

## **Кинетика восстановления шлака Isasmelt с высоким содержанием свинца при температуре от 1073К до 1473К**

*Xinmei HOU<sup>1),2)</sup> and Baojun ZHAO<sup>2)</sup> and Kuo-Chih CHOU<sup>1)</sup>*

*1) Государственная лаборатория Прогрессивной Металлургии Пекинского Научно-Технологического Университета, Пекин 100083, Китай*

*2) Пирометаллургический Научно-Исследовательский Центр, Университет Квинсленда, Сент-Люсия, Брисбен, Квинсленд 4072, Австралия*

**Реферат:** Использование печи Isasmelt в значительной степени упрощает технологический процесс и позволяет более эффективно улавливать SO<sub>2</sub> и неорганизованные выбросы свинца. В дополнение, шлак с высоким содержанием свинца содержит малое количество серы (<0,5%) по сравнению с агломератом, что в свою очередь сокращает ряд экологических проблем, связанных с работой шахтной печи. Следовательно, печь Isasmelt имеет многообещающие перспективы применения в области производства свинца и может заменить стандартные агломерационные установки в современном производстве свинца. Богатый свинцом шлак из печи Isasmelt используется в качестве сырья свинцовой шахтной печи для производства металлического свинца. Для оптимизации работы свинцовой шахтной печи, важно очень хорошо понимать все реакции и кинетику процессов, происходящих во время восстановления свинцового шлака в шахтной печи. В данном исследовании также проводились комплексные эксперименты по восстановлению свинцового агломерата в углеродных тиглях в температурном диапазоне от 1073 до 1473К. Для сравнения кинетики восстановления проводилось комплексное исследование на промышленных агломератах и синтетических шлаках. Для каждой пробы степень завершенности реакции измерялась с помощью определения объема полученного газа при данной температуре и времени. Для всех шлаков, анализируемых при фиксированной температуре, скорость реакции между шлаком и углеродом, сначала была очень быстрой, а затем снижалась по мере повышения степени завершенности реакции. Между шлаком и углеродом при температурах ниже 1173К происходит лишь ограниченное взаимодействие. При температурах выше 1173К скорость реакции значительно повышается с ростом температуры. В случае с агломератом и шлаком было установлено, что при температуре 1473К между пробой агломерата и углеродом формируется слой металлического свинца. Слой металлического свинца сокращает контактную

поверхность между агломератом и углеродом, тем самым снижая общую скорость реакции. Жидкая фаза в составе исследуемого шлака начинает формироваться примерно с 1073К. Доля жидкой фазы увеличивается с ростом температуры. Реакция восстановления происходит в процессе реакции жидкое-твердое. Кинетика реакции контролируется химически на начальном этапе; а диффузией при более длительном интервале времени. Рассчитали условную энергию активации 83,8 кДж/моль (контроль химической реакцией) и 224,9 кДж/моль (контроль диффузией) для реакции восстановления агломерата. Для синтетического шлака энергия активации реакции составила 102,9 кДж/моль на начальной стадии и 259,4 кДж/моль на стадии контроля диффузией.

**Ключевые слова:** Восстановительная реакция, шлак с высоким содержанием свинца, кинетика

## 1. ВВЕДЕНИЕ

По сравнению со свинцовыми шахтными печами, которые в большей степени применяются в технологии получения первичного металлического свинца [1], использование печи Isasmelt в значительной степени упрощает технологический процесс и позволяет более эффективно улавливать  $SO_2$  и неорганизованные выбросы свинца. В дополнение шлак с высоким содержанием свинца содержит малое количество серы ( $<0,5\%$ ) по сравнению с агломератом и, следовательно, уменьшает экологические проблемы, связанные с работой шахтной печи [2]. Следовательно, печь Isasmelt имеет многообещающие перспективы использования в области производства свинца и может заменить стандартные агломерационные установки в современном производстве свинца. Например, на заводе YMG в Цюйцзин, провинция Юньнань, Китай, агломерационная установка была заменена на свинцовую печь Isasmelt, что в свою очередь дало свои положительные результаты в определенной степени [3, 4].

