

# تعیین مدل سینتیکی انحلال منیزیت در اسید نیتریک

نوشته: حسین آتشی\* و جعفر رهنما راد\*\*

\*دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران \*\*دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زاهدان، زاهدان، ایران

## Estimation of Kinetic Model of Magnesite Dissolution in Nitric Acid

By: H. Atashy\* & J. Rahnema-Rad\*\*

\* Sistan & Baluchestan University, Faculty of Chemical Engineering, Zahedan, Iran

\*\* Islamic Azad University, Basic Science Faculty, Department of Geology, Zahedan Branch, Zahedan, Iran

تاریخ دریافت: ۱۳۸۴/۱۰/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۰۳/۰۱

### چکیده

در این پژوهش تأثیر دما، زمان استخراج، سرعت دور همزن، غلظت اسید و اندازه ذرات بر آهنگ انحلال کانیهای منیزیت در اسید نیتریک در آزمایشگاه تحقیقی شد و نتایج آن نشان داد که آهنگ انحلال با کاهش اندازه ذرات و بالا رفتن دما افزایش می‌یابد. افزایش غلظت اسید در ابتدای واکنش منجر به افزایش سرعت انحلال شده و در غلظتهای بالاتر نه تنها تغییرات قابل توجهی در روند انحلال مشاهده نشد بلکه در مجموع، باعث افزایش زمان عملیات استخراج نیز گردید. این امر به دلیل تشکیل لایه محصولات بر سطح ذرات کانی در حین واکنش و در نتیجه مقاومت در برابر انحلال کانی است، که در مورد غلظتهای پایین و با ذرات ریزتر، تأثیر کمتری را نشان می‌دهد. نتایج سینتیکی به دست آمده بیانگر این است که اسیدشویی کانی منیزیت در اسید نیتریک از مدل سینتیکی  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = kt$  پیروی می‌کند و شرایط بهینه آزمایشها، در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، با غلظت اسید نیتریک ۵۰ درصد، اندازه ذرات ۲۵۰-۲۹۷ میکرون، سرعت همزن ۳۰۰ دور در دقیقه و زمان واکنش ۱۷۰ دقیقه است.

**کلیدواژه‌ها:** اسید نیتریک، انحلال، سینتیک، لایه محصولات، اسیدشویی، منیزیت، واکنش شیمیایی

### Abstract

The effect of temperature, mixer ratio and acid thickness on the rate of magnesite dissolution in nitric acid was investigated in this laboratory research. The result shows dissolution rate increases with rising temperature when the size of particles is reduced. At the beginning of the reaction, thicker acid increases the rate of dissolution but as the acid grows thicker not only there is no overwhelming changes obvious but also extends the duration due to product layer formed on the mineral grain surface during the reaction. This has less effect on thinner acid and smaller particles. The kinetic results shows that magnesite minerals dissolution in nitric acid follows the kinetic model, Optimized laboratory conditions are a temperature of 30 °C, nitric acid thickness of 50%, size of particles: 250-297., mixer ratio of 300 rounds per min. and reaction duration of 170 min.

**Keywords:** Nitric acid, Dissolution, Kinetics, Product layer, Leaching, Magnesite, Chemical reaction.

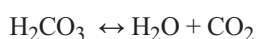
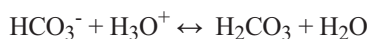
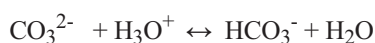
### مقدمه

بین کلسیم و منیزیم، روشهای مخصوص برای جداسازی آن مورد نیاز است. اگرچه تا به حال شرکت‌های مختلف در کشورهای صنعتی برای فرآوری منیزیت روشهای زیادی ارائه کرده‌اند (Copp, 1992; Loroy & Dastolfo, 1991).

