

# بررسی پارامترهای موثر در لیچینگ کنسانتره اسفالریت

غلامحسین صدیقیان<sup>i</sup>، فاطمه گلخو<sup>ii</sup>

## چکیده

هدف از لیچینگ مستقیم اتمسفری، بدست آوردن مستقیم روی، از کنسانتره سولفیدی روی است. در آزمایش‌های انجام شده با استفاده از دستگاه انتقال جرم گاز-مایع، روش انحلال مستقیم کنسانتره سولفید روی مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد. در این فرایند، اکسیژن نقش اکسید کننده و آهن موجود در محلول فرایند، نقش کاتالیزور را برعهده داشته و مقدار اکسیژن موجود در محلول، تاثیر مهمی بر سینتیک کل فرایند دارد. تشکیل لایه گوگرد عنصری بر سطح کنسانتره، از مدل هسته کوچک شونده پیروی می‌کند. در این مقاله، تاثیر پارامترهایی نظیر سرعت همزن، نرخ مصرف اکسیژن، درصد وزنی کنسانتره روی، غلظت الکترولیت، دما و فشار بر ضریب انتقال جرم مورد بررسی قرار گرفته است. طبق آزمایش‌های انجام شده، افزایش غلظت اسید سولفوریک و نیز افزایش دمای مایع، سبب کاهش قابلیت انحلال اکسیژن و در نتیجه کاهش ضریب انتقال جرم می‌گردد. افزایش فشار هیدروستاتیکی از ۲۰۰ تا ۸۰۰ پاسکال بر ضریب انتقال جرم تاثیر چندانی ندارد. در بیشتر موارد، ضریب انتقال جرم با افزایش نرخ جریان گاز و سرعت همزن، افزایش یافته و ازدیاد درصد وزنی کنسانتره روی، منجر به افزایش نرخ مصرف اکسیژن می‌گردد.

## کلمات کلیدی

لیچینگ اتمسفری، ضریب انتقال جرم، اسفالریت، تجهیزات انتقال جرم گاز-مایع

## *The Studies of the Effective Parameters on Leaching of Sphalerite Concentrate*

Gh. Sodeifian, F. Golkhou

### ABSTRACT

A set of experimental tests have been conducted to study the method of direct dissolution of zinc sulphide concentrate using gas-liquid mass transfer equipment. In this process, oxygen plays the role of an oxidant and iron is the catalyst. The amount of oxygen in the solution has an important effect on kinetics of the whole process. The formation of elemental sulphur layer on the surface of the concentrate follows the shrinking core model. In this article, the effect of parameters such as the rotational mixing speed and the amount of oxygen consumption is studied. Moreover, the effects of concentrate content on the electrolyte concentration, temperature and pressure on the mass transfer coefficient are analyzed. As the experiments prove, when sulphuric acid concentration and the liquid temperature rise, the dissolution of oxygen decreases and as a result the mass transfer coefficient decreases. An increase in hydrostatic pressure from 200 to 800 Pascal does not affect the mass transfer coefficient. In most circumstances, the mass transfer coefficient rises as the rate of gas flow and the rotational mixing speed increase. Experimental results show that a rise in the zinc concentrate content increases the oxygen consumption amount.

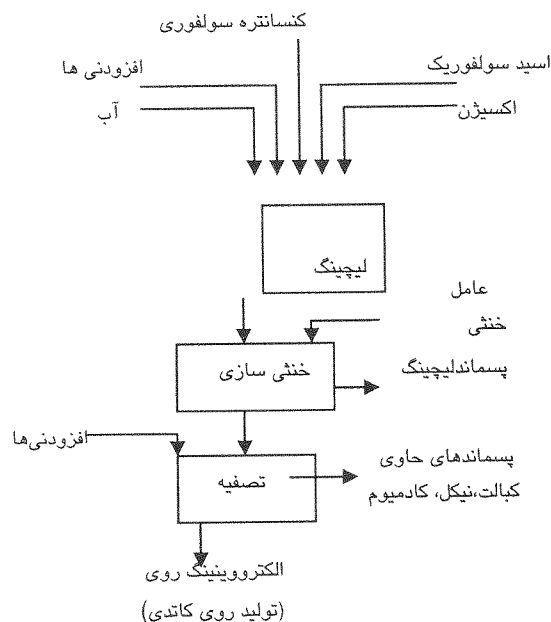
### KEYWORDS

Atmospheric leaching, mass transfer coefficient, gas-liquid mass transfer equipments, sphalerite

<sup>i</sup> عضو هیات علمی، استادیار دانشکده مهندسی (شیمی) دانشگاه کاشان، Email:sodeifian@kashanu.ac.ir

<sup>ii</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان، Email:golko-f@yahoo.com

دستگاه انتقال جرم گاز- مایع، می‌توان ضرایب انتقال جرم  $K_{la}$  و  $K_l \cong k_l$  را محاسبه نمود و تاثیر پارامترهای موثر بر فرایند یادشده (ضریب انتقال جرم) را نیز مورد مطالعه و بررسی قرار داد.



شکل (۱): فرایندهای لیچینگ مستقیم اتمسفری کنسانتره سولفید روی

فلز روی، چهارمین فلز پرمصرف در جهان می‌باشد که میزان فرآوری آن یک میلیون تن در سال است [۱]. بیش از نیمی از فلز روی برای گالوانیزاسیون فلزات و آلیاژهایی مانند برنج استفاده می‌شود. فلز روی به لحاظ خواص کاربردی از جمله واکنش‌پذیری با آهن، مقاومت در برابر خوردگی، نقطه ذوب پایین، سیالیت، ظرفیت برای عمل‌آوری سطح، استحکام، آلیاژپذیری، شکل‌پذیری، مقاومت کششی بالا، ماده مغذی بودن، بهبودی و التیام دادن و موارد مشابه، مصارف گوناگونی پیدا کرده است.