В технологическом процессе, где используется печь Isasmelt, богатый свинцом шлак из печи Isasmelt используется в качестве сырья для свинцовой шахтной печи для производства металлического свинца. Для оптимизации работы свинцовой шахтной печи, важно очень хорошо понимать все реакции и кинетику процессов, происходящих во время восстановления свинцового шлака в шахтной печи. Твердый углерод широко используется в качестве реагента для восстановления свинца из шлака с высоким содержанием свинца. В литературе имеется несколько статей о кинетике восстановления оксида свинца или свинцового шлака. Upashya K.

[5] исследовал кинетику восстановления оксида свинца углеродом, растворенным в железе при 1673К, в жидком шлаке. Он показал, что скорость реакции на начальной стадии регулируется химической реакцией, а затем - переносом масс. Н. Н. Кинаев др. [6] измерили скорость восстановления шлака PbO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> с использованием углерода с концентрацией PbO от 3 до 100% при температуре 1423-1573К. Результаты показали, что восстановление свинцовых шлаков углеродом - это контролируемая химическая реакция. Дополнительно В. J. Zhao и др. [7] проводили эксперименты на промышленном свинцовом агломерате и синтетическом свинцовом шлаке с условными микроструктурами и характеристиками восстановления в газовых смесях CO/CO<sub>2</sub>. В настоящее время в литературе очень мало информации о поведении шлака богатого свинцом в процессе восстановления с использованием твердого углерода в качестве восстановителя при низкой температуре, а именно от 1073-1473К, что имеет важное значение для промышленности.

Цель настоящего исследования изучить поведение шлака Isasmelt в процессе восстановления при низкой температуре. В данном исследовании будут измеряться и сравниваться характеристики восстановления промышленного свинцового агломерата и синтетических свинцовых шлаков. Исходя из этих данных, будет анализироваться кинетика реакции восстановления.

## **2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1 Подготовка проб свинцового агломерата и шлака**

Проба агломерата, которая используется в данном исследовании, представляет собой стандартный свинцовый агломерат с завода YMG в Цюйцзин, провинции Юньнань, Китай. Состав исходной пробы, которая использовалась в эксперименте по восстановлению, представлен в Таблице 1. Железо может присутствовать в пробе как двухвалентное, так и трехвалентное, но специальных анализов не проводилось. Все железо было рассчитано по Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в целях описания на основе предположения, что пробы были получены путем окисления в воздухе.

Синтетические свинцовые шлаки подготавливались в лаборатории из порошков PbO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub> высокой степени чистоты. Содержание PbO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически одинаковое в пробе, с меньшим соотношением CaO/SiO<sub>2</sub> (как показано в Таблице 1).

Гранулированную смесь весом примерно 1000 г помещают в алюмосиликатный тигель и нагревают в печи до 1373-1423К в течение 60 минут. После этого шлак медленно охлаждают в тигле. Для перемешивания шлака во время эксперимента использовали аргоновый газ, который

подавали со скоростью 5000 мл/мин.

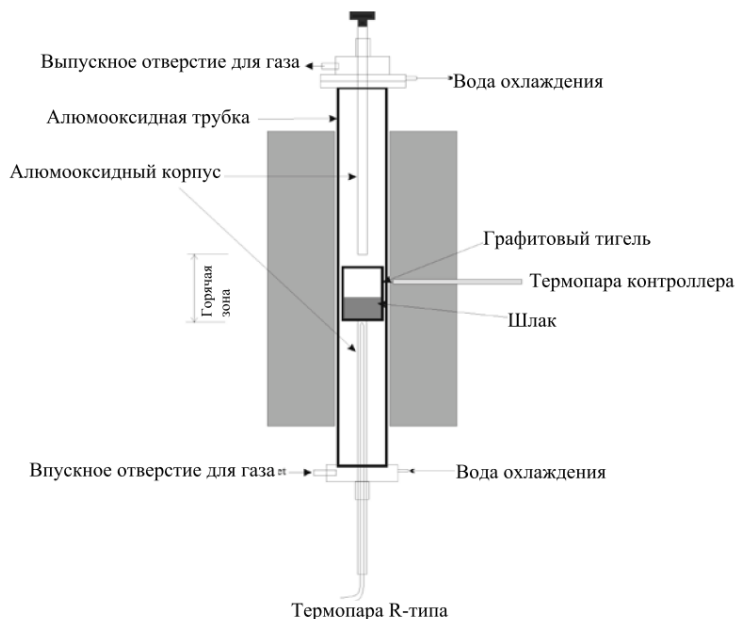
**Таблица 1** Состав исходных проб, используемых в экспериментах по восстановлению