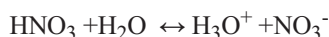
منیزیم از نظر فراوانی هشتمین عنصر در پوسته زمین است و در کانیهای زیادی وجود دارد. منیزیت، بروسیت و دولومیت، مهم‌ترین کانیهای منیزیم دار هستند. یکی از عمده‌ترین ناخالصیهای آنها کلسیم است. به دلیل شباهت شیمیایی زیاد



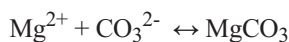
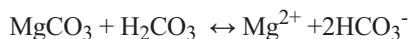
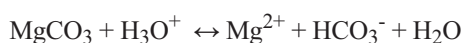
$\text{CO}_3^{2-}$ ، سپس یونهای  $\text{Mg}^{2+}$  در اثر هیدرولیز به  $\text{MgOH}^+$  و  $\text{Mg(OH)}_2$  و آیونها توسط پروتون به  $\text{HCO}_3^-$  و  $\text{H}_2\text{CO}_3$  تبدیل می‌شوند.



به عبارت دیگر اسید نیتریک با در اختیار گذاشتن یونهای  $\text{H}_3\text{O}^+$  سبب افزایش قابل توجه آهنگ انحلال می‌شود:



و به طور کلی یونهای  $\text{H}_3\text{O}^+$  در واکنش با  $\text{MgCO}_3$  به شکل زیر باعث حل شدن منیزیت می‌شوند:



### آزمایشها

#### اثر دما

در بررسی اثر دما، کلیه مراحل همانند آنچه که قبلاً ذکر شد انجام گردید. برای جلوگیری از تبخیر و خروج حلال، دمای واکنش فقط در محدوده ۲۰ تا ۶۰ درجه سلسیوس تغییر داده و آزمایشها برای هر دما جداگانه تکرار شدند (شکل ۱).

#### اثر اندازه ذرات

در بررسی اثر اندازه ذرات چهار ظرف آزمایش انتخاب شد و در هر یک ۵ گرم نمونه با اندازه ذرات ۵۹۶-۸۴۱م (میکرون)، ۴۲۰-۵۹۶م، ۲۹۷-۴۲۰م و ۲۵۰-۲۹۷م قرار گرفت. سپس ۱۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱:۱ با دمای ثابت ۳۰ درجه سلسیوس به آن اضافه شد. هر آزمایش ۳ ساعت به طول انجامید و هر ۲۰ دقیقه دو میلی لیتر نمونه از ظرف آزمایش برداشت و با آمونیاک غلیظ خنثی شد. در pH برابر ۸ تا ۸/۵ یونهای آهن موجود در نمونه به صورت  $\text{Fe(OH)}_3$  رسوب کردند. پس از صاف کردن، برای رسیدن به pH ۱۰، به محلول حاصل یک میلی لیتر بافر  $(\text{NH}_3^+/\text{NH}_4\text{Cl})$  و سپس برای تعیین غلظت در حضور معرف اریوکروم سیاه T توسط EDTA ۰/۱ مولار، به محلول ۳۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. شکل ۲، نتایج به دست آمده از درصد بازیافت منیزیت نسبت به زمانهای مختلف را نشان می‌دهد.

به منظور کنترل نتایج، بار دیگر چهار آزمایش با همان شرایط پیشین انجام

اما به دلیل ارزش مند بودن این محصول، تمامی دانش فنی مربوط به تولید و استفاده آن، نظیر معادله مدل انحلال و پارامترهای مؤثر بر آن منتشر نشده است (Darryl & Butt, 1996 ; Fuerstenau et al., 1987). اولین گام برای به دست آوردن دانش فنی بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرایندهای انحلال منیزیت، ارائه معادلات مربوط به واکنش فرایند انحلال است (Hurst, 1991; Atashy et al., 2005).

### روش تحقیق و آزمایش

#### مواد

در این پژوهش، برای انحلال نمونه‌ها از اسید نیتریک ۹۸٪ و آب مقطر دو بار تقطیر شده، برای تعیین نوع ترکیبات سنگ معدن، از تجزیه XRD مدل Advance ساخت شرکت Bruker و برای تعیین درصد اکسیدها از دستگاه XRF دانشکده معدن دانشگاه صنعتی امیرکبیر استفاده شد. نمونه‌ها، از معدن منیزیت قلعه‌بید واقع در جنوب باختر زاهدان، تهیه و ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱، ارائه شده است.

