

## سنتز ترکیبات کربنات سرب و کربنات سرب قلیایی و بررسی عملکرد گرمایی آنها

سید علی اکبر سجادی، سید جمال الدین هاشمیان

مرکز تحقیقات آب و انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی ۱۱۳۶۵ ۱۶۳۹

(دریافت: ۸۰/۸/۲۶؛ پذیرش: ۸۱/۱۲/۲۱)

### چکیده

ابتدا ترکیب کربنات سرب  $PbCO_3$  در این آزمایشگاه تهیه گردید و بوسیله روشهای متداول مانند  $XRD$  مورد شناسایی قرار گرفت. با بکارگیری روش Thermogravimetry Analysis (TGA) به مطالعه رفتارهای گرمایی این ماده پرداخته و نشان دادیم که ترکیب فوق در دمای  $600^\circ C$  کاملاً به ترکیبات  $\alpha - PbO$  و  $\beta - PbO$  تبدیل می‌گردد.

این آزمایشات همچنین بر روی ترکیب کربنات سرب قلیایی  $(3PbCO_3, 2Pb(OH)_2)$  انجام گردید و نشان داد که این ترکیب در دمای  $330^\circ C$  به اکسید سرب تجزیه می‌گردد. مطالعه دانه‌بندی ترکیب  $PbCO_3$  با میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی ۲۵۰۰ انجام شد.

واژه های کلیدی: سرب، کربنات سرب، کربنات سرب قلیایی، تجزیه گرماوزنی (ترموگراویمتری)  
 $XRD, TGA$

## مقدمه

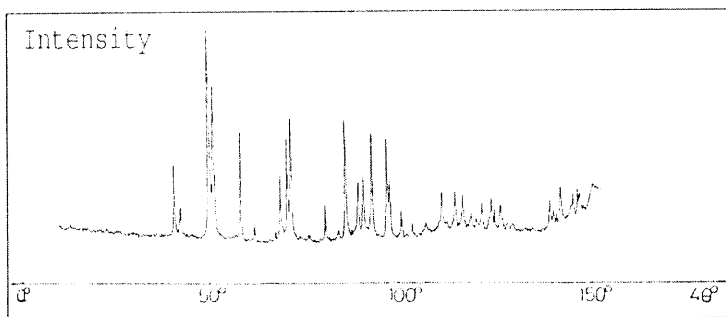
فلز سرب که از دسته فلزات سنگین می باشد بعلت فراوانی نسبی ترکیبات آن در پوسته زمین و به سبب خواص فیزیکی و شیمیایی این فلز کاربرد وسیعی در صنعت و در محصولاتی که انسان بطور روزمره از آن استفاده می کند دارا می باشد. قسمت اعظم کاربرد این فلز در صنایع باتری سازی (باتریهای اتومبیل)، آلیاژ سازی، کابل سازی و یا رنگ سازی می باشد. از خصوصیات مهم این فلز این است که در اثر مجاورت با مواد شیمیایی بعنوان مثال اسید و یا در تماس با هوا واکنش شیمیایی نشان می دهد که این گونه واکنش ها عموماً واکنش های اکسایش- کاهش نامیده می شوند. در ادامه این سری واکنش ها فلز سرب به نمکهای سرب تبدیل می شود این سری نمکها عموماً از نوع سولفات سرب، کربنات سرب، هیدروکسید سرب، نیترات سرب می باشند (Able, 1973; Ullmann, 1990; Gmelin, 1978; Harrison, 1982; Presler & Giovanoli, 1978; Giovanoli, 1976; Glemser, 1971; Greenwood, 1988; Giovanoli, 1970). هدف این طرح مطالعه ترکیبات سرب مورد نیاز صنعت می باشد. این مطالعات به ما کمک می کنند که اکسید سرب و نمکهای سرب را دوباره بازیافت کرده و یا آنها را به ترکیباتی تبدیل کنیم که مصرف صنعتی داشته و از این طریق ارزش افزوده ای را بدست آورد. در این راستا، هدف فقط پیدا کردن یک راه کار نیست بلکه هدف پیدا کردن صحیح ترین و اقتصادی ترین راه برای بازیافت این فلز با ارزش می باشد.