فلز روی، از دو روش هیدرو و پیرومتالورژی تولید می‌شود [۲]، که بیشتر حجم قابل توجهی از روی از روش پیرومتالورژی تولید می‌شود، اما امروزه، این فلز از فرایند هیدرومتالورژی که ترکیبی از عملیات تشویه، لیچینگ، تصفیه و الکتروپولینگ است، تولید و بازیابی می‌گردد. این فرایندها از جنبه های نیروی انسانی، انرژی و کاهش آلودگی مقرون به صرفه‌اند [۳]. فرایند لیچینگ مستقیم کنسانتره سولفیدی روی، روش جدیدی است که به دو شکل تحت فشار و فشار متعارف انجام می‌شود. در این فرایند، ظرفیت تولید روی بدون انجام عملیات تشویه افزایش می‌یابد [۴].

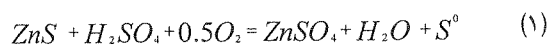
هدف از لیچینگ مستقیم اتمسفری، دستیابی مستقیم به روی محلول از کنسانتره سولفیدی روی است. در این روش، کنسانتره روی به همراه محلول حاوی اسید سولفوریک با غلظت‌های متغیر و نیز سولفات آهن II به داخل راکتوری وارد شده که در آن عملیات لیچینگ با تزریق اکسیژن انجام می‌شود. اکسیژن به عنوان یک عنصر ضروری در فرایند هیدرومتالورژی محسوب می‌گردد، از این رو، اندازه‌گیری اکسیژن محلول در این فرایند و فاکتورهای موثر بر انحلال دارای اهمیت خاصی است، زیرا شناخت این فاکتورها برای طراحی و بهینه‌سازی فرایندهای استخراج لازم است.

در این فرایند، می‌توان روی را با خلوص بالای ۹۸٪ از کنسانتره استخراج نمود [۵]. شکل (۱)، فرایند لیچینگ مستقیم اتمسفری کنسانتره سولفید روی را نشان می‌دهد.

تاکنون عملیات انتقال جرم گاز- مایع، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته و اطلاعات زیادی در این زمینه انتشار یافته است [۶]، [۷]، [۸]. همبستگی ضریب حجمی انتقال جرم  $K_{la}$  توسط محققین به عنوان تابعی سرعت همزن، نرخ جریان گاز، و نیز هندسه مخزن و همزن تعیین شده است [۹]. در این تحقیق، تمرکز اصلی بر روی فرایند لیچینگ مستقیم اتمسفری کنسانتره سولفید روی انجام شده است که با استفاده از

## ۲- تئوری

اساس روش لیچینگ مستقیم اتمسفری، استخراج فلز روی از کانه یا کنسانتره سولفیدروی است که با تزریق اکسیژن در دما و فشار مناسب در محیط اسیدسولفوریکی انجام می‌شود. کنسانتره روی به طور معمول شامل نزدیک به ۵۰٪ روی، ۳۰٪ گوگرد و ۱۵-۵٪ آهن است. در این شرایط گوگرد سولفیدی تبدیل به گوگرد عنصری شده و روی به صورت سولفات روی در می‌آید. در لیچینگ اتمسفری، اکسیژن به عنوان یک اکسیدکننده در این انحلال عمل می‌کند. مقدار اکسیژن در محلول تاثیر مهمی بر روی سینتیک کل فرایند دارد. هنگامی که سولفید روی در محلول اسید سولفوریک در شرایط اکسید-کندگی و در راکتورهای اتمسفری قرار می‌گیرد، در این حالت معادله کلی واکنش مطابق واکنش (۱) صورت می‌گیرد:



آهن در لیچینگ سولفیدروی به عنوان یک واسطه، بین اکسیژن اتمسفری و کانی عمل کرده و نقش کاتالیزوری مهمی، در این فرایند ایفا می‌نماید. یون‌های آهن، اکسیدکنندگی کافی را

تزریق اکسیژن و توزیع آن در فرایند لیچینگ اتمسفری نیازمند تلاش و کوشش و آفری است. بنابراین شناخت فاکتورهای موثر بر انتقال جرم گاز - مایع به منظور طراحی و بهینه‌سازی فرایند لازم است. در آزمایشات صورت گرفته، انتقال جرم گاز اکسیژن ورودی به داخل مایع با اندازه‌گیری مقدار گاز ورودی به مایع  $\Delta n$  از میان سطح مشترک معین A در زمان t به دست می‌آید. سپس ضریب انتقال جرم مطابق رابطه (۹) تعیین می‌گردد:

$$K_L = \frac{\Delta n}{A(C^* - C)} = \frac{D}{\delta} \quad (9)$$

که در این معادله  $C^*$  غلظت اشباع گاز در مایع (لیتر/مول)،  $C$  غلظت گاز در فصل مشترک (لیتر/مول)،  $t$  زمان (ثانیه)،  $\Delta n$  مقدار گاز ورودی به مایع (مول) و  $A$  سطح مشترک گاز - مایع (مترمربع)،  $D$  ضریب نفوذ (ثانیه/مترمربع) و  $\delta$  ضخامت لایه انتقال جرم گاز - مایع (متر) می‌باشد. خاطر نشان می‌نماید که در معادله (۹)، نیازی به اندازه‌گیری پارامترهای  $D$  و  $\delta$  نیست؛ زیرا با محاسبه مقادیر پارامترهای سمت چپ معادله یادشده، ضریب انتقال جرم  $K_L (m/s)$ ، به طور غیرمستقیم تعیین شده، که این مقدار، معادل با سمت راست معادله می‌باشد.

