

سینتیک و مدل سازی فرایند لیچینگ کنسانتره اسفالریت توسط سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نیترات

سید محمد جواد کلینی*⁺، احمد خدادادی، مسعود حسنی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی فرآوری مواد معدنی

چکیده: در حال حاضر، تولید عمده‌ی روی دنیا از کانی‌های سولفیدی و توسط فرایند تشویه - لیچینگ - الکترووینینگ صورت می‌پذیرد. اما مشکلات این فرایند مانند تولید فراوان گاز SO₂ در مرحله تشویه و هزینه بالا، سبب شده است پژوهش‌گران به دنبال یافتن راه‌های جایگزین باشند. در این پژوهش، سینتیک لیچینگ اسفالریت توسط سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نیترات بررسی شد. اثر پارامترهایی همچون دما، غلظت سدیم هیدروکسید، غلظت سرب نیترات، دور همزن، دانه‌بندی و نسبت جامد به مایع، بر میزان انحلال اسفالریت بررسی شد. در شرایط بهینه و در پایان ۱۵۰ دقیقه حدود ۷۳٪ روی استخراج شد. همچنین توسط مدل هسته انقباضی به سینتیک فرایند نیز پرداخته شد. افزون بر دو مکانیسم مدل هسته انقباضی (نفوذ و کنترل شیمیایی)، مدل جدیدی نیز بررسی شد که داده‌های آزمایشگاهی تطابق بیشتری با این مدل جدید نشان دادند. همچنین مرتبه واکنش نسبت به غلظت سدیم هیدروکسید، غلظت سرب نیترات، نسبت فاز و اندازه ذرات به ترتیب برابر با ۳٫۶۱۲، ۲٫۷۹۶ و ۰٫۵۴۱- و ۲٫۰۹۷- به دست آمد. انرژی فعال سازی به دست آمده برای فرایند انحلال نیز برابر با ۲۸۱۵۰ kJ/mol می‌باشد. راستی آزمایی نتیجه‌های به دست آمده از این مدل با نتیجه‌های آزمایشگاهی تنها ۹٪ خطا را نشان می‌دهد. در پایان مدل زیر به عنوان مدل نهایی ارائه شد:

$$\frac{1}{\delta} (1-x)^{-\frac{\delta}{r}} - \frac{1}{f} (1-x)^{-\frac{f}{r}} + \frac{1}{r_0} =$$

$$1,66 \times 10^6 [NaOH]^r [Pb(NO_3)_2]^{r,796} \left[\frac{S}{L} \right]^{-0,541} r_0^{-2,097} \exp \left(\frac{-28150,836}{RT} \right) t$$

واژه‌های کلیدی: سینتیک، مدل سازی، لیچینگ، اسفالریت، سدیم هیدروکسید.

KEY WORDS: Kinetic, Modeling, Leaching, Sphalerite, Sodium hydroxide.

مقدمه

اما این روش محدودیت‌های فراوانی دارد. در روش RLE، گوگرد موجود در کنسانتره روی در مرحله تشویه تبدیل به گاز SO₂ شده و به دلیل مشکلات زیست محیطی و تخلیه نشدن در جو، باید به سولفوریک اسید تبدیل شود و بنابراین یک رابطه اساسی

روش سنتی تولید روی به روش هیدرومتالورژی، فرایند RLE^(۱) (تشویه، لیچینگ، الکترووینینگ) است که از سال ۱۹۱۶ میلادی به کار گرفته شده است و هم‌اکنون نیز تولید بیش از ۸۵٪ فلز روی در دنیا با این روش انجام می‌گیرد [۱].

+E-mail: koleini@modares.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

(۱) Roasting-leaching-electrowinning

تأثیر قابل توجهی در مرحله الکترووینینگ ندارند. در صورتی که در لیچینگ روی با اسید، همواره مقدار زیادی از این عنصرها به محلول لیچ راه می‌یابد که حذف و خالص‌سازی آنها نیازمند صرف هزینه و انرژی فراوان است [۸].

انرژی مورد نیاز برای الکترووینینگ روی از محلول لیچ قلیایی بسیار کمتر از محلول لیچ اسیدی است و به طور کلی لیچینگ قلیایی مصرف انرژی را حدود ۲۰٪ کاهش می‌دهد [۱۱ و ۱۰]. گورمن^(۵) و همکاران [۱۲] الکترووینینگ روی از محلول لیچ قلیایی (NaOH) را بررسی کردند که در آن به ازای هر ۲۵ گرم روی در ۱ لیتر، محلول الکترولیت حاوی ۲۴۰ گرم سدیم هیدروکسید است. میزان مصرف انرژی ۲/۶ kWh/kg Zn است که در مقایسه با انرژی مصرفی در الکترووینینگ از محلول اسیدی ۳/۲ kWh حدود ۲۰٪ صرفه‌جویی را نشان می‌دهد. در الکترووینینگ اسیدی بازدهی جریان بین ۹۰ تا ۹۵ درصد است در حالی که در الکترووینینگ قلیایی این میزان تا ۹۸٪ به دست آمد و به‌طور کلی ناخالصی پودر روی به میزان ۰/۲۲٪ به دست آمد.

میزان مصرف مواد شیمیایی مورد استفاده در لیچ قلیایی به مراتب کمتر از لیچ اسیدی است. (در لیچینگ اسیدی مقدار زیادی سولفوریک اسید مصرف می‌شود) [۱۳]. در لیچینگ اسیدی مقداری از فلز روی در مرحله خالص‌سازی به صورت پودر روی هدر می‌رود که در لیچ قلیایی این اتلاف روی بسیار کمتر می‌شود [۱۳].

در این پژوهش، سینتیک لیچینگ کنسانتره اسفالریت در محلول سدیم هیدروکسید در حضور سرب نیترات، بررسی شد. تأثیر عامل‌هایی همچون دما، غلظت سدیم هیدروکسید، غلظت سرب نیترات، دور همزن و دانه‌بندی بر نرخ انحلال، مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین در بررسی‌های سینتیکی از حالت جدیدی از SCM^(۶) بهره گرفته شد.

بخش تجربی

کنسانتره اسفالریت مورد استفاده در این پژوهش، از کارخانه سرب و روی بامای اصفهان تهیه شد. نمونه در چهار فراکسیون مختلف طبقه بندی شد. از بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری جهت انجام آزمایش‌های لیچینگ استفاده و برای تنظیم دما نیز، از دستگاه صفحه داغ^(۷) استفاده شد.

بین تولید سولفوریک اسید و این روش وجود دارد و باید برای سولفوریک اسید تولیدی بازار مصرف وجود داشته باشد و در غیر این صورت، مشکل ذخیره سولفوریک اسید در مخزن‌های عظیم ضد اسید وجود دارد [۲].

همچنین در کنسانتره‌های کم عیار که دارای عیار بالایی از آهن هستند، از آنجا که در فرایند معمول تشویه و انحلال، مقدار زیادی سولفوریک اسید وجود دارد، مقدار زیادی فریت روی تولید می‌شود که باعث کاهش شدید راندمان می‌شود و برای افزایش بازیابی باید یک مرحله انحلال اسیدی داغ برای انحلال فریت پیش‌بینی نمود [۳]. کنسانتره روی در صورتی که بیش از ۲ درصد سرب داشته باشد، در فرایند تشویه دچار مشکل خواهد شد. در این حالت سرب کنسانتره به صورت مذاب درآمده و باعث چسبندگی در بستر کوره تشویه می‌شود [۴]. بنابراین در جهت حل این مشکلات و محدودیت‌ها، پژوهش‌گران همواره به دنبال یافتن راه‌های جایگزین بوده‌اند.