Проба	Состав (вес%)					
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	PbO	CaO/SiO <sub>2</sub>
Агломерат	16,1	9,1	12,0	9,3	53,6	1,30
Синтетический шлак	16,9	11,4	6,7	11,9	51,8	0,56

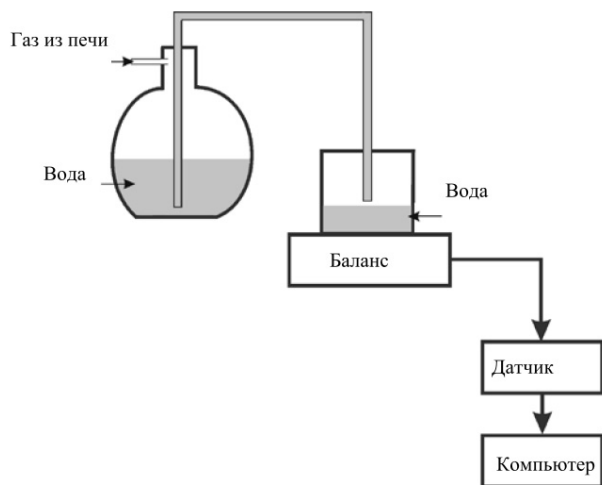
## 2.2 Эксперимент в восстановительной среде

Аппаратная схема эксперимента по восстановлению показана на Рис. 1. Эксперименты проводились в алюминиевой реакционной трубке с внутренним диаметром 19 мм. Процедура теста заключается в ведении тигля в реакционную трубку из нижней части печи. Тигель (внешний диаметр 18мм, внутренний диаметр 14 мм и 40мм высота) из чистого графита, удерживали на платформе, состоящей из перевернутого алюмооксидного тигля, удерживаемого на корпусе термопары из оксида алюминия. Для контроля температуры шлака использовали термопару Pt/Pt-13% Rh. Воздух продували из реакционной трубки с помощью аргона высокой чистоты. Платформу и графитовый тигель медленно поднимали на алюминиевой трубке в горячую зону предварительно нагретой печи. В соответствии с требованием температуру печи предварительно измеряли. Когда тигель оказывался в горячей зоне, промывку газом останавливали и реакционную трубку герметично закрывали.

Затем в эксперименте в тигель добавляли 5г пробу шлака (диаметром 1 мм) из верхней части печи. Реакция начиналась сразу после того, как проба шлака соприкасалась с графитовым тиглем. Газ CO/CO<sub>2</sub>, полученный в результате реакции между графитом и шлаком, улавливали водосодержащим манометром, в результате чего вода перемещалась в контейнер на весах (как показано на Рис.2). Объем газа CO/CO<sub>2</sub>, получаемый в результате реакции восстановления, постоянно измеряли по весу вытесненной воды. Реакцию останавливали путем снижения температуры пробы и тигля до комнатной температуры под воздействием потока Ar газа. Также проводились предварительные эксперименты по восстановлению свинцового агломерата и синтетических шлаков в углеродных тиглях в диапазоне температур от 1073 до 1473К.



**Рис 1.** Аппаратная схема эксперимента по восстановлению в вертикальной печи.



**Рис 2.** Аппаратная схема сбора газа и система регистрации данных

### 2.3 Анализ микроструктуры

Исходные и восстановленные пробы закрепляли в эпоксидной смоле, полировали и изучали методом оптической и сканирующей электронной микроскопии, чтобы определить имеющиеся фазы. Состав стеклянной и твердой фаз, содержащихся в шлаках, определяли методом электронного зондового рентгеновского микроанализа (EPMA JEOL 8200L, Japan Electron Optics Ltd., Тоюо, Япония). EPMA проводили в условиях ускоряющего напряжения

15кВ и 15нА зондового тока на основе измерений Duncumb-Philibert. Также применяли процедуру коррекции ZAF. Средняя точность измерений методом EPMA в пределах  $\pm 1$  вес%.