لازم به یادآوری است که ضریب انتقال جرم  $K_L (m/s)$  بر مقاومت کلی انتقال جرم دلالت داشته و معادله بیانگر قانون فیک، برای شار انتقال جرم نفوذی، مطابق (۱۰) نوشته می‌شود [۶]، [۷].

$$J = K_L (\Delta c) \quad (10)$$

در رابطه (۱۰)،  $(\Delta c)$  اختلاف غلظت اشباع گاز در مایع  $C^*$  و غلظت گاز در فصل مشترک  $C$  است. نرخ انتقال جرم گاز A که به داخل حجم مایع نفوذ می‌کند، مطابق معادله (۱۱) می‌باشد:

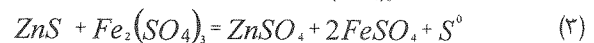
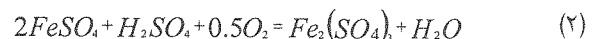
$$N_A = K_L a \Delta c \left[ \frac{mol}{m^2 s} \right] \quad (11)$$

در معادله (۱۱)،  $a$  سطح مشترک گاز - مایع (مترمربع) بر واحد حجم سیال (مترمکعب) می‌باشد.

#### ۲-۱- مدل هسته کوچک شونده

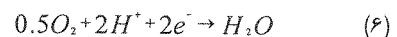
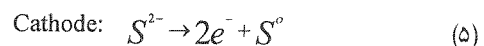
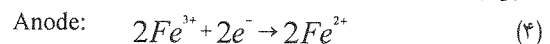
طبق نظریه‌ی محققین، کانی اسفالریت از مدل هسته کوچک شونده پیروی می‌کند [۱۰]، [۱۱]، [۱۲]. در این مدل اجزا، ثابت باقی مانده، اما مساحت سطح، جایی که در آن واکنش اتفاق می‌افتد، با زمان کاهش می‌یابد. انحلال ابتدا بر روی سطح کانی اتفاق افتاده و سپس با نفوذ از میان لایه ادامه می‌یابد، شکل (۲):

در دمای تعادل و شرایط مناسب فراهم می‌سازند. اگر غلظت آهن قابل انحلال در اسید در محلول کافی نباشد اکسیداسیون به آرامی انجام خواهد شد. زیرا آهن قابل انحلال در اسید، نقش نقل و انتقال را در واکنش اکسیداسیون به عهده دارد. (واکنش‌های ۲ و ۳)



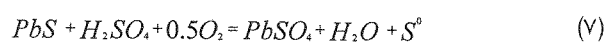
کنسانتره شامل مقادیر کمی از دیگر سولفیدها است که روی را قادر به جایگزینی با یکی از فلزات آهن، سرب، مس، کادمیم و کلسیم می‌نماید، سایر سولفیدهای موجود در محلول یا ته‌نشین و یا با عملیات الکترولیز جدا می‌گردند.

نیروی محرکه‌ی ترمودینامیکی فرایند انحلال، اختلاف پتانسیل بین واکنش‌های آندی و کاتدی است. یون‌های آهن در سطح کنسانتره جذب و یک واکنش اکسایش و کاهش ساده مطابق واکنش‌های (۴) و (۵) را تشکیل می‌دهند:



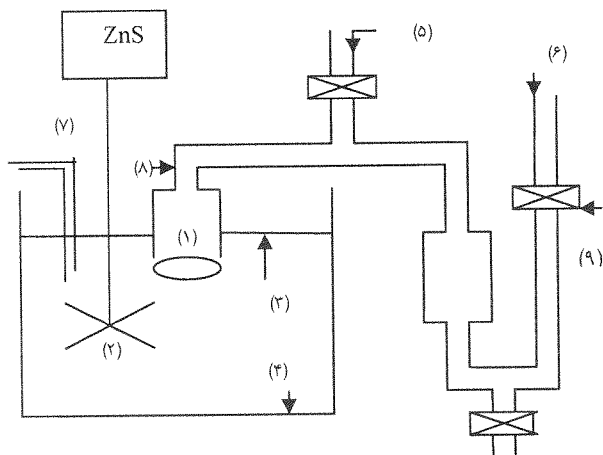
اکسیژن همچنین توانایی انجام اکسیداسیون مستقیم سولفیدروی را نیز بر عهده دارد. اما غلظت اکسیژن در محلول بسیار کم است و بنابراین واکنش کاتدی با آهن بر آن غلبه می‌نماید. در طی واکنش انحلال آندی، یک لایه گوگرد عنصری مطابق مدل هسته کوچک شونده تشکیل گردیده و شکل می‌گیرد [۱۰]، [۱۱]، [۱۲]. گوگرد عنصری یا به سمت محلول حرکت کرده و یا به عنوان لایه‌ی محصول روی سطح کانی باقی می‌ماند. سایر محصولات در محلول شامل سولفات روی، سولفات آهن II، سولفات آهن III، کمپلکس‌های آهن II و III و سولفید دی‌هیدروژن، سولفید هیدروژن یک بار منفی و یون سولفید هستند.

سرب و مس که بیشتر به صورت گالن و کالکوپیریت وجود دارند، طبق واکنش‌های (۷) و (۸) زیر در الکترولیت برگشتی حل و گوگرد عنصری تولید می‌کنند.