#### دستگاهها

آزمایشهای انحلال منیزیت در اسید نیتریک، در یک ظرف ۳۰۰ میلی لیتری در حمام آب انجام شد. این ظرف مجهز به ابزار نمونه‌گیری، دماسنج و همزن مغناطیسی بوده و آزمایشها با سرعت همزن ۳۰۰ دور در دقیقه انجام شدند. برای هر آزمایش، ۵ گرم نمونه منیزیت با اندازه ذرات ۲۵۰ تا ۲۹۷ میکرون در ۱۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱:۱ ریخته شد.

در فاصله زمانهای مختلف، از ظرف واکنش ۲ میلی لیتر نمونه برداری و با آمونیاک غلیظ خنثی شد تا pH به ۸ برسد و آهن نمونه به صورت  $\text{Fe(OH)}_3$  رسوب کند. سپس محلول صاف شده، همزمان فیلتر شد و با حدود ۳۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق شد.

با استفاده از یک میلی لیتر بافر pH = ۱۰ که از اختلاط ۵۷ گرم آمونیم کلرید در یک لیتر محلول آمونیاک ساخته شده بود، pH نمونه تثبیت شد. این محلول در حضور معرف اریوکروم سیاه T و توسط EDTA ۰/۱ مولار تیترا شد. با استفاده از حجم EDTA مصرفی، مقدار منیزیم استخراج شده محاسبه گردید. این آزمایش در دماهای مختلف تکرار شد.

### تئوری و سازوکار انحلال

هنگامی که ذرات منیزیت در تماس با محلول اسید نیتریک قرار می‌گیرند، در ابتدا و به تدریج کربنات منیزیم به کمک مولکولهای آب به یون  $\text{Mg}^{2+}$

مخلوط کننده می تواند اثر قابل توجهی روی افزایش ضریب ثابت داشته باشد زیرا در این شرایط همزن باعث انتقال یونهای ( $H^+$ ) به سطح ذرات جامد شده و در نتیجه پیشرفت واکنش را تسریع می کند.

آزمایشهای زیادی برای تعیین تأثیر این مقاومت انجام شد اما افزایش، یا کاهش دور همزن تأثیر قابل توجهی بر روی نتایج نداشت. شکل ۵ تأثیر دور همزن بر میزان بازیافت منیزیم را نشان می دهد. بنابراین مقاومت قشر خارجی نمی تواند کنترل کننده سرعت واکنش باشد.

### نفوذ یونهای ( $H^+$ ) اسید از لایه پوششی

اگر نفوذ یونهای ( $H^+$ ) اسید از لایه پوششی تشکیل شده در اطراف ذره جامد کنترل کننده باشد، رسوب حاصل از حل مواد، روی ذرات منیزیت می نشیند و پدیده پوشش ایجاد می شود. به دلیل خلل و فرج کم موجود در لایه ایجاد شده، مسئله مقاومت در مقابل نفوذ یونهای ( $H^+$ ) به عمق ذره اهمیت پیدا می کند.

بازیابی منیزیم در غلظتهای مختلف اسید نیتریک، وابستگی سرعت واکنش به اسید را نشان می دهد (شکل ۴). اگر چه افزایش غلظت اسید در ابتدا باعث سرعت بخشیدن به انحلال کانی می شود، ولی با گذشت زمان، روی ذرات، لایه ای از محصولات به وجود می آید و باعث افت تدریجی آهنگ انحلال می گردد (شیب خطوط مماس بر منحنیهای شکل ۴ در غلظتهای بالا، در ابتدا زیاد ولی با مرور زمان به شدت کاهش می یابد). از طرفی سرعت واکنش تا حدودی نیز به اندازه ذرات حساس است (شکل ۶). ستبرای لایه پوششی، در ذرات بزرگتر بیشتر و واکنش استخراج به طور قابل توجهی تحت تأثیر نفوذ اسید به درون لایه ها است.

