

Jan GUŚPIEL *

PRÓBA WYKORZYSTANIA MODELU ROZTWARZANIA POLIKRYSTALICZNEGO ZnO DO OPISU PROCESU ROZTWARZANIA MgO W WODNYCH ROZTWORACH H₂SO₄

Posługując się preparatami MgO o zróżnicowanej średniej wielkości ziaren w granicach 3–55 μm regulowanej parametrami spiekania, metodą wirującego dysku wyznaczono szybkość właściwą roztwarzania tego tlenku w roztworach H₂SO₄ o stężeniu 0,5 M i temperaturze 10 °C (obszar kinetyki aktywacyjnej). Stwierdzono, że istotny wpływ na przebieg procesu roztwarzania i mierzoną szybkość reakcji wywiera wielkość ziaren preparatów MgO. Wyznaczona doświadczalnie szybkość właściwa badanego procesu spełnia równanie $j_r = 5,2 \cdot 10^{-3} S_z^{-1/2} + 1,8 \cdot 10^{-9}$ [mol·cm⁻²·s⁻¹], gdzie S_z – średnia powierzchnia przekroju ziaren a [cm²]. Wzrost średniej wielkości ziaren w granicach 3–55 μm obniżał szybkość właściwą roztwarzania około dwudziestokrotnie, nie wpływając na wyznaczane dla preparatów MgO wartości rzędu i energii aktywacji reakcji roztwarzania.

WPROWADZENIE

Badania kinetyki roztwarzania tlenków metali w roztworach kwaśnych, poza wiedzą o charakterze podstawowym, dostarczają danych wykorzystywanych między innymi do modelowania i intensyfikacji procesów hydrometalurgicznych. Badania tego typu polegają na ustalaniu etapów kontrolujących szybkość procesu oraz na formułowaniu równań kinetycznych, opisujących szybkość reakcji roztwarzania w zależności od temperatury i stężenia reagentów. W badaniach wykorzystuje się na ogół układy o uproszczonej geometrii, a szybkość reakcji odnosi do geometrycznej powierzchni czynnej rozpuszczanego materiału (Levich et al. 1962). Taki tryb postępowania prowadzi na ogół do zadowalającej zgodności wyników, wówczas gdy najwolniejszym etapem badanego procesu jest dyfuzja substratów lub produktów w fazie ciekłej. Jednakże w pracach wykonywanych dla danego tlenku w obszarze kinetyki mieszanej lub aktywacyjnej wyniki różnych autorów wykazują znaczne rozbieżności (Terry 1983). Nasunęło to przypuszczenie, że różnice te są wywołane odmiennymi właściwościami fizycznymi stosowanych preparatów.

* Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Kraków, ul. Reymonta 25.

W pierwszym etapie badań za cel pracy przyjęto wskazanie tych właściwości fizycznych, które w przypadku spiekanych materiałów tlenkowych w istotny sposób wpływają na szybkość ich roztwarzania. Do badań wybrano tlenek cynku, bowiem jest to tlenek o bardzo interesujących właściwościach fizykochemicznych (wykazujący między innymi zróżnicowane zdefektowanie własne (Gerischer, Sorg 1992, Maruyama, Shionoya 1992), a równocześnie stanowi podstawowy składnik blendy prażonej – materiału wsadowego ługowni w zakładach elektrolizy cynku. Nawiązując do praktyki tych zakładów, a także do przeróbki hydrometalurgicznej odpadów cynkonośnych, roztwarzanie preparatów prowadzono w wodnych roztworach kwasu siarkowego. Kinetykę procesu badano metodą wirującego dysku. W efekcie stwierdzono, że spośród zbadanych właściwości fizycznych (gęstość, wielkość ziaren, stopień krystaliczności, przewodnictwo właściwe), dominujący wpływ na szybkość roztwarzania ZnO wywiera wielkość ziaren stosowanych preparatów. Szybkość tę opisano liniową zależnością o ogólnej postaci $j = f(S_z)^{-1/2}$, oraz zaproponowano model opisujący proces roztwarzania spiekane ZnO w stężonych roztworach H_2SO_4 . Obecny etap miał na celu zweryfikowanie modelu w odniesieniu do klasycznego tlenku o sieci regularnej, jakim jest MgO.