### ۳- آزمایشات

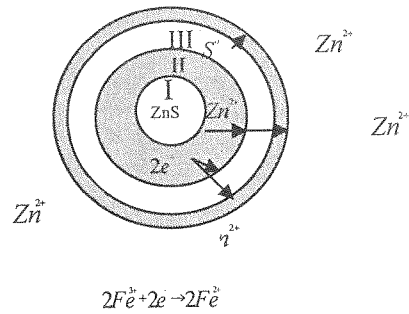
دستگاه انتقال جرم گاز- مایع که برای اندازه‌گیری فاکتورهای موثر بر لیچینگ اتمسفری مورد استفاده قرار گرفته، در شکل (۳) نشان داده شده است. این دستگاه، از یک ظرف شیشه‌ای (۴) که محلول واکنش در آن قرار می‌گیرد تشکیل شده و در فصل مشترک محلول و هوا یک فنجان شیشه‌ای وارونه (۱) قرار دارد. مجرای ورود اکسیژن (۵) و محل نمونه‌گیری به منظور آزمایش GC (۸)، همراه با مخزن جیوه (۶)، توسط لوله شیشه‌ای مرتبط، نشان داده شده است. همچنین همزن (۲) برای ایجاد تلاطم بهتر و آنالایزر اکسیژن (۷) برای اندازه‌گیری میزان اکسیژن محلول تعبیه شده است.



شکل (۳): شماتیک دستگاه انتقال جرم گاز- مایع

- ۱- فنجان شیشه‌ای معکوس (سطح مشترک انتقال جرم گاز- مایع).
- ۲- همزن الکتریکی.
- ۳- سطح آزاد گاز- مایع.
- ۴- ظرف شیشه‌ای محتوی محلول واکنش.
- ۵- مجرای ورودی اکسیژن.
- ۶- مجرای ورودی جیوه.
- ۷- آنالایزر اکسیژن.
- ۸- محل نمونه‌گیری برای آزمون GC.
- ۹- شیر

چگونگی انجام آزمایش به این شرح است که کنسانتره سولفید روی تهیه شده از معدن بافق در راکتور حاوی اسیدسولفوریک با غلظت متغیر وارد نموده و اندکی سولفات آهن II به عنوان کاتالیزور به آن اضافه می‌شود. برای اندازه‌گیری میزان اکسیژن محلول در زمان‌های مختلف از شروع واکنش، دستگاه اندازه‌گیری اکسیژن محلول با نام (D.O. meter) مدل ۳۴۰ i ساخت شرکت WTW آلمان استفاده شده است. خلوص اکسیژن مصرفی ۹۹/۹۹٪ می‌باشد. نمونه‌های گازی گرفته شده در پایان آزمایشات با دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) مدل HP۵۸۰ A با دقت بالا تجزیه و تحلیل می‌شوند. تمام آزمایشات یادشده برای جلوگیری از استنشاق بخارات سمی جیوه و نیز صدمه دیدن

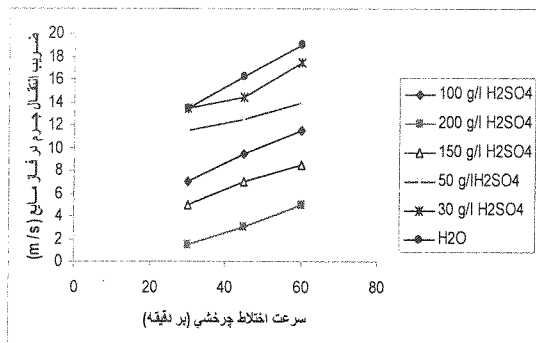


شکل (۲): مدل ساده هسته کوچک شونده

هسته (فاز ۱) از سولفیدروی اصلی تشکیل شده است. با شروع فرایند انحلال، یون‌های روی از فاز یک به سمت محلول حرکت کرده و در فاز ۲ سولفید روی غیر فعال تشکیل می‌شود. پتانسیل بالاتری برای انحلال در فاز دو نسبت به فاز یک مورد نیاز است. در طی فرایند یک لایه (فاز ۳) از اکسید روی غیر فعال به همراه گوگرد عنصری تشکیل می‌شود و این لایه باز هم پتانسیل انحلال بالاتری را نیاز دارد. خارجی‌ترین لایه، از گوگرد عنصری خالص تشکیل می‌شود، زیرا تمام یون‌های روی به داخل محلول وارد می‌شوند. برای این که انحلال بعد از هر مرحله ادامه یابد، پتانسیل بالاتری مورد نیاز است و لایه‌ی تشکیل شده باید جرم را از میان خود انتقال دهد. با رشد لایه‌ی گوگردی، این لایه غیر قابل رسوخ‌تر شده و سرانجام فرایند انحلال متوقف می‌گردد. از نقطه نظر الکتروشیمیایی، گوگرد عنصری نزدیک به غیرفعال است و واکنش نمی‌دهد و رسانایی ضعیفی است.

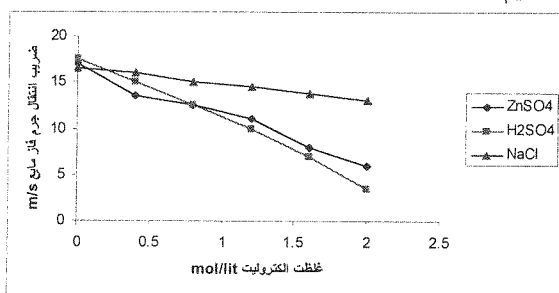
سرعت انحلال کانی سولفیدروی، متأثر از دو عامل انتقال بار و جرمی است که از بین لایه‌ی تشکیل شده‌ی واکنش بر روی سطح کانی عبور می‌کند. همچنین، انتقال جرم یون‌ها نیز برگرفته از تخلخل، ضخامت و دیگر فاکتورهای ساختاری است و انتقال بار به عنوان مثال (الکترون‌های منفی و حفرات مثبت) تابعی از هدایت الکتریکی و ضخامت لایه است.