در این مقاله ابتدا به سنتز ترکیب  $PbCO_3$  می پردازیم و سپس بوسیله میکروسکوپ الکترونی به مطالعه مرفولوژی ترکیبات بدست آمده خواهیم پرداخت. در این مقاله همچنین بررسی های عمیق بر روی رفتارهای گرمایی ترکیبات  $3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$  بعمل آمده است.

## روش تحقیق:

با هدایت کردن گاز و هوا از مخلوط آب مقطر (دوبار تقطیر شده) و ترکیب بدست می آید. ۱۰ گرم از ترکیب  $\beta - PbO$  در یک بشر ریخته شده و به آن ۲۵ میلی لیتر آب اضافه گردید. به این مخلوط چند قطره اسید استیک اضافه شد و توسط یک لوله، مخلوط گازی  $CO_2$  و هوا (نسبت ۱:۱ و 30 ml/min) به درون محلول هدایت گردید. pH محلول مرتباً کنترل شد (pH = ۵) بعد از ۳۰ دقیقه مشاهده شد که رسوب سفید رنگی تشکیل گردیده است. این رسوب صاف شده و بوسیله الکل و استون شستشو داده شده و درون دسیکاتور با ژل سیلیس خشک گردید.

آزمایشات آنالیز و XRD بوجود آمدن و خالص بودن ترکیب  $PbCO_3$  را تأیید کردند (شکل ۱).



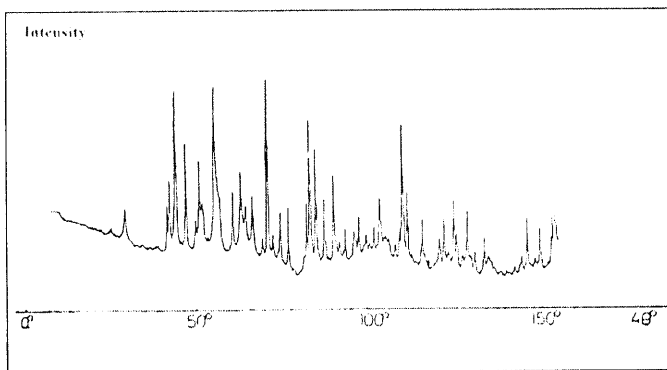
شکل ۱- دیاگرام آنالیز اشعه ایکس ترکیب  $PbCO_3$

### تهیه ترکیب کربنات سرب قلیایی:

ابتدا مقدار  $g \ 18/95$  ( $0/05$  مول) ترکیب استات سرب در  $ml \ 225$  آب مقطر دوبار تقطیر شده بخوبی حل گردید سپس به این محلول  $ml \ 25$  محلول  $2 \ M$  هیدروکسید سدیم اضافه گردید.  $pH$  این مخلوط  $7/5$  اندازه گیری شد. از این محلول شفاف بدست آمده جریان ضعیف هوا بمدت  $48$  ساعت عبور داده شد. رسوب سفید با دانه بندی ریز توسط یک کاغذ صافی جدا گردید و به کمک آب مقطر گرم و بدون  $O_2$  شستشو داده شد و در دستگاه خشک کن خشک گردید.

### آنالیز ترکیب کربنات سرب قلیایی:

ماده بدست آمده دربالا که به صورت پودر سفید رنگی می باشد به آزمایشگاه آنالیز X-Ray فرستاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که ماده حاصله از این روش کاملاً خالص و با نمونه های استاندارد کاملاً مطابقت دارد (شکل ۲).



