات الفلز، وهذا التبليل يسهل نشر حمض كلور الماء في البنية التحتية للفلز، ويتوافق ذلك مع دراسة (Habib, 2006) بالنسبة إلى الانحلالية.

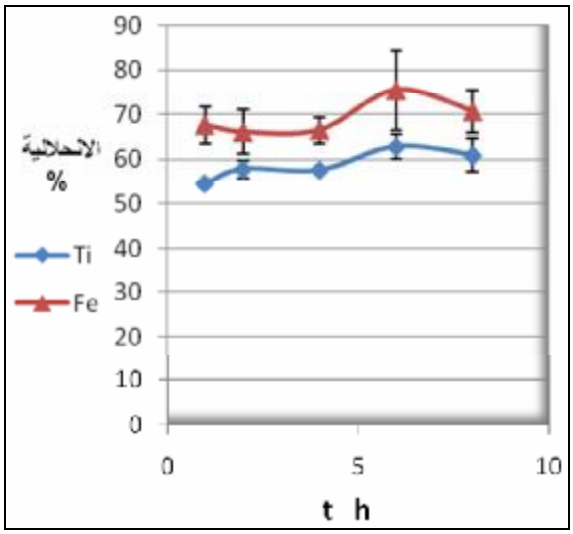
3.2- دراسة تأثير درجات الحرارة [50-110]°C باستخدام نسبة ثابتة لميتانول/ حمض كلور الماء (2:1) وعند زمن تهضيم 6 ساعات :

عند دراسة تأثير درجات الحرارة في الانحلالية (الشكل 8) وجد أن الانحلالية لكل من الحديد والتيتانيوم تزداد مع ازدياد درجات الحرارة حتى الدرجة 100°C، وتبدأ بالتناقص بعد هذه الدرجة حيث كانت نسبة الانحلالية عند الدرجة 50°C بالنسبة إلى التيتانيوم 41.59 % وإلى الحديد 61.68 %، في حين عند الدرجة 100 °C كانت انحلالية التيتانيوم 63.19 % والحديد 75.53 %، وقد وجد (Habib, 2006) أن انحلالية

التيتانيوم والحديد من فلز الايلمينيت عند الدرجة 45°C كانت % 9.6 و % 12 على التوالي، في حين عند الدرجة 110°C أصبحت انحلالية التيتانيوم 91 % والحديد 95 %، وهذا يدل على أن درجة الحرارة لها تأثير مهم في عملية تهضيم الفلز باستخدام مزيج حمض كلور الماء و الميتانول .

3.3- دراسة تأثير زمن التهضيم [1-8]h باستخدام نسبة ثابتة لميتانول/ حمض كلور الماء(2:1) حجماً وعند درجة حرارة 100° C عند نسب محددة من تركيزي الحمض والميتانول

عند دراسة تأثير زمن التهضيم في انحلالية البازلت (شكل 9) وجد أن الانحلالية تزداد بازدياد زمن التهضيم حتى 6 ساعات حيث كانت نسبة انحلالية التيتانيوم 63.19 % والحديد 75.53 % ضمن هذا الزمن وبعدها تبدأ بالتناقص، وقد وجد (Habib, 2006) عند دراسته انحلالية الايلمينيت أن انحلالية كلٍ من الحديد والتيتانيوم تزداد مع ازدياد زمن التهضيم إلى نحو 7 ساعات، إذْ إنّه ضمنَ هذا الزمن 91 % من التيتانيوم و95 % من الحديد تكون منحلة في مزيج 6MHCl-0.5MCH_3OH .

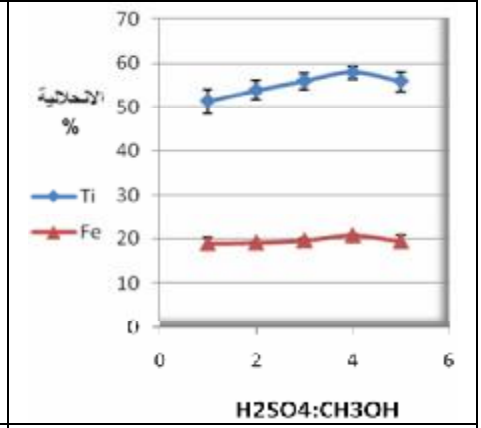


الشكل (9) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة زمن التهضيم [1-8]h $[HCl]_0$=11M, $[CH_3OH]_0$ =0.92M, T=100°C HCl:CH_3OH = 2:1