پنگ^(۱) و همکاران [۵] لیچینگ اسفالریت را در ترکیب $H_2SO_4-HNO_3$ و در حضور C_2Cl_4 مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که در دمای $85^\circ C$ ، بعد از ۳ ساعت، $99/6\%$ استخراج صورت می‌گیرد. آدبایو^(۲) [۶] لیچینگ اسفالریت در نیتریک اسید و در حضور هیدروژن پراکسید، را انجام داد. پشینا^(۳) و همکاران [۷] انحلال کنسانتره اسفالریت در سولفوریک اسید و در حضور H_2O_2 را مورد بررسی قرار دادند که در دمای $60^\circ C$ درجه سانتیگراد، و در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه، حدود 70% بازیابی به دست آمد. استخراج روی از کنسانتره اسفالریت در هیدروکلریدریک اسید و در حضور سدیم کلرات به عنوان اکسیدان، توسط اوکار^(۴) [۹] بررسی شد. در این فرایندها گوگرد به صورت عنصری استخراج می‌شود. اما فرایندهای لیچینگ اسیدی ذکر شده، با وجود برتری‌هایی مانند تولید نشدن گاز SO_2 ، نسبت به لیچینگ مستقیم اسفالریت توسط عامل قلیایی، با محدودیت‌هایی نیز همراه هستند و به‌طور کلی لیچینگ قلیایی روی برتری‌های دارد که باعث می‌شود نسبت به لیچینگ اسیدی مورد توجه قرار گیرد.

نظر به اینکه به‌طور عموم همراه کانسنگ روی ترکیب‌ها سایر فلزات نظیر سرب، مس، نیکل، کادمیوم و کبالت وجود دارد، انحلال آنها در NaOH ناچیز است بنابراین ناخالصی‌ها

(۱) Peng

(۲) Adebayo

(۳) Pecina

(۴) Ucar

(۵) Gurmen

(۶) Shrinking core model

(۷) Hot plat

جدول ۱- مقادیر پارامترهای آزمایشگاهی.

پارامتر	مقدار
دما (°C)	۸۰، ۷۰*، ۶۰، ۵۰، ۴۰
غلظت سود (M)	۶/۵، ۵/۵*، ۴/۵، ۳/۵، ۲/۵
غلظت نیترات سرب (M)	۰/۶، ۰/۵*، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱
دور همزن (rpm)	۶۰۰، ۵۰۰، ۴۰۰*، ۳۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰
غلظت جامد در محلول (g/L)	۸۰، ۴۰*، ۲۰
دانه بندی (µm)	-۱۰۶+۷۵، -۷۵+۵۳، -۵۳+۴۵، -۴۵*

* مقادیر پارامترهای ثابت آزمایشگاهی (بهینه)

به منظور بررسی رسوب PbS در این فرایند، بعد از انجام آزمایش‌های لیچینگ، از پسماند لیچینگ در شرایط بهینه XRD گرفته شد. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود، فاز عمده در پسماند لیچینگ، PbS است در حالی که در XRD گرفته شده از نمونه اولیه (شکل ۲) فاز PbS دیده نمی‌شود که این امر نشان دهنده این است که PbS در حین فرایند لیچینگ تشکیل شده است. در جدول ۲ آنالیز شیمیایی نمونه در هر طبقه سردی آورده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

تأثیر پارامترها در نرخ انحلال

تأثیر غلظت جامد در محلول

تأثیر غلظت جامد در محلول در میزان استخراج در سه نسبت فازی ۲۰، ۴۰ و ۸۰ گرم بر لیتر، دمای ۷۰°C، غلظت سدیم هیدروکسید ۵/۵M و سرب نیترات ۰/۵M و دور همزن ۴۰۰ rpm، مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، با کاهش غلظت جامد در محلول، میزان استخراج به دلیل افزایش میزان سود به ازای واحد جامد، افزایش می‌یابد. از آنجا که در مقادیرهای پایین‌تر غلظت جامد در محلول، میزان استخراج تفاوت چندانی نمی‌کند، غلظت جامد در محلول ۴۰g/L، به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

تأثیر اندازه ذرات

برای بررسی تأثیر اندازه ذرات، آزمایش‌های لیچینگ در چهار بازه‌ی (µm) -۴۵، -۵۳+۴۵، -۷۵+۵۳، -۱۰۶+۷۵ انجام شدند. همان‌گونه که در شکل ۴ نیز دیده می‌شود، با کاهش اندازه

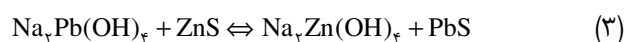
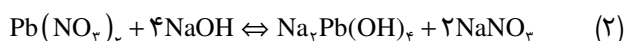
مقدارهای محاسبه شده از سدیم هیدروکسید و سرب نیترات درون ظرف لیچینگ قرار داده شده و بعد از رسیدن به دمای لازم، نمونه به بشر اضافه شد. سپس در بازه‌های زمانی مشخص، ۶۰mL از محلول جدا و صاف شده و بعد از رقیق شدن با آب مقطر برای اندازه‌گیری میزان Zn، با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Varian-AA240، آنالیز انجام گرفت. به منظور کم کردن خطای هدر رفتن حجم در زمان نمونه‌برداری از بشر، از معادله‌ی زیر برای اندازه‌گیری میزان بازیابی روی استفاده شد [۱۴]:

$$X_i = \frac{\left(V_0 - \sum_{i=1}^{i-1} v_i \right) C_i + \sum_{i=1}^{i-1} v_i C_i}{M(C_M/100)} \quad (1)$$

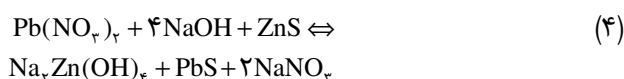
که در آن، X_i میزان استخراج روی در نمونه i ام، V_0 حجم محلول لیچینگ در بشر v_i (mL)، حجم نمونه i ام که از بشر برداشته می‌شود (mL)، C_i غلظت Zn موجود در نمونه i ام (g/mL)، M وزن کنسانتره اسفالریت موجود در بشر (g)، C_M درصد Zn موجود در کنسانتره اسفالریت می‌باشد.

در جدول ۱ شرایط آزمایشگاهی به کار گرفته شده، نشان داده شده است. با ثابت نگاه داشتن یکی از پارامترها، اثر سایر پارامترها در میزان استخراج بررسی شد.

سرب نیترات در محلول قلیایی به صورت زیر واکنش می‌کند:



بنابراین واکنش کلی به صورت زیر انجام می‌پذیرد:

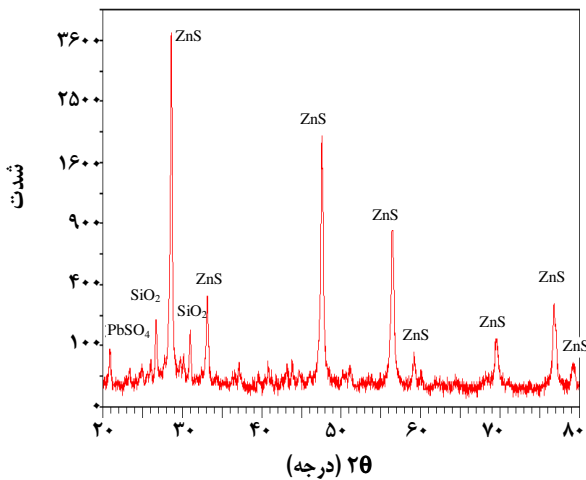


همانطور که در معادله (۴) نیز مشاهده می‌شود، اسفالریت در محلول سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نیترات، حل می‌شود. S موجود در کانسنگ اسفالریت در حضور نیترات سرب، به صورت PbS رسوب می‌کند. بنابراین بنظر می‌رسد مشکل اصلی فرایندهای لیچینگ اسفالریت، که نحوه جداسازی گوگرد موجود در آن است، در این فرایند برطرف می‌شود.