سینتیک واکنش انحلال، با پیروی از مدل های فرضی مختلف بررسی شد. همان گونه که برای هر مدل و یا طرح مربوط به پیشرفت واکنش، مدل ریاضی معادله سرعت نمایش داده می شود، برای واکنشهای مذکور نیز معادلات سرعتی مختلف نیز در نظر گرفته شد. بدین ترتیب با در نظر گرفتن مراحل مختلف کنترل کننده سرعت، مدل های متفاوتی استخراج شدند. با استفاده از داده های تجربی به دست آمده و به کارگیری روش رگرسیون، ضرایب ثابت سرعت محاسبه شدند. بر این اساس سرعت انحلال منیزیت، به شکل زیر نوشته می شود:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = kt$$

در شکل های ۶ و ۷ مقادیر تابع بر حسب زمان رسم شده اند.

### واکنش یونهای ( $H^+$ ) با ذره جامد

با افزایش دما ضریب ثابت سرعت واکنش بیشتر و در نتیجه مقاومت واکنش استخراج کم می شود. استخراج منیزیم از خاک منیزیت تحت تأثیر این مقاومت

شد. پس از ۲ ساعت مقدار منیزیم حل شده اندازه گیری و نتایج در شکل ۳ نشان داده شد.

### اثر غلظت اسید نیتریک

چهار آزمایش در دمای ۳۰ درجه سلسیوس انجام شد. در هر ظرف آزمایش، ۵ گرم نمونه با اندازه ذرات ۲۵۰ میکرون وارد و سپس ۱۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک با غلظتهای متفاوت به آن اضافه شد. مانند آزمایشهای پیشین، هر ۲۰ دقیقه، ۲ میلی لیتر نمونه برداشت و مقدار منیزیم حل شده اندازه گیری شد. نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است.

### اثر دور همزن

دور همزن، برای ذرات کوچک، تقریباً تأثیری بر میزان استخراج نداشت. در دورهای بسیار بالا، آهنگ انحلال اندکی افزایش یافت (شکل ۵). این آزمایشها نیز با اسید نیتریک ۱:۱ و در دمای واکنش ۳۰ درجه سلسیوس انجام شد.

### نتایج و بحث

در طی انجام آزمایشها برای تعیین شرایط بهینه انحلال کانی منیزیت به این نتیجه رسیده شد، که در ذرات خاکه کانی، سه مقاومت عمده در برابر نفوذ اسید وجود دارد:

- مرحله ۱- نفوذ اسید به درون قشر خارجی احاطه کننده ذرات تا سطح جامد
  - مرحله ۲- نفوذ یونهای ( $H^+$ ) اسید، از لایه پوششی تشکیل شده در اطراف ذره تا سطح هسته ترکیب نشده
  - مرحله ۳- واکنش یونهای ( $H^+$ ) با ذره جامد در سطح ذره (زیر لایه پوششی)
  - مرحله ۴- خروج محصولات حل شده از لایه پوششی و نشست آن روی سطح خارجی لایه
  - مرحله ۵- نفوذ و حرکت محصولات حل شده از قشر (احاطه کننده ذرات جامد) به درون سیال.
- در تمام مراحل ذکر شده، مرحله ای که بیشترین مقاومت را در برابر واکنش ایجاد می کند، کنترل کننده سرعت است. هر یک از آنها در زیر تشریح می شوند.