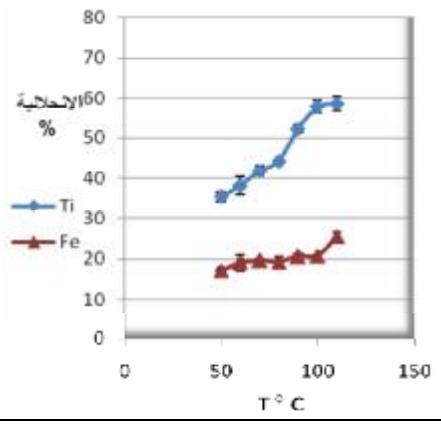
4. دراسة انحلالية البازلت باستخدام مزيج حمض الكبريت :ميتانول

4.1-دراسة تغير نسبة حمض الكبريت إلى الميتانول حيث التركيز الابتدائي لحمض الكبريت 6 M، والميتانول 1.00 M عند درجة حرارة 100 °C والزمن 6 ساعات:

دُرست انحلالية البازلت بدلالة تغيّر نسبة حمض الكبريت إلى الميتانول، ويبيّن الشكل (10) أن النسبة 4:1 تؤدي إلى الحصول على أفضل انحلالية، إذْ تم الحصول على نسبة انحلالية للتيتانيوم 58.16 % وللحديد 20.74%.



الشكل (10) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة نسبة حمض الكبريت إلى الميتانول إذ يشير الرقم 1 إلى النسبة 1:1 H_2SO_4:CH_3OH والرقم 5 إلى النسبة 5:1
$[H_2SO_4]_0$=6M, $[CH_3OH]_0$ =1M,
T=100° C, t =6 h



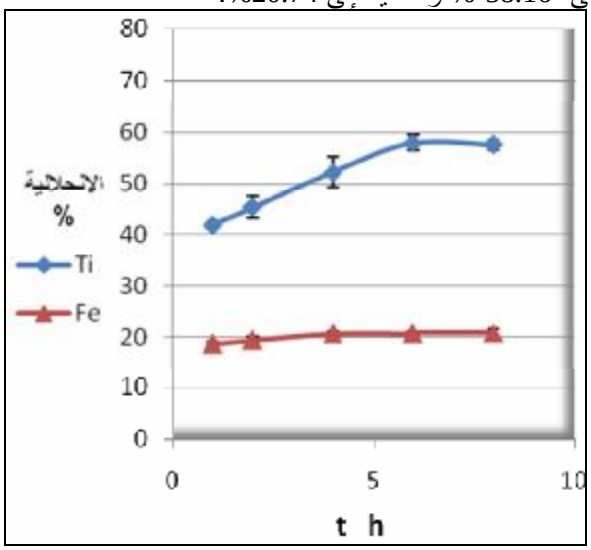
الشكل (11) تابعية النسبة المئوية الانحلالية الحديد والتيتانيوم بدلالة درجة حرارة التهضيم [50-110]°C،
$[H_2SO_4]_0$=6M, $[CH_3OH]_0$ =1 M,t =6 h
H_2SO_4:CH_3OH = 4:1

4.2- دراسة تأثير درجات الحرارة[50-110]°C باستخدام نسبة ثابتة لميتانول/ حمض الكبريت (4:1) وعند زمن تهضيم 6 ساعات:

عند دراسة تأثير درجات الحرارة في الانحلالية (الشكل 11) وجد أن الانحلالية تزداد مع ازدياد درجات الحرارة، إذْ كانت الانحلالية عند الدرجة 50°C بالنسبة إلى التيتانيوم 35.59 % وإلى الحديد 17.14 %. أمَّا عند الدرجة 110°C فقد وصلت نسبة الانحلالية إلى 58.93 % للتيتانيوم و25.54 % للحديد.

4.3- دراسة تأثير زمن التهضيم باستخدام نسبة ثابتة لميتانول/ حمــض الكبريــت (4:1) وعند درجة حرارة 100° C:

وعند دراسة تأثير زمن التهضيم في الانحلالية (شكل 12) وجد أن الزمن 6 ســاعات يؤدي إلى الحصول على أفضل انحلالية لكل من الحديد والتيتــانيوم، إذْ وصــلت نــسبة انحلالية التيتانيوم إلى 58.16 % والحديد إلى 20.74%.