شکل ۲- دیاگرام آنالیز اشعه ایکس ترکیب  $3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$

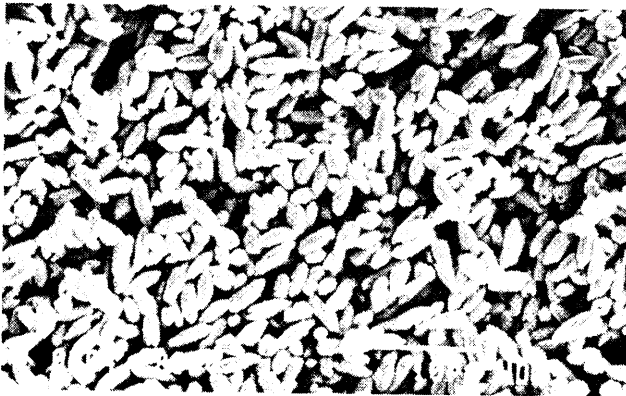
ترکیبات بحث شده در این مقاله توسط میکروسکوپ الکترونی (REM-JEOL (JSM-840) نیز مورد مطالعه و عکسبرداری قرار گرفته‌اند. این بررسی‌ها در دانشگاه برن سوئیس انجام گردیده‌اند.

روش TGA یکی از روشهای مهم و کارساز در مطالعه ترکیبات جامد از جمله ترکیبات معدنی می‌باشد. دستگاه مورد استفاده در این سری آزمایشات TG50, Mettler, TA-4000 بوده‌است

### نتایج و بحث:

*آنالیز ترکیبات و بررسی‌های مورفولوژی (ریخت‌شناسی) آنها:*

در شکل ۱ دیگرام XRD ترکیب  $PbCO_3$  (تهیه شده در این آزمایشگاه) نشان داده شده است. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی ترکیب  $PbCO_3$  را با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود این بلورهای کوچک که یکدست و بشکل دانه‌های گندم بنظر می‌رسند دارای طول متوسط  $3 \mu m$  و عرض  $1 \mu m$  می‌باشند. این تصویر در شرایط انجماد محیط  $(f1.N_2) C 60^\circ -$  تهیه شده‌اند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی ترکیب  $PbCO_3$

**بررسی تجزیه گرمایی ترکیب  $PbCO_3$  بوسیله روش TGA:**

ترکیب  $PbCO_3$  با برنامه از پیش تعیین شده بر اساس تجربیات این گروه مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۱). این آزمایشات در سه مرحله با شرایط مختلف انجام گرفتند که نتایج این آزمایشات در شکل‌های ۴-۶ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱: شرایط اعمال شده در آزمایشات TGA ترکیب  $PbCO_3$

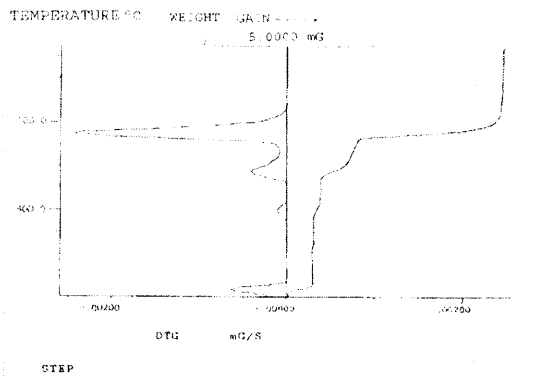
شماره	نام ترکیب	نوع گاز عبوری از سیستم یا دستگاه	محدوده دمایی °C	سرعت افزایش دما °C/min
۱	کربنات سرب	$O_2$	۲۵-۶۰۰	۱
۲	کربنات سرب	$N_2$	۲۵-۶۰۰	۵
۳	کربنات سرب	$CO_2$	۲۵-۶۰۰	۱

همانطوری که از نتایج آزمایشات بر می آید رفتارهای گرمایی ترکیب کربنات سرب در جو گازی متفاوت مانند  $O_2$  و  $N_2$  و یا  $CO_2$  یکسان نمی باشد. بنابراین به منظور بررسی دقیق تر این آزمایشات در زیر به مطالعه جداگانه آنها می پردازیم.