### نفوذ اسید به درون قشر خارجی

اگر اثر مقاومت مربوط به قشر خارجی یا به عبارتی نفوذ یونهای ( $H^+$ ) اسید به درون قشر احاطه کننده ذرات جامد، تا سطح جامد، کنترل کننده باشد، ضریب ثابت واکنش تقریباً برابر ضریب انتقال جرم یونهای ( $H^+$ ) اسید بوده و دور



کنترل کننده با تغییر دما از یک مرحله به مرحله دیگر منتقل و از یک سری مراحل پشت سر هم تشکیل شده است. در مجموع واکنش از مدل سینتیکی  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = kt$  که به دما بسیار حساس است پیروی می کند. اثرات غلظت اسید نیتریک بر روی نمونه نشان می دهد که اسید نیتریک در غلظتهای زیاد، آهنگ واکنش را کاهش می دهد. این خود نشانگر ایجاد لایه خاکستر از مواد محصول بر روی ذرات منیزیت است. هر چه غلظت اسید بیشتر باشد، ستبرای خاکستر بیشتر است و اثرات مؤثرتری بر کاهش سرعت از خود نشان می دهد. نتایج حاصل از آزمایشها در دماهای مختلف نشان دهنده این است که ضریب ثابت آهنگ واکنش با دما به طور چشمگیر افزایش می یابد. اندازه ذرات نمونه نیز عامل مهمی در آهنگ انحلال منیزیت است. هر چه ذرات نمونه ریزتر باشد، زمان لازم برای واکنش استخراج کمتر شده و در نتیجه با جلوگیری از پدیده پوشش یا کاهش ستبرای لایه به دور ذرات توسط محصولات تولیدی، میزان بازیابی منیزیم افزایش می یابد. اگر فرایند استخراج منیزیت توسط اسید نیتریک، در دماهای بالا انجام شود، گذشته از هزینه های زیاد انرژی، اسید بیشتر تبخیر شده و همین طور وجود بخار اسید در فضا، در تجهیزات فرایندی، خوردگی شدیدتری ایجاد می کند. برای جلوگیری از به وجود آمدن چنین شرایطی و برای حصول درجه تبدیل ۹۵ درصد، شایسته است شرایط بهینه زیر:

دمای واکنش ۳۰ درجه سلسیوس، اندازه ذرات ۲۹۷ - ۲۵۰ میکرون، سرعت دور همزن ۳۰۰ دور در دقیقه، زمان استخراج ۱۷۰ دقیقه و غلظت اسید نیتریک ۵۰ درصد، انتخاب شود.

### سپاسگزاری

بدینوسیله از جناب آقای مهندس تعویذی مدیر کل محترم اسبق معادن و فلزات استان که در انجام این پژوهش کمال همکاری و مساعدت را داشته اند، سپاسگزاری می شود.

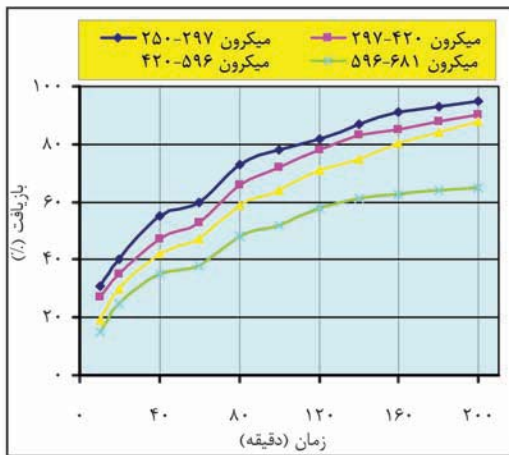
نیز می باشد. تأثیر دمای فرایند بر سرعت واکنش استخراج در تصاویر ۱ و ۷، نشان داده شده است. همان گونه که از نتایج پیداست، فرایند انحلال، تحت تأثیر واکنش بین اسید و ذرات منیزیت است. تحلیل داده ها نشان می دهد که سینتیک واکنش از نوع مدل های متجانس نیست و از معادله  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = kt$  که به دما بسیار حساس است، مطابقت و پیروی می کند. در این رابطه  $x$  درصد منیزیم استخراج شده و  $k$  ثابت سرعت واکنش است. نمودار تابع  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = kt$  بر حسب زمان استخراج، برای دماهای مختلف رسم شده است. از شیب هر خط، مقدار  $k$  محاسبه می شود. با افزایش دما شیب هر خط تغییر می کند. بر اساس معادله آرنیوس  $k = k_0 e^{-E/RT}$ ،  $k$  تابعی از دمای فرایند است. با رسم نمودار لگاریتم  $R$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  می توان مقدار متوسط انرژی فعال سازی انحلال منیزیت در اسید نیتریک را به دست آورد. روند وابستگی  $R$  به دما در شکل ۸ نشان دهنده یک سازوکار چند مرحله ای است. هر مرحله، انرژی فعال سازی مربوط به خود را دارد. اگر چه انجام آزمایشها به دلیل محدودیتهای دمایی و برای جلوگیری از تبخیر، در گستره دمایی چندان وسیعی امکان پذیر نبود، اما با توجه به نتایج به دست آمده در سری آزمایشها، اثر دما، اثر اندازه ذرات و تأثیر دور همزن همه دال بر چند مرحله ای بودن واکنش است. با استفاده از شیب خطوط به دست آمده در شکل ۸، مقدار میانگین انرژی فعال سازی برابر  $E = 5940 \text{ cal mol}^{-1}$  به دست می آید. زیاد بودن انرژی فعالیت بیانگر آن است که مقاومت مربوط به واکنش سطحی، کنترل کننده بوده و از مراحل دیگر آهسته تر است.