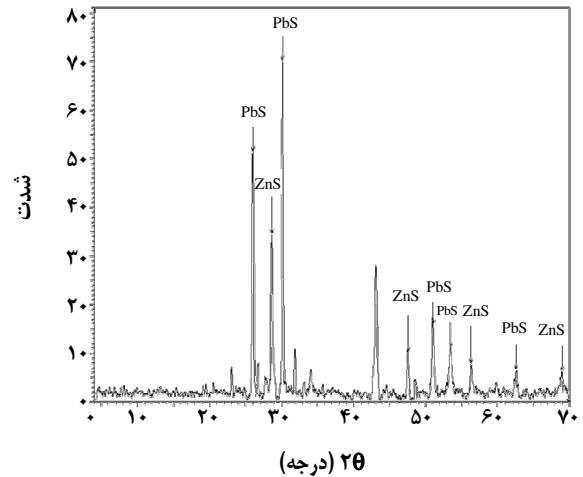
ثابت انحلال ZnS و PbS بترتیب برابر با 2×10^{-23} و 10^{-28} می‌باشد. بنابراین PbS بسیار انحلال‌ناپذیرتر از ZnS است که این امر می‌تواند دلیلی بر انحلال اسفالریت و رسوب PbS در این فرایند باشد.

جدول ۲- آنالیز شیمیایی نمونه در هر طبقه سرند.

عنصر (%)				اندازه ذرات (μm)
S	Fe	Pb	Zn	
۱۳/۶۵	۱/۳۲	۰/۶۸	۵۳/۴۶	-۱۰۶+۷۵
۱۲/۴۶	۱/۶۲	۰/۷۴	۵۱/۷۵	-۷۵+۵۳
۱۴/۱۷	۱/۵۴	۰/۷۱	۵۴/۶۰	-۵۳+۴۵
۱۱/۶۰	۱/۱۹	۰/۷۰	۵۵/۳۹	-۴۵+۳۸



شکل ۲- نمودار XRD کنسانتره اسفالریت (نمونه اولیه).



شکل ۱- نمودار XRD پسماند لیچینگ در شرایط بهینه.

۱۰۰ rpm میزان استخراج به حدود ۶۰٪ افزایش پیدا می‌کند و در دور همزن ۴۰۰ rpm این میزان به حدود ۸۰٪ افزایش پیدا می‌کند هرچند که در مقادیر بالاتر دور همزن، میزان استخراج تغییر چندانی نمی‌کند و به تقریب ثابت باقی می‌ماند. بنابراین دور همزن ۴۰۰ rpm به‌عنوان مقدار بهینه در سایر آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.

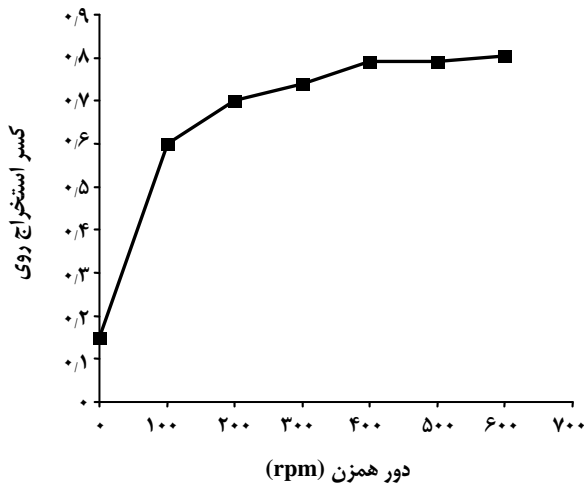
تأثیر دما

برای مشخص کردن میزان تأثیرگذاری دما، آزمایش‌های لیچینگ در پنج سطح ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت در این مرحله عبارتند از غلظت سدیم هیدروکسید ۵/۵M، غلظت سرب نترات ۰/۵M، غلظت جامد در محلول ۴۰ g/L، دور همزن ۴۰۰ rpm و اندازه ذرات $45\mu\text{m}$ -. با افزایش دما، میزان انحلال اسفالریت افزایش یافت؛ همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، بعد از ۱۰ دقیقه، با افزایش دما از ۴۰ °C به ۸۰ °C، میزان انحلال از ۲۶/۳۱٪

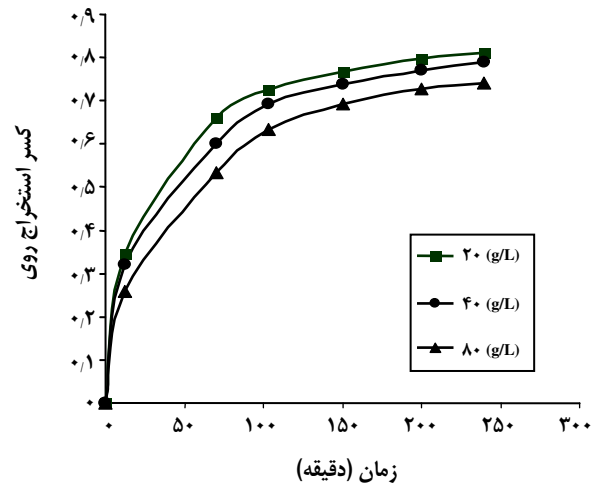
ذرات از $45\mu\text{m}$ به $45\mu\text{m}$ ، بعد از ۱۵۰ دقیقه میزان استخراج روی، از ۶۹/۴۵٪ به ۷۳/۸۸٪ افزایش پیدا کرد. به‌طور کلی با کاهش اندازه ذرات، میزان انحلال به میزان قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند که این امر به دلیل افزایش میزان سطح تماس ذرات با عامل لیچینگ است. برای بررسی تأثیر سایر پارامترها در فرایند لیچینگ، اندازه ذرات $45\mu\text{m}$ در نظر گرفته شد.

تأثیر دور همزن

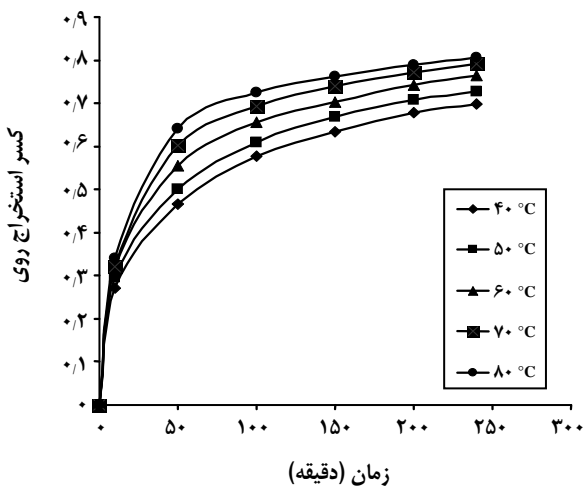
تأثیر دور همزن بر میزان استخراج روی موجود در اسفالریت در شش سطح ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ rpm در دمای ۷۰°C، غلظت سدیم هیدروکسید ۵/۵M، نترات غلظت سرب ۰/۵M و نسبت جامد به مایع ۴۰ g/L، در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه، مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، دور همزن بر میزان استخراج تأثیر زیادی دارد. در صورت هم نزدن، میزان استخراج حدود ۱۵٪ است در صورتی که در دور همزن



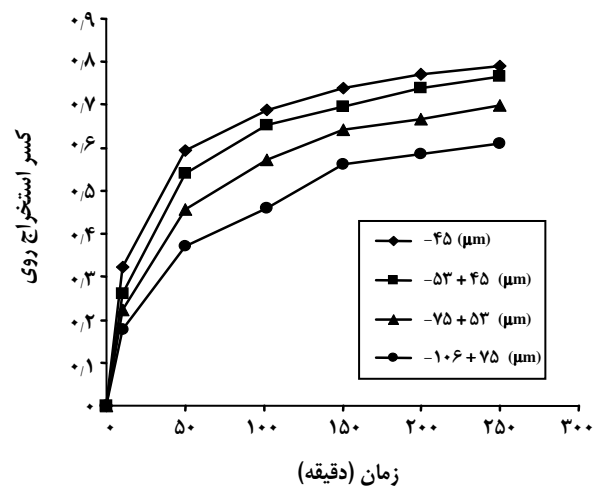
شکل ۵ - تأثیر دور همزن بر انحلال اسفالریت.