METODYKA BADAŃ

Polikrystaliczne preparaty MgO w postaci pastylek o średnicy ok. 1 cm uzyskano metodą spiekania sprasowanego tlenku magnezu (Merck, cz.d.a). Warunki spiekania przedstawiono w tab.1.

Tabela 1. Warunki przygotowania preparatów

Nr preparatu	Ciśnienie prasowania [N·m ²]	Warunki spiekania
1	$4,5 \cdot 10^8$	1550 °C, 4 godz
2	$6 \cdot 10^8$	1550 °C, 4 godz
3	$6 \cdot 10^8$	1550 °C, 10 godz
4	$6 \cdot 10^8$	1600 °C, 2 godz
5	$6 \cdot 10^8$	1750 °C, 5 godz

Gęstość preparatów wyznaczano metodą hydrostatyczną. Strukturę powierzchni oraz wielkość ziaren obserwowano w obrazach SEI (elektronów wtórnych) mikroskopu skaningowego. Zastosowana preparatyka umożliwiła uzyskanie próbek różniących się między sobą wielkością ziaren w granicach $d_z = 3\text{--}55 \mu\text{m}$ (gdzie $d_z = S_z^{1/2}$; S_z – średnia powierzchnia przekroju ziaren), przy gęstości próbek zawartych w przedziale 80,1–96,5 %, gęstości magnezytu ($3,584 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) (Harrison 1964).

Przed przystąpieniem do badań kinetycznych pastylki mocowano w odpowiednio ukształtowanej osłonie teflonowej za pomocą żywicy durakrylowej i polerowano. Proces roztwarzania prowadzono w naczyniu reakcyjnym zawierającym 200 cm^3 wodnego roztworu H_2SO_4 w warunkach doświadczenia zapewniających aktywacyjną kontrolę szybkości procesu: stężenie kwasu $C = 0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, temperatura $T = 10\text{ }^\circ\text{C}$, częstość kątowa dysku $\omega = 6\text{--}144\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Badania wykonywano w stałej temperaturze i bez dodatkowego wprowadzania kwasu. Stężenie Mg w pobieranych roztworach wyznaczano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Szybkość roztwarzania j obliczano, dzieląc tangens kąta nachylenia prostej $M = f(t)$, obrazującej liczbę moli MgO w naczyniu reakcyjnym w funkcji czasu, przez geometryczną powierzchnię czynną pastylki. Prawdopodobieństwo korelacji liniowej funkcji $M = f(t)$ każdorazowo przekraczało 99,5%. Czas pojedynczego doświadczenia dobierano w taki sposób, aby ilość rozpuszczonego tlenu była dla wszystkich preparatów podobna i wynosiła około $2,4\cdot 10^{-4}$ mola MgO, co odpowiada grubości warstwy ok. $34\text{ }\mu\text{m}$. Wyniki wybranych serii pomiarów kinetycznych ujmowano w postaci funkcji $j = f(\omega^{1/2})$ (gdzie j – szybkość procesu [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]), przy czym błąd pomiaru szacowano przyjmując poziom ufności równy 95%.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