### نتیجه گیری

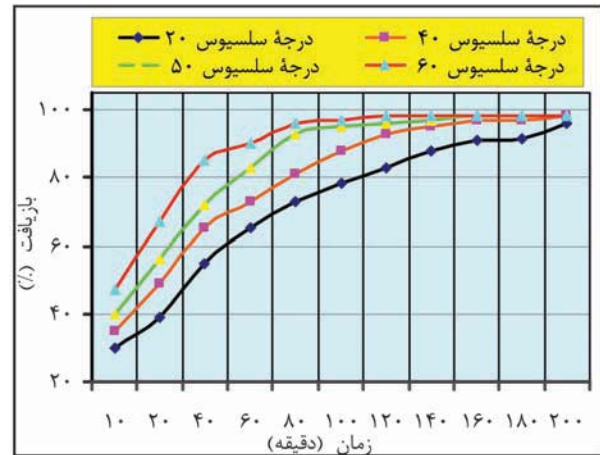
تغییر در مقدار انرژی فعالیت با دما نشانگر جهشی در سازوکار کنترل کننده واکنش است. زیاد بودن انرژی فعالیت نشان دهنده یک واکنش خیلی حساس در برابر دما است. تغییر  $E$  با اضافه شدن دما از  $A$  به  $D$  بیان کننده آن است که سازوکار

جدول ۱- تجزیه شیمیایی نمونه منیزیت قلعه بید

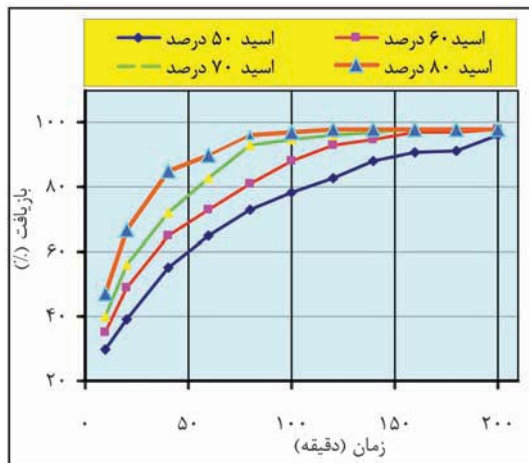
در صد وزنی	نوع اکسید
۶	SiO <sub>2</sub>
۱/۱	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۲۴	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۳/۶۴	CaO
۴۱/۹۲	MgO
۴۷/۱	I.o.L
۱۰۰	جمع کل



