



Imam Khomeini International University
Vol. 10, No. 1, Spring 2025



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

Research Paper

A Comparative Study on the Mechanism and Kinetics of Acidic Leaching of Sphalerite Concentrate in the Presence of Different Iron Salts

Tirgham M.¹, Kamran Haghighi H.^{2*}, Irannajad M.³

- 1- M.Sc Student, Dept. of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
3- Professor, Dept. of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Received: 12 Mar. 2024

Accepted: 22 Jul. 2024

Abstract: As the main resource of zinc metal production, zinc sulfide mineral has poor sulfuric acid dissolution due to an inactive sulfur layer. This research has done a comparative study on the mechanism and kinetics of acid leaching of sphalerite concentrate in the presence of iron salts such as nitrate, chloride, and iron sulfate. For this purpose, studies were done on a sphalerite concentrate containing 41.23% Zn, 26.15% S, and 6.06% Fe. The investigated parameters include ferric ion concentration, sulfuric acid concentration, temperature, time, solid-to-liquid ratio, and oxygen injection rate, each evaluated at 5 levels. The results indicate that the parameters of temperature, solid-liquid ratio, and ferric ion concentration had the greatest effect on the sphalerite dissolution rate. In the optimal conditions of sulfuric acid concentration 0.51 M, ferric iron 0.9 M, oxygen injection rate 2 L/min, reaction temperature 90°C, time 12 h, and the solid-to-liquid ratio of 50 g/L, recovery of zinc was obtained to be 94.85%. Kinetic investigations showed that, based on the shrinking core model, the sphalerite leaching rate control is based on the diffusion mechanism due to the high correlation coefficient compared to the chemical reaction mechanism.

Keywords: Sulfide concentrate, Zinc, Atmospheric leaching, Ferric ion.

How to cite this article

Tirgham, M., Kamran Haghighi, H., and Irannajad, M. (2025). "A comparative study on the mechanism and kinetics of acidic leaching of sphalerite concentrate in the presence of different iron salts". Journal of Mineral Resources Engineering, 10(1): 77-97.
DOI: [10.30479/jmre.2024.20096.1686](https://doi.org/10.30479/jmre.2024.20096.1686)

*Corresponding Author Email: h.kamran.h@aut.ac.ir

COPYRIGHTS



©2025 by the authors. Published by Imam Khomeini International University.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

INTRODUCTION

One of the important resources for producing zinc metal is sphalerite mineral, which supplies more than 70% of zinc metal in the world. Zinc sulfide minerals have little dissolution in common acids due to the presence of an inactive layer around the surface of the particles [1]. Hydrometallurgical methods for extracting zinc metal from its sulfide resources include direct leaching of the concentrate. These methods include leaching in high temperature-pressure and atmospheric conditions. Pressure and atmospheric leaching methods are carried out in reactors designed for this purpose and used on an industrial scale. Atmospheric leaching has lower kinetics and efficiency compared to pressurized leaching, and because of that, different oxidants are used for the oxidation process [2]. Extensive research has been done in the field of sphalerite leaching to develop a hydrometallurgical process, although no literature study has been conducted regarding the comparative study on the mechanism and kinetics of acid leaching of sphalerite concentrate in the presence of different iron salts such as iron nitrate, chloride, and sulfate. The most important parameters involved in zinc dissolution are temperature, concentration and type of oxidizing agent, solid-to-liquid ratio, acid concentration, and particle size. In the present study, the leaching of sphalerite concentrate in the presence of different iron salts has been investigated from the viewpoint of mechanisms, kinetics, and leaching parameters.

METHODS

Since the leaching efficiency of sphalerite depends on the amount and type of oxidizing agent, different sources of iron supply and the type of iron charges (at the beginning of the experiments) were investigated on the leaching rate. Also, the effect of important parameters such as iron concentration, type of iron charges, and type of reagent providing iron in sphalerite leaching was investigated. In addition, the effect of other parameters such as acid concentration, temperature, oxygen injection rate, time, and solid-to-liquid ratio was investigated. The composition of sphalerite used in this study has been illustrated in Table 1. The range of investigated parameters is given in Table 2. The middle point of the ranges was considered as the starting point. In the leaching medium, ZnS participates in the oxidation-reduction reaction by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, which leads to the oxidation of zinc, the production of $\text{ZnSO}_{4(\text{aq})}$, the reduction of iron, and the production of FeSO_4 . FeSO_4 produced reacts with sulfuric acid and oxygen in the leaching medium, which causes oxidation to $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. This cycle continues until the layer formed on the surface of the particles has a suitable porosity.

Table 1. Chemical composition of zinc sulfide concentrate (%)

Zn	S	Fe	Mg	Mn	Pb	Ni	Co	Cd
41.23	26.15	6.06	0.33	0.09	2.30	0.004	0.005	0.135

Table 2. The range of investigated parameters in the zinc sulfide concentrate leaching in the presence of ferric ions

Temperature (°C)	30 – 45 – 60 – 75 – 90
Oxidant concentration	0.5-1-1.5-2-5
Ferric iron (Molar)	0.18 –0.36 – 0.54 –0.72 – 0.9
Sulfuric acid (Molar)	0.31 – 0.41– 0.51 –0.71 – 1.1
Oxygen injection flow rate (L/min)	1 - 2 – 3 – 4 – 5
S:L ratio (g/L)	50 - 75 – 100 – 125 – 150
Reaction time (h)	12

FINDINGS AND ARGUMENT

In this study, the effect of ferric iron concentration in the range of 0.18 to 0.9 M in the reaction temperature of 90 °C, sulfuric acid 0.51 M, solid to liquid ratio 100 g/L, and oxygen injection rate 2 L/min on sphalerite leaching was investigated. The results indicate that the leaching efficiency increases with the increase of

iron (ferric iron) concentration. By increasing iron concentration from 0.18 to 0.54 M and from 0.72 to 0.9 M, the leaching efficiency after 12 hours of reaction time increased from 60.32 to 65.76% and from 72.95 to 75.55%, respectively. The results are in agreement with the results of Lorenzo and his colleagues in 2018 [3]. If ferrous iron sulfate (FeSO_4) is used instead of ferric sulfate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) in the leaching medium, the leaching efficiency decreases from 75.55 to 52.14% after 12 hours. In other words, if the iron used in the experiment is trivalent from the beginning, it increases the sphalerite leaching reaction kinetics. If the iron is ferrous (bivalent), first this iron must be oxidized to ferric iron. Oxidation of iron by oxygen at ambient pressure does not have a high kinetic rate and depends on the proper distribution of oxygen in the solution. In the continuation of the research, in addition to the type of iron consumed ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ or FeSO_4) in the dissolution of sphalerite, the resource types, including iron sulfate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), chloride (FeCl_3) or nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) were also examined in this research. The results are shown in Figure 1. As can be seen, the leaching efficiency is higher if iron(III) chloride and iron(III) nitrate are used. At a concentration of 0.9 M ferric iron, the leaching efficiency of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ was found to be 77.55, 84.76, and 94.12%, respectively. The results are consistent with the results of the research of Nikkhou and his colleagues in 2019 [4], who investigated the oxidation of sphalerite by ferric iron ions.

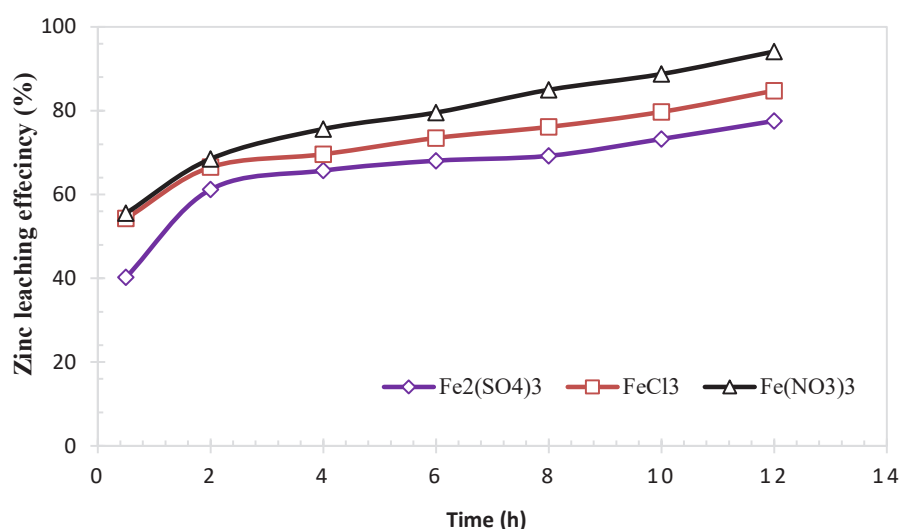


Figure 1. The effect of the type of iron reagents on the leaching efficiency in the conditions of 0.9 M of ferric iron at time 12 hours, temperature 90 °C, sulfuric acid 0.51 M, solid to liquid ratio 100 g/L, oxygen injection rate 2 L/min, stirring speed 500 rpm, and particle size less than 50 microns

The diffusion kinetic model can be introduced as a reliable model in sphalerite ore leaching in this research. According to the rate constants obtained, iron nitrate has the highest diffusion rate with a rate constant of 0.0256. In the next rank, iron chloride has a kinetic constant of 0.195. Ferric iron sulfate and ferrous iron sulfate have the lowest diffusion rates with 0.0146 and 0.0045, respectively.

By increasing the concentration of sulfuric acid from 0.31 to 0.51 M after 12 hours of reaction time, the leaching efficiency increased from 63.44 to 77.78%, but after that, by increasing the concentration of sulfuric acid from 0.51 to 1.1 M during 12 hours of reaction time, sphalerite leaching efficiency has not changed much and reached an equilibrium state. Considering that increasing the concentration of acid will increase its consumption rate, this matter is also considered one of the limiting factors on the industrial scale. Thus, the concentration of 0.51 M sulfuric acid was chosen as its optimal limit for further investigation.

In this investigation, the effect of temperature on the leaching of sphalerite in the range of 30-90 °C under the conditions of 0.51 M sulfuric acid concentration, iron concentration of 0.9 M, solid to liquid ratio of 100 g/L and oxygen injection rate of 2 L/min was investigated. As a result, by increasing the temperature from 30 to 90 °C after 12 hours of reaction time, the leaching efficiency has increased from 20.49 to 77.78%, respectively. According to the response variable that the maximum efficiency is assumed, the temperature of 90 °C was considered as its optimal condition.

The effect of the injection rate of pure oxygen into the leaching medium in the range of 1 to 3 L/min

was investigated under the conditions of sulfuric acid concentration of 0.51 M, iron concentration of 0.9 M, a temperature of 90 °C, a solid-to-liquid ratio of 100 g/L. The results show that by increasing the rate of oxygen from 1 to 2, and 3 L/min after 12 hours, the leaching efficiency has increased from 68.48 to 77.78 and 80.37%, respectively. With the increase of oxygen in the medium, the possibility of contact of ferrous iron ions with oxygen in the medium increases and ultimately raises the conversion rate of ferrous iron to ferric. As the concentration of ferric iron increases in the medium, the leaching efficiency of zinc also increases.

The effect of the solid-to-liquid ratio on leaching efficiency in the range of 50-150 g/L was investigated under the conditions of 0.51 M sulfuric acid concentration, 0.9 M ferric iron concentration, 90 °C reaction temperature, and a 2 L/min oxygen injection rate. The results show that as the solid to liquid ratio increases, the leaching efficiency decreases. So, the efficiency decreased from 94.85% to 58.83% after 12 hours with the increase of the solid-to-liquid ratio from 50 to 150 g/L.

CONCLUSIONS

In this research, the effect of parameters of ferric iron concentration, sulfuric acid concentration, temperature, time, oxygen injection rate, and the solid-to-liquid ratio on the leaching of sphalerite concentrate was investigated. In the optimum conditions, sulfuric acid concentration of 0.51 M, ferric iron of 0.9 M, an oxygen injection rate of 2 L/min, a reaction temperature of 90 °C, a time of 12 hours, and the solid-to-liquid ratio of 50 g/L were obtained. The results showed that the key factors in achieving high efficiency in sphalerite leaching are ferric iron concentration, temperature, and the solid-to-liquid ratio, which in general increases with an increase in oxidant concentration and temperature and a decrease in solid-to-liquid ratio.