تجزیه گرمایی کربنات سرب در جو  $O_2$ :

برای آنالیز، ترکیب کربنات سرب تهیه شده در این آزمایشگاه مقدار  $30/572$  میلی گرم  $PbCO_3$  توزین گردید و درون ظرف مخصوص این آزمایش از جنس کرومید ریخته شد و داخل دستگاه قرار گرفت و مطابق برنامه زیر عمل گردید: دمای شروع  $25^\circ C$ ، دمای خاتمه  $600^\circ C$ ، سرعت افزایش دما:  $1^\circ C/min$ ، نوع گاز عبوری:  $O_2$

این آزمایش دوبار تکرار شد و نتایج این آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده است. در قسمت بالای تصویر نمودار تجزیه گرمایی آورده شده است که محور عمودی دیگرام کاهش وزن بر حسب mg و محور افقی تغییرات دما را بر حسب  $^\circ C$  نشان می دهد. در قسمت پائین تصویر مشتق اول منحنی تجربه گرمایی آورده شده است که به کمک آن می توان نقطه عطف منحنی تجربه گرمایی را بهتر مشاهده نمود. همانطوری که از نتایج آزمایش مشخص است تجربه گرمایی  $PbCO_3$  از چهار مرحله تشکیل شده است که این نتایج در جدول ۲ خلاصه شده اند.



شکل ۴- ترموگرام ترکیب  $PbCO_3$  در جو  $O_2$ .

جدول ۲- اطلاعات مربوط به مراحل مختلف تجزیه گرمایی ترکیب  $PbCO_3$  بدست آمده از آزمایش TGA در محدوده دمایی  $25-600^\circ C$  در جو گازی  $O_2$

مراحل تجزیه	دمای شروع مرحله ( $^\circ C$ )	دمای نقطه عطف ( $^\circ C$ )	دمای پایانی مرحله ( $^\circ C$ )	کاهش وزن (mg)	درصد کاهش وزن (%)
مرحله اول	۱۵۰	۲۲۵	۲۵۰	۳۵۰۱	۱۱۰۴۵۳
مرحله دوم	۲۵۰	۳۲۵	۳۵۰	۰۸۶۳	۲۸۲۳
مرحله سوم	۳۵۰	۴۰۰	۴۵۰	۰۱۶۸	۰۵۵۱
مرحله چهارم	۴۵۰	۵۸۰	۶۰۰	۰۶۷۶	۲۲۱۰

تکرار مرحله اول تجزیه گرمایی در محدوده  $250-150^\circ C$  و نتایج بدست آمده از آن نشان می‌دهد که محصول بدست آمده در این مرحله ترکیب اکسید کربنات سرب  $PbCO_3 \cdot 2PbO$  می‌باشد. آزمایشات XRD و دیگرام بدست آمده نتایج بالا را تأیید می‌نمایند.

در مرحله دوم آزمایشات تجزیه گرمایی که در محدوده  $250-350^\circ C$  صورت گرفته است مشاهده می‌شود که این مرحله نیز با تولید گاز  $CO_2$  همراه بوده و محصول بدست آمده در این مرحله دارای فرمول شیمیایی  $Pb_{12}O_{19}$  بوده و این واکنش در دمای  $325^\circ C$  انجام می‌پذیرد. وجود ترکیب  $Pb_{12}O_{19}$  نیز توسط آنالیز XRD تأیید گردیده است. (Anderson, 1959)