### **3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

#### **3.1 Ликвидус системы шлака богатого свинцом - углерода**

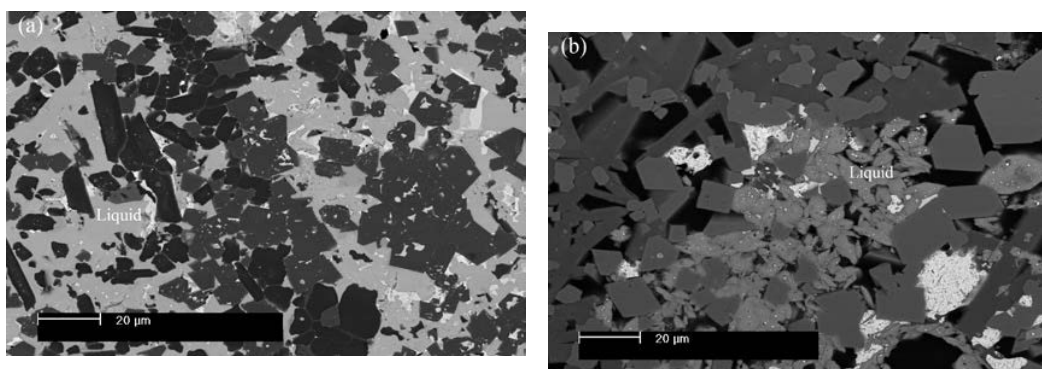
Согласно литературе богатые свинцом шлаки переходят в жидкую фазу только при температуре выше 1473К [5-7]. В исследованном диапазоне температур шлаки богатые свинцом были в твердой и жидкой фазах. Реакция между углеродом и шлаками с высоким содержанием свинца представляет собой сложный процесс, который включает в себя реакции между твердым-жидким и твердым-твердым. Для сравнения отметим, что для химической реакции между твердым и жидким более предпочтительны жидкий шлак и углерод. Количество жидкой фазы можно спрогнозировать с помощью компьютерной программы термодинамического моделирования FactSage на основе оптимизированной термодинамической базы данных, разработанной авторами специально для этой системы [8]. Соотношение основных фаз, содержащихся в системе шлака богатого свинцом - углерод, при различных температурах представлено в Таблице 2. Из таблицы видно, что переход в жидкую фазу начинается с температуры 1073К и ее соотношение увеличивается с ростом температуры, в результате реакция восстановления проходит легче при более высокой температуре.

На Рис.2 а и б показаны стандартные микроструктуры агломерата (а) и синтетического шлака (б), восстановленные при температуре 1073К в течение 60 минут в графитовом тигле соответственно. В обоих видах шлака присутствует некоторая часть жидкой фазы помимо кристаллических фаз, что соответствует результатам FactSage. По жидкой фазе проводились комплексные измерения. Результаты измерений EPMA по жидкой фазе приведены в Таблице 3. Из таблицы видно, что содержание жидких фаз, рассмотренных в эксперименте, практически соответствуют прогнозам FactSage, что еще раз доказывает целесообразность программного обеспечения.

Необходимо отметить, что в шлаке присутствует оксид железа в виде  $Fe_2O_3$ . Так как эксперименты проводили в графитовом тигле,  $Fe_2O_3$  восстанавливается до FeO. Поэтому оксид феррита по программе FactSage прогнозировали в виде FeO.

**Таблица 2** Состав ликвидуса шлака с высоким содержанием свинца при различных температурах спрогнозирован FactSage

Проба	Состав (вес%)						
		Содержание жидкой фазы	FeO	PbO	CaO	SiO <sub>2</sub>	ZnO
Агломерат	1073K	39,2	4,16	86,922	0,438	6,13	2,35
	1173K	43,9	7,36	80,9	1,18	8,05	2,51
	1273K	51,7	8,92	76,4	2,12	9,42	3,14
	1373K	69,3	9,72	68,5	4,76	10,6	6,42
	1473K	100	12,4	55,1	8,44	13,0	11,06
Синтетический шлак	1073K	10,5	5,82	89,9	0,998	1,792	1,49
	1173K	57,4	7,63	85,3	1,67	2,79	2,61
	1273K	65,7	9,54	79,5	2,88	3,62	4,46
	1373K	74,6	12,4	67,3	6,36	6,31	7,63
	1473K	91,8	14,3	55,6	11,9	9,01	9,19



**Рис.3** Обратнорассеянное микроизображение шлака с высоким содержанием свинца, полученное с помощью растрового микроскопа, после реакции при температуре 1073К в течение 60 минут в графитовом тигле (а) агломерат; (б) синтетический шлак