It was also observed that the type of iron added to the medium (Fe^{2+} or Fe^{3+}) as well as the source of its supply ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 or $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) are the effective parameters on sphalerite leaching rate. Kinetic analysis showed that, based on the shrinking core model, sphalerite leaching was controlled by the diffusion mechanism due to the high correlation coefficient compared to the chemical reaction mechanism. According to the rate constants obtained from the results, iron nitrate has the highest diffusion rate with a rate constant of 0.0256. In the next rank, iron chloride has a constant of 0.195. Ferric iron sulfate and ferrous iron sulfate have the lowest diffusion rates with values of 0.0146 and 0.0045, respectively. According to the results, by increasing the concentration of sulfuric acid to a certain extent, the kinetics and efficiency of leaching increased. However, higher acid concentrations did not have much effect on the efficiency and leaching rate of sphalerite. Temperature is one of the most important parameters in achieving high efficiency, so increasing it from 30°C to above 85°C increases the efficiency by about 4 times. The results showed that the leaching efficiency decreased with the increase in the solid-to-liquid ratio. Thus, the leaching efficiency decreased from 94.85% to 58.83% after 12 hours with the increase of the solid-to-liquid ratio from 50 to 150 g/L.

REFERENCES

- [1] Bernasowski, M., Stachura, R., and Klimczyk, A. (2022). "Fuel Consumption Dependence on a Share of Reduction Processes in Imperial Smelting Furnace". *Energies*, 15: 9259.
- [2] Karimi, S., Rashchi, F., and Ghahreman, A. (2021). "The Evaluation of Sphalerite Surface Formed During Oxidative Leaching in Acidic Ferric Sulfate Media". *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7: 1304-1313.
- [3] Lorenzo-Tallafigo, J., Iglesias-Gonzalez, N., Romero, R., Mazuelos, A., and Carranza, F. (2018). "Ferric leaching of the sphalerite contained in a bulk concentrate: Kinetic study". *Minerals Engineering*, 125: 50-59.
- [4] Nikkhou, F., Xia, F., and Deditius, A. P. (2019). "Variable surface passivation during direct leaching of sphalerite by ferric sulfate, ferric chloride, and ferric nitrate in a citrate medium". *Hydrometallurgy*, 188: 201-215.



دوره دهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۴، صفحه ۸۱ تا ۹۷
Vol. 10, No. 1, Spring 2025, pp. 81-97



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

علمی-پژوهشی

بررسی مقایسه‌ای مکانیزم و سینتیک لیچینگ اسیدی کنسانتره اسفالریت در حضور نمک‌های مختلف آهن

محمود تیرغم^۱، حسین کامران حقیقی^{۲*}، مهدی ایران نژاد^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۳- استاد، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۰۱

دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۲۲

چکیده

کانسنگ‌های حاوی اسفالریت به عنوان منبع اصلی تولید فلز روی، به دلیل وجود لایه غیرفعال گوگردی دارای انحلال ضعیفی در اسید سولفوریک است. در این تحقیق، بررسی مقایسه‌ای مکانیزم و سینتیک لیچینگ اسیدی کنسانتره اسفالریت در حضور نمک‌های آهن از جمله نیترات، کلرید و سولفات آهن انجام شده است. برای این کار، یک کنسانتره اسفالریت، حاوی ۴۱/۲۳ درصد روی، ۲۶/۱۵ درصد گوگرد و ۶/۰۶ درصد آهن مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای نوع نمک اکسیدکننده، غلظت اسید سولفوریک، دما، زمان، نسبت جامد به مایع و نرخ تزریق اکسیژن مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاکی از آن است که پارامترهای دما، نسبت جامد به مایع و غلظت یون فریک بیشترین تاثیر را بر نرخ انحلال اسفالریت داشته است. در شرایط بهینه، غلظت اسیدسولفوریک ۰/۵۱ مولار، آهن فریک ۰/۹ مولار، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، دمای واکنش ۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۲ ساعت و نسبت جامد به مایع ۵۰ گرم بر لیتر، بازیابی روی برابر ۹۴/۸۵ درصد به دست آمد. بررسی سینتیکی نشان داد، بر اساس مدل هسته کوچک شونده، نحوه کنترل نرخ لیچینگ اسفالریت طبق مکانیزم نفوذ به دلیل ضریب همبستگی بالاتر نسبت به مکانیزم واکنش شیمیایی است.

کلمات کلیدی

کنسانتره سولفیدی، روی، لیچینگ اتمسفریک، یون فریک.

استناد به این مقاله

تیرغم، م.، کامران حقیقی، ح.، ایران نژاد، م.؛ ۱۴۰۴؛ "بررسی مقایسه‌ای مکانیزم و سینتیک لیچینگ اسیدی کنسانتره اسفالریت در حضور نمک‌های مختلف آهن". نشریه مهندسی منابع معدنی، دوره دهم، شماره ۱، ص ۹۷-۷۷.

DOI: 10.30479/jmre.2024.20096.1686



حق مؤلف © نویسندگان

ناشر: دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

*نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات Email: h.kamran.h@aut.ac.ir

۱- مقدمه

یکی از منابع مهم برای تولید فلز روی، کانی اسفالریت است که بیش از ۷۰ درصد فلز روی در جهان از این کانی تامین می‌شود [۲،۱]. کانی‌های سولفیدی روی به دلیل وجود لایه رویین^۱ و یا غیرفعال که در اطراف سطح ذرات وجود دارد، انحلال ناچیزی در اسیدهای متداول صنعتی دارند [۳،۱].

روش‌های مختلفی برای بازیابی روی از منابع سولفور در طول بیش از یک سده پیش توسعه داده شده است. روش‌های موجود را می‌توان به طور کلی به سه دسته پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و ترکیبی از آن‌ها تقسیم‌بندی کرد. در فرآیندهای پیرومتالورژی مسایلی مانند کاهش منابع پرعیار، مصرف انرژی بالا و مخاطرات محیط زیستی باعث شده است که استفاده از این فرآیند با گذشت زمان محدود شده و فرآیندهایی با کارایی بالاتر توسعه یابند [۳-۱]. روش ترکیبی که یک روش غالب برای استحصال فلز روی از منابع سولفیدی آن محسوب می‌شود، فرآیند RLE^۲ بوده که در آن، ابتدا کنسانتره اسفالریت در دمای ۹۵۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت تشویه قرار می‌گیرد و محصول حاصل وارد مرحله لیچینگ شده که روی اکسید شده دارای نرخ انحلال مناسبی در اسیدهای معدنی است. به طور کلی، مصرف انرژی بالا، هزینه سرمایه‌ای و عملیاتی بالا و چالش‌های محیط زیستی ناشی از تصاعد گاز SO₂، استفاده از این فرآیند را با محدودیت‌هایی روبه‌رو ساخته است [۳]. روش‌های هیدرومتالورژی استحصال فلز روی از منابع سولفور آن شامل لیچینگ مستقیم کنسانتره است. این روش‌ها خود به لیچینگ در دما و فشار بالا، شرایط اتمسفری و تراوشی تقسیم می‌شود. روش‌های تراوشی سینتیک و بازیابی آن نسبت به دو روش دیگر پایین بوده و در برخی حالت‌ها از میکرواورگانیزم‌ها برای بهبود عملکرد فرآیند استفاده می‌شود. لیچینگ تحت فشار و اتمسفری درون راکتورهایی که در این خصوص طراحی و در مقیاس صنعتی نیز به کار گرفته شده است، انجام می‌شود. لیچینگ اتمسفری نسبت به لیچینگ تحت فشار، سینتیک و راندمان پایین‌تری داشته که برای حل آن از عوامل مختلف برای فرآیند اکسیداسیون استفاده می‌کنند. در لیچ اتمسفری به کمک اکسیژن، تولید و نحوه مصرف اکسیژن یکی از چالش‌ها محسوب می‌شود [۸-۴].

لیچینگ اتمسفری اسفالریت به وسیله اسید هیدروکلریک و کلرید آهن (III) در تحقیقی مورد مطالعه قرار گرفت [۹]. به همین منظور تاثیر پارامترهایی مانند دما، نسبت جامد به مایع

و غلظت یون فریک بررسی شدند. لیچینگ اکسیدی اسفالریت با d₈₀ برابر ۲۱ میکرومتر در محلول اسیدی سولفات آهن با غلظت آهن ۱٫۲ مولار، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید سولفوریک ۰٫۵ مولار و زمان شستشو ۶ ساعت انجام شد [۷]. در پژوهش حسنی و همکاران، استحصال روی از اسفالریت در محیط اسید سولفوریک در حضور عامل اکسیدان نیترات سدیم انجام شد [۱۰]. در این تحقیق اثر پارامترهایی از قبیل دما، غلظت اسید سولفوریک و نیترات سدیم، سرعت هم‌زدن، اندازه ذرات و نسبت جامد به مایع ارزیابی و بررسی شد. در پژوهشی، لیچینگ مستقیم کنسانتره سولفید روی (اسفالریت) در محلول اسید سولفوریک به کمک O₃ به عنوان عامل اکسیدکننده انجام شد [۱۱]. در این تحقیق آزمایش‌هایی برای ارزیابی و بررسی اثر غلظت اسید سولفوریک بر کارایی انحلال در محدوده ۰٫۵ تا ۳ مولار اسید در دمای محیط انجام شد. طبق نتایج، با افزایش غلظت اسید سولفوریک تا ۲ مولار، بازیابی لیچینگ نیز افزایش می‌یابد که با نتایج حاصل از پژوهش حسنی و همکاران مطابقت دارد. این نتایج با نتایج گزارش شده توسط Juan Lorenzo و همکاران [۸]، Zhi-feng XU و همکاران [۱۲]، صادقی و همکاران [۱۳]، D. El bar و D. barket [۱۴] مطابقت دارد. بررسی اندرکنش بین اسفالریت و پیریت و اثر آن بر اکسیداسیون سطح اسفالریت انجام شده است [۱۵]. در این تحقیق اندرکنش بین اسفالریت و پیریت با استفاده از آزمایش‌های انحلال، طیف‌سنجی فوتوالکترون‌های اشعه ایکس (XPS)، اندازه‌گیری پتانسیل زتا و محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های لیچینگ نشان داد که انحلال اسفالریت به علت اندرکنش گالوانیکی بین اسفالریت و پیریت افزایش می‌یابد. یک فرآیند جدید برای فرآوری سنگ معدن سولفید چند فلزی پیشنهاد شده است [۸]. این فرآیند شامل فلوتاسیون، دو مرحله لیچینگ با آهن است که در آن، در مرحله اول اسفالریت و بقیه سولفیدهای ثانویه حل شده و در مرحله دوم کالکوپیریت با کاتالیزور نقره لیچ می‌شود. در تحقیقی دیگر، لیچینگ اسفالریت و رسوب هم‌زمان آهن با استفاده از مواد مختلف مانند Fe³⁺، O₂، O₃ و Fe²⁺ انجام شد. بیشترین درصد استخراج روی (۹۶ درصد) در آزمایش‌هایی با استفاده از H₂SO₄، Fe²⁺ و O₂ به دست آمد [۱۶]. اثر اشعه ماوراء بنفش بر سرعت انحلال اسفالریت آهن‌دار برای نمونه‌هایی از منابع مختلف بررسی شده است [۱۷]. این نمونه‌های مختلف دارای مقادیر متفاوتی از آهن بودند که بین

اکسیدکننده استفاده شد.

در این تحقیق از آب لوله‌کشی برای تهیه کلیه محلول‌ها استفاده شد. برای تعیین درصد عناصر موجود به ارسال دو نمونه در فواصل زمانی متفاوت پس از آماده‌سازی‌های انجام شده به آزمایشگاه پراش اشعه ایکس اقدام شد که نتایج حاصل شده در جدول ۱ خلاصه شده است.

از بالن سه دهانه یک لیتری شیشه‌ای و همزن مکانیکی شرکت Dragon Lab مدل OS20-Pro به ترتیب استفاده شد. دما نیز با یک دماسنج جیوه‌ای هر ۱۵ دقیقه کنترل شد. برای اطمینان از نتایج حاصل و کاهش خطاهای دستگاهی و انسانی حین فرآیند، پس از اتمام هر آزمایش، عیار کیک‌های حاصل از لیچینگ آنالیز شد تا در انتها مقایسه‌ای با نتایج حاصل از محلول صورت گیرد.