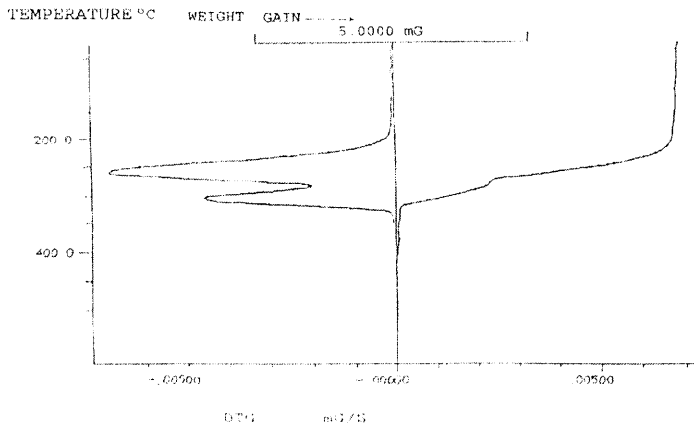
ادامه آزمایشات در محدوده دمایی  $350-450^\circ C$  که با انجام پذیرفتن مرحله سوم تجزیه گرمایی همراه است، ولی این بار فقط گاز خروجی از  $O_2$  تشکیل شده است. این واکنش در دمای  $400^\circ C$  مطابق واکنش  $Pb_{12}O_{19} \rightarrow 4Pb_3O_4 + 3/2O_2$  انجام می‌شود.

مرحله نهایی یعنی مرحله چهارم تجزیه گرمایی ترکیب  $PbCO_3$  که در محدوده  $550-600^\circ C$  انجام می‌پذیرد و فقط با خارج شدن گاز  $O_2$  از سیستم همراه است، منجر به تولید ترکیب PbO مطابق واکنش  $Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO + 1/2O_2$  می‌شود.

این واکنش در دمای  $580^\circ C$  بوقوع می‌پیوندد. بررسی‌های XRD بوجود آمدن ترکیبات  $\alpha - PbO$  و  $\beta - PbO$  را تأیید می‌نمایند.

### تجزیه گرمایی کربنات سرب در جو $N_2$ :

شکل ۵ نمودار تجزیه گرمایی کربنات سرب را در جو گازی  $N_2$  مطابق شرایط گفته شده در بالا نشان می‌دهد.



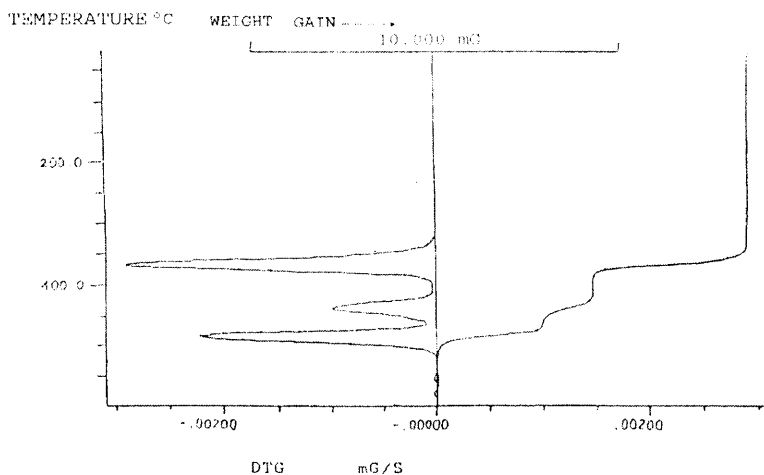
شکل ۵- ترموگرام ترکیب  $PbCO_3$  در جو  $N_2$ .

وزن نمونه  $30/546$  mg بوده است. نتایج این آزمایشات نشان می‌دهند که تجزیه گرمایی کربنات سرب در جو  $N_2$  فقط در دو مرحله صورت می‌گیرد که این دو مرحله بلافاصله بعد از یکدیگر صورت می‌گیرند و در محدوده دمایی  $180-330^\circ C$  قرار دارند. در مرحله اول نمونه با کاهش وزنی  $11/4\%$  که در محدوده دمایی  $178-280^\circ C$  قرار دارد همراه است مرحله دوم تجزیه در محدوده دمایی  $280-330^\circ C$  صورت می‌پذیرد. در مرحله دوم نمونه  $5/4\%$  وزن خود را از دست می‌دهد.

بررسی‌های متعدد XRD پس از پایان مرحله اول تشکیل شدن ترکیب  $PbCO_3, 2PbO$  را بصورت خالص تأیید می‌نمایند. بررسی‌های XRD همچنین نشان می‌دهند که در دمای  $600^\circ C$  ترکیب  $\alpha - PbO$  بصورت خالص بوجود آمده است.