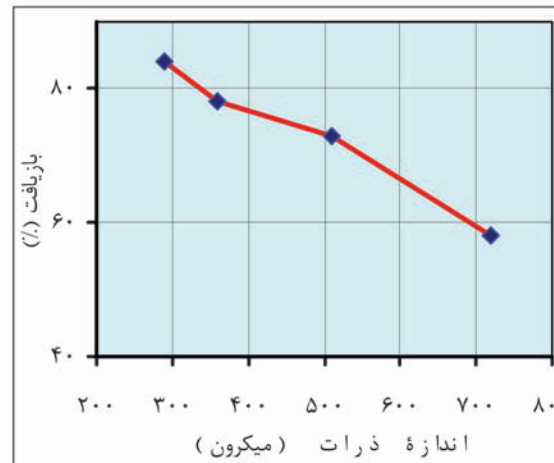
شکل ۲- اثر اندازه ذرات به میکرون بر میزان بازیابی منیزیم



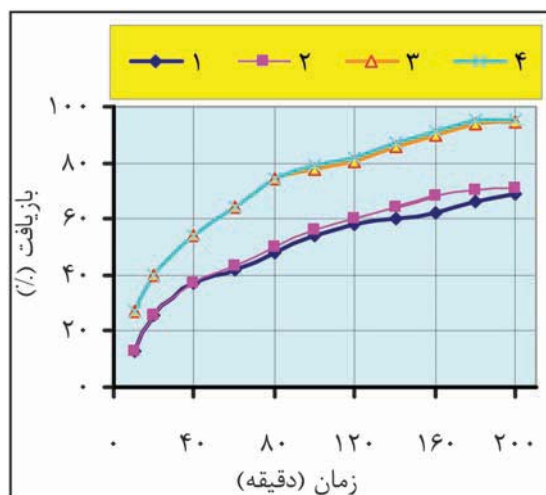
شکل ۱- اثر دمای ۲۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سلسیوس بر میزان بازیابی منیزیم



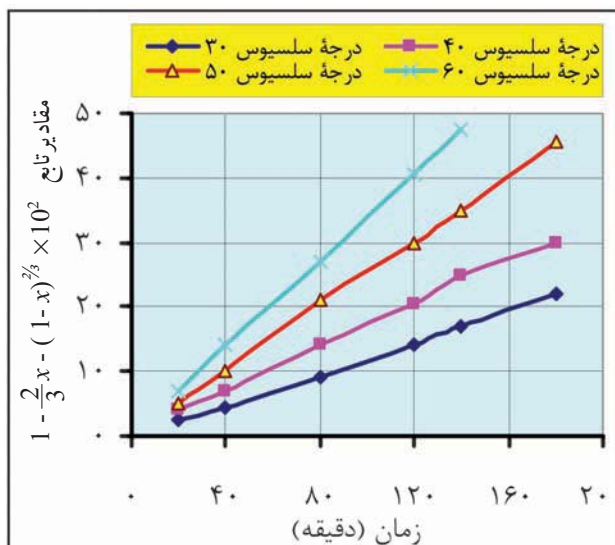
شکل ۴- اثر غلظت اسید نیتریک بر میزان بازیابی منیزیم



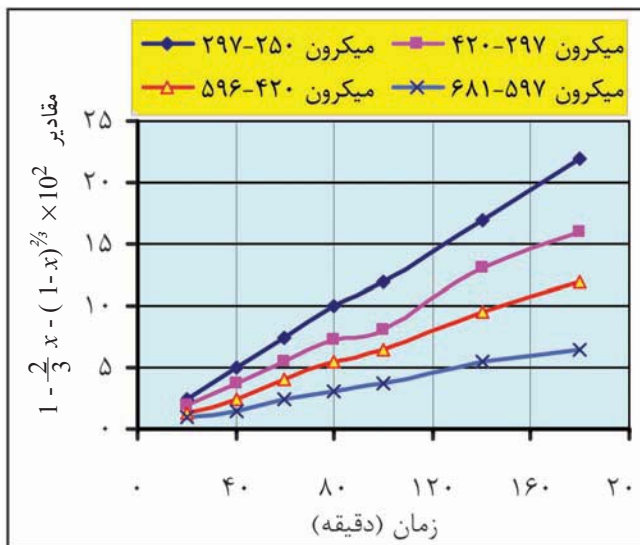
شکل ۳- اثر اندازه ذرات بر میزان بازیابی منیزیم در فاصله زمانی ۱۲۰ دقیقه.