۲-۲- لیچینگ اسفالریت با آهن (III)

از آنجایی که راندمان انحلال اسفالریت به مقدار و نوع عامل اکسیدکننده بستگی دارد، بنابراین منابع مختلف تامین‌کننده آهن و نوع ظرفیت آهن (در شروع آزمایشات)، بر نرخ انحلال اسفالریت بررسی شد. همچنین، اثر پارامترهای مهم مانند غلظت آهن، نوع ظرفیت آهن، نوع محیط تامین‌کننده آهن در لیچینگ اسفالریت بررسی شد. علاوه بر این، اثر دیگر پارامترها مانند غلظت اسید، دما، نرخ تزریق اکسیژن، زمان و نسبت جامد به مایع مورد بررسی قرار گرفت. محدوده پارامترهای مورد بررسی در جدول ۲ آورده شده است که نقطه میانی محدوده‌ها به عنوان نقطه شروع در نظر گرفته شد. در محیط انحلال، $ZnS_{(s)}$ به وسیله $Fe_2(SO_4)_3$ وارد واکنش اکسیداسیون-احیاء شده که به اکسید شدن روی و تولید $ZnSO_4$ و احیاء شدن آهن و تولید $FeSO_4$ منجر می‌شود. $FeSO_4$ تولید شده با اسید سولفوریک و اکسیژن موجود در محیط انحلال وارد واکنش شده که سبب اکسید شدن به $Fe_2(SO_4)_3$ می‌شود. این چرخه ادامه پیدا می‌کند تا زمانی که لایه تشکیل شده بر سطح ذرات تخلخل مناسبی داشته باشد. واکنش‌های گفته شده مطابق با واکنش‌های ۱ و ۲ قابل انجام است.

۰٫۵۵ تا ۸٫۶۲ درصد متغیر بود. مشخص شد که سرعت انحلال اسفالریت با محتوای آهن جایگزین متناسب است و سرعت انحلال در حضور نور UV افزایش می‌یابد. متان سولفونات آهن یک مایع با عملکرد بالا برای انحلال اسفالریت است. با استفاده از متان سولفونات آهن ۰٫۸ مولار، ۹۹٫۳ درصد روی از ذرات اسفالریت با دانه‌بندی ۱۵۰-۱۰۶ میکرومتر پس از لیچینگ در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۶ ساعت استخراج شد [۱۸]. متان سولفونات آهن در مقایسه با نمک‌های دیگر مانند سولفات آهن یا کلرید آهن، کارایی استخراج بیشتری را نشان می‌دهد و خوردگی کمتر، سمیت پایین‌تر و گازهای مضر کمتری دارد.

همان‌طور که مشاهده شد، تحقیقات وسیعی در زمینه لیچینگ اسفالریت در راستای توسعه یک فرآیند هیدرومتالورژی انجام شده ولی مطالعه مدونی در خصوص بررسی مقایسه‌ای مکانیزم و سینتیک لیچینگ اسیدی کنسانتره اسفالریت در حضور نمک‌های مختلف آهن از جمله نیترات، کلرید و سولفات آهن انجام نشده است. از مهم‌ترین پارامترهای دخیل در انحلال روی می‌توان به دما، غلظت و نوع عامل اکسیدکننده، نسبت جامد به مایع، غلظت اسید و اندازه ذرات اشاره کرد. در پژوهش حاضر لیچینگ کنسانتره اسفالریت در حضور نمک‌های مختلف آهن از دیدگاه مکانیزمی، سینتیکی و پارامترهای لیچینگ مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق نمونه مورد آزمایش از کنسانتره معدن سرب و روی کوشک یزد که یک مرحله فلوتاسیون شده، تهیه شد. پس از خشک کردن نمونه برای تعیین دانه‌بندی، آنالیز سرندهی شد. در ادامه، پس از یک مرحله آسیاکنی نمونه به $d_{80}=4660$ میکرون رسید. از محلول اسید سولفوریک صنعتی (H_2SO_4 -۹۸٪) به عنوان حلال، سولفات آهن (III) ($Fe_2(SO_4)_3 - FeSO_4$)، کلرید آهن (III) ($FeCl_3$) و نیترات آهن (III) ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) به عنوان

جدول ۱: آنالیزهای شیمیایی صورت گرفته از کنسانتره سولفیدی روی در فواصل زمانی مختلف (%)

Zn	S	Fe	Mg	Mn	Pb	Ni	Co	Cd
۴۱٫۲۳	۲۶٫۱۵	۶٫۰۶	۰٫۳۳	۰٫۰۹۵	۲٫۳۰	۰٫۰۰۴	۰٫۰۰۵	۰٫۱۳۵

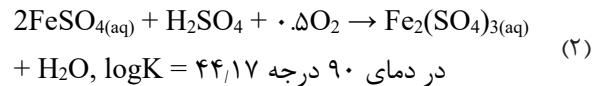
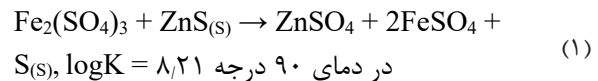
f : عیار فلز روی در خوراک شارژ شده
 M_t : وزن خشک کیک حاصل شده از لیچ بر حسب گرم
 t : عیار فلز روی در کیک حاصل شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر نمک‌های اکسیدکننده

در این بررسی اثر غلظت آهن فریک در محدوده ۰٫۱۸ الی ۰٫۹ مولار در شرایط دمای واکنش ۹۰ درجه سانتی‌گراد، اسید سولفوریک ۰٫۵۱ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر و نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه بر راندمان انحلال اسفالریت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۱ آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت آهن (آهن فریک) راندمان انحلال نیز افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش غلظت آهن از ۰٫۱۸ به ۰٫۵۴ و از ۰٫۷۲ به ۰٫۹ مولار راندمان انحلال پس از ۱۲ ساعت زمان واکنش به ترتیب از ۶۰٫۳۲ به ۶۵٫۷۶ و از ۷۲٫۹۵ به ۷۵٫۵۵ درصد افزایش پیدا کرده است. نتایج حاصل با نتایج حاصل از پژوهش Lorenzo و همکارانش [۲۰]، Salmi [۸]، همکارانش [۱۹]، Dutrizac [۲۰]، Markus و همکارانش [۲۱] و Souza و همکارانش [۱۴] همخوانی دارد. برای نمونه در تحقیق Lorenzo و همکارانش [۸] با افزایش غلظت آهن فریک از ۰٫۱۸ به ۰٫۷۱ مولار در شرایط دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، اسیدسولفوریک ۰٫۲ مولار، چگالی پالپ ۵ درصد، راندمان انحلال روی از ۴۷٫۹ به ۷۱ درصد افزایش پیدا کرده است. دلیل این امر، افزایش غلظت آهن فریک در محیط انحلال است که باعث افزایش قدرت اکسیدکنندگی آن و در نتیجه افزایش نرخ اکسید شدن آهن می‌شود [۸].

همچنین در این قسمت علاوه بر غلظت آهن فریک، نوع آهن بر اساس ظرفیت (آهن سه‌ظرفیتی و یا دو ظرفیتی) در حالت بیشینه آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در صورتی که برای انحلال اسفالریت از سولفات آهن فرس (FeSO₄) به جای سولفات فریک (Fe₂(SO₄)₃) در محیط انحلال مورد استفاده قرار گیرد، راندمان انحلال پس از ۱۲ ساعت از ۷۵٫۵۵ به ۵۲٫۱۴ درصد کاهش پیدا می‌کند. به عبارتی در صورتی که آهن مورد استفاده در آزمایش از همان ابتدا سه ظرفیتی باشد، باعث افزایش سینتیک واکنش انحلال اسفالریت می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود،



جدول ۲: محدوده پارامترهای مورد بررسی در انحلال کنسانتره سولفیدی روی در حضور یون فریک

۳۰ - ۴۵ - ۶۰ - ۷۵ - ۹۰	دما (درجه سانتی‌گراد)
۰٫۵ - ۱ - ۱٫۵ - ۲ - ۵	غلظت ماده اکسند
- ۰٫۳۶ - ۰٫۵۴ - ۰٫۷۲ - ۰٫۹ ۰٫۱۸	آهن فریک (مولار)
- ۰٫۴۱ - ۰٫۵۱ - ۰٫۷۱ - ۱٫۱ ۰٫۳۱	اسید سولفوریک (مولار)
۱ - ۲ - ۳ - ۴ - ۵	نرخ تزریق اکسیژن (لیتر بر دقیقه)
۵۰ - ۷۵ - ۱۰۰ - ۱۲۵ - ۱۵۰	نسبت جامد به مایع (گرم بر لیتر)
۱۲	زمان واکنش (ساعت)

۳-۲- معادلات مورد نیاز در محاسبات

راندمان انتقال فلز روی از خوراک در هر لحظه از رابطه ۳ محاسبه می‌شود:

$$R = \frac{C \cdot V}{M \cdot g} * 100 \quad (۳)$$

که در آن:

C : غلظت روی در محلول بر حسب g/L

V : حجم محلول (نه پالپ) بر حسب لیتر

M : وزن خوراک شارژ شده به محیط انحلال بر حسب گرم

g : عیار فلز روی موجود در خوراک بر حسب درصد است.

همچنین برای محاسبه راندمان کلی علاوه بر رابطه ۳، رابطه دیگری مطابق با رابطه ۴ وجود داشته که دقت بیشتری دارد. این رابطه بر اساس کیک حاصل شده از لیچ پس از اتمام آزمایش، راندمان انحلال را پس از کسر از ۱۰۰ تعیین می‌کند.

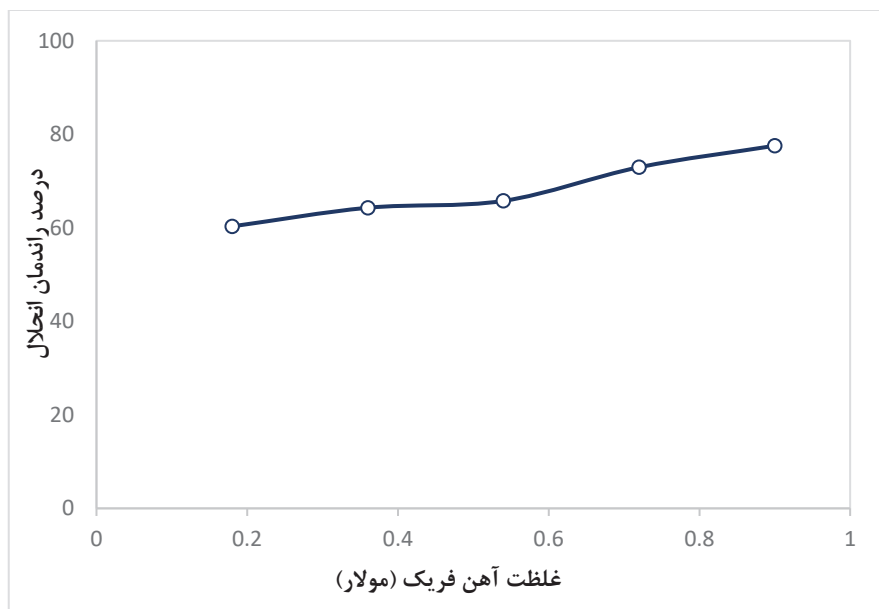
$$R = 100 - \frac{M_f \cdot f - M_t \cdot t}{M_f \cdot f} * 100 \quad (۴)$$

که در آن:

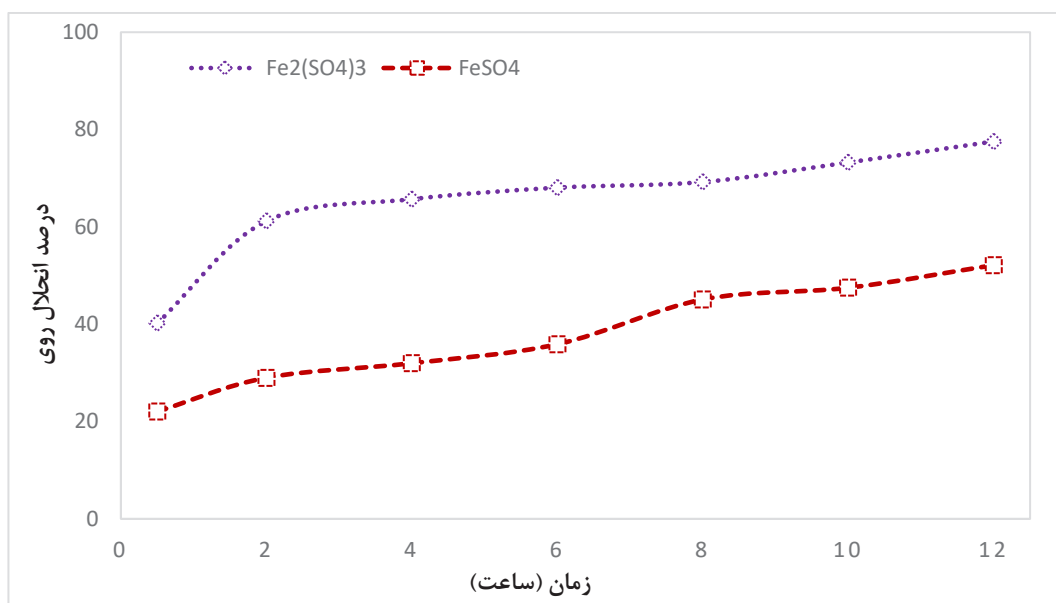
M_f : وزن خوراک شارژ شده بر حسب گرم

نداشته و به نحوه صحیح توزیع اکسیژن در محیط بستگی دارد. به اینصورت که هرچه حباب‌های اکسیژن تولید شده ابعاد کوچک‌تر و کروی مانند داشته باشد، زمان ماند در محیط

در صورتی که آهن از نوع فروس (دو ظرفیتی) باشد، ابتدا این آهن باید مطابق با واکنش ۲ به آهن فریک اکسید شود. اکسید شدن آهن به وسیله اکسیژن در فشار محیطی سینتیک بالایی



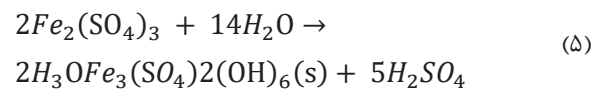
شکل ۱: تاثیر غلظت آهن فریک بر راندمان انحلال در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد، اسیدسولفوریک ۰.۵۱ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون



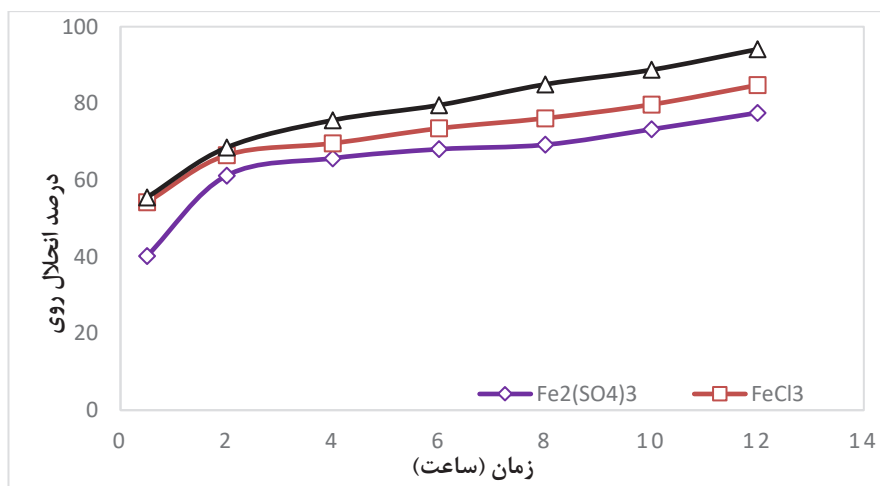
شکل ۲: اثر نوع سولفات آهن مورد استفاده در آزمایش (به میزانی اضافه می‌شوند که ۰.۹ مولار یون آهن از آنها حل شود) در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد، اسیدسولفوریک ۰.۵۱ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون

بیشتر شده و سینتیک واکنش ۲ نیز افزایش پیدا خواهد کرد. به هر حال با استفاده از آهن فروس در محیط انحلال پس از ۱۲ ساعت لیج شدن راندمان انحلال ۵۴٫۱۴ درصد حاصل شده که این راندمان در حالتی که از آهن فریک در محیط انحلال استفاده شد، پس از یک ساعت لیج شدن، حاصل شده است. از طرفی با طولانی تر شدن واکنش ۲، عبور از لایه گوگردی تشکیل شده در اطراف ذرات در طی لیج شدن اسفالریت نیز مشکل تر می شود؛ بنابراین در ادامه تحقیق از سولفات آهن فریک برای انحلال اسفالریت و بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. مشکل اصلی آهن در هنگام لیجینگ مستقیم اتمسفری، تشکیل ترکیب نامحلول جاروسیت است [۲۲]. به دلیل هیدرولیز آهن، در دماهای بالا بسته به اسیدیته و میزان سولفات فلز و کاتیون های تک ظرفیتی در سیستم لیجینگ، آهن محلول به صورت جاروسیت و/یا هماتیت در محلول های سولفات اسیدی رسوب می کند. واکنش خالص رسوبات هیدرونیم جاروسیت در واکنش ۵ بیان شده است [۲۳]:

عنوان جاروسیت و هماتیت با افزایش دما است. کمبود اسید در سیستم به شروع رسوب آهن منجر می شود. هیدرونیم جاروسیت در محدوده pH زیر ۲ و دمای بین ۸۰ درجه سانتی گراد تا ۱۶۰ درجه سانتی گراد تشکیل می شود [۲۴]. در ادامه تحقیق، علاوه بر نوع آهن مصرفی $Fe_2(SO_4)_3$ و یا $FeSO_4$ در انحلال اسفالریت، منبع تامین آهن سولفاتی $(Fe_2(SO_4)_3)$ و یا کلریدی $(FeCl_3)$ و یا نیتراتی $(Fe(NO_3)_3)$ نیز در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۳ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود راندمان انحلال در صورتی که از کلرید آهن (III) و نیترات آهن (III) در مقایسه با سولفات آهن (III) در محیط انحلال مورد استفاده قرار گیرد، بیشتر است، به صورتی که در ۱۲ ساعت انحلال اسفالریت در غلظت ۰٫۹ مولار آهن فریک، در صورتی که آهن از $Fe_2(SO_4)_3$ ، $FeCl_3$ و $Fe(NO_3)_3$ وارد محیط انحلال شود راندمان انحلال به ترتیب، ۷۷٫۵۵، ۸۴٫۷۶ و ۹۴٫۱۲ درصد حاصل می شود. نتایج حاصل با نتایج حاصل از پژوهش Nikkhou و همکارانش [۲۵] که به بررسی اکسیدکنندگی اسفالریت به وسیله یون آهن فریک پرداخته اند، همخوانی دارد. در این تحقیق از سولفات آهن فریک $(Fe_2(SO_4)_3)$ ، نیترات آهن فریک $(Fe(NO_3)_3)$ و کلرید آهن فریک $(FeCl_3)$ برای تامین آهن فریک محیط انحلال استفاده کرده و اثر اکسیدکنندگی هر کدام از آنها در محدوده دمای ۱۳۰-۳۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی گرفتند. در تحقیق یاد شده، سینتیک واکنش های



به طور مشابه، استخراج آهن با افزایش دما در شرایط نسبت S/L پایین افزایش می یابد، اما دمای لیجینگ در شرایط نسبت S/L بالا اثر نامطلوبی دارد، بنابراین آهن محلول به شدت در محلول کاهش می یابد و علت آن رسوب آهن به



شکل ۳: اثر محیط تامین کننده آهن بر راندمان انحلال در شرایط غلظت آهن فریک ۰٫۹ مولار (به میزانی از هر کدام اضافه می شوند که ۰٫۹ مولار یون آهن از آنها حل شود) در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی گراد، اسیدسولفوریک ۰٫۵۱ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت همزدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون

که در آن‌ها:

X : درصد جامد حل شده

D_A : ضریب نفوذ

K_R : ثابت سینتیک

b : وزن مولکول جامد

C_A : غلظت حلال

ρ_B : چگالی جامد

t : زمان واکنش

R : شعاع ذره

k_r : ثابت نرخ واکنش

K_d : ثابت نرخ واکنش است.

رابطه ۷ زمانی استفاده می‌شود که سرعت واکنش به وسیله نفوذ سیال از لایه تولیدی، کنترل شود و بیانگر نرخ انحلال است. رابطه ۸ نیز اگر پیشرفت واکنش از طریق مقاومت واکنش شیمیایی سطحی کنترل شود، استفاده می‌شود که بیانگر نرخ انحلال واکنش است.

برای بررسی تطابق فرآیند انحلال با مکانیزم نفوذ می‌توان از نمودار شکل ۴ استفاده کرد. در مکانیزم نفوذ آرایه شده می‌توان گفت خطوط ترسیم شده دقت بالایی دارند. برای $FeCl_3$ ، $FeSO_4$ ، $Fe(NO_3)_3$ و $Fe_2(SO_4)_3$ مقدار R^2 به دست آمده به ترتیب برابر با ۰٫۹۷، ۰٫۹۹، ۰٫۹۸ و ۰٫۹۸ است که این اعداد نسبت به سایر خطوط ترسیم شده به عدد ۱ نزدیک‌تر است و می‌توان به آن اتکا کرد. برای بررسی فرآیند انحلال با مکانیزم واکنش شیمیایی می‌توان از شکل ۵ استفاده کرد و همان‌طور که قابل ملاحظه است، خطوط ترسیم شده به نسبت شکل ۵ دقت بسیار پایین‌تری دارد، به طوری که R^2 های به دست آمده برای خطوط $FeCl_3$ ، $Fe_2(SO_4)_3$ و $Fe(NO_3)_3$ و $FeSO_4$ به ترتیب برابر با ۰٫۹۵، ۰٫۹۶، ۰٫۹۸ و ۰٫۹۳ است. از این جهت داده‌های این نمودار برای ادامه فرآیند قابل اتکا نیست، بنابراین مدل سینتیکی نفوذ را می‌توان به عنوان مدل قابل اتکا در انحلال کانسنگ اسفالریت در این تحقیق معرفی کرد. با توجه به ثوابت سرعت به دست آمده از شکل ۴، نیترات آهن با ثابت سرعت ۰٫۲۵۶ بیشترین نرخ نفوذ را دارد. در رتبه بعدی کلرید آهن ثابت سرعت ۰٫۱۹۵ و سولفات آهن فریک و سولفات آهن فرو با ۰٫۱۴۶ و ۰٫۰۴۵ به ترتیب پایین‌ترین نرخ نفوذ را دارند. طبق سوابق تحقیق، وجود لایه مانع احاطه‌کننده یعنی گوگرد در اطراف ذرات و نفوذ از این لایه عامل کنترلی در فرآیند لیچینگ اسفالریت است [۲۷، ۱۳].

انحلال و فرآیند اکسیداسیون با سولفات آهن نسبت به نیترات آهن و کلرید آهن بسیار آهسته بوده که می‌توان آن را ناشی از تشکیل لایه رویین در سطح ذرات دانست [۲۵]. سرعت واکنش‌های انحلال و فرآیند اکسیداسیون با کلرید آهن در مقایسه با سولفات آهن افزایش یافته ولی پس از گذشت زمان لایه رویین در سطح ذرات تشکیل می‌شود ولی تراکم آن نسبت به زمانی که از سولفات آهن استفاده شده کمتر و نفوذپذیری آن نیز افزایش یافته است. زمانی که از نیترات آهن در فرآیند استفاده شد، سینتیک واکنش‌های انحلال افزایش چشمگیر داشته که دلیل آن عدم تشکیل لایه رویین بر سطح ذرات است. به عبارتی گوگرد آزاد شده حین فرآیند به محض تشکیل دادن لایه رویین سریع اکسید شده و اسیدسولفوریک تولید می‌کند [۲۵].