**Таблица 3** Экспериментально определенный состав жидкой фазы в шлаке при 1073К

Проба	Состав (вес%)					
		FeO	PbO	CaO	SiO <sub>2</sub>	ZnO
Агломерат	1073K	5,2	89,0	0,1	4,3	1,1
	1073K	5,0	90,3	0,1	3,1	1,3
	Среднее	5,1	89,7	0,1	3,7	1,2
Синтетический шлак	1073K	2,1	77,2	0,3	18,0	2,6
	1073K	2,7	72,9	1,2	21	2,3
	Среднее	2,5	75,1	0,75	19,5	2,45

### 3.2 Эксперименты по восстановлению в изотермических условиях

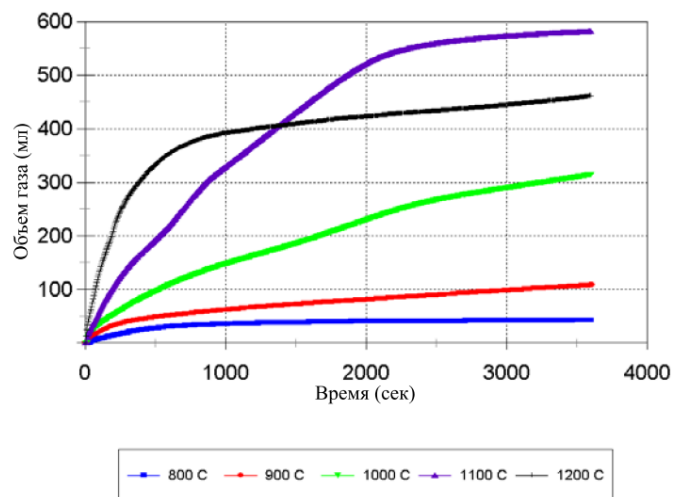
Эксперименты по восстановлению в изотермических условиях проводили в температурном диапазоне от 1073К до 173К с интервалом 100К. Следует отметить, что газ, полученный в результате реакции между агломератом/шлаком и углеродом фактически представляет собой смесь CO и CO<sub>2</sub>. В настоящем исследовании соотношение CO к CO<sub>2</sub> не определялось. Однако общий объем CO и CO<sub>2</sub>, полученный в результате реакции, определяет относительную степень восстановительных реакций.

На Рис. 4 и 5 показаны результаты экспериментов по восстановлению агломерата и синтетического шлака соответственно. Для каждой пробы результаты показаны в виде объемов полученного газа как функции от времени реакции. На Рис. 4 и 5 можно увидеть, что при фиксированной температуре объем получаемого газа сначала резко увеличивается, а затем по ходу реакции медленно уменьшается. Это свидетельствует о том, что кинетика реакции восстановления контролируется химически на начальном этапе; а диффузией при более длительном интервале времени. В жидкой фазе был обнаружен металлический свинец (как показано на Рис.3), что говорит о химической реакции на границе жидкого шлака и углерода.

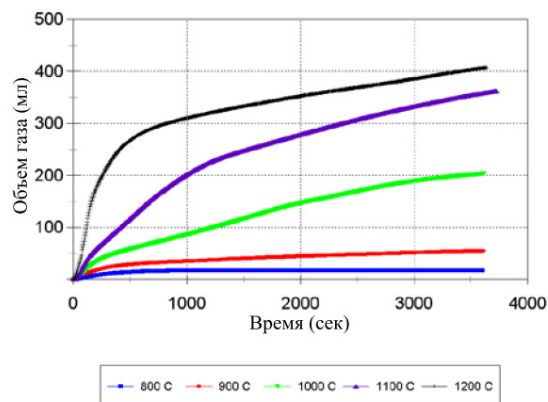
Кроме того, можно отметить лишь ограниченное взаимодействие между агломератом/шлаком и углеродом при температурах ниже 1173К. При температурах выше 1173К объем полученного газа значительно увеличивается с ростом температуры. Во всем диапазоне исследуемых температур агломерат выделяет больший объем газа (Рис.4) по сравнению с синтетическим шлаком (Рис.5), но разница в объемах зависит от температуры. Основная причина, вероятно, заключается в том, что соотношение жидкой фазы в пробе агломерата выше, чем в синтетическом шлаке (как показано в Таблице 2), что и обеспечивает большую реакционную поверхность в реакции жидкое/твердое.