الشكل (12) تابعية النسبة المئوية لانحلالية الحديد و التيتانيوم بدلالة زمن تهضيم الفلزh[8-1] $[H_2SO_4]$=6M,$[CH_3OH]$ =1.00M,T=100°C H_2SO_4:CH_3OH = 4:1

E. دراسة انحلالية عينات أخرى من البازلت باستخدام:

a) حمض كلور الماء

دُرست انحلالية عينتين من البازلت (الأحمر والأصفر) من منطقة برشــين (حمــص) باستخدام حمض كلور الماء إذْ طبقت الشروط المثالية التي حصلنا فيها على أعلى نــسبة انحلالية عند دراسة انحلالية عينة البازلت الأسود السابقة من منطقة المزرعة (السويداء) وهي تهضيم الفلز باستخدام حمض كلور الماء بتركيز 12.08 M، عند درجــة الحــرارة 70°C والزمن 4 ساعات، لمقارنتها بالعينة المدروسة (الجدول 2).

b) مزيج حمض كلور الماء والميتانول

دُرست انحلالية العينتين نفسهما من البازلت (الأحمر والأصــفر) باســتخدام مــزيج حمض كلور الماء والميتانول، وطبقت الشروط المثالية التي حصلنا فيهــا علــى أعلــى

انحلالية عند دراسة انحلالية عينة البازلت الأسود السابقة، وهي تهضيم الفلز باستخدام مزيج حمض كلور الماء والميتانول بتراكيز ابتدائية $[HCl]_0=11M[CH_3OH]_0=0.92$، نسبة الميتانول إلى حمض كلور الماء 2:1، عند درجة الحرارة 100°C والزمن 6 ساعات (الجدول2).

ويبيّن الجدول (2) مقارنة نسب انحلالية الحديد والتيتانيوم في عينات البازلت الثلاث في الشروط المثلى لحمض كلور الماء: [HCl]=12.08 M, T=70˚C, t=4 h، ومزيج حمض كلور الماء: ميتانول: $[HCl]_0=11M,\ T=100˚C,\ t=6\ h\ ,\ HCl:CH_3OH(2:1)$ $[CH_3OH]_0=0.92M$.

الجدول (2)

العينة	المنطقة	المحافظة	حمض كلور الماء		حمض كلور الماء: ميتانول	
			Ti %	Fe %	Ti %	Fe %
البازلت الأسود	المزرعة	السويداء	57.96	65.74	63.19	75.53
البازلت الأحمر	برشين	حمص	73.67	78.30	81.90	88.18
البازلت الأصفر	برشين	حمص	98.46	90.86	97.99	94.32

وتبيّن من هذه الدراسة ما يأتي:

- إنَّ نسبة انحلالية الحديد والتيتانيوم في البازلت الأصفر > نسبة انحلالية الحديد و التيتانيوم في البازلت الأحمر > نسبة انحلالية الحديد والتيتانيوم في البازلت الأسود عند استخدام حمض كلور الماء وحده أو مزيج حمض كلور الماء مع الميتانول.
- إن استخدام مزيج حمض كلور الماء مع الميتانول يؤدي إلى الحصول على انحلالية أفضل بقليل من استخدام حمض كلور الماء وحده بالنسبة إلى العينات الثلاث.

الاستنتاجات

1- وجد أن الشروط المثالية للحصول على أفضل انحلالية للحديد والتيتانيوم في البازلت باستخدام حمض كلور الماء هي مدة تهضيم الفلز 4 ساعات ودرجة حرارة التهضيم T=70°C، وتركيز الحمض [HCL]=12.08 M إذْ نحصل على انحلالية للتيتانيوم 57.96 % وللحديد 65.74 %.

2- تبين أن الشروط المثالية للحصول على أفضل انحلالية باستخدام حمض الكبريت هي زمن تهضيم الفلز t=5 h، ودرجة حرارة التهضيم T=110°C وتركيز الحمض $[H_2SO_4]$=6 M إذْ نحصل على انحلالية للتيتانيوم 61.45 % وللحديد 21.20 %.

3- ينحل أكثر من 50 % من كل من الحديد والتيتانيوم عند استخدام حمض كلور الماء، في حين ينحل أكثر من 50 % من التيتانيوم وأقل من 22 % من الحديد عند استخدام حمض الكبريت.

4- وجد أن الشروط المثالية للحصول على أفضل انحلاليـــة وهـــي 63.19 % للتيتـــانيوم و75.53 % للحديد عند استخدام مزيج حمض كلور الماء والميتانول خلال مدة تهضيم للفلز مقدارها t=6 h، ودرجة حرارة التهضيم T=100°C، ونسبة حمض كلور المـــاء إلى الميتانول $2HCl:1CH_3OH$.

5- الشروط المثالية للحصول على أفضل انحلالية باســـتخدام مـــزيج حمـــض الكبريـــت والميتانول هي الزمن t=6 h، ودرجة حرارة التهـــضيم T=110°C، ونـــسبة حمـــض الكبريت إلى الميتانول $4H_2SO_4:1CH_3OH$ حيث نحصل علـــى انحلاليـــة للتيتـــانيوم 58.93 % وللحديد 25.54 %.