نکته قابل توجه آن است که وجود یون‌هایی مانند Cl^- و NO_3^- در صنعت به دلیل بحث‌های خوردگی ناشی از تشکیل کمپلکس‌های متعدد، اکسید کردن سطوح، آزاد کردن گازهای مضر، مسایل محیط زیستی و نظایر آن باعث افزایش هزینه‌های نگهداری و تعمیرات لوازم شده و همچنین ولتاژ و خوردگی آن‌ها در بخش الکتروپینینگ را افزایش می‌دهد. این دلایل باعث شده که همواره از حضور این یون‌ها تا حد امکان جلوگیری شود. در نهایت با توجه به مطالب گفته شده در بالا و همچنین متغیر پاسخ که راندمان حداکثری انحلال فرض شده است، غلظت ۰٫۹ مولار آهن فریک ($Fe_2(SO_4)_3$) به عنوان حالت بهینه آن در نظر گرفته شد. در این حالت حداکثر راندمان ۷۷٫۵۵ درصد حاصل شده است.

۳-۱-۱- بررسی مقایسه‌ای سینتیک نمک‌های آهن

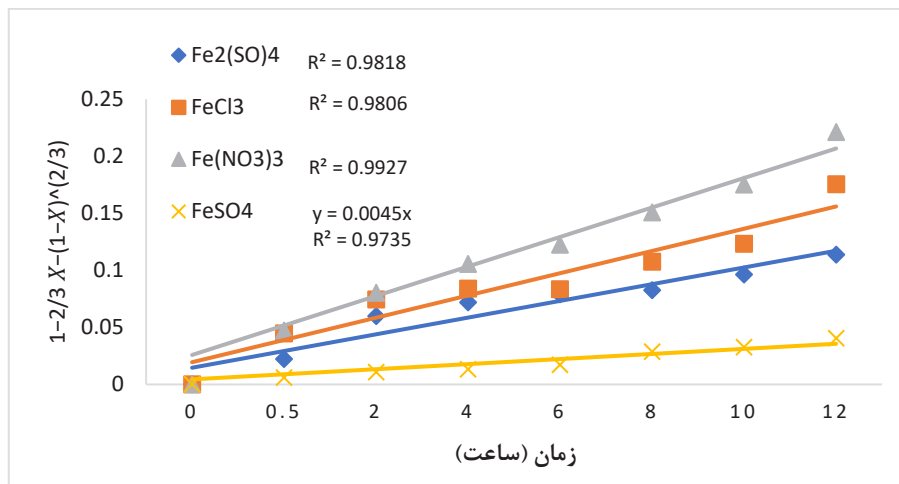
معمولا سینتیک کانی‌های سولفیدی به کمک مدل هسته کوچک شونده تبیین می‌شود [۲۶، ۲۵، ۷]. بر اساس مدل هسته کوچک شونده، فرآیند انحلال به صورت رابطه ۶ تعریف می‌شود.

$$aA(\text{solid}) + bB(\text{fluid}) = \text{محصولات} \quad (6)$$

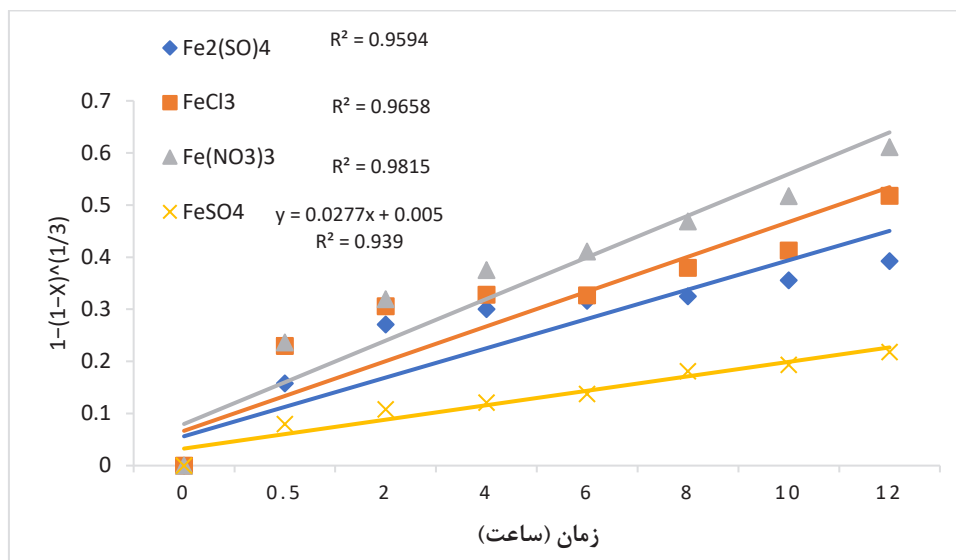
که در آن کنترل واکنش به صورت دو رابطه ۷ و ۸ کنترل می‌شود:

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = k_d t = \frac{2bD_A C_A}{\rho_B R_0^2} \quad (7)$$

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = k_r t = \frac{bK_R C_A}{\rho_B R_0} \quad (8)$$



شکل ۴: مدل سینتیکی بر اساس مکانیزم نفوذ

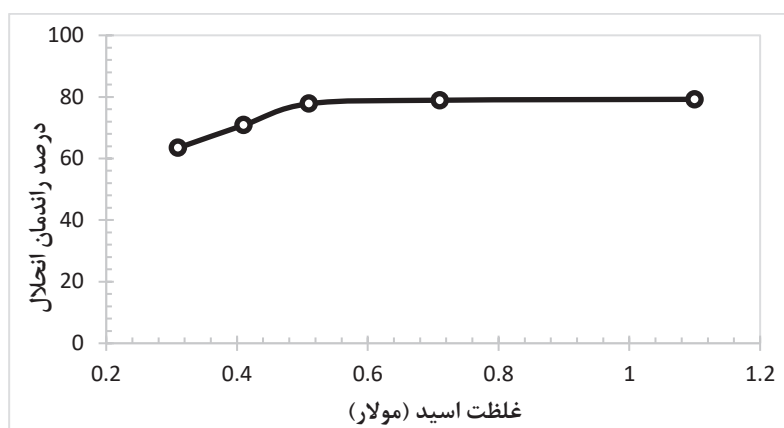


شکل ۵: مدل سینتیکی بر اساس مکانیزم کنترل شیمیایی

۳-۲- اثر غلظت اسیدسولفوریک

از آنجا که غلظت اسید مصرفی باید به گونه‌ای باشد که در مقیاس بزرگ‌تر (مقیاس صنعتی) نیز استفاده از آن ملاحظات اقتصادی داشته باشد، غلظت اسیدسولفوریک در محدوده ۰٫۳۱ الی ۱٫۱ مولار مورد بررسی قرار گرفت. سایر پارامترها نیز در شرایط دمایی ۹۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت آهن فریک ۰٫۹ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر و نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه ثابت در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در شکل ۶ آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اسیدسولفوریک از ۰٫۳۱ به

۰٫۵۱ مولار پس از ۱۲ ساعت واکنش، راندمان انحلال از ۶۳٫۴۴ به ۷۷٫۷۸ درصد افزایش یافته است ولی پس از آن با افزایش غلظت اسیدسولفوریک از ۰٫۵۱ به ۱٫۱ مولار طی ۱۲ ساعت زمان واکنش، راندمان انحلال اسفالریت تغییر چندانی نکرده و می‌توان گفت که به یک حالت تعادل رسیده است. به طور کلی می‌توان این‌گونه بیان کرد که با افزایش غلظت اسید سولفوریک، راندمان انحلال از نظر سینتیکی در زمان‌های ابتدایی واکنش افزایش یافته ولی پس از آن به دلیل متراکم‌تر شدن لایه رویین تشکیل شده بر سطح ذرات در یک حدی تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در ساعات اولیه با افزایش



شکل ۶: تاثیر غلظت اسیدسولفوریک بر راندمان انحلال در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد، آهن فریک ۰٫۹ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون

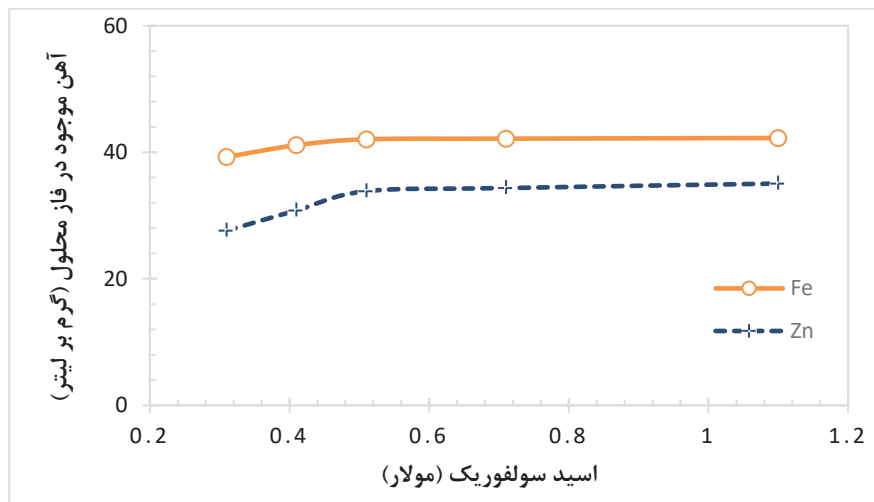
تاثیرگذار بر واکنش اکسیداسیون آهن فروس به فریک غلظت اسید است، با افزایش غلظت اسیدسولفوریک نرخ تبدیل شدن آهن فروس به فریک بیشتر شده که در نهایت با افزایش غلظت روی مواجه خواهیم شد. در نهایت با توجه به متغیر پاسخ فرض شده در این تحقیق و با توجه به شکل‌های ۷ و ۸، غلظت اسیدسولفوریک ۰٫۵۱ مولار به عنوان حالت بهینه آن در نظر گرفته شد. چرا که در این غلظت ناخالصی‌های کمتری وارد فاز محلول شده و از طرفی دیگر با افزایش غلظت اسیدسولفوریک، راندمان انحلال افزایش محسوسی را به همراه نداشته است (کمتر از ۲ درصد). با توجه به اینکه، افزایش غلظت اسید موجب افزایش نرخ مصرف آن خواهد شد و این مطلب نیز از عوامل محدودکننده در مقیاس صنعتی به شمار می‌رود، غلظت ۰٫۵۱ مولار اسید سولفوریک به عنوان حد بهینه آن برای ادامه بررسی ثابت در نظر گرفته شد.

۳-۳- اثر دما

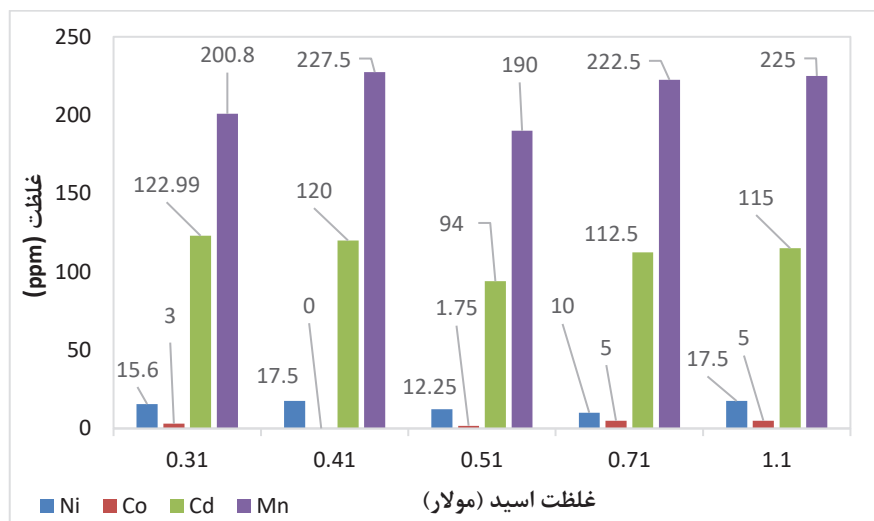
به طور کلی دما یکی از پارامترهای کلیدی در فرآیند لیچینگ محسوب می‌شود و طبق سوابق تحقیق بررسی شده، تاثیر مثبتی را بر راندمان دارد، به طوری که می‌توان گفت با افزایش آن راندمان و سینتیک انحلال نیز افزایش می‌یابد. در گزارش‌های تحقیقاتی که در این زمینه آورده شده است، به هنگام لیچینگ کانی‌های سولفیدی، گوگرد موجود در ساختار کانی بسته به دما به صورت مذاب، عنصری و یا به سولفات تبدیل می‌شود. این تحقیقات نشان داده است که در دماهای

غلظت اسید سولفوریک در محیط غلظت یون فریک مطابق با واکنش ۲ افزایش یافته و این افزایش غلظت سبب انحلال بیشتر ذرات روی موجود در محیط می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود سرعت این افزایش راندمان انحلال برابر نبوده و از یک حد به بعد، با اینکه موجب افزایش راندمان انحلال در کل شده ولی تاثیر محسوسی بر فرآیند نداشته است؛ بنابراین در حالت کلی می‌توان این‌گونه بیان کرد که اسید سولفوریک دارای اثر مثبت در غلظت‌های اولیه بر فرآیند انحلال است و در ادامه غلظت اسید اثر چندانی روی انحلال ندارد. نتایج حاصل با نتایج حاصل از پژوهش Lorenzo و همکارانش [۸]، Mubarak و همکارانش [۱۱] و Nikkhou [۲۸] مطابقت دارد. برای نمونه در پژوهش Lorenzo و همکارانش [۸]، با افزایش غلظت اسیدسولفوریک از ۰٫۲ به ۰٫۵۱ و از ۰٫۵۱ به ۱٫۰۲ مولار در شرایط غلظت آهن فریک ۰٫۳۶ مولار، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و چگالی پالپ ۵ درصد راندمان انحلال به ترتیب از ۵۱٫۸ به ۵۱٫۹ و از ۵۱٫۹ به ۵۲٫۵ درصد افزایش یافته است. علت افزایش نرخ استخراج در غلظت‌های پایین اسید را برخی محققان به رخداد مکانیزم حمله اسید به سطح اسفالریت بیان کرده‌اند [۱۷].

در شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب غلظت آهن و غلظت ناخالصی‌های موجود در محیط حین انحلال آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اسیدسولفوریک از ۰٫۳۱ به ۰٫۵۱ مولار، غلظت آهن از ۳۹٫۲۶ به ۴۲٫۰۵ مولار افزایش یافته است. از آنجایی که یکی از عوامل



شکل ۷: غلظت آهن و روی در محیط حین انحلال در غلظت اسید سولفوریک مختلف در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد، آهن فریک ۰٫۹ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون



شکل ۸: تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر انحلال ناخالصی‌های موجود در نمونه در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد، آهن فریک ۰٫۹ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون

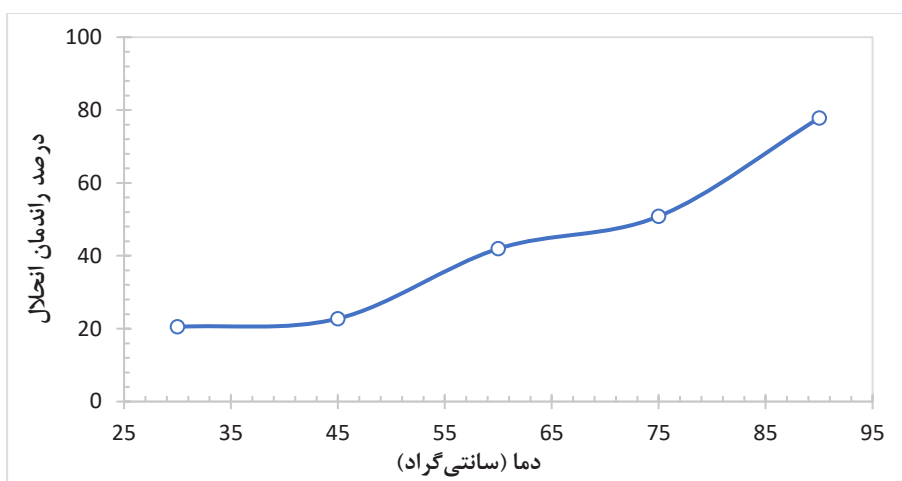
گرم بر لیتر و نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۹ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما، راندمان انحلال اسفالریت افزایش یافته است به صورتی که با افزایش دما از ۳۰ به ۹۰ درجه سانتی‌گراد پس از ۱۲ ساعت زمان واکنش، راندمان انحلال به ترتیب از ۲۰٫۴۹ به ۷۷٫۷۸ درصد افزایش یافته است. در تحقیق Lorenzo و همکارانش [۱۰] در دمای ۵۰ درجه

زیر ۱۵۹ درجه سانتی‌گراد قسمت عمده گوگرد به حالت عنصری بوده و موجب تشکیل شدن لایه رویین در سطح ذرات می‌شود. چنین پدیده‌هایی عامل مهم در جلوگیری از انحلال کامل کانی‌های سولفیدی به شمار می‌رود [۲۸-۳۰، ۷، ۶، ۳].

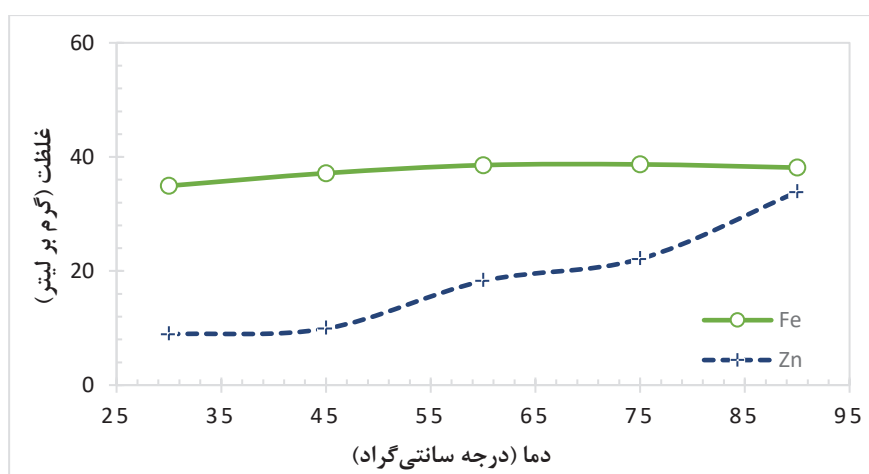
در این بررسی اثر دما در انحلال اسفالریت در محدوده ۳۰ الی ۹۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط غلظت اسید سولفوریک ۰٫۵۱ مولار، غلظت آهن ۰٫۹ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰

اکسیداسیون آهن فرس به فریک افزایش یافته که هرچه بیشتر باشد سبب افزایش انحلال اسفالریت در محیط می‌شود و از طرف دیگر باعث افزایش تخلخل لایه گوگردی غیرفعال تشکیل شده در سطح ذرات می‌شود. این لایه گوگردی عامل اصلی در کاهش نرخ انحلال در طی فرآیند است [۸]. تحقیق Lorenzo و همکارانش [۸]، بر این ادعا صحت گذاشته است. آنان گزارش دادند که گوگرد عنصری یک فیلم غیرمتخلخل در اطراف ذرات اسفالریت تشکیل می‌دهند که مانع انتقال جرم (انتقال یون فریک از محلول به سطح اسفالریت) می‌شود.

سانتی‌گراد و زمان انحلال ۶ ساعت، راندمان انحلال کمتر از ۴۰ درصد ثبت شد که با افزایش دما از ۵۰ به ۹۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان کمتر از ۵ ساعت، راندمان انحلال ۹۷٫۹ درصدی حاصل شد. در شکل ۱۰ غلظت آهن و روی در دماهای مختلف آورده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود، غلظت آهن با افزایش دما از ۳۰ به ۹۰ درجه سانتی‌گراد افزایش کمی را داشته ولی غلظت روی در محلول با افزایش دما، افزایش محسوس و چشمگیری را به دنبال داشته است. با افزایش دما از ۳۰ به ۹۰ درجه سانتی‌گراد از یک طرف سینتیک



شکل ۹: تاثیر دما بر راندمان انحلال در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، اسیدسولفوریک ۰٫۵۱ مولار، آهن فریک ۰٫۹ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون



شکل ۱۰: غلظت آهن و روی در محیط در دماهای مختلف در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، اسیدسولفوریک ۰٫۵۱ مولار، آهن فریک ۰٫۹ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون

افزایش یافته و در نهایت باعث افزایش نرخ تبدیل آهن فروس به فریک می‌شود. با افزایش غلظت آهن فریک در محیط نیز راندمان انحلال روی افزایش می‌یابد. در شکل ۱۲ غلظت آهن در محیط در نرخ‌های مختلف تزریق اکسیژن آورده شده است. با افزایش آهن که با افزایش نرخ تزریق اکسیژن رخ می‌دهد، راندمان انحلال افزایش می‌یابد. انحلال اکسیژن در محلول ارتباط مستقیمی با فشار جزئی اکسیژن دارد [۳۲]. انحلال گاز اکسیژن در محلول آبی با اکسید شدن یون‌های Fe^{2+} به وسیله مولکول‌های اکسیژن ادامه می‌یابد و اکسیژن محلول بر غلظت Fe^{3+} تاثیر می‌گذارد [۳۳]. ابتدای تحقیق تصمیم بر بررسی اثر این عامل در ۵ سطح (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ لیتر بر دقیقه) گرفته شد، ولی بر اساس آزمایش‌های اولیه در نرخ‌های بالاتر از ۳ لیتر بر دقیقه، تلاطم ایجاد شده بسیار بالا بوده کما اینکه ملاحظات صنعتی نیز نخواهد داشت. در نهایت با توجه به متغیر پاسخ فرض شده در این بررسی، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه به عنوان حالت بهینه آن در نظر گرفته شد. نکته حائز اهمیت در این زمینه که به کاهش نرخ تزریق اکسیژن منجر خواهد شد، توزیع هرچه بیشتر و بهتر اکسیژن در محیط انحلال است. چرا که بهبود این توزیع، سبب افزایش زمان ماند اکسیژن در محلول شده که به افزایش سینتیک واکنش منجر می‌شود.

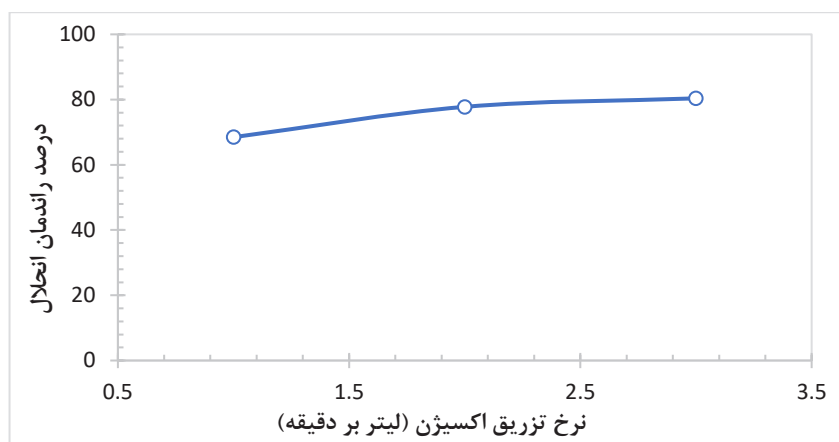
۳-۵- اثر نسبت جامد به مایع

از عوامل مهم تاثیرگذار بر راندمان انحلال نسبت جامد به مایع بوده که همچنین بیانگر ظرفیت تولید نیز خواهد بود. به

تصاویر SEM از کیک‌های حاصل از لیچ اسفالریت در گزارش Souza و همکارانش [۳۱]، نیز نشان می‌دهد که پس از ۴۵ درصد استخراج روی از اسفالریت، یک لایه گوگردی اطراف ذرات اسفالریت تشکیل شده است؛ بنابراین دما از یک سو با افزایش غلظت آهن فریک که عامل اصلی در انحلال اسفالریت است و از سوی دیگر با افزایش تخلخل‌پذیری لایه گوگردی تشکیل شده در اطراف ذرات، باعث افزایش راندمان انحلال شده است. با توجه به متغیر پاسخ که راندمان حداکثری روی فرض شده است، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان حالت بهینه آن در نظر گرفته شد. در مقیاس‌های بالاتر نیز تامین این دما یک چالش محسوب نشده و قابل دستیابی است.