В процессе реакции восстановления агломерата (Рис.4) можно заметить, что в течение первых 20 минут, объем образующегося газа увеличивается с повышением температуры. Однако после 20 минут реакции объем газа, образовавшийся при температуре 1473К, стал меньше, чем при температуре 1373К. При осмотре пробы при температуре 1473К было обнаружено, что слой металлического свинца образовался на границе между пробой агломерата и углерода. Скорее всего, в этом случае слой металлического свинца сокращает площадь контакта агломерата и углерода, тем самым сокращая общую скорость реакции.





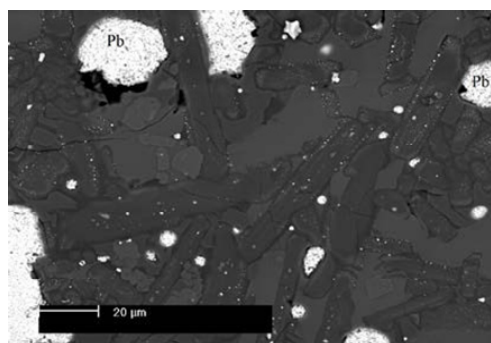
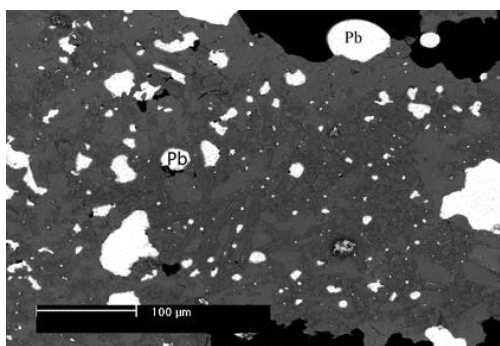
**Рис.4** Образование газа из свинцового агломерата в графитовом тигле определяется как функция от времени реакции



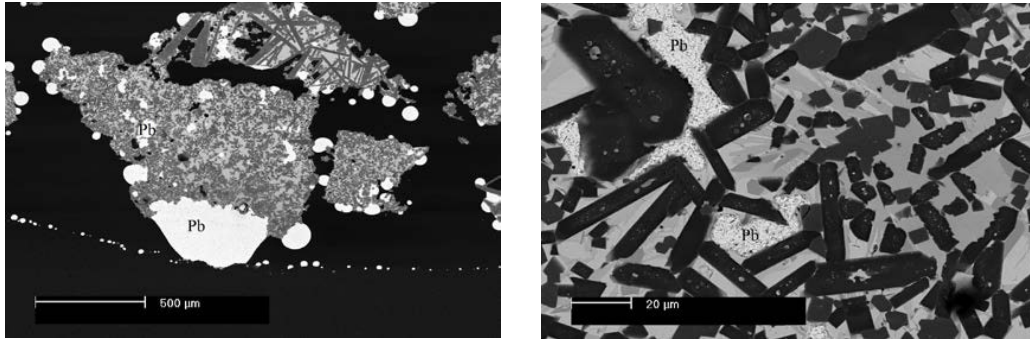
**Рис. 5** Образование газа из синтетического шлака в графитовом тигле определяется как функция от времени реакции

### 3.3 Микроструктурный анализ

На Рис.6 показаны стандартные микроструктуры агломерата (а) и синтетического шлака (б), восстановленные при температуре 1173К в течение 60 минут в графитовом тигле. На обратно рассеянной электронной микрофотографии можно увидеть, что металлический свинец присутствует в обеих системах, что свидетельствует о том, что при этой температуре прошла реакция восстановления. Можно также заметить некоторую пористость (показано в виде черных участков на Рис.6), которая создается за счет затвердевания металлического свинца в процессе перехода из жидкой фазы в твердую фазу. Присутствие металлического свинца в жидком шлаке (как показано на Рис.6) подтверждает тот факт, что реакция восстановления в основном проходила на границе жидкое-твердое, а именно на линии контакта жидкий шлак - углерод.



(а)



(b)

**Рис.6** Обратное рассеянное микроизображение шлака с высоким содержанием свинца, полученное с помощью растрового микроскопа, после реакции при температуре 1173К в течение 60 минут в графитовом тигле (а) агломерат; (б) синтетический шлак

### 3.4 Кинетика восстановления

Потенциальные реакции между отдельными компонентами жидкой фазы шлака и углерода:



Поскольку содержание ZnO и FeO в исходном шлаке очень мало, их реакцией с углеродом можно пренебречь. Только уравнения Реакции (1) и (2) - полное восстановление. Реакция восстановления в основном происходит, когда PbO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находятся в жидком состоянии. Соотношение рассчитывалось по FactSage. Следовательно, объем образующегося газа можно очень просто рассчитать по уравнению (1) и (2).