6- تبين عند مقارنة انحلالية عينة البازلت الأسود (المزرعة) مع عينات البازلت الأحمر والأصفر (برشين) أن النسبة المئوية لانحلالية الحديد والتيتـــانيوم لعينـــات البازلـــت الأحمر والأصفر أعلى منها بالنسبة إلى عينة البازلت الأسود عند الشروط المدروســـة نفسها.

الخاتمة

- لوحظ ان استخدام مزيج حمض كلور الماء والميتانول عند الشروط المثاليـــة يعطـــي انحلالية أفضل لكل من الحديد والتيتانيوم حيث تكون انحلاليـــة التيتـــانيوم 63.19 % والحديد 75.53 %، في حين نحصل على انحلالية أقل وهـــي 58.93 % للتيتـــانيوم 25.54, % للحديد عند استخدام مزيج حمض الكبريت والميتانول في شروط أخـــرى مطابقة.
- إن استخدام مزيج حمض كلور الماء والميتانول أفضل من استخدام حمض كلور الماء وحده أو حمض الكبريت وحده وأفضل من استخدام مزيج حمض الكبريت والميتانول.

REFERENCES المراجع

1. **Chen, Y., Williams, J. S., Campbell, S. J., and Wang, G. M. (1999). Increased dissolution of Ilmenite induced by high-energy ball milling, Volume 271, Issue 1-2, p 485-490**
2. **Cservenyak, G. H., Kelsall, and Wang, W. (1996). Reduction of Ti(IV)species in aqueous sulfuric and hydrochloric acids: Titanium speciation, 41(4), p563-572.**
3. **Fouda, M. F. R., Amin, R. S., Saleh, H. I., Labib, A. A., and Mousa, H. A. (2010). Preparation and characterization of Nanosized Titania prepared from Beach Black Sands Broad on the Mediterranean Sea Coast in Egypt via Reaction with Acids, Journal of Basic and Applied Sciences, 4(10), p4540-4553.**
4. **Greensmith, J. T., Hatch, F. H., and Rastall, R. H. (1972). Textbook of petrology, petrology of the sedimentary rocks, volume2, fifth Edition, George Allen &Un win Ltd, pages:358-367 .**
5. **Gursaran, S. (2005). Dissolution of titanium and iron during leaching of Ilmenite in H2SO4 or hydrogen chloride, one edition, Masters abstract International, volume 44-02, p 0969.**
6. **Habib, M. A., Biswas, R. K., Ali, M. R., and Hasan, A. K. M. (2006). Leaching of non-treated by HCl-CH_3OH-H_2O mixture and its kinetics, Indian Journal of chemical technology, volume 13, p53-59.**
7. **Han, K. N., Rubcumintara, T., and Fuerstenau, M. C. (1987). Leaching behavior of Ilmenite with sulfuric acid, Metallurgical Transactions B, Volume 18, Issue 2, pp.325-330**
8. **Hofmann, A. W. (2003). Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalt :isotopes and trace elements, Treatise on geochemistry, volume 2, p61-101.**
9. **Hussein, M. K., Kolta, G. A., and El-Tawil, S. Z. (1976). Removal of iron from Egyptian Ilmenite, Egyptian Journal of Chemistry, volume19, Issue 19, p.143-152 .**
10. **Jackson, J. S., and Wadsworth, M. E. (1976). A kinetics study of the dissolution Of Allard Lake Ilmenite in hydrochloric acid, light metals, Volume1, p481-540.**
11. **KAYE, G. W., and LABY, T. H. (1988). Tables of physical and chemical constants, Longman, Green and co, New York, page 46.**
12. **Marczenko, Z., and Balcerzak, M. (2000).Separation-preconcentration and spectrophoto –metry in inorganic analysis, first edition.**
13. **Sarah Malburg, Types of Igneous Rocks :http//www.google.com, types of Igneous Rocks, The differences between Granite and Basalt /1/2/2012.**
14. **Sasikumara, C., Raoa, D. S., Srikantha, S., Mukhopadhyayb, N. K., and Mehrotrac, S. P. (2007). Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi Ilmenite with HCl and H_2SO_4, Hydrometallurgy, volume 88, Issues 1-4, pages 154-169**

15. **Sinha, H. N. (1984). Hydrochloric acid leaching of Ilmenite, the Australian Institute of mining and Metallurgy, level 3, p163-168.**
16. **Vogel's, (1978). Textbook Of Quantitative Inorganic Analysis incuding ELEMENTARY INSTRUMENTAL ANALYSIS, Longman Inc, New York, Fourth edition.**
17. **Zhang, S., Michael, J., and Nicol, A. J. (2010). Kinetics of the dissolution of Ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions, Hydrometallurgy, volume 103, Issue 1-4, p196-204**
18. **ج. عصام الجرمقاني. (2002). التقرير السنوي للخامات المعدنية السورية في المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية، كانون الأول، ص31.**