۳-۴- اثر نرخ تزریق اکسیژن

اثر نرخ تزریق اکسیژن خالص به محیط انحلال در محدود ۱ الی ۳ لیتر بر دقیقه در شرایط غلظت اسید سولفوریک ۰/۵۱ مولار، غلظت آهن ۰/۹ مولار، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۱۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نرخ اکسیژن ورودی به محیط از ۱ به ۲ و ۳ لیتر بر دقیقه پس از ۱۲ ساعت زمان واکنش، راندمان انحلال به ترتیب از ۶۸/۴۸ به ۷۷/۷۸ و ۸۰/۳۷ درصد افزایش یافته است. دلیل این افزایش کاملاً واضح است چرا که با افزایش اکسیژن در محیط، احتمال تماس یون‌های آهن فروس با اکسیژن در محیط که شرط اول اکسید شدن آهن فروس به فریک است

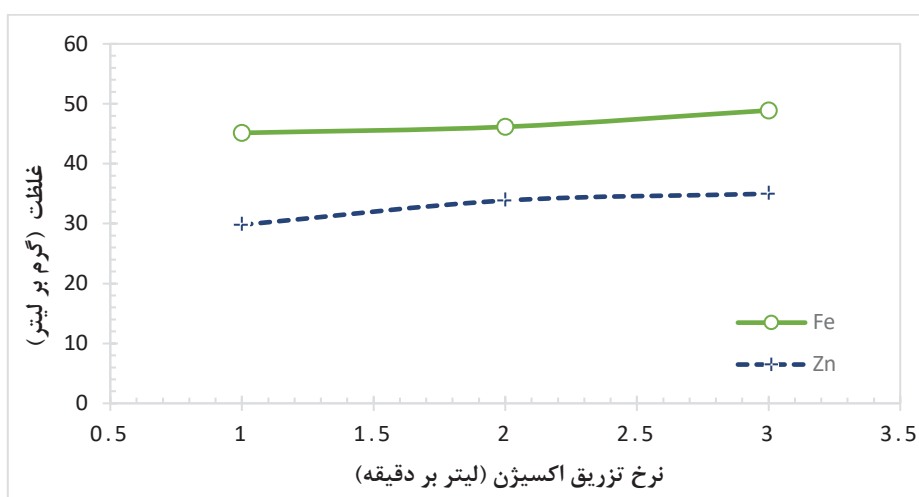


شکل ۱۱: تاثیر نرخ تزریق اکسیژن بر راندمان انحلال در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد، اسیدسولفوریک ۰/۵۱ مولار، آهن فریک ۰/۹ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون

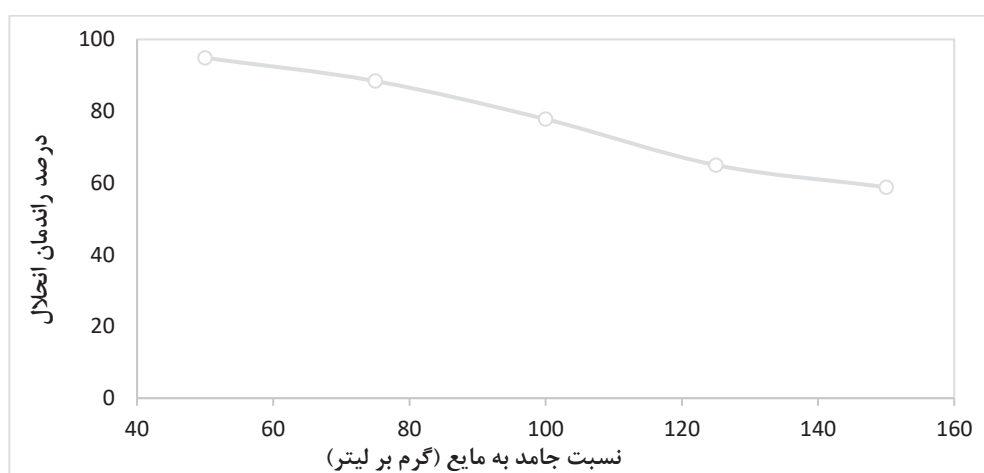
درجه سانتی‌گراد، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۱۳ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت جامد به مایع، راندمان انحلال کاهش می‌یابد. به طوری که راندمان انحلال پس از ۱۲ ساعت، با افزایش نسبت جامد به مایع از ۵۰ به ۱۵۰ گرم بر لیتر، به ترتیب از ۹۴٫۸۵ به ۵۸٫۸۳ درصد کاهش یافته است. دلیل این کاهش در راندمان انحلال کاهش مقدار اسید در واحد جامد به دلیل افزایش S/L و همچنین کاهش میزان اکسیدکنندگی عامل اکسیدان است [۱۱] در واقع، با کاهش درصد جامد، مقدار سولفات آهن موجود برای لیچینگ جامدات

عبارتی هرچه این نسبت بیشتر باشد به دنبال آن ظرفیت تولید نیز بیشتر خواهد بود. به طور کلی با افزایش نسبت جامد به مایع به دلیل بیشتر شدن ذرات جامد در واحد حجم محلول راندمان انحلال کاهش می‌یابد. انتخاب حد بهینه این نسبت در حالت کلی تابعی از قدرت اکسیدکنندگی عامل اکسیدان، دما و غلظت اسید است و تاثیر زیادی بر قابلیت اجرایی شدن و یا نشدن فرآیند در مقیاس‌های بالاتر را دارد.

اثر نسبت جامد به مایع بر راندمان انحلال در محدوده ۵۰ الی ۱۵۰ گرم بر لیتر در شرایط غلظت اسیدسولفوریک ۰٫۵۱ مولار، غلظت آهن فریک ۰٫۹ مولار، دمای واکنش ۹۰



شکل ۱۲: غلظت آهن و روی در محیط در نرخ‌های مختلف تزریق اکسیژن به محیط انحلال



شکل ۱۳: تاثیر نسبت جامد به مایع بر راندمان انحلال در شرایط: زمان انحلال ۱۲ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد، اسیدسولفوریک ۰٫۵۱ مولار، آهن فریک ۰٫۹ مولار، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون

اول بیشتر است. طبق این جدول، هر دو واکنش گرمازا بوده و انرژی آزاد گیبس منفی نشان‌دهنده خودبه‌خود بودن واکنش‌هاست. با توجه به شکل ۱۵ و نظر به اینکه پایدارترین محصولات تجزیه اسید سولفوریک H^+ و HSO_4^- هستند، بنابراین در شرایط آزمایش، محصول اولیه حاصل از شستشوی ZnS آبی $ZnSO_4$ است، بنابراین بر اساس انرژی آزاد گیبس، مقادیر واکنش ۲ و اطلاعات ارائه شده در شکل ۱۵، لیچینگ اسفالریت به وسیله سولفات آهن و اکسیداسیون گوگرد نشان داده شد. این امر بیانگر دخالت یون سولفات (با آنیون HSO_4^-) است که همراه با یون $ZnSO_4$ (هر دو مولکول بزرگتر)، باید در لایه گوگرد نفوذ پیدا کنند، بنابراین نفوذ این گونه‌ها می‌تواند یک مرحله محدودکننده واکنش باشد [۱۶]. از سوی دیگر، اثر سولفات آهن بر لیچینگ ZnS پذیرفته شده است به طوری که در آن سولفات آهن فروس به سولفات آهن فریک احیا و گوگرد عنصری و اسفالریت با حل شدن سولفات روی (آبی) مطابق با واکنش ۲ تشکیل می‌شود [۲۷]. این نشان

افزایش می‌یابد، بنابراین سینتیک سریع‌تری برای نسبت‌های جامد-مایع کمتر انتظار می‌رود [۲۹]. گرچه نسبت‌های خیلی پایین از لحاظ اقتصادی به صرفه نیست.

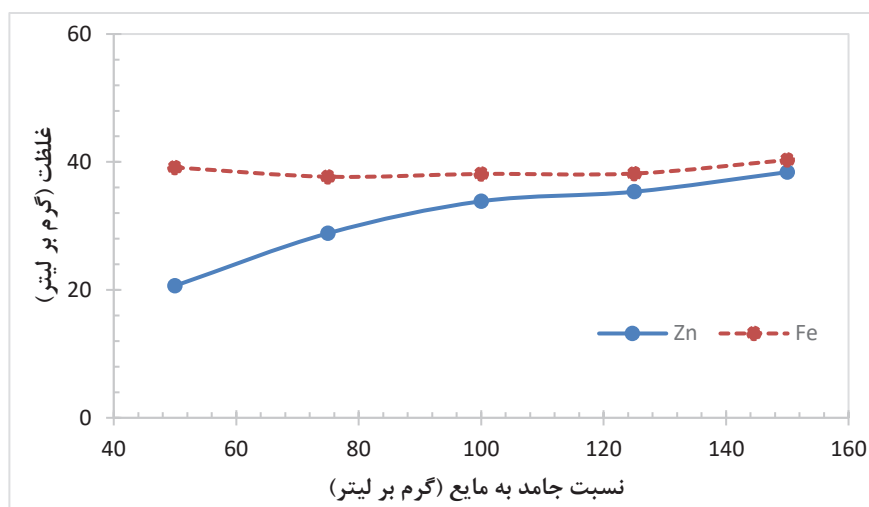
نتایج حاصل را می‌توان به این صورت تشریح کرد که با افزایش سهم اسفالریت در محلول، ویسکوزیته پالپ افزایش پیدا می‌کند که به کاهش انتقال جرم در نتیجه افزایش گوگرد عنصری در محیط منجر می‌شود [۳۱،۲۱،۱۹،۴]. به عبارتی عبور حلال و اکسیدکننده از لایه اطراف ذرات کندتر شده و به کاهش راندمان انحلال منجر می‌شود. از طرفی دیگر، با اینکه با کاهش S/L راندمان انحلال افزایش پیدا می‌کند ولی S/L پایین در حالت کلی متداول صنعت نبوده و باید حد بهینه‌ای برای نسبت جامد به مایع تعیین کرد. با افزایش نسبت جامد به مایع با وجود کاهش راندمان انحلال، افزایش غلظت روی در محلول اتفاق می‌افتد (شکل ۱۴) چرا که محتوای روی بیشتری به محیط انحلال وارد شده است. در نهایت با توجه به متغیر پاسخ در این تحقیق، نسبت جامد به مایع ۵۰ گرم بر لیتر به عنوان حالت بهینه لیچینگ در نظر گرفته شد که در این حالت راندمان انحلال ۹۴/۸۵ درصد حاصل شده است.

جدول ۳: داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های انحلال اسفالریت

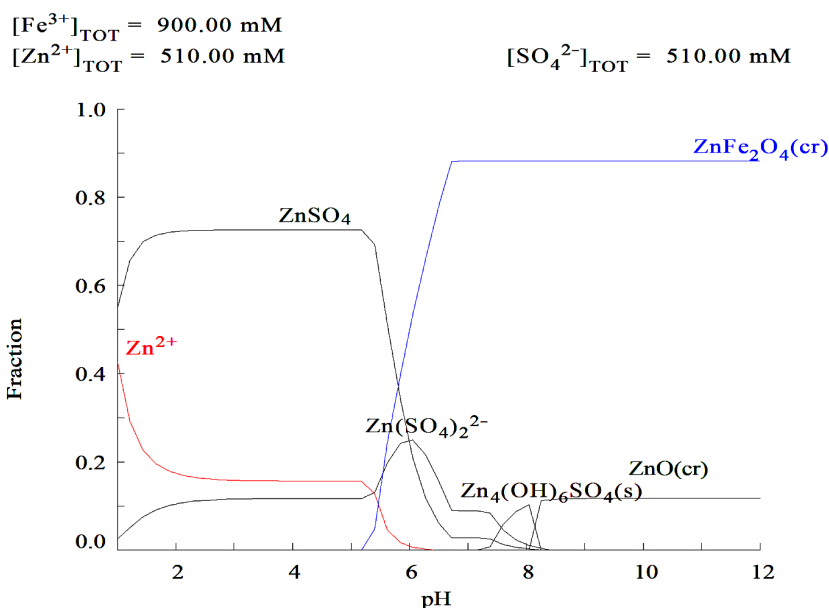
دما °C	Log(K)	انرژی آزاد گیبس kJ	آنتروپی J/K	آنتالپی kJ
$Fe_2(SO_4)_3 + ZnS_{(s)} \rightarrow ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S_{(s)}$				
۹۰	۸٫۲۲	-۵۷٫۱۲	۲۳٫۳۱	-۴۷٫۹۳
$2FeSO_{4(aq)} + H_2SO_4 + 0.5O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3(aq) + H_2O$				
۹۰	۴۴٫۱۷	-۳۰۷٫۳۱	-۲۵۸٫۰۷	-۴۰۰٫۸۰