اگر انتقال جرم در فصل مشترک مایع- جامد در نظر گرفته نشود، انحلال می‌تواند طبق نفوذ یا واکنش به عنوان عامل محدود کننده طبقه‌بندی شود. در مراحل اولیه‌ی انحلال، عامل محدودکننده‌ی سرعت، واکنش انتقال بار است. مطالعات سینتیکی لیچینگ اسفالریت تحت شرایط اکسیدکنندگی در زیر نقطه‌ی ذوب گوگرد (۱۱۹ درجه سانتیگراد)، نشان می‌دهد که در ابتدا، واکنش، تحت کنترل واکنشی است، اما بعد از ۷۰-۵۰٪ پیشرفت لیچینگ، با گسترش لایه‌ی خلل و فرج دار گوگرد واکنش با سازوکار نفوذ، کنترل خواهد شد.



شکل (۴): ضریب انتقال جرم بین اکسیژن و الکترولیت با غلظت-های متغیر به عنوان تابعی از سرعت همزن

مطابق نتایج نشان داده شده در شکل ۵، مقادیر ضریب انتقال جرم، به روشنی برای الکترولیت‌های رقیق مختلف، در محدوده  $18-3 m/s$ ، تغییر می‌کند. این مقادیر نشان می‌دهند که افزایش غلظت الکترولیت، سبب کاهش انتقال جرم شده و نیز تأثیر اسیدسولفوریک و سولفات روی بیشتر از کلرید سدیم است.



شکل (۵): تغییرات ضریب انتقال جرم فاز مایع بر حسب الکترولیت‌های مختلف

در آزمایشات انجام شده، اکسیژن ورودی به داخل مایع را می‌توان با اندازه‌گیری مقدار گاز ورودی به مایع از میان سطح مشترک معین A در زمان t، محاسبه نمود. سپس ضریب انتقال جرم را می‌توان با استفاده از معادله (۹) تعیین نمود.

#### ۴-۲- غلظت فاز گاز

انتقال جرم فاز گاز در هر دو سوی فصل مشترک صورت می‌گیرد. نفوذ نیتروژن از سطح آزاد مایع، سبب کاهش محتوای اکسیژن تا ۹٪ در یک ساعت و ۱۲٪ در ۳ ساعت می‌شود. شکل (۶) روند این کاهش را به روشنی نشان می‌دهد، به گونه‌ای که شدت کاهش در زمان‌های اولیه شدیدتر بوده و در زمان‌های پایانی، رفتاری ملایم از خود نشان می‌دهد.

بینایی در اثر کار با اسید سولفوریک غلیظ، زیر هود انجام شده است.

هدف از طراحی و کاربرد دستگاه انتقال جرم گاز - مایع، تعیین تجربی ضرایب انتقال جرم  $K_L$  بین فازهای گاز و مایع است. فصل مشترک گاز - مایع، توسط یک فنجان شیشه‌ای وارون شناور در آب، ایجاد می‌شود. فصل مشترک گاز-مایع با یک تنظیم کننده جیوه‌ای کنترل می‌گردد. نیروی محرکه انتقال جرم گاز، اختلاف غلظت اکسیژن در مایع و فصل مشترک گاز - مایع است. مایع همچنین با هوای آزاد در قسمت‌های دیگر دستگاه در تماس است. به لحاظ هندسی، نسبت میان فصل مشترک فنجان وارون و سطح آزاد مایع، ۱/۳۰ است. این نسبت با اختلاف زیاد، فاز مایع را قادر می‌سازد که در تعادل نزدیک با هوا باشد. پارامترهای موثر بر انتقال جرم در فرایند لیچینگ اتمسفری، عبارتند از: تأثیر غلظت الکترولیت، غلظت فاز گاز، فشار، دما، نرخ مصرف اکسیژن، درصد وزنی کنسانتره روی و سرعت همزن.

#### ۴-۱- نتایج و بحث

##### ۴-۱-۱- تأثیر غلظت الکترولیت

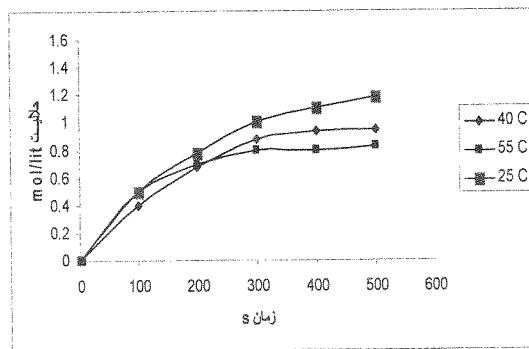
طبق آزمایشات انجام شده، همانطوریکه در شکل ۴ دیده می‌شود، در اکثر حالات، مقادیر ضریب انتقال جرم  $(m/s)$ ، با افزایش غلظت الکترولیت‌ها در محلول کاهش می‌یابد. فاز مایع شده که کاهش مقادیر، نشان دهنده اثر نمک-گریزی اسید سولفوریک است. همچنین ضریب انتقال جرم اندازه‌گیری شده در محدوده  $20-1 m/s$ ، که متناظر با سرعت همزدن ۶۰-۳۰ دور بر دقیقه است. مقادیر برای آب خالص، در محدوده  $10^{-5} \times 2 m/s$  افزایش غلظت اسید سولفوریک، سبب کاهش ضریب انتقال جرم در ۲۷-۱۳/۳ است و برای محلول فرایند، با سرعت‌های اختلاط ۳۰ و ۶۰ دور بر دقیقه در دمای ۲۳ درجه سانتیگراد،  $10^{-5} \times 11/8-4/9 m/s$  است.