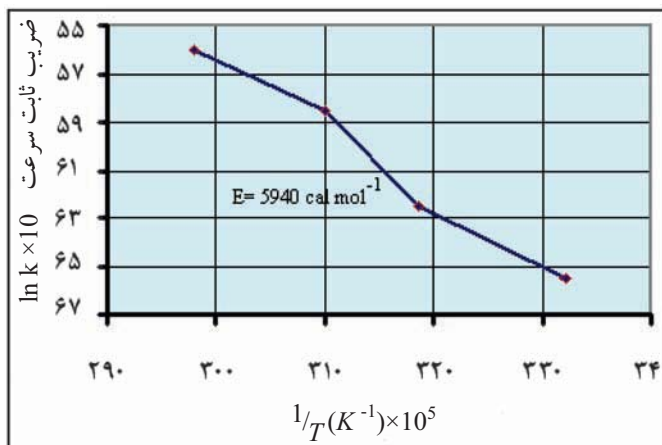
شکل ۵- اثر دور همزن بر میزان بازیابی منیزیم. مقادیر مربوط به منحنیهای ۱ تا ۴ به ترتیب عبارت است از: (۱) ۳۰۰ دور در دقیقه با اندازه ذرات ۴۸۱-۵۹۶، (۲) ۶۰۰ دور در دقیقه با اندازه ذرات ۴۸۱-۵۹۶، (۳) ۱۰۰ دور در دقیقه با اندازه ذرات ۲۵۰-۲۹۷ میکرون و (۴) ۶۰۰ دور در دقیقه با اندازه ذرات ۲۵۰-۲۹۷ میکرون



شکل ۷- مقادیر تابع  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = kt$  بر حسب زمان در دماهای مختلف



شکل ۶- مقادیر تابع  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = kt$  بر حسب زمان و تأثیر اندازه ذرات



#### علائم و نشانه ها

(cal/mol <sup>-1</sup> )	E	انرژی فعال سازی
(min <sup>-1</sup> )	k <sub>0</sub>	ثابت معادل آرینوس
(min <sup>-1</sup> )	k	ثابت آهنگ واکنش سطحی
(deg k)	T	دمای مطلق
(min)	t	زمان
(%)	x	درصد منیزیم حل شده
(cal/mol. °k)	R	ثابت گازها
Loss on Ignition	L.o.I	کاهش وزن در اثر دما

شکل ۸- تغییر در مقدار انرژی فعالیت مبین تغییر سازوکار کنترل کننده واکنش است.

#### References

- Atashy, H., Teherani Rad, SH. & Mahdavian, M., 2005- Cinetic's study of calcined magnesia leaching with ammonium chloride. tenth annual congress of chemical engineering and chemistry, Zahedan, I.R. Iran
- Copp, A.N., 1992- Magnesia/ Magnetite. Am. Ceram. Soc. Bull. 71 (5), 808-812.
- Darryl, P. & Butt, B., 1996- Kinetics of thermal dehydroxylation and carbonation of magnesium hydroxide. Am. Ceramic Soc. Bull. 79 (7), 1892-98.
- Fuerstenau, M.C., Nebo, C.O., Elango, B.V. & Han, K.N., 1987- The kinetics of leaching galena with ferric nitrate. Met. Trans. Bull., 18 B, 25-30.
- Hurst, H.J., 1991- The thermal decomposition of magnesite. Thermochim Acta, 189 (1), 6-91.
- Loroy, E. & Dastolfo, P., 1991- Production of high purity magnesium oxide by selective chlorination. Light Metals, 1181-88.