۳-۶- بررسی ترمودینامیکی

طبق ثوابت تعادل محاسبه شده با نرم‌افزار HSC6 در واکنش‌های ۱ و ۲ که در جدول ۳ نشان داده شده است، ثابت تعادل واکنش ۲ یعنی اکسیداسیون به کمک اکسیژن و آهن بزرگتر و لذا ترجیح انجام این واکنش نسبت به واکنش



شکل ۱۴: غلظت آهن و روی در محیط انحلال در نسبت‌های مختلف جامد به مایع



شکل ۱۵: نمودار گونه‌های تشکیل شده در محلول لیچینگ اسفالریت در شرایط اسیدسولفوریک ۰٫۵۱ مولار و آهن فریک ۰٫۹ مولار

لیچینگ اسفالریت بر اساس مکانیزم نفوذ به دلیل ضریب بالای همبستگی بالاتر نسبت به مکانیزم واکنش شیمیایی معرفی شد، بنابراین ثوابت سرعت به دست آمده از نتایج، نیترات آهن با ثابت سرعت ۰٫۲۵۶ بیشتر نرخ نفوذ را دارد. در رتبه بعدی کلرید آهن ثابت سرعت ۰٫۱۹۵ را دارد. سولفات آهن فریک و سولفات آهن فرو با ۰٫۱۴۶ و ۰٫۰۴۵ به ترتیب پایین‌ترین نرخ نفوذ را دارند. با توجه به نتایج حاصل شده با افزایش غلظت اسیدسولفوریک تا یک حد، سینتیک و راندمان انحلال افزایش یافته ولی پس از آن تاثیر چندانی بر راندمان و نرخ انحلال اسفالریت ندارد. به عبارتی پس از غلظتی به بعد افزایش غلظت اسید در محیط انحلال تاثیری بر راندمان انحلال نداشته و صرفاً باعث هدررفت اسید در محیط انحلال می‌شود. دما از مهم‌ترین عوامل در دستیابی به راندمان‌های بالا بوده به طوری که با افزایش آن از ۳۰ به بالای ۸۵ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش حدود ۴ برابری راندمان می‌شود. نتایج نشان داد، با افزایش نسبت جامد به مایع، راندمان انحلال کاهش می‌یابد. به طوری که راندمان انحلال پس از ۱۲ ساعت، با افزایش نسبت جامد به مایع از ۵۰ به ۱۵۰ گرم بر لیتر، به ترتیب از ۹۴٫۸۵ به ۵۸٫۸۳ درصد کاهش یافته است.

۵- مراجع

[1] Melcher, G., Muller, E., and Weigel, H. (1976). "The

می‌دهد که گوگرد به وسیله گونه‌های سولفات آهن اکسید می‌شود و یون سولفات اجازه تشکیل سولفات روی را به عنوان گونه‌ای آبی می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، اثر پارامترهای غلظت آهن فریک، غلظت اسیدسولفوریک، دما، زمان، نرخ تزریق اکسیژن و نسبت جامد به مایع بر انحلال کنسانتره اسفالریت مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه حاصل شده غلظت اسیدسولفوریک ۰٫۵۱ مولار، آهن فریک ۰٫۹ مولار، نرخ تزریق اکسیژن ۲ لیتر بر دقیقه و دما واکنش ۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۲ ساعت و نسبت جامد به مایع ۵۰ گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج نشان دادند که عوامل کلیدی در دستیابی به راندمان‌های بالا در لیچینگ اسفالریت را غلظت آهن فریک، دما و نسبت جامد به مایع تشکیل می‌دهد که به طور کلی با افزایش غلظت عامل اکسیدان و دما و کاهش نسبت جامد به مایع، راندمان انحلال افزایش می‌یابد.

همچنین مشاهده شد که نوع آهن افزوده شده به محیط (Fe^{2+} و یا Fe^{3+}) و همچنین منبع تامین‌کننده آن ($Fe_2(SO_4)_3$ ، $FeCl_3$ و یا $Fe(NO_3)_3$) از عوامل تاثیرگذار بر نرخ انحلال اسفالریت در محیط است. بررسی سینتیکی نشان داد، بر اساس مدل هسته کوچک شونده، نحوه کنترل

- [13] Sadeghi, N., Moghaddam, J., and Ojaghi Ilkhchi, M. (2017). "Kinetics of zinc sulfide concentrate direct leaching in pilot plant scale and development of semi-empirical model". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 27(10): 2272-2281. DOI: 10.1016/s1003-6326(17)60253-x.
- [14] El Bar, D., and Barket, D. (2015). "The leaching of sulfide iron (II) with sulfuric acid". Journal of Mining Science, 51(1): 179-185. DOI: 10.1134/s106273911501024x.
- [15] Yang, B., Xie, X., Tong, X., Lan, Z., and Cui, Y. (2018). "Interaction between sphalerite and pyrite and its effect on surface oxidation of sphalerite". Physicochemical Problems of Mineral Processing, 54(2): 311-320.
- [16] Picazo-Rodríguez, N. G., Soria-Aguilar, M. D., Martínez-Luévanos, A., Almáguer-Guzmán, I., Chaidez-Félix, J., and Carrillo-Pedroza, F. R. (2020). "Direct Acid Leaching of Sphalerite: An Approach Comparative and Kinetics Analysis". Minerals, 10(4): 359. DOI: 10.3390/min10040359.
- [17] Crundwell, F. K. (2021). "The impact of light on the rate and mechanism of dissolution and leaching of natural iron-containing sphalerite, (Zn,Fe)S". Minerals Engineering, 160: 106702. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106702.
- [18] Nikkhou, F., Kartal, M., and Xia, F. (2021). "Ferric methanesulfonate as an effective and environmentally sustainable lixiviant for Zn extraction from sphalerite (ZnS)". Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 96: 226-235. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.017.
- [19] Salmi, T., Grénman, H., Bernas, H., Wärnå, J., and Murzin, D. Y. (2010). "Mechanistic modelling of kinetics and mass transfer for a solid-liquid system: Leaching of zinc with ferric iron". Chemical Engineering Science, 65(15): 4460-4471. DOI: 10.1016/j.ces.2010.04.004.
- [20] Dutrizac, J. E. (2006). "The dissolution of sphalerite in ferric sulfate media". Metallurgical and Materials Transactions B, 37(2): 161-171. DOI: 10.1007/bf02693145.
- [21] Markus, H., Fugleberg, S., Valtakari, D., Salmi, T., Murzin, D. Y., and Lahtinen, M. (2004). "Kinetic modelling of a solid-liquid reaction: reduction of ferric iron to ferrous iron with zinc sulphide". Chemical Engineering Science, 59(4): 919-930. DOI: 10.1016/j.ces.2003.10.022.
- [22] Levchuk, I. (2010). "Role of oxidation-reduction cycle of iron in direct leaching of zinc concentrate". Master's Thesis, Lappeenranta University of Technology.
- [23] Guler, E. (2016). "Pressure acid leaching of sphalerite concentrate. Modeling and optimization by response KIVCET cyclone smelting process for impure copper concentrates". JOM, 28(7): 4-8. DOI: 10.1007/bf03354289.
- [2] Bernasowski, M., Stachura, R., and Klimczyk, A. (2022). "Fuel Consumption Dependence on a Share of Reduction Processes in Imperial Smelting Furnace". Energies, 15(23): 9259. DOI: 10.3390/en15239259.
- [3] Latif, S. (2017). "Leaching of sphalerite using hydrogen peroxide in sulphuric acid media". Murdoch University.
- [4] Lampinen, M. (2016). "Development of hydrometallurgical reactor leaching for recovery of zinc and gold". Doctoral Dissertation, Lappeenranta University of Technology.
- [5] Henning, A. J. (2018). "Mechanisms and kinetics of atmospheric sphalerite oxidative and non-oxidative leaching". Stellenbosch: Stellenbosch University.
- [6] Nnanwube, I. A., Onukwuli, O. D., and Ezekannagha, C. B. (2024). "Kinetics of sphalerite dissolution for potential zinc recovery via oxidative leaching". Canadian Metallurgical Quarterly, 63(2): 1-12. DOI: 10.1080/00084433.2024.2306037.
- [7] Karimi, S., Rashchi, F., and Ghahreman, A. (2021). "The Evaluation of Sphalerite Surface Formed During Oxidative Leaching in Acidic Ferric Sulfate Media". Journal of Sustainable Metallurgy, 7(3): 1304-1313. DOI: 10.1007/s40831-021-00418-3.
- [8] Lorenzo-Tallafigo, J., Iglesias-Gonzalez, N., Romero, R., Mazuelos, A., and Carranza, F. (2018). "Ferric leaching of the sphalerite contained in a bulk concentrate: Kinetic study". Minerals Engineering, 125: 50-59. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.05.026.
- [9] Aydogan, S. (2006). "Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium". Chemical Engineering Journal, 123(3): 65-70. DOI: 10.1016/j.cej.2006.07.001.
- [10] Hasani, M., Koleini, S. M., and Khodadadi, A. (2016). "Kinetics of sphalerite leaching by sodium nitrate in sulfuric acid". Journal of Mining and Environment, 7(1): 1-12.
- [11] Mubarok, M. Z., Sukamto, K., Ichlas, Z. T., and Sugiarto, A. T. (2018). "Direct sulfuric acid leaching of zinc sulfide concentrate using ozone as oxidant under atmospheric pressure". Minerals & Metallurgical Processing, 35(3): 133-140. DOI: 10.19150/mmp.8462.
- [12] Xu, Z.-f., Jiang, Q.-z., and Wang, C.-y. (2013). "Atmospheric oxygen-rich direct leaching behavior of zinc sulphide concentrate". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23(12): 3780-3787. DOI: 10.1016/s1003-6326(13)62929-5.

- Minerals Engineering, 23(8): 606-615. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.02.005.
- [30] Wang, D.-w., Liang, Y.-j., Lin, Z., Peng, C., and Peng, B. (2022). "Comprehensive recovery of zinc, iron and copper from copper slag by co-roasting with SO_2-O_2 ". Journal of Materials Research and Technology, 19: 2546-2555. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.05.177.
- [31] Souza, A. D., Pina, P. S., Leão, V. A., Silva, C. A., and Siqueira, P. F. (2007). "The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate". Hydrometallurgy, 89(1-2): 72-81. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.05.008.
- [32] Kaskiala, T. (2005). "Determination of mass transfer between gas and liquid in atmospheric leaching of sulphidic zinc concentrates". Minerals Engineering, 18(12): 1200-1207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.006>.
- [33] Dreisinger, D. B., and Peters, E. (1989). "The oxidation of ferrous sulphate by molecular oxygen under zinc pressure-leach conditions". Hydrometallurgy, 22(1): 101-119. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90044-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90044-3).
- surface methodology". Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(1): 479-496.
- [24] Dutrizac, J. E., and Jambor, J. L. (2000). "Jarosites and their application in hydrometallurgy". Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40(1): 405-452.
- [25] Nikkhou, F., Xia, F., and Deditius, A. P. (2019). "Variable surface passivation during direct leaching of sphalerite by ferric sulfate, ferric chloride, and ferric nitrate in a citrate medium". Hydrometallurgy, 188: 201-215. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.06.017.
- [26] Muravyov, M., and Panyushkina, A. (2023). "Comparison of sphalerite, djurleite, and chalcopyrite leaching by chemically and biologically generated ferric sulfate solutions". Hydrometallurgy, 219: 106067. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106067.
- [27] Dehghan, R., Noaparast, M., Kolahdoozan, M., and Mousavi, S. (2008). "Statistical evaluation and optimization of factors affecting the leaching performance of a sphalerite concentrate". International Journal of Mineral Processing, 89(1-4): 9-16.
- [28] Nikkhou, F. (2021). "Formation mechanisms of surface passivating phases and their impact on the leaching kinetics of sphalerite (ZnS) and galena (PbS)". Murdoch University.
- [29] Santos, S. M. C., Machado, R. M., Correia, M. J. N., Reis, M. T. A., Ismael, M. R. C., and Carvalho, J. M. R. (2010). "Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate".

¹ Passive Layer² Roasting – Leaching - Electrowinning