ضریب انتقال جرم در فاز مایع با افزایش سرعت همزن، افزایش می‌یابد. دلیل این پدیده آن است که با ازدیاد تلاطم (سرعت همزن)، ضخامت لایه انتقال جرم کاهش و مطابق تئوری های نفوذ، با افزایش ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم نیز افزایش می‌یابد (به رابطه (۹) رجوع شود) [۷].

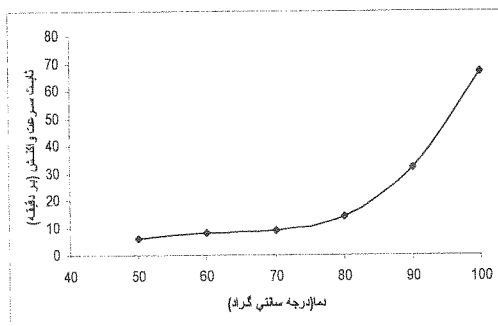
#### ع-ع-ع اثر دما

انحلال کنسانتره‌ی سولفید روی در اسید سولفوریک در حضور اکسیژن به شدت به دما وابسته است. بالای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت واکنش افزایش آشکاری می‌یابد. در شکل (۸) اثر دما بر حلالیت اکسیژن در الکترولیت‌های مختلف نمایش داده شده است

آزمایش جاری نشان می‌دهد که چگونه انحلال پذیری اکسیژن در محدوده دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد در فشار جزئی ثابت اکسیژن، تغییر می‌کند. در شکل (۹) انحلال پذیری اکسیژن بر حسب زمان در دماهای مختلف نشان داده شده است، همان طور که انتظار می‌رود، انحلال پذیری با افزایش دمای مایع کاهش می‌یابد که این منطبق با یافته‌های موجود در منابع مربوطه است [۱۴]، [۱۵]، [۱۶]، [۱۷]، [۱۸].

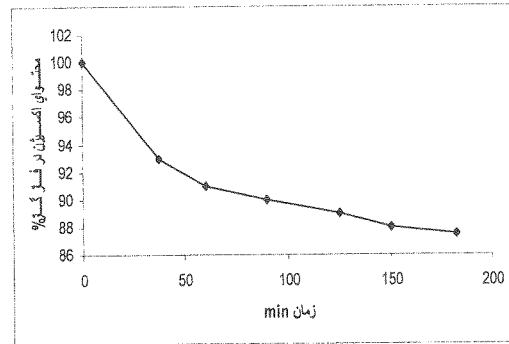


شکل (۹): حلالیت اکسیژن در دماهای مختلف بر حسب زمان



شکل (۱۰): تاثیر دما بر ثابت سرعت واکنش [۱۲].

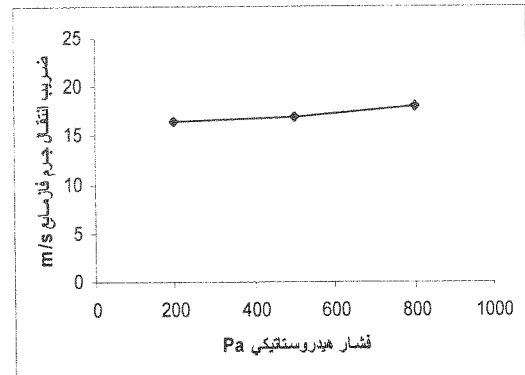
همانطور که در شکل (۱۰) دیده می‌شود، اثر دما بر ثابت سرعت واکنش، در محدوده دمایی بین ۵۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد به صورت خطی تغییر کرده و در دماهای بالای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، روند افزایشی دارد. انرژی‌های اکتیواسیون محاسبه شده به کمک ثابت سرعت واکنش برای محدوده دمایی ۸۰-۵۰ و ۱۰۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب  $۲۹/۵ \text{ kJ/mol}$ ،  $۷۴/۴ \text{ kJ/mol}$  است. رابطه میان درجه حرارت و ثابت سرعت واکنش به وسیله معادله آرنیوس بیان می‌شود:



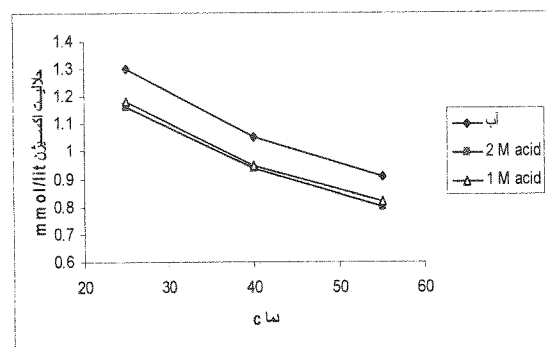
شکل (۶): درصد اکسیژن موجود در فاز گاز بر حسب زمان

#### ع-۳-۴ اثرات فشار روی مقادیر ضریب انتقال جرم

فشار هیدروستاتیکی اثرات شدیدی بر روی فاز گاز و نیز بر انتقال جرم در سمت گاز دارد. در نتیجه، نقش مهمی را در افزایش ضریب کلی انتقال جرم تا هنگامی که رابطه  $K_L \leq K_G$  برقرار است، ایفا می‌نماید. همان‌طوریکه شکل (۷) نشان می‌دهد، افزایش فشار هیدروستاتیکی از ۲۰۰ تا ۸۰۰ پاسکال روی ضریب انتقال جرم تاثیر چندانی ندارد. نتایج بدست آمده از تاثیر فشار با نتایج موجود در منابع، همخوانی دارد [۱۳].