شکل ۳ - تأثیر غلظت جامد در محلول بر انحلال اسفالریت.



شکل ۶ - تأثیر دما بر میزان انحلال اسفالریت.



شکل ۴ - تأثیر اندازه ذرات بر انحلال اسفالریت.

کمر شد. به طوری که در ۲۴۰ دقیقه، در غلظت‌های ۴/۵، ۵/۵ و ۶/۵ مولار، میزان استخراج به ترتیب برابر با ۷۵٪، ۷۹٪ و ۸۱٪ شد. بنابراین از آنجا که میزان استخراج روی در ۶/۵ M افزایش چندانی نسبت به میزان استخراج در غلظت ۵/۵ M نداشت، غلظت بهینه سدیم هیدروکسید برابر با ۵/۵ M در نظر گرفته شد.

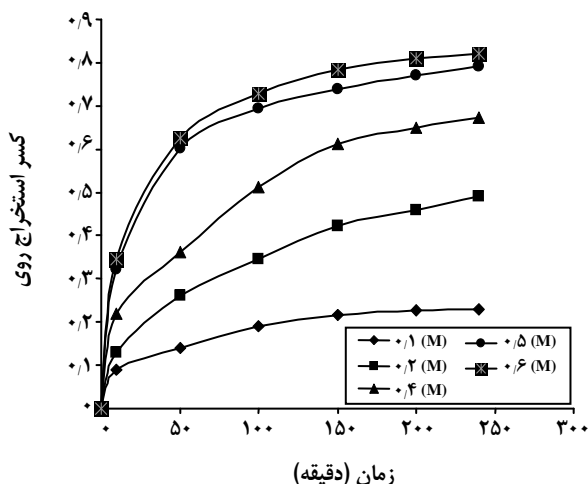
تأثیر غلظت نیترات سرب

تأثیر غلظت سدیم نیترات بر انحلال اسفالریت در شکل ۸ نشان داده شده است. غلظت سرب نیترات در بازه‌ی ۰/۱M تا ۰/۶M، قرار داده و مشاهده شد که با افزایش غلظت سرب نیترات، میزان انحلال اسفالریت، افزایش می‌یابد. در غلظت‌های پایین سرب نیترات،

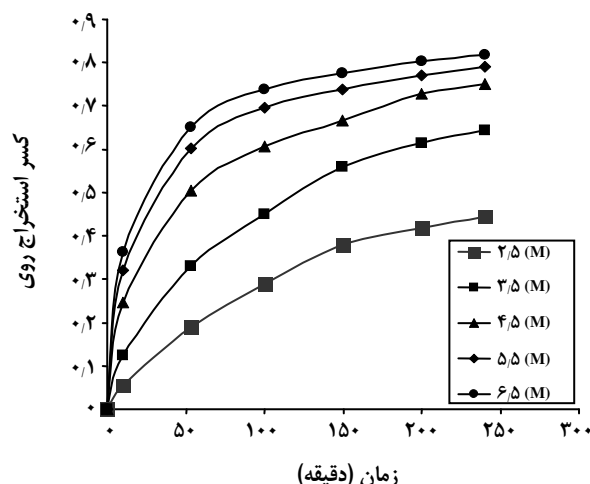
به ۳۴/۸۹٪ رسید. همچنین با گذشت ۲۴۰ دقیقه از زمان با افزایش این دما، میزان انحلال از ۶۹/۸۵٪ به ۸۰/۵۴٪ رسید.

تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید

تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید بر انحلال اسفالریت در پنج سطح ۲/۵M، ۳/۵M، ۴/۵M، ۵/۵M و ۶/۵M مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز دیده می‌شود، با افزایش غلظت NaOH از ۲/۵M تا ۶/۵M، میزان انحلال اسفالریت افزایش پیدا کرد، بعد از ۲۴۰ دقیقه، با افزایش غلظت سود از ۲/۵M به ۳/۵M، میزان استخراج از ۴۴٪ به ۶۴٪ افزایش پیدا کرد ولی در غلظت‌های بالاتر میزان این افزایش



شکل ۸ - تاثیر غلظت نیترات سرب بر انحلال اسفالریت.



شکل ۷ - تاثیر غلظت هیدروکسید سدیم بر انحلال اسفالریت.

مواد به طور کامل تبدیل شده و اجسام جامد بدون اثر را باقی می‌گذارد که این مواد خاکستر^(۱) نامیده می‌شوند. اگر چنین خاکستری در زمان فرایند تشکیل نشود، با مدل ذره کوچک‌شونده^(۲) فرایند قابل بیان می‌باشد. بنابراین در هر لحظه یک هسته مرکزی تشکیل شده از مواد ترکیب نشده در جسم جامد وجود خواهد داشت که ضمن واکنش کوچک می‌شود [۱۶، ۱۷].

بر طبق مدل هسته کوچک شونده، فرایند انحلال را می‌توان با معادله (۵) توصیف نمود.

$$aA_{(solid)} + bB_{(fluid)} = products \quad (5)$$

که در آن صورت کنترل واکنش با یکی از دو معادله (۶) یا (۷)، قابل توصیف است:

الف) اگر سرعت واکنش توسط نفوذ^(۳) (دیفیوژن) سیال از لایه تولیدی^(۴)، کنترل شود، معادله زیر می‌تواند بیانگر نرخ انحلال باشد [۱۶، ۱۷]:

$$1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{\frac{2}{3}} = \frac{2M_B DC_A}{P_B ar^{\frac{2}{3}}} t = K_d t \quad (6)$$

ب) اگر پیشرفت واکنش از طریق مقاومت واکنش شیمیایی سطحی^(۵) کنترل شود، معادله زیر می‌تواند بیان کننده نرخ انحلال واکنش باشد [۱۶، ۱۷]:

$$1 - (1-X)^{\frac{1}{3}} = \frac{K_C M_B C_A}{P_B ar_0} = K_r t \quad (7)$$

میزان حل شدن اسفالریت بسیار پایین بود که این امر نشان می‌داد اسفالریت در سدیم هیدروکسید و بدون حضور سرب نیترات، حلالیت بسیار پایینی دارد. در غلظت ۰/۱ M سرب نیترات و در پایان ۱۵۰ دقیقه، حدود ۲۱٪ استخراج به دست آمد. همچنین افزایش زمان نیز بر حل شدن اسفالریت تأثیر چندانی نگذاشت به طوری که از زمان ۱۵۰ دقیقه تا پایان ۲۰۰ دقیقه تنها ۲٪ بر میزان استخراج افزوده شد و میزان حل شدن به ۲۲/۸٪ رسید و از زمان ۲۰۰ دقیقه تا زمان ۲۴۰ دقیقه، حلالیت به تقریب ثابت ماند. به نظر می‌رسد در مقادیر پایین سرب نیترات و در زمان‌های انتهایی، با شرکت کردن سرب نیترات در واکنش‌ها و مصرف شدن آن (سرب موجود در سرب نیترات به صورت PbS رسوب می‌کند) دیگر با افزایش زمان، انحلالی صورت نمی‌پذیرد. همچنین همان‌طور که در نمودار نیز دیده می‌شود، از آنجا که در غلظت ۰/۶M نسبت به ۰/۵M در میزان استخراج تفاوت چندانی دیده نشد، غلظت ۰/۵M به عنوان بهینه در نظر گرفته شد.