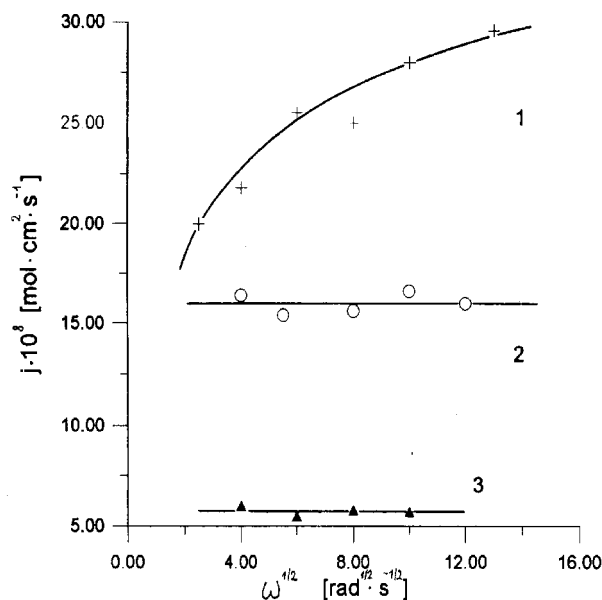
Badania wstępne

Wpływ właściwości ciała stałego na przebieg reakcji ługowania najwyraźniej uwiadcza się w przypadku, gdy proces przebiega w obszarze aktywacyjnym. Badania wykonane dla polikrystalicznych preparatów ZnO wykazały, że spośród szeregu zbadanych właściwości fizycznych, dominujący wpływ na szybkość reakcji powierzchniowej wywiera wielkość ziaren preparatu. Wraz ze wzrostem ich rozmiarów szybkość roztwarzania malała, przesuując przebieg procesu z obszaru mieszanego (preparaty ZnO o $S_z = 6,25\text{ }\mu\text{m}^2$) w obszar aktywacyjny ($S_z > 100\text{ }\mu\text{m}^2$) (Guśpiel 1995).

Biorąc to pod uwagę, wstępny etap badań prezentowanej pracy miał na celu ustalenie podstawowych warunków prowadzenia pomiarów kinetycznych, gwarantujących przebieg procesu roztwarzania w obszarze aktywacyjnym, oraz pomiar szybkości właściwej reakcji w warunkach porównywalnych dla wszystkich preparatów wykorzystywanych podczas badań.

Przedstawione na rys. 1 zależności $j = f(\omega^{1/2})$, wyznaczone dla tlenku magnezu otrzymanego zgodnie z warunkami zamieszczonymi w tab. 1 dla preparatu 1 (charakteryzującego się najdrobniejszymi ziarnami), obrazują przejście procesu – roztwarzania z obszaru mieszanego ($25\text{ }^\circ\text{C}$) w obszar aktywacyjny ($10\text{ i }0\text{ }^\circ\text{C}$), w którym szybkość roztwarzania MgO jest kontrolowana szybkością reakcji powierzchniowej. Świadczy o tym zarówno charakterystyczny kształt krzywych (Levich 1962, Guśpiel 1993), jak i wyznaczona wartość pozornej energii aktywacji, wy-

nosząca ok. $7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla zakresu temperatur $10\text{--}25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, oraz $15,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla zakresu $0\text{--}10 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



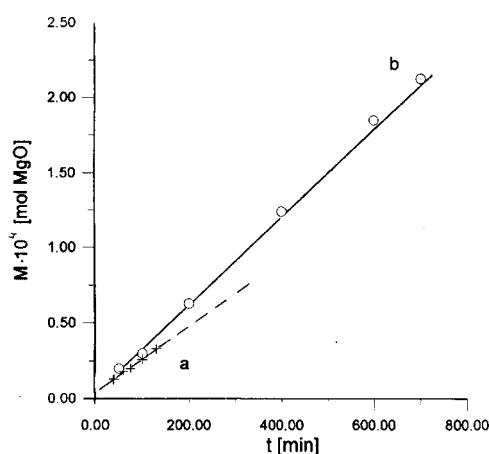
Rys. 1. Zależność $j = f(\omega^{1/2})$ dla $C = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $T = \text{const}$;
1 – $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 – $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 – $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Wobec powyższych wniosków podstawowe badania kinetyczne (w przypadku wszystkich preparatów) prowadzono w temperaturze $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