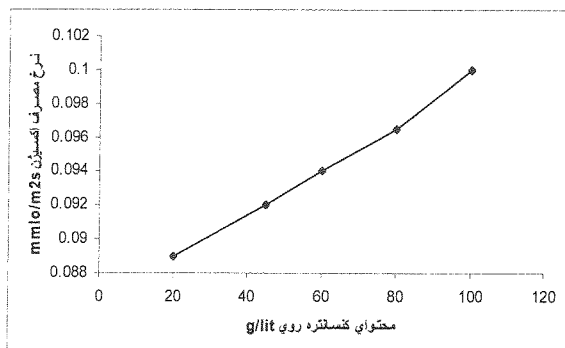


شکل (۷): اثرات فشار هیدروستاتیکی روی ضریب انتقال جرم در فاز مایع



شکل (۸): تاثیر دما بر حلالیت اکسیژن

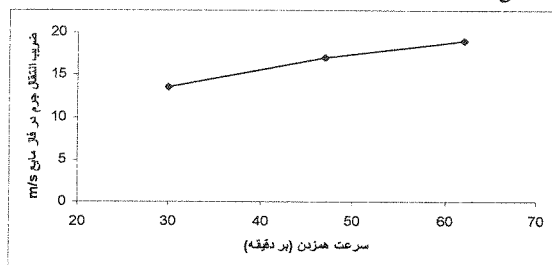
واکنش در حد پایین باقی می‌ماند [۱۹]. نرخ مصرف اکسیژن با افزایش فشار اکسیژن از ۱ تا ۲ بار افزایش یافته و با افزودن محتوای روی حل شده، از  $60 \text{ g/l}$  تا  $100 \text{ g/l}$ ، نرخ مصرف اکسیژن کاهش می‌یابد.



شکل (۱۲): نرخ مصرف اکسیژن بر حسب درصد وزنی کسنتره روی

#### ۴-۷- سرعت همزن

جریان مایع داخل ظرف، تحت تاثیر همزمان تزریق گاز و همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد. طبق آزمایشات انجام شده با همزن‌هایی با دور متغیر، مقادیر ضریب انتقال جرم در فاز مایع با شدت همزن، افزایش یافته که این، بیشتر به خاطر کاهش ضخامت فیلم و یا افزایش عمل نوشوندگی سطحی در فصل مشترک است [۷]. شکل (۱۳)، تغییرات ضریب انتقال جرم در فاز مایع را بر حسب سرعت اختلاط همزن نشان می‌دهد.



شکل (۱۳): ضریب انتقال جرم بین اکسیژن و آب به عنوان تابعی از سرعت اختلاط همزن

#### ۵- نتیجه گیری

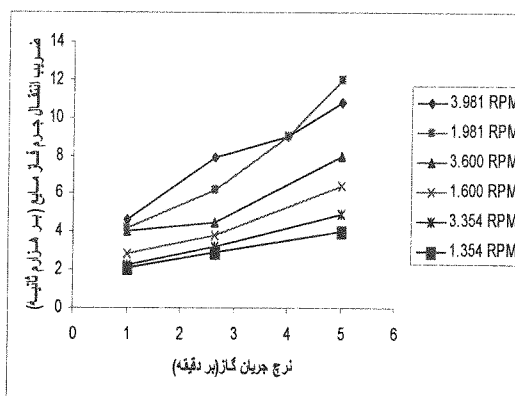
در بیشتر حالات، مقادیر ضریب انتقال جرم  $K_L$ ، با افزایش غلظت الکترولیت‌ها در محلول کاهش می‌یابد. نتایج تجربی نشان می‌دهند که افزایش محتوای الکترولیت، سبب کاهش انتقال جرم شده و نیز تأثیر اسیدسولفوریک و سولفات روی بیشتر از کلرید سدیم است. مقدار  $K_L$  با شدت هم زدن افزایش یافته که بیشتر به سبب کاهش ضخامت فیلم و یا افزایش عمل نوشوندگی سطحی در فصل مشترک است. که با تئوریهای

$$k_c = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (12)$$

که در معادله شماره (۹)، به عنوان پارامتری ثابت،  $k_c$  ( $1/\text{min}$ ) ثابت سرعت واکنش،  $R$  ثابت گازها و  $T$  درجه حرارت مطلق است [۱۲].

#### ۴-۵- نرخ مصرف اکسیژن

نرخ جریان گاز در هر فرایندی که در آن از تزریق گاز استفاده می‌شود، پارامتر مهمی است. شناخت نرخ بهینه تزریق اکسیژن، باعث بهبود بازدهی فرایند، کیفیت و وضعیت اقتصادی آن می‌شود. در اکثر حالات، انتقال جرم وقتی که نرخ جریان گاز افزایش می‌یابد، بیشتر می‌شود. اما در بعضی نقاط، بازده فرایند شروع به کاهش می‌نماید. با افزایش نرخ جریان گاز، انحلال تندتر شده و ناحیه تماس بزرگتر بین مایع و گاز ایجاد می‌شود. در مقایسه با شدت همزدن، نرخ جریان اکسیژن، بر نرخ انحلال اکسیژن موثرتر است. در این شرایط، انحلال اکسیژن زودتر انجام شده و دبی حجمی جریان گاز، تاثیر بیشتری در مقایسه با همزدن از خود نشان می‌دهد. در نمودار (۱۱) تغییرات مقادیر ضریب انتقال جرم فاز مایع بر حسب نرخ جریان گاز در سرعت های اختلاط مختلف نشان داده شده است.