Из приведенного выше анализа видно, что реакция восстановления между свинцовым шлаком и углеродом может быть разделена на два этапа: на первом этапе реакция контролируется химической реакцией на границе контакта жидкое/твердое, а на втором этапе диффузией при более длительном интервале времени. В следующем разделе описывается, каким образом можно проанализировать кинетику реакции с помощью модели сжимающегося ядра [9-11].

Что касается агломерата, на начальном этапе кинетика его реакции контролировалась с помощью химической реакции и может быть описана следующим уравнением:

$$(\Delta m) = k_r t \quad (5)$$

где  $\Delta m$  - изменение массы.  $k_r$  - константа реакции, а  $t$  - время реакции. Поскольку существует линейная зависимость между изменением массы и объемом газа, получаемого в процессе реакции Соотношение между объемом газа и временем реакции должно также удовлетворять уравнению (5). Из приведенного выше уравнения можно рассчитать константу реакции при разных температурах. Так как соотношение между константой реакции и энергией активации описывается уравнением Аррениуса:

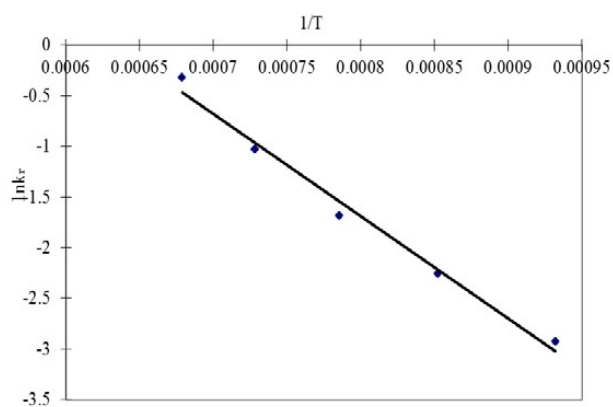
$$k = A e^{-E/RT} \quad (6)$$

где  $k$  - коэффициент частоты ( $\text{м.с}^{-1}$ ),  $E$  - энергия активации ( $\text{Дж.моль}^{-1}$ ),  $R$  - константа газа ( $\text{Дж.моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) и  $T$ -температура ( $\text{К}$ ). Условную энергию активации можно рассчитать по наклону  $\ln k$  и  $1/T$  (Рис.7), она должна равняться  $83,8$  кДж/моль.

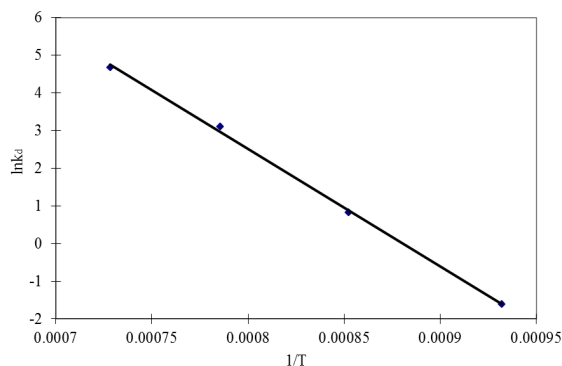
При более длительном интервале времени реакция контролируется диффузией и может описываться следующим образом [12]:

$$(\Delta m)^2 = k_d t \quad (7)$$

где  $k_d$  - константа реакции. Поскольку реакция при  $1473\text{К}$  проходила необычно, о чем говорилось в предыдущем разделе. Константа реакции при этой температуре не учитывается при расчете условной энергией активации. Аналогично условную энергию активации можно рассчитать по наклону  $\ln k$  и  $1/T$  (Рис.8), она должна равняться  $224,9$  кДж/моль.