#### تجزیه گرمایی کربنات سرب در جو $CO_2$ :

شکل ۶ نمودار گرمایی کربنات سرب را در جو گازی  $CO_2$  مطابق شرایط گفته شده در بالا نشان می‌دهد. وزن نمونه  $50/92$  mg بوده است. نتایج این آزمایشات نشانگر آن هستند که تجزیه گرمایی کربنات سرب در جو  $CO_2$  در سه مرحله صورت می‌گیرد. که این سه مرحله بلافاصله بعد از یکدیگر قرار دارند و در محدوده دمایی  $340-510^\circ C$  می‌باشند. در مرحله اول که در محدوده دمایی  $338-393^\circ C$  قرار دارد نمونه با کاهش وزنی  $8\%$  همراه است. بررسی‌های XRD پس از پایان یافتن مرحله اول تشکیل شدن ترکیب  $PbCO_3, PbO$  را بصورت خالص تأیید می‌نمایند. مرحله دوم تجزیه گرمایی در محدوده  $418-463^\circ C$  صورت می‌پذیرد.



شکل ۶- ترموگرام ترکیب  $PbCO_3$  در جو  $CO_2$ .

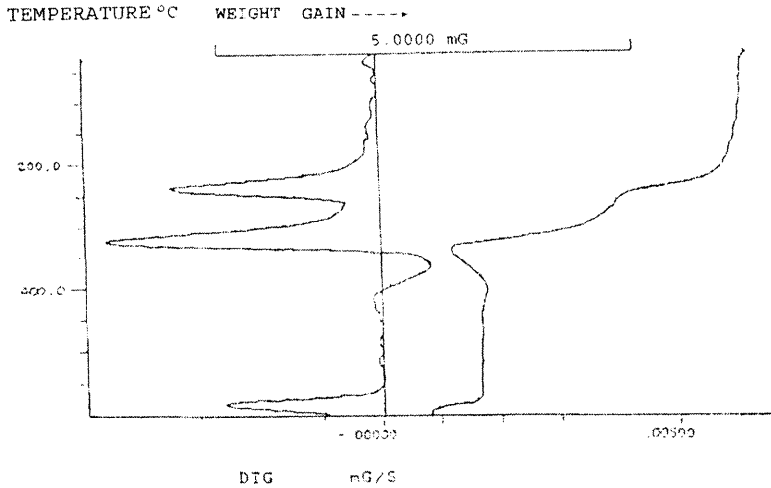
در این مرحله نمونه ۲/۷٪ وزن خود را از دست می‌دهد. بررسی‌های XRD همچنین نشان می‌دهند که پس از پایان یافتن این مرحله ترکیب  $PbCO_3 \cdot 2PbO$  بصورت خالص تشکیل شده است.

مرحله سوم که مرحله آخر تجزیه گرمایی ترکیب  $PbCO_3$  در جو  $CO_2$  می‌باشد در محدوده دمایی  $463-510^\circ C$  بوده و با کاهش وزنی ۵/۵٪ همراه می‌باشد. بررسی‌های XRD نشان می‌دهند که پس از پایان یافتن مرحله سوم مخلوطی از ترکیبات  $\alpha - PbO$  و  $\beta - PbO$  بدست آمده است.