بخش نظری

مکانیسم و مدل فرایند لیچینگ

معمولاً سینتیک لیچینگ کانی‌های سولفیدی توسط مدل هسته کوچک‌شونده^(۱)، قابل تفسیر است [۱۵]. در این مدل فرض می‌شود که واکنش ابتدا از پوسته خارجی قطعه جسم جامد آغاز می‌شود و سپس حوزه واکنش به سمت داخل جسم حرکت می‌کند و به دنبال خود

(۱) Shrinking core model

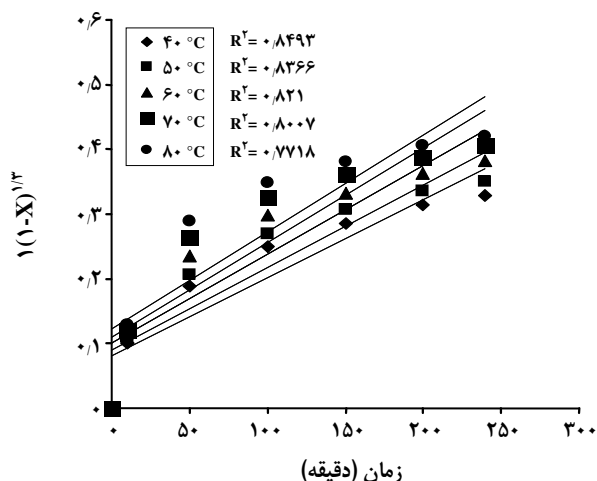
(۲) Ash

(۳) Shrinking particle model

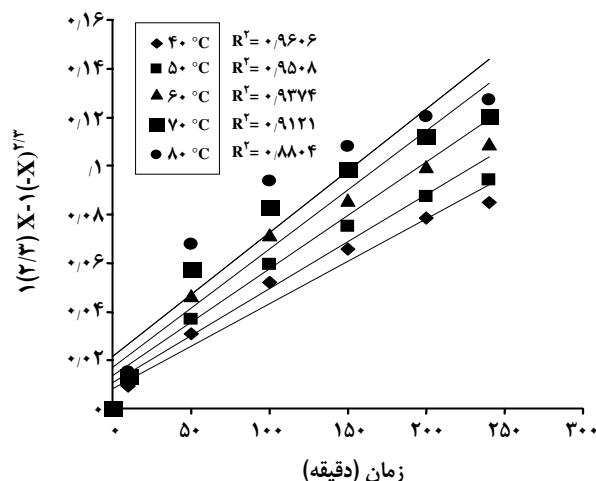
(۴) Diffusion

(۵) Product layer

(۶) Surface Chemical reaction



شکل ۱۰- نمودار داده‌های آزمایشگاهی در مکانیسم کنترل شیمیایی.



شکل ۹- نمودار داده‌های آزمایشگاهی در مکانیسم نفوذ.

که در آن،

X = کسر از جامد که حل شده

D = ضریب نفوذ

K_C = ثابت سنتک

M_B = وزن مولکول جامد

C_A = غلظت حلال

P_B = چگال جامد

a = ضریب استوکومتر

t = زمان واکنش

r = شعاع ذره

K_r و K_d = ثابت‌ها نرخ واکنش

برای بررسی میزان تطابق فرآیند انحلال با مکانیسم نفوذ از نمودار شکل ۹ ($1 - 2/3X - (1-X)^{2/3}$ بر حسب زمان) به منظور بررسی میزان تطابق فرآیند انحلال با مکانیسم واکنش شیمیایی از نمودار شکل ۱۰ ($1 - (1-X)^{1/2}$ بر حسب زمان) استفاده شد.

در نمودار مکانیسم نفوذ و در دمای 40°C مقدار R^2 برابر است با 0.96 و در دمای 80°C برابر با 0.88 است و در مکانیسم کنترل شیمیایی در دمای 40°C درجه سانتی‌گراد، نمودار مربوطه، R^2 را برابر با 0.84 نشان داد. این مقدار در دمای 80°C به 0.77 رسید.

چنانچه دیده می‌شود مکانیسم فرایند لیچینگ با مکانیسم نفوذ همخوانی بیشتری دارد ولی از طرف دیگر میزان R^2 آن می‌بایست خیلی به ۱ نزدیک باشد تا قابلیت اتکای بیشتری داشته باشد.

بنابراین مدل‌های دیگری مطالعه شدند.

از میان مدل‌های مختلف مطالعه شده مدل دیکنسون [۱۸]، نوع جدید دیگری از SCM را ارایه داده که بهترین تطابق را با داده‌های سینتیکی لیچینگ اسفالریت در سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نترات، را دارا می‌باشد. بر مبنای این مدل که نوع کامل تری از مکانیسم نفوذ، معادله (۶) است، غلظت‌های جامد و حلال، هر دو در کنترل نرخ واکنش نقش دارند و نفوذ^(۱) در دو جهت انجام می‌شود، معادله‌ی این مدل به صورت زیر است:

$$\frac{1}{\delta}(1-X)^{-\frac{\delta}{r}} - \frac{1}{\frac{r}{4}}(1-X)^{-\frac{r}{4}} + \frac{1}{\frac{r}{2}} = K_p t \quad (8)$$

$$K_p = \frac{D V_m C_{oA} C_{oB}}{r_o^2}$$

که در آن،

K_p = ثابت سینتیکی

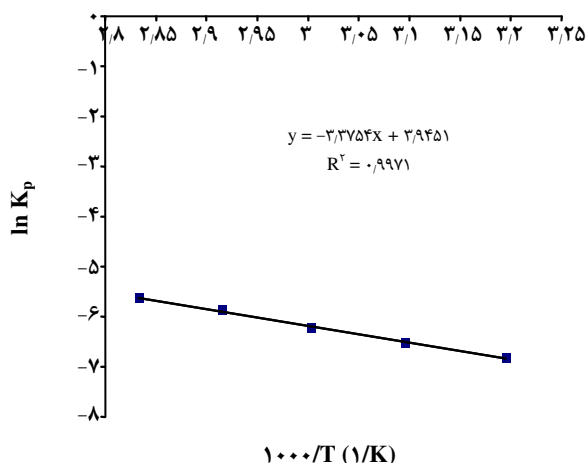
V_m = حجم لایه تولیدی

C_o = غلظت جزء نفوذکننده (A مربوط به جامد و B مربوط به سیال)

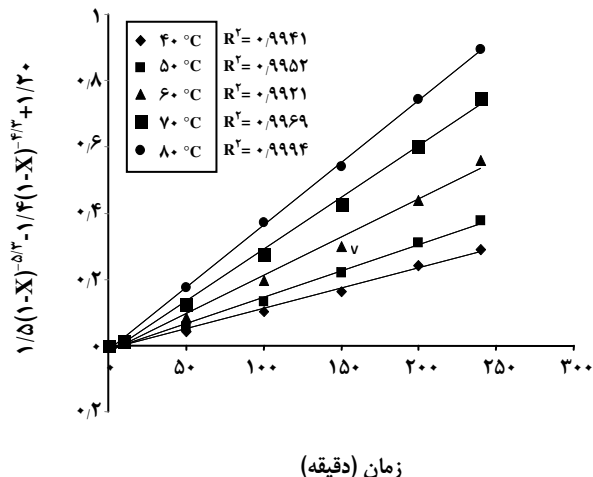
در شکل ۱۱، نمودار $\frac{1}{\delta}(1-X)^{-\frac{\delta}{r}} - \frac{1}{\frac{r}{4}}(1-X)^{-\frac{r}{4}} + \frac{1}{\frac{r}{2}}$ بر حسب

زمان، در دماهای مختلف رسم شده است. شیب این خط، مقدار ثابت سینتیک، K_p را مشخص می‌کند. در این نمودار و در دمای 40°C مقدار R^2 برابر است با 0.994 و در دمای 80°C برابر با 0.999 است که نشان از بهترین همبستگی اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌ها با این مدل دارد.