شکل (۱۱): تغییرات مقادیر ضریب انتقال جرم فاز مایع بر حسب نرخ جریان گاز در سرعت های اختلاط مختلف

#### ۴-۶- درصد وزنی (محتوای) کسنتره روی

افزایش درصد وزنی کسنتره روی از  $20 \text{ g/l}$  تا  $100 \text{ g/l}$ ، نرخ مصرف اکسیژن را  $12\%$  افزایش می‌دهد. مقادیر محاسبه شده برای  $20 \text{ g/l}$  کسنتره برابر با  $0.089 \text{ mmol/m}^2\text{s}$  و برای  $100 \text{ g/l}$  برابر با  $0.100 \text{ mmol/m}^2\text{s}$  گزارش شده است. با ورود مقدار بیشتر کسنتره در محلول، کاهش آهن، سریعتر از اکسیداسیون رخ داده و پتانسیل برگشتی محلول، در طی

## ۶- تقدیر و تشکر

مولفین بر خود لازم می‌دانند که از همکاری و مساعدت شرکت ملی سرب ایران قدردانی نمایند. همچنین از همکاری کتابخانه و نیز آزمایشگاه بخش شیمی دانشگاه‌های تربیت مدرس و تهران کمال سپاسگزاری را به ابراز دارند.

ضریب انتقال جرم نظیر تئوری فیلمی و نوشوندگی سطحی برابری دارد [۷]. افزایش فشار و شدت هم زدن موجب افزایش نرخ مصرف اکسیژن می‌گردد، اما دما چنین تاثیری ندارد. همچنین، کاهش محتوای روی محلول و افزایش کم میزان کنسانتره، سبب افزایش نرخ مصرف اکسیژن می‌شود. بعلاوه، مصرف اکسیژن در محلول به آرامی با افزایش دما افزایش می‌یابد.

## ۷- مراجع

- Dreisinger, D.B., "The oxidation of ferrous sulphate by molecular oxygen under zinc pressure-leach conditions", *Hydrometallurgy*, 22, Pp. 101 – 119, 1989. [۱۱]
- Halavaara, P., "Factors affecting on the dissolution rate of zinc sulphide, Masters thesis, lappeenranta university of Technology", Department of chemical Technology, 1996. [۱۲]
- Teramoto M., Tai S., Nishii, K., and Teranshishi, H., "Effects of pressure on liquid-phase mass transfer coefficients", *Chem. Eng. J.*, 8, Pp. 223-226, 1994. [۱۳]
- Troman's D., "Temperature and Pressure solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis, *Hydrometallurgy*, 48, Pp. 327-342, 1998A. [۱۴]
- Troman's D., "Oxygen solubility modeling in inorganic solutions: concentration, temperature and pressure effects", *Hydrometallurgy*, 50, Pp. 279-296, 1998b. [۱۵]
- Troman's D., "Oxygen modeling in ammoniacal leaching solutions: Leaching sulphide concentrates", *Min. Eng.*, 13, Pp. 487-515, 2000A. [۱۶]
- Troman's D., "Oxygen modeling in water and electrolyte solutions", *Min. Eng., Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, Pp. 805-812, 2000B. [۱۷]
- Kaskiala, T., "Determination of oxygen solubility in aqueous sulphuric acid media", *Min. Eng.*, 15, Pp. 853-857, 2002. [۱۸]
- Kaskiala, T., "Leaching of sulphidic zinc concentrates", *Min. Eng.*, 18, Pp. 1200-207, 2005. [۱۹]
- IZA, "Zinc guide", International Zinc Association, 2004. [۲۰]
- Fuglberg S., Finnish expert report on best available techniques in zinc production, Finnish Environment Institute, ISSN: 1238-7321. Pp. 46, 1999. [۲۱]
- Corriou, J.P., Gely, R., Viers, P., "Thermodynamic and kinetic study of pressure leaching of zinc sulphide in aqueous sulphuric acid, *Hydrometallurgy*", 21, p.p.85-102, 1988. [۲۲]
- Takala, H., "Leaching of zinc concentrates at Outokumpu Kokkola plant, *Erzmetall*", 52, No. 1, Pp. 37-42, 1999, [۲۳]
- Fuglberg S., "Continuous improvement at the Kokkola zinc plant", *Zinc and lead processing*, Edited By J.E Gonzales et al. The metallurgical society of CIM, 1998. [۲۴]
- Bird R.B., Stewart W.E., and Lightfoot E.N., "Transport phenomena", 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001. [۲۵]
- Basmadjian, D., "Mass transfer and separation processes principles and applications", 2nd ed. CRC, BocaRaton, London, NewYork, 2007. [۲۶]
- Seader, J.D., and Henley, E.J., "Separation process principles", 2nd ed. Wiley, New York, 2006. [۲۷]
- Tattersson, G.B., "Fluid mixing and gas dispersion in agitated tanks". *Chemical and Process Engineering*, 2nd printing, Pp. 548, 1991. [۲۸]
- Crundwell, F.K., "Kinetics and mechanism of the oxidative dissolution of a zinc sulphide concentrate in ferric sulphate solutions", *Hydrometallurgy*, 19, Pp. 227 – 242, 1987. [۲۹]