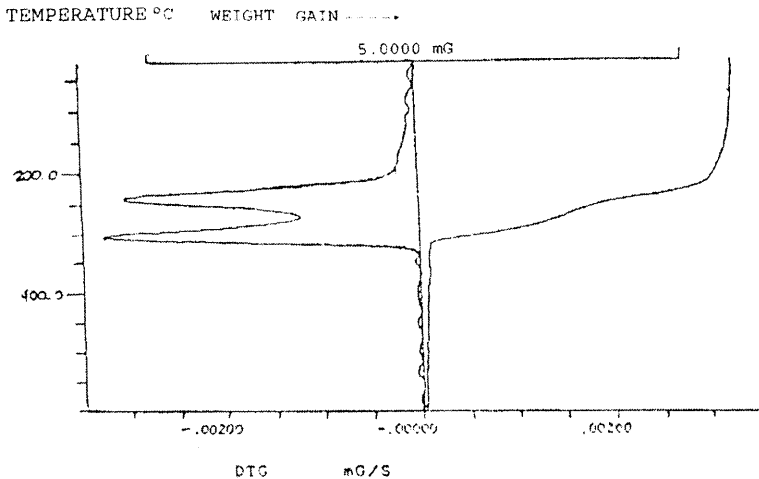
#### مطالعه ترکیب کربنات سرب قلیایی توسط روش TGA:

این آزمایشات در دو مرحله با شرایط مختلف انجام گرفتند (جدول ۳) که نتایج این آزمایشات در شکل‌های ۷ و ۸ آورده شده است.





شکل ۷- ترموگرام ترکیب  $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2$  در جو  $\text{O}_2$ .



شکل ۸- ترموگرام ترکیب  $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2$  در جو  $\text{N}_2$ .

همانطوری که آزمایشات نشان می‌دهند رفتار دمایی کربنات سرب قلیایی در جو گازی متفاوت  $\text{O}_2, \text{N}_2$  نسبتاً یکسان بوده و محصول نهایی اکسید سرب می‌باشد. در جو گازی  $\text{N}_2$  دو واکنش زنجیره‌ای در محدوده دمایی  $132-330^\circ \text{C}$  بلافاصله بعد از هم بوقوع می‌پیوندند که

این واکنش ابتدا  $H_2O$  و سپس  $CO_2$  از محفظه واکنش متصاعد می شود در مرحله اول کاهش وزنی معادل ۷/۱٪ و در مرحله دوم کاهش وزنی برابر با ۵/۸٪ بوده است و در دمای  $330^\circ C$  ترکیب  $\alpha - PbO$  بدست آمده مورد شناسایی قرار گرفت. در جو گازی  $O_2$  چهار واکنش در محدوده دمایی  $180-600^\circ C$  صورت می گیرند که دو واکنش اول شبیه به جو  $N_2$  بوده و مربوط به جداسازی گازهای  $H_2O$  و  $CO_2$  می باشد. همانطوری که مشاهده می شود در محدوده دمایی  $550-600^\circ C$  دوبار نمونه، گاز  $O_2$  از دست داده و به ترکیب  $\alpha - PbO$  تبدیل می شود.

این سری آزمایشات بر اساس تجربیات این گروه برنامه ریزی شده (جدول ۳) و در آزمایشگاه آنالیز مواد در دانشگاه بزن به مرحله اجرا گذاشته شد. این آزمایشات در دو مرحله انجام گردید که نتایج آنها در تصاویر ۷ و ۸ نشان داده شده است.

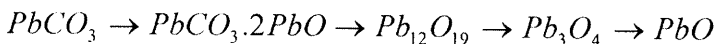
جدول ۳- شرایط آزمایشات TGA مربوط به مطالعه ترکیب کربنات سرب قلیایی

شماره	نام ترکیب	نوع گاز عبوری از دستگاه	محدوده دما	سرعت افزایش دما
۱	کربنات سرب قلیایی	$N_2$	$25-600^\circ C$	$5^\circ C/min$
۲	کربنات سرب قلیایی	$O_2$	$25-600^\circ C$	$5^\circ C/min$

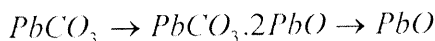
آزمایشات X-Ray: برای شناسای ترکیبات بدست آمده در حین افزایش دما آزمایشات TG محصولات بدست آمده را به آزمایشگاه X-Ray ارسال داشتیم. نتایج این آزمایشات نشان می دهند که در دمای  $330^\circ C$  ترکیب اکسید سرب بدست می آید و این نتیجه نشانگر تجزیه مطلوب ترکیب کربنات سرب قلیایی و تبدیل آن به اکسید سرب می باشد.