(1) Diffusion



شکل ۱۲- نمودار آرنیوس که نرخ واکنش را در برابر معکوس زمان نشان می‌دهد.



شکل ۱۱- تاثیر غلظت هیدروکسید سدیم بر انحلال اسفالریت.

بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی در سینتیک فرایند لیچینگ

به منظور بررسی کامل سینتیک لیچینگ می‌بایست میزان تأثیرگذاری پارامترهایی نظیر دانه‌بندی، غلظت عامل لیچینگ، غلظت جامد در محلول و دما نیز مورد بررسی قرار گیرد و نقش هر یک از پارامترهای فوق در سینتیک لیچینگ تعیین شود. تأثیرگذاری این پارامترها در نرخ واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۹]:

$$K_p = K_0 [\text{NaOH}]^a [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]^b \left[\frac{S}{L} \right]^c r_0^d \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

که در آن،

K_p = ثابت نرخ واکنش^(۱)

K_0 = ثابت آرنیوس^(۲)

a, b, c, d = مرتبه واکنش^(۳) به ترتیب با توجه به غلظت سود، غلظت سرب نیترات، غلظت جامد در محلول و اندازه ذرات به طور معمول، دما تأثیر زیادی در نرخ انحلال دارد و افزایش دما باعث افزایش انحلال می‌شود. وابستگی سینتیک فرایند لیچینگ به دما توسط معادله آرنیوس نشان داده می‌شود که این معادله در زیر آمده است [۲۰]:

$$K_p = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

$$E_a = -3.3754 \times -8.14 = 28.15 \text{ kJ/mol}$$

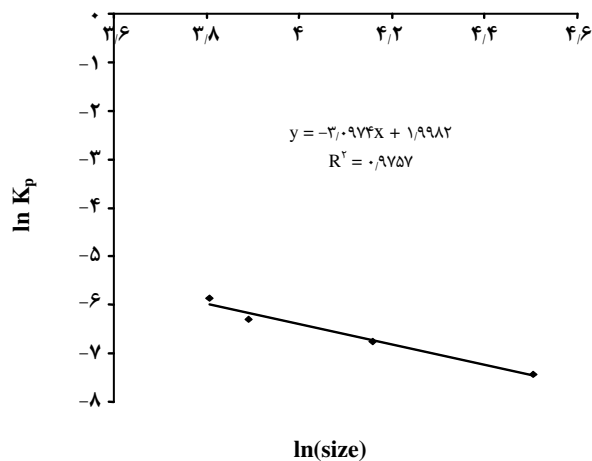
میزان انرژی فعال‌سازی برای فرایندهای با مکانیسم نفوذ و واکنش شیمیایی تفاوت دارد. انرژی فعال‌سازی برای فرایندهای با کنترل نفوذ ۱۲-۴ kJ/mol و در مکانیسم کنترل شیمیایی بالاتر از ۴۰ kJ/mol است [۲۱]. در این زمینه مقادیر دیگری نیز ذکر شده‌اند؛ انرژی فعال‌سازی برای فرایندهای نفوذ، ۵-۲ kcal/mol [۲۲]، ۱۲-۲۶ kJ/mol [۲۳] نیز ذکر شده است. انرژی فعال‌سازی برای فرایندهای با مکانیسم کنترل شیمیایی برابر با ۴۰-۸۰ kJ/mol [۲۲] است.

(۱) Rate constant

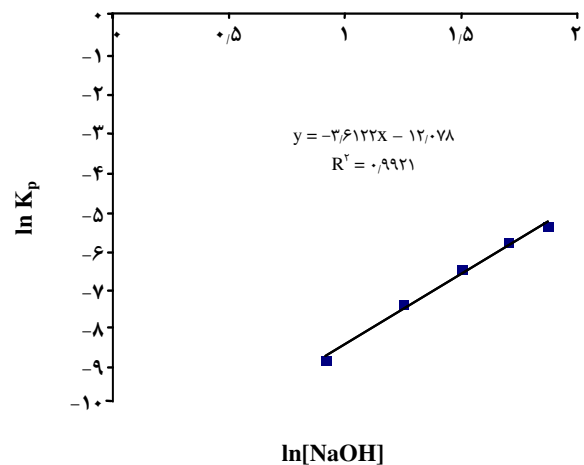
(۲) Arrhenius constant

(۳) Order of reaction

(۴) Frequency factor



شکل ۱۴- نمودار اندازه ذرات در مقابل ثابت سینتیک.



شکل ۱۳- نمودار غلظت هیدروکسید سدیم در برابر Kp.

سدیم هیدروکسید است. همانطور که در شکل ۱۳ دیده می‌شود، شیب این نمودار برابر با $3/6122$ است. به عبارت دیگر تأثیرگذاری سدیم هیدروکسید بر سینتیک انحلال به صورت $[NaOH]^{3/6122}$ نشان داده می‌شود. همچنین مقدار R^2 برابر با $0/9921$ است که نشان می‌دهد شیب این نمودار به عنوان مرتبه‌ی واکنش مربوط به غلظت سدیم هیدروکسید، قابل پذیرش است.

همانطور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است به منظور یافتن مرتبه‌ی واکنش با توجه به اندازه ذرات، نمودار lnK_p در مقابل $ln[Size]$ رسم شده است. شیب این نمودار برابر با $-3/0974$ است. منفی شدن این شیب، بیان ریاضی این قانون در عملیات لیچینگ است که با افزایش اندازه ذرات، از نرخ انحلال کاسته می‌شود.

نمودار مشخص کننده‌ی میزان تأثیر غلظت جامد در محلول بر نرخ انحلال در شکل ۱۵ نشان داده شده است. شیب این نمودار برابر با $-0/5411$ است که این مقدار نشان می‌دهد در مقایسه با سایر پارامترها، سینتیک فرآیند، کمترین حساسیت را به غلظت جامد در محلول دارد.

به منظور اندازه‌گیری میزان تأثیرگذاری غلظت سرب نیترات بر سینتیک انحلال، نمودار تغییر غلظت سرب نیترات در برابر تغییر ثابت سینتیک، K_p ، به صورت ln در شکل ۱۶ آمده است. شیب این نمودار برابر با $2/796$ است. که نشان می‌دهد پس از سدیم هیدروکسید، بزرگترین عامل تأثیرگذار بر سینتیک انحلال سرب نیترات می‌باشد. همچنین میزان R^2 برابر با $0/9899$ است که نشان از قابل قبول بودن نتیجه‌های به‌دست آمده دارد.

بابو [۱]، انرژی فعال‌سازی، در فرایندی که از مکانیسم نفوذ پیروی می‌کند را برابر با 41 kJ/mol به‌دست آورد و دهقان^(۱) [۱۹] نیز در فرایند دیگری که از مکانیسم نفوذ پیروی می‌کند، میزان انرژی فعال‌سازی را $49/2 \text{ kJ/mol}$ به‌دست آورد. در مقابل آدایو [۶] و هاروی^(۲) [۲۴]، در دو فرآیندی که کنترل شوند با مکانیسم کنترل شیمیایی، میزان انرژی فعال‌سازی را به‌ترتیب برابر با 28 kJ/mol و 16 kJ/mol به‌دست آوردند.