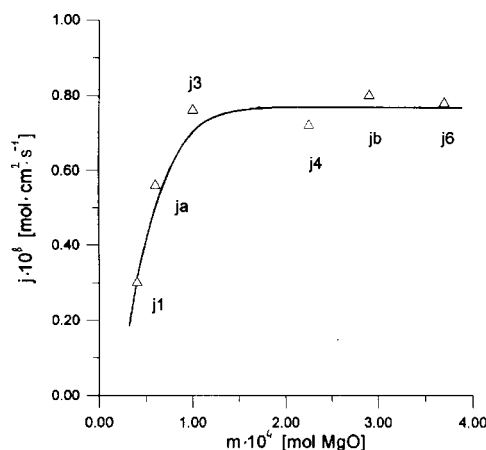
W celu ustalenia porównywalnych warunków wyznaczania szybkości właściwej roztwarzania przeanalizowano wpływ ilości MgO przeprowadzonego do roztworu na wyznaczaną szybkość reakcji. W badaniach wykorzystano preparaty o największej (prep. 5) i najmniejszej (prep. 1) średniej wielkości ziaren. Wyniki uzyskane dla preparatu 5, charakteryzującego się średnią wielkością $d_z = 55 \text{ }\mu\text{m}$, wskazują, że wartości szybkości reakcji obliczane na podstawie zależności $M = f(t)$ w przypadku pomiarów, podczas których w trakcie pojedynczej serii pomiarowej rozpuszczano nie więcej niż $1 \cdot 10^{-4}$ mola tlenku, zależała od ilości moli MgO przeprowadzonego do roztworu (rys. 3 – punkty j_1, j_A, j_3). Dla wyższych wartości M , mieszczących się w zakresie $1 \cdot 10^{-4}$ – $3,6 \cdot 10^{-4}$ (co odpowiada grubości rozpuszczonej warstwy tlenku $25\text{--}34 \text{ }\mu\text{m}$), ilość roztwarzanego tlenku nie wpływała na obliczaną wartość j , która w granicach błędu pomiaru wykazywała wartość stałą. Przykładowe zależności $M = f(t)$ (proste a i b) i obliczone na ich podstawie wartości j (odpowiednio j_a i j_b) przedstawiono na rys. 2 i 3. Efektu tego nie obserwowano w przypadku próbek drobnoziaren istych, dla których wyznaczana szybkość reakcji miała wartość stałą w całym stosowanym zakresie wartości M . Podobną prawidłowość odnotowano dla preparatów ZnO

(Guśpiel 1995). Obserwowany efekt jest najprawdopodobniej wynikiem rozwijania się powierzchni reakcji w pierwszej fazie roztwarzania.

Rozpatrywane zagadnienie jest ważne z punktu widzenia metodyki pomiarowej szczególnie w przypadku wykorzystywania preparatów o różnej wielkości ziaren). Nieuwzględnienie powyższych wniosków może prowadzić do błędów.



Rys. 2. Zależność ilości MgO przeprowadzonego w trakcie pojedynczej serii pomiarowej w funkcji czasu trwania doświadczenia



Rys. 3. Zależność wyznaczonej doświadczalnie dla preparatu nr 5 szybkości reakcji j od ilości moli MgO rozpuszczonego w trakcie jednej serii pomiarowej; A – wartość j

j_a – wartość szybkości obliczona na podstawie zależności $M = f(t)$; rys 2, krzywa a
 j_b – wartość szybkości obliczona na podstawie zależności $M = f(t)$; rys 2, krzywa b

Badania właściwe

Wyniki pomiarów szybkości roztwarzania j_r przedstawiono na rys. 4 oraz zestawiono w tab. 2, odnosząc je odpowiednio do średniej wielkości ziaren poszczególnych preparatów.

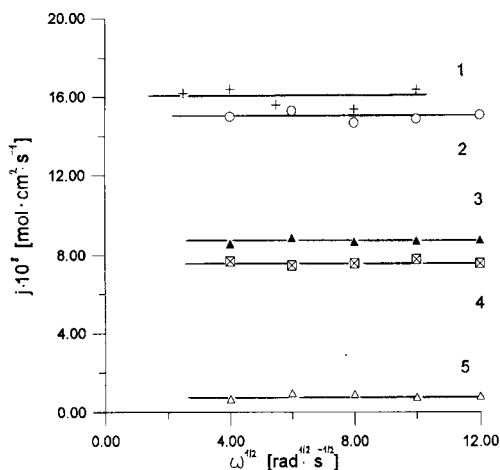
Tabela 2. Wpływ średniej wielkości przekroju ziaren a na mierzoną szybkość reakcji powierzchniowej

Nr preparatu	S_z [cm ²]	j_r [mol · cm ⁻² · s ⁻¹]
1	$9 \cdot 10^{-8}$	$(16 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$
2	$16 \cdot 10^{-8}$	$(15 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
3	$36 \cdot 10^{-8}$	$(8,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
4	$40 \cdot 10^{-8}$	$(7,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
5	$3025 \cdot 10^{-8}$	$(0,74 \pm 0,15) \cdot 10^{-8}$