### نتیجه گیری:

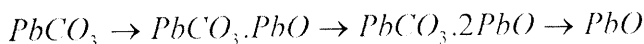
با بکارگیری روشهای مختلفی مانند TGA و XRD رفتارهای گرمایی ترکیب  $PbCO_3$  مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. همانطور که نتایج آزمایشات تجزیه گرمایی در جو گازی اکسیژن در محدوده دمایی  $25-600^\circ C$  نشان می دهند، تجزیه گرمایی ترکیب  $PbCO_3$  را می توان مطابق واکنش زیر خلاصه کرد.



لازم به ذکر است که واکنش های تجزیه بالا در محدوده های دمایی کاملاً مجزا قرار دارند. بکمک آزمایشات XRD، ترکیبات بوجود آمده در هر مرحله دمایی مورد شناسایی قرار گرفته اند. نتایج آزمایشات تجزیه گرمایی در جو گازی نیتروژن در محدوده دمایی  $25-600^\circ C$  در واکنش زیر خلاصه شده اند.



لازم به ذکر است که آزمایشات XRD وجود ترکیبات بالا را تأیید می‌نمایند. این بررسی‌ها همچنین نشان می‌دهند که ترکیب  $PbCO_3 \cdot 2PbO$  تنها ترکیب میانی پایدار است. مرحله آخر آزمایشات TGA، تجزیه گرمایی ترکیب  $PbCO_3$  را در جو گازی  $CO_2$  در محدوده دمایی  $25-600^\circ C$  مطابق واکنش زیر نشان می‌دهد.



بررسی‌های XRD وجود ترکیبات بالا را تأیید می‌نمایند. در تجزیه ترکیب کربنات سرب قلیایی برای کاربردهای صنعتی باید توجه داشت که اگر از جو گازی هوا یا  $O_2$  استفاده شود نباید دمای کوره از  $340^\circ C$  بالاتر برود و این دما برای تبدیل مستقیم ترکیب کربنات سرب قلیایی به اکسید سرب کافی می‌باشد. زیرا با بالا رفتن دما از این حد باعث جذب  $O_2$  توسط نمونه و تبدیل آن به  $Pb_3O_4$  می‌شود.

همانطوری که نشان داده شد، در این مقاله به بررسی رفتارهای گرمایی ترکیبات کربنات سرب و کربنات سرب قلیایی پرداختیم و واکنشها و محصولات مربوطه معرفی شدند. این اطلاعات می‌توانند در بعد صنعتی بسیار حائز اهمیت باشند و با ایجاد شرایط مناسب به محصولات مورد نظر دست یافت.

## References

- Alble, W. (1973) *Comprehensive Inorg. Chem* **2**, 105-146.  
 Ullmann (5.Aufl.) (1990) *Lead Alloys lead Compounds*, **A15**, 193-257.  
 Gmelin (1978) *Lead Syst.* Nr.47.  
 Harrison, P.G. (1982) *Comprehensive Organometal Chemistry*, **2**, 629-680.  
 Giovanoli, R., and Brutsch, R. (1978) *Chimia* **32**, Nr. 7 (Juli) 257/59.  
 Giovanoil, R. (1976) *Chimia*, **30**, Nr. 2 (Feb). 102/3.  
 Glemser, O., and The-Pei L. (1971) *Zeitsch. Anorg. und Allg. Chem.*, **244**, B382.  
 Preisler, E. (1976) *J. Appl. Electrochem.* **6**, 311.  
 Giovanonli, R., and Stahli, E. (1970) *Chimia* **24**, 2, 49/61.  
 Greenwood, N., and Earnshaw, A. (1988) *Chemie der Elemente*, Verlagsgesellschaft VCH Weinheim, pp.440/53.  
 Anderson, J.S., and Sterns, M. (1959) *J. Inorg. Chem.*, **11**, 272-285.