با توجه به این نتیجه‌ها، میزان انرژی فعال‌سازی رژیم کنترل کننده فرایند را تعیین نمی‌کند و تنها یک راهنما در تعیین مکانیسم کنترل کننده فرایند لیچینگ است.

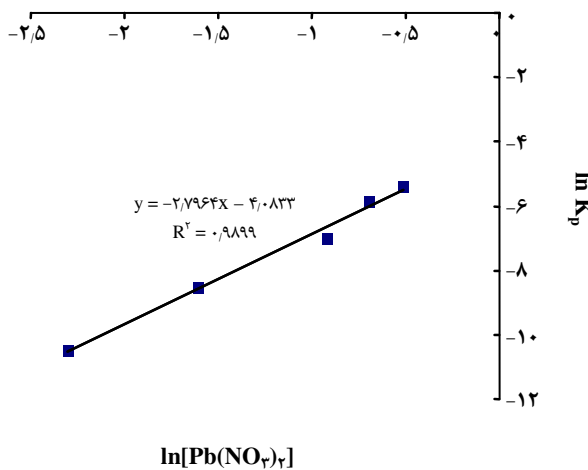
در مجموع می‌توان چنین نتیجه گرفت که اگر میزان انرژی فعال‌سازی کمتر از 30 kJ/mol باشد، فرایند از مکانیسم کنترل شیمیایی پیروی نمی‌کند و به مکانیسم نفوذ نزدیک‌تر است. همچنین در فرایندهای با کنترل نفوذی، وابستگی زیادی بین سرعت همزدن محلول و سرعت پیشرفت واکنش به‌علت کاهش ضخامت لایه مرزی وجود دارد [۲۱].

بنابراین ۳ عامل، میزان پایین انرژی فعال‌سازی (28 kJ/mol)، وابستگی بین دور همزن و میزان استخراج (شکل ۵) و نیز تطابق داده‌های آزمایشگاهی با معادله (۸)، تأیید می‌کنند که این فرایند از مکانیسم نفوذ پیروی می‌نماید.

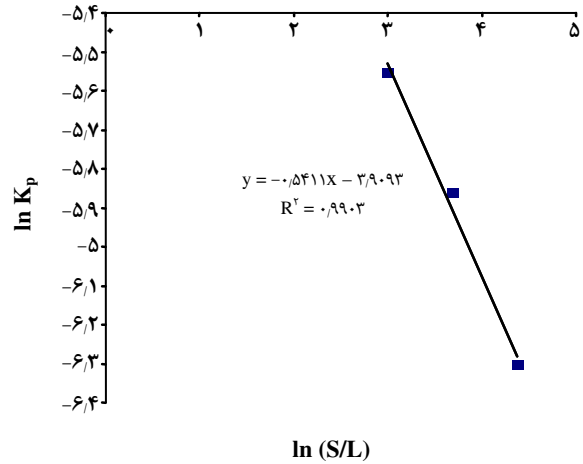
برای یافتن تأثیر سدیم هیدروکسید بر سینتیک انحلال اسفالریت، می‌بایست نمودار K_p را در مقابل $NaOH$ به صورت ln رسم کرد که شیب این نمودار برابر با مرتبه‌ی واکنش مربوط به غلظت

(۱) Dehghan

(۲) Harvey



شکل ۱۶- نمودار غلظت نیترات سرب در برابر ثابت سینتیک.



شکل ۱۵- نمودار غلظت جامد در محلول، در برابر ثابت سینتیک.

راستی آزمایی نتیجه‌ها و مدل جدید

به منظور راستی‌آزمایی نتیجه‌ها و مدل جدید، نمودار میزان استخراج آزمایشگاهی (x) و میزان استخراج توسط مدل، رسم شدند. همانطور که در شکل ۱۸ نیز دیده می‌شود، تناسب خوبی بین نتیجه‌های آزمایشگاهی و به‌دست آمده از مدل، وجود دارد. به‌طوری که نمودار با اندکی اختلاف از حالت ایده‌آل $y = x$ ، به‌صورت $y = x \cdot 1.0871$ ، به‌دست می‌آید. در این حالت اندازه R^2 برابر با ۰.۹۸۴ است.

همچنین برای اندازه‌گیری خطای نتیجه‌های به‌دست آمده توسط مدل ارائه شده و نتیجه‌های به‌دست آمده در آزمایشگاه، از معادله (۱۱) استفاده شده است [۲۵]:

$$E.R = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(X_{cal} - X_{exp})^2}{(X_{cal})^2} \right]^{1/2} \quad (12)$$

که در آن، X_{cal} و X_{exp} ، به ترتیب نتیجه‌های محاسبه شده توسط مدل و نتیجه‌های آزمایشگاهی، می‌باشند. N نیز تعداد داده‌ها را نشان می‌دهد. در پایان میزان خطا حدود ۹٪، به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سینتیک و مدل‌سازی لیچینگ اسفالریت توسط سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نیترات، بررسی شد که نتیجه‌های زیر به‌دست آمد:

در شرایط بهینه، دمای 70°C ، غلظت سدیم هیدروکسید $5/5\text{M}$ ، غلظت سرب نیترات $0/5\text{M}$ ، دور همزن 400rpm ، غلظت جامد در محلول

ارایه مدل جدید فرایند انحلال

اگر:

$$[\text{NaOH}]^{2/612} [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]^{2/796} \left[\frac{S}{L} \right]^{-1/541} r_0^{-2/97} \times \exp\left(\frac{-28150/836}{RT} \right) t$$

برحسب $\frac{1}{5}(1-x)^{-5/2} - \frac{1}{4}(1-x)^{-4/2} + \frac{1}{3}$ رسم شود، نموداری به‌دست می‌آید که شیب آن برابر با ثابت آرنیوس (K_0) است. این نمودار در شکل ۱۷ نشان داده شده است.

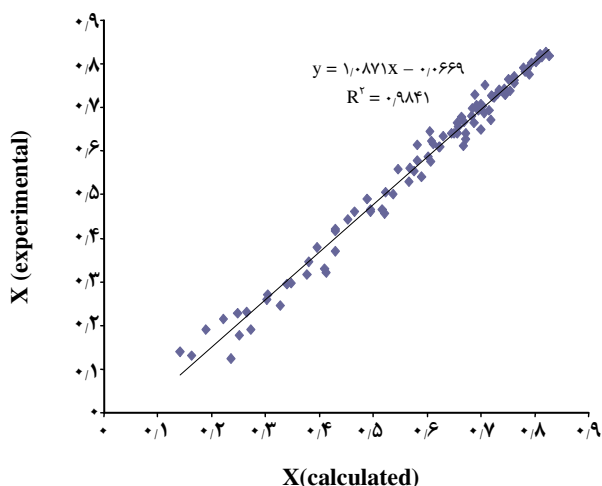
شیب این نمودار برابر با ۱۶۶۶۸ است که مقدار ثابت آرنیوس (K_0) را مشخص می‌نماید. همچنین در این نمودار، میزان R^2 با ۰.۹۸۸ برابر است که نشان‌دهنده‌ی قابل قبول بودن نتیجه‌های به‌دست آمده است.