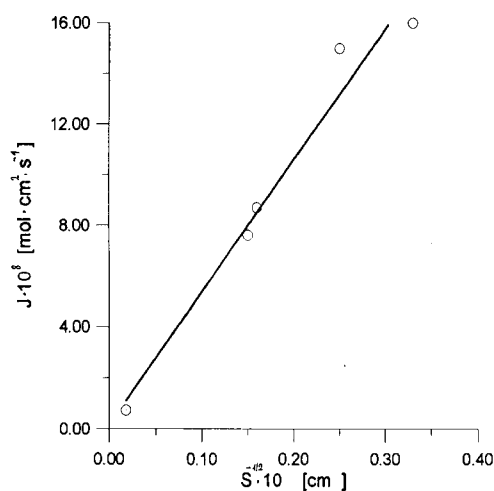
Wielkości powyższe skorelowano zależnością liniową na poziomie ufności powyżej 99 %

$$j_r = 5,2 \cdot 10^{-3} S_z^{-1/2} + 1,8 \cdot 10^{-9} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

i przedstawiono na rys. 5.



Rys. 4. Zależności $j = f(\omega^{1/2})$ dla $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 10^\circ \text{C}$; 1 – preparat 1, 2 – preparat 2, 3 – preparat 3, 4 – preparat 4, 5 – preparat 5



Rys. 5. Zależność $j_r = f(S_z^{-1/2})$ dla $C = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 10^\circ \text{C}$

Uzyskaną zależność można zinterpretować w następujący sposób: Wartość wyrazu pierwszego ($5,2 \cdot 10^{-3} S_z^{-1/2}$) jest funkcją długości granic międzyziarnowych. Wraz ze wzrostem rozmiarów ziaren ich ilość w objętości próbki maleje, a długość granic międzyziarnowych dąży asymptotycznie do 0. Wyraz wolny równania (1) odpowiada zatem szybkości roztwarzania preparatu pozbawionego granic międzyziarnowych. Warto podkreślić, że jego wartość liczbową wynosząca $1,8 \cdot 10^{-9}$ jest zbliżona do wielkości szybkości właściwej roztwarzania $j_r = 3,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ wyznaczonej w porównywalnych warunkach dla monokryształu MgO. Podobne wyniki uzyskano dla polikrystalicznych preparatów ZnO (Terry 1983).

Uogólniając uzyskane wyniki, można zatem przyjąć, że proces roztwarzania polikrystalicznych materiałów typu MeO składa się z dwu równolegle przebiegających procesów składowych, z których pierwszy przebiega na wewnętrznych obszarach przekroju ziaren, drugi na granicach międzyziarnowych. Szybkość pierwszego z nich, odniesiona do geometrycznej powierzchni czynnej preparatów, jest w określonych warunkach stężenia kwasu i temperatury roztworu stała i bliska szybkości roztwarzania monokryształu. Przy założeniu, że w danych warunkach stężenia kwasu i temperatury proces roztwarzania wzdłuż granic międzyziarnowych przebiega ze stałą

szybkością liniową, jego szybkość (odniesiona do geometrycznej powierzchni czynnej próbki) jest wprost proporcjonalna do długości granic międzyziarnowych odsłoniętych na powierzchni czynnej preparatu. Całkowitą szybkość reakcji powierzchniowej (będącą wypadkową obu procesów) można opisać liniową zależnością w ogólnej postaci $j = f(S_z)^{-1/2}$.

Zaproponowany model powinien zostać zweryfikowany w odniesieniu do innych tlenków metali.

Przedstawione powyżej fakty skłaniają do stwierdzenia, że wiarygodne porównywanie wyników prac uzyskiwanych dla danego tlenku przez różnych autorów w obszarze kinetyki mieszanej lub aktywacyjnej bez dokładnej znajomości właściwości fizycznych stosowanych preparatów może prowadzić do błędnych wniosków. Wyznaczane szybkości reakcji roztwarzania tlenków mogą się różnić między sobą w zależności od wielkości ziaren stosowanych preparatów nawet o dwa rzędy wielkości.