**Рис.7** Соотношение  $\ln k$  и  $1/T$  для реакции восстановления агломерата на начальном этапе



**Рис.8** Соотношение  $\ln k$  и  $1/T$  для реакции восстановления агломерата на начальном этапе

Аналогичным способом рассчитывалась условная энергия активации для реакции синтетического шлака и углерода, равная 102,9 кДж/моль на начальной стадии и 259,4 кДж/моль на стадии контролированию диффузией. Более высокую энергию активации для восстановления синтетических шлаков углеродом можно объяснить его микроструктурой (Рис.8б). Условная энергия активации сопоставима с энергией, о которой сообщается в литературе [8].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция восстановления проб свинцового агломерата и синтетического шлака была выполнена с помощью графита в температурном диапазоне 1073-1473К. Скорость реакции между шлаком богатым свинцом и графитом была определена экспериментальным образом с помощью измерения объема газа, полученного в ходе реакции. Термодинамические расчеты были выполнены с помощью компьютерной программы FactSage с целью прогнозирования фазовых соединений для выбранного состава шлака с углеродом и в равновесии с металлическим свинцом. Результаты показали следующее:

(1) Жидкая фаза в составе исследуемого шлака начинает формироваться примерно с 1073К. Доля жидкой фазы увеличивается с ростом температуры.

(2) Для всех шлаков, анализируемых при фиксированной температуре, скорость реакции между шлаком и углеродом, сначала была очень быстрой, а затем скорость снижалась по мере повышения степени завершенности реакции.

(3) Между шлаком и углеродом при температурах ниже 1173К происходит лишь ограниченное взаимодействие. При температурах выше 1173К скорость реакции значительно повышается с ростом температуры.

(4) Реакция восстановления происходит в процессе реакции жидкое-твердое. Кинетика реакции контролируется химически на начальном этапе; а диффузией при более длительном интервале времени. Рассчитали условную энергию активации 83,8 кДж/моль (контроль химической реакцией) и 224,9 кДж/моль (контроль диффузией) для реакции восстановления агломерата. Для синтетического шлака энергия активации реакции составила 102,9 кДж/моль на начальной стадии и 259,4 кДж/моль на стадии контроля диффузией.

#### **Благодарность**

Авторы выражают признательность Национальному Научному Фонду Китая No.51104012 за финансовую поддержку.

#### **Справочная литература**

[1] T. Imai, M. Sakata, K. Morita, Y. Kondo, A. Horiuchi and M. Kusano. Lead smelters survey, Lead & Zinc'05, Kyoto, Japan, 2005, 419-478.

[2] H. T. He, The QSL Lead Slag Fuming Process Using an Ausmelt Furnace Translated selectively, Nonferrous smelting, 2003(1): 50-53.

[3] B. Errington, J. Wang, P. Arthur and Y. Dong. The ISA-YMG lead smelting process, Lead & Zinc'05, Kyoto, Japan, 2005, 587-599.

- [4] J. K. Wang, B. J. Zhao, G. Yang, P. Hayes. Properties and reduction mechanism of lead-rich slags, *Nonferrous metals*, 2004,6:5-8.
- [5] Upashya K. Kinetics of reduction of lead oxide in liquid slag by carbon in iron. *Metall. Trans. B*, 1986, 17B: 271-279.
- [6] N. N. Kinaev, E. Jak, P. C. Hayes. Kinetics of reduction of lead smelting slags with solid carbon. *Scand. J. Met.*, 2005, 34: 150-157.
- [7] B. J. Zhao, B. Errington, E. Jak, P. Hayes. Gaseous reduction of isasmelt lead and lead blast furnace sinters. *Can. Metall. Quart.*, 2010, 49(3):241-248.
- [8] E. Jak, S. Degterov, P. C. Hayes, A. D. Pelton, Thermodynamic modeling of the system PbO-ZnO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> in zinc lead smelting, 5<sup>th</sup> Intl. Conf. on Slags and Fluxes, Sydney, ISS, Warrendale, 1997, 621-628.
- [9] M.D.Pritzker. Model for parallel surface and pore diffusion of an adsorbate in a spherical adsorbent particle, *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58:473 – 478.
- [10] F. Veglio, M. Trifoni, F. Pagnanelli, L. Toro, Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose. *Hydrometallurgy*, 2001, 60, 167–179.
- [11] A. Velardo, M. Giona, A. Adrover, F. Pagnanelli, L. Toro, Two-layer shrinking core model: parameter estimation for the reaction order in leaching processes, *Chem. Eng. J.*, 2002, 90, 231–240.
- [12] W. B. Jepson. On the parabolic rate law. *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107(1), 53-55.