در نهایت معادله نهایی مدل فرایند لیچینگ اسفالریت در سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نیترات، به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

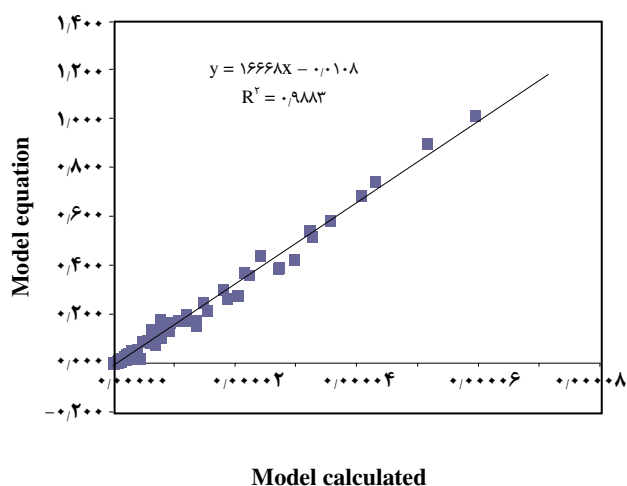
$$\frac{1}{5}(1-x)^{-5/2} - \frac{1}{4}(1-x)^{-4/2} + \frac{1}{3} = \quad (11)$$

$$1/66 \times 10^4 [\text{NaOH}]^{2/612} [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]^{2/796} \left[\frac{S}{L} \right]^{-1/541} r_0^{-2/97} \times \exp\left(\frac{-28150/836}{RT} \right) t$$

بنابراین با توجه به معادله (۹)، با وارد کردن میزان غلظت سرب نیترات و سدیم هیدروکسید، دما، اندازه‌ی ذرات و غلظت جامد در محلول، در هر زمانی می‌توان میزان استخراج (X) را به‌دست آورد.



شکل ۱۸- نمودار میزان استخراج آزمایشگاهی و میزان استخراج به‌دست آمده از مدل.



شکل ۱۷- نمودار ثابت آرنیوس (K_0).

مرتبه واکنش مربوط به غلظت سود، غلظت سرب نیترات، غلظت جامد در محلول و اندازه ذره‌ها تعیین و به ترتیب، مقادیر ۳/۶۱۲، ۲/۷۹۶، ۰/۵۴۱- و ۲/۰۹۷- به‌دست آمد. میزان ثابت آرنیوس نیز ۱۶۶۶۸ به‌دست آمد. بر اساس اطلاعات به‌دست آمده از مطالعه‌های انجام گرفته مدل جدیدی جهت توصیف فرایند لیچینگ ارایه شد. در پایان با استفاده از معادله‌ی مدل جدید SCM و با استفاده از مقدار مرتبه واکنش، یک مدل سینتیکی جهت فرایند لیچینگ ارایه شد.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۷/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۲/۲۴

۴۰ g/L، در پایان ۱۵۰ دقیقه حدود ۷۳٪ استخراج صورت پذیرفت. نتیجه‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده، در ابتدا با دو مکانیسم کنترل شیمیایی و نفوذ تطبیق داده شد. در مقایسه با این دو مدل از مدل جدید دیگری استفاده شد که بهترین تطابق را با داده‌های سینتیکی لیچینگ اسفالریت در سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نیترات، را دارا بود. در این مدل، میزان R^2 در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، ۰/۹۹ به‌دست آمد. بنابراین به‌عنوان مدل نهایی انتخاب شد.

میزان انرژی فعال‌سازی حدود ۲۸/۱۵ kJ/mol به دست آمد.

مراجع

- [1] Babu M.N., Sahu. K., Pandey B.D, Zinc Recovery from Sphalerite Concentrate by Oxidative Leaching with Ammonium and Potassium Persulfates, *Hydrometallurgy*, **64**, p. 119 (2002).
- [2] Aydogan S., Aras A., Canbazoglu M., Oxidative Ammonia Leaching of Sphalerite Concentrate, *Selcuk Univ Eng Arc Fac*, **20**, p. 55 (2005).
- [3] Crundwell F.K., Effect of Iron Impurity in Zinc Sulphide Concentrates on the Rate of Dissolution, *AIChEJ*, **34**, p. 1128 (1988).
- [4] مرادی، سعید؛ روی، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، (۱۳۸۳).
- [5] Peng P., Huiqin. X., Lizhu L., Leaching of a Sphalerite Concentrate with $H_2SO_4-HNO_3$ Solutions in the Presence of C_2Cl_4 , *Hydrometallurgy*, **80**, p. 265 (2005).
- [6] Adebayo A.O., Ipinmoroti K.O., Ajayi O., Leaching of Sphalerite with Hydrogen Peroxide and Nitric Acid Solution, *Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **5(2)**, p. 167 (2006).

- [7] Pecina T., Telhma F., Pedro C., Leaching of a Zinc Concentrate in H_2SO_4 Solutions Containing H_2O_2 and Complexing Agents, *Minerals Engineering*, **21**, p. 23 (2008).
- [8] Chen A., Zhao W.A., Alkaline Leaching Zn and its Concomitant from Refractory Hemimorphite Zinc Oxide Ore, *Hydrometallurgy*, **97**, p. 228 (2009).
- [9] Uçar G., Kinetics of Sphalerite Dissolution by Sodium Chlorate in Hydrochloric Acid, *Hydrometallurgy*, **95**, p. 39 (2009).
- [10] Acero P., Cama J., Ayora C., Sphalerite Dissolution Kinetics in Acidic Environment, *Appl. Geochem.*, **22**, p. 1872 (2007).
- [11] Pierre J., Sider M., Piron D.L., Zinc Electrowinning from Alkaline and Acidic Chloride Solutions Zinc, *International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc*, Tokyo, Japan, pp 297-311 (1985).
- [12] Gurmen S., Emre M., A Laboratory Scale Investigation of Alkaline Zinc Electrowinning, *Minerals Engineering*, **16**, p. 559 (2003).
- [13] Zhang C., Zhao Y., Guo C., Leaching of Zinc Sulfide in Alkaline Solution via Chemical Conversion with Lead Carbonate, *Hydrometallurgy*, **90**, p.19 (2008).
- [14] Demopoulos G., Papangelakis E., Sulfuric Acid Pressure Leaching of a Limonitic Laterite, Chemistry and Kinetics, *Hydrometallurgy*, **49**, p. 23 (1998).
- [15] Miroslav D., Sokić A., Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Sodium Nitrate in Sulphuric Acid, *Hydrometallurgy*, **95**, p. 273 (2009).
- [16] Levenspiel O., "Chemical Reaction Engineering", 2nd Edition, John Wiley, New York (1999).
- [17] Sohn H.Y., Wadsworth M.E., "Rate Processes in Extractive Metallurgy", Plenum Press, New York (1979).
- [18] Dickinson C.F, Heal G.R, Solid-Liquid Diffusion Controlled Rate Equations, *Thermochim Acta*, No 340-341, pp 89-103(1999).
- [19] Dehghan M., Kolahdoozan M., Leaching and Kinetic Modelling of Low-Grade Calcareous Sphalerite in Acidic Ferric Chloride Solution, *Hydrometallurgy*, **98**, p. 123 (2009).
- [20] Shafaei S. Z., "Hydrometallurgical Processing of Angouran Oxidized Zinc", PhD thesis, the University of Leeds, pp 142-200 (1996).
- [21] Habashi F., "Principles of Extractive Metallurgy", second ed., Gordon and Breach Science Publ., New York (1980).
- [22] Abdel-Aal E.A., Rashad M.M., Kinetic Study on the Leaching of Spent Nickel Oxide Catalyst with Sulfuric Acid, *Hydrometallurgy*, **74**, p. 189 (2004).
- [23] Romankiw L. T., Debruyne P. L., "Kinetics of Dissolution of Zinc Sulfide in Aqueous Sulfuric Acid", In: Wadsworth M., Davis F.T., (Eds.), Unit Processes in Hydrometallurgy, 62 Dallas, TX (1963).
- [24] Harvey J.T., Tai Y., Paterson J.G., A kinetic Investigation Into the Pressure Oxidation of Sphalerite from a Complex Concentrate, *Mineral Engineering*, **6**, p. 949 (1993).
- [25] Safarzadeh M., Moradkhani D., Ojaghi M., Kinetics of Sulfuric Acid Leaching of Cadmium from Cd-Ni Zinc Plant Residues, *Hazardous Materials*, **56**, p. 67 (2008).