Dodatkowe badania wykonane w ramach niniejszej pracy wykazały jednak, że zarówno energia aktywacji, jak i rząd reakcji są wielkościami charakterystycznymi dla danego procesu ługowania tlenku i przy zachowaniu omówionych wyżej kryteriów pomiarowych nie zależą od wielkości ziaren stosowanych preparatów. Przykładowo (dla $T = 10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$):

Preparat 4 – $d_z = 6\text{ }\mu\text{m}$ $E_a = 18,3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,

Preparat 5 – $d_z = 55\text{ }\mu\text{m}$ $E_a = 18,9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,

Szybkość reakcji roztwarzania preparatów 3 i 5 (dla $T = 10\text{ }^\circ\text{C}$ i $C_{H_2SO_4} = 0,5\text{--}1,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) opisano wzorami:

Preparat 1 $j_r = 0,77\text{ }10^{-8} (C_{H^+})^{0,13} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ rząd reakcji $n = 0,13$ (2)

Preparat 2 $j_r = 0,85\text{ }10^{-8} (C_{H^+})^{0,11} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ rząd reakcji $n = 0,11$ (3)

WNIOSKI

Wyniki badań kinetyki roztwarzania spiekanych preparatów MgO o różnej wielkości ziaren, prowadzone metodą wirującego dysku w wodnych roztworach kwasu siarkowego o stężeniu $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i temperaturze $10\text{ }^\circ\text{C}$ w obszarze kinetyki aktywacyjnej, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Istotny wpływ na mierzoną szybkość roztwarzania spiekane go tlenku magnezu wywiera wielkość ziaren preparatu, przy czym wzrost średniej wielkości przekroju ziaren od $9\cdot 10^{-8}\text{ cm}^2$ do $3\cdot 10^{-5}\text{ cm}^2$ obniżał tę szybkość około dwudziestokrotnie.

- Szybkość właściwą badanej reakcji powierzchniowej w funkcji średniej powierzchni przekroju ziaren S opisano zależnością empiryczną:

$$j_r = 5,2\cdot 10^{-3} S_z^{-1/2} + 1,8\cdot 10^{-9} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$$

Jej interpretacja umożliwia zaproponowanie nowego modelu badanego procesu.

- Model ten wyróżnia na powierzchni czynnej tlenku dwa obszary różniące się szybkością roztwarzania: granice międzyziaren owe oraz wewnętrzne obszary przekroju ziaren. Mierzona doświadczalnie szybkość roztwarzania tlenku jest sumą szybkości obu procesów składowych, opisanych pierwszym i drugim członem równania. Obie szybkości zależą od składu i temperatury roztworu, a człon pierwszy jest także funkcją długości odsłoniętych granic międzyziarnowych.

Szybkość roztwarzania wewnętrznych obszarów przekroju ziaren (opisana drugim członem równania) jest stała i bliska szybkości roztwarzania monokryształu.

- Zmiana wielkości ziaren rozpuszczanego tlenku, od której zależy szybkość reakcji powierzchniowej, może przyczyniać się do przemieszczania obszarów kinetycznych badanego procesu, co zostało potwierdzone doświadczalnie. Nie wpływa jednak na wyznaczane wartości rzędu reakcji i energii aktywacji.

LITERATURA

- GERISCHER H, SORG N., 1992, *Electrochimica Acta* 37(5), 827–835.
 GUŚPIEL J., 1995, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29, 81–89.
 GUŚPIEL J., RIESENKAMPF W., 1993, *Hydrometallurgy*, 34 203–220.
 HARRISON W.B., Jour. Amer. Ceram.Soc., 1964, 47, 574.
 LEVICH, V.G., 1962, *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, New Jersey, New York.
 MARUYAMA T., SHIONOYA J., 1992, *J. Mat. Sci.*, 11, 1716.
 TERRY B., *Hydrometallurgy*, 1983, 11, 315.

Guśpiel J., The approach to description of MgO preparation dissolution in H₂SO₄ solutions with the leaching model of sintered ZnO., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 107–114 (in Polish)

MgO samples of different mean grain sizes (3–55 μm) controlled by the sintering parameters were used to determine the specific dissolution rate of this oxide in 0.5 M H₂SO₄ at 10 °C (the activation region), by the rotating disc technique. The grain sizes have been found to be the dominant physical property of samples influencing the kinetics and rate of dissolution process. Experimentally determined specific dissolution rate follows the equation $j_r = 5.2 \cdot 10^{-3} S_z^{-1/2} + 1.8 \cdot 10^{-9}$ [mol·cm⁻²·s⁻¹], where S_z is the average area of the cross-section of a single grain [cm²]. Increasing average grain size in the 3–55 μm range reduced the specific dissolution rate about 9 times, without affecting the calculated values of the reaction order and activation energy of the reaction of dissolution.