

Krystyna RYCZAJ

Instytut Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Wanda WAŻEWSKA-RIESENKAMPF

Instytut Podstaw Metalurgii im. A. Krupkowskiego,
PAN, Kraków

BADANIA KINETYKI ŁUGOWANIA ŻELAZINÓW
CYNKOWO-MAGNEZOWYCH W KWASIE SIARKOWYM

Wstęp

Wskaźniki technologiczne hydrometalurgicznej metody otrzymywania cynku zależą w istotny sposób od wydajności ługowania materiałów wsadowych, jakimi są produkty ogniowej przeróbki koncentratów siarczkowych lub rud utlenionych. Obok tlenku cynkowego produkty te zawierają fazy trudno rozpuszczalne w kwasie siarkowym, których skład i ilości decydują o wydajności ługowania, a których głównym składnikiem jest żelazin cynkowy. Stąd w literaturze znaleźć można prace poświęcone kinetyce powstawania oraz roztwarzania [1 - 12] tego związku.

W przypadku, gdy skałę płonną rud cynkowych stanowią dolomity, zagadnienia związane z ługowaniem wspomnianych części trudno rozpuszczalnych komplikują się. Obok żelazinu cynkowego jako fazy podstawowej części trudno rozpuszczalne zawierają bowiem również żelazin magnezowy. Jak wykazano na przykładzie badań produktów przemysłowego prażenia krajowych koncentratów sfalerytu [13], żelazin magnezowy występuje tu na ogół w postaci roztworów stałych z żelazinem cynkowym, przy czym roztwory te odznaczają się wysoką nierównomiernością składu. Ponieważ celem ługowania jest możliwie najpełniejsze rozpuszczenie związków cynku przy ograniczonym wprowadzeniu do roztworu związków magnezowych, sterowanie tym procesem musi się opierać na znajomości charakterystyk kinetycznych roztwarzania w kwasie siarkowym zarówno żelazinu cynkowego, jak też magnezowego oraz ich roztworów stałych. Z uwagi na brak odpowiednich danych literaturowych za cel niniejszej pracy postawiono laboratoryjne określenie kinetyki roztwarzania syntetycznych roztworów stałych typu $(\text{Zn}, \text{Mg}) \text{Fe}_2\text{O}_4$. Badania takie prowadzone były dotychczas tylko dla żelazinu cynkowego.

Synteza żelazynów i ich własnościfizyko-chemiczne

Żelazyny; cynkowy $ZnFe_2O_4$ i magnezowy $MgFe_2O_4$ tworzą ciągły szereg roztworów stałych krystalizując w strukturze spineli, w grupie przestrzennej $Pd3m$. Preparaty żelazynowe o zawartości 0 - 100 % $MgFe_2O_4$ uzyskano z ucieranych przez okres 1 godz. mieszanin tlenków ZnO , MgO i $\alpha-Fe_2O_3$ cz.d.a. Mieszaniny te poddano kilkustopniowemu prażeniu przy temperaturze 1000 - 1200°C w atmosferze powietrza. Stosowano przy tym rozdrabnianie międzyoperacyjne, a próbki ogrzewano i studzono razem z piecem. Wykonując podobną syntezę żelazynu cynkowego wielu autorów kontrolowało jej przebieg oznaczając zawartość tlenku cynkowego w preparacie metodą chemicznej analizy fazowej przy użyciu roztworu Low 14. Z uwagi na ograniczoną selektywność rozpuszczalników tego typu, w naszym przypadku zastosowano ługowanie próbek roztworem kwasu siarkowego o stężeniu 150 g/l i temperaturze 80°C, każdorazowo przez okres 45 min., zapewniając w ten sposób stopień rozтворzenia równy około 10 % masy próbki. Jeżeli kolejny etap wyprażania nie zmieniał stosunku molowego Zn ; Mg ; Fe w roztworze poreakcyjnym, syntezę uznawano za zakończoną.

Powyższy sposób otrzymywania żelazynów zbliżony był pod względem doboru substratów i temperatury do przemysłowych warunków prażenia koncentratów sfalerytu. Uzyskane w tych warunkach związki poddano badaniom weryfikacyjnym, określając podstawowe własności fizyko-chemiczne preparatów.

Wyjściowe składy mieszanin reakcyjnych odpowiadały żelazynom, których składy chemiczne wraz z parametrami syntezy podano w tabl. 1.

Tabela 1.

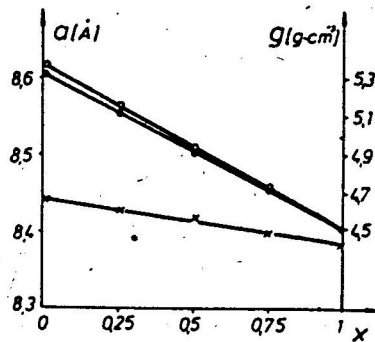
Warunki syntezy żelazynów cynkowo-magnezowych

B.p.	Wzór chemiczny	Warunki syntezy
1	$ZnFe_2O_4$	1000°C; 2 x 48 h
2	$(Zn_{0,75}Mg_{0,25})Fe_2O_4$	1000°C; 48 h, 1200°C; 2 x 48 h
3	$(Zn_{0,50}Mg_{0,50})Fe_2O_4$	1000°C; 48 h, 1200°C; 3 x 48 h
4	$(Zn_{0,25}Mg_{0,75})Fe_2O_4$	1000°C; 48 h, 1200°C; 3 x 48 h
5	$MgFe_2O_4$	1000°C; 2 x 48 h, 1200°C; 24 h, 3 x 48 h

Jak widać z powyższych danych, podwyższenie udziału $MgFe_2O_4$ w preparacie pociągało za sobą konieczność zaostrzenia warunków reakcji.

Po rozdrobnieniu uzyskane preparaty poddano badaniom fizyko-chemicznym, wyznaczając między innymi odpowiednie dane, konieczne dla właściwych pomiarów kinetycznych. Skład chemiczny określono drogą roztrawiania żelazynów w wodzie królewskiej, stosując do oznaczania kationów metodę spektroskopii absorpcyjnej atomowej. Jednorodność kontrolowano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego typu JEOL JXA-50, badając rozmieszczenie cynku, magnezu i żelaza na powierzchni zgładów. Analizę rentgenograficzną wykonano za pomocą aparatu DRON-1, obliczając na tej podstawie parametr sieciowy oraz gęstość rentgenograficzną żelazynów. Gęstość próbek wyznaczono również zmodyfikowaną metodą Jeannina 15. Obserwacji preparatów dokonano pod mikroskopem optycznym oraz przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego Philips EM 301. Wstępne oszacowanie powierzchni właściwej przeprowadzono metodą absorpcji gazu obojętnego BET, po czym analizę granulometryczną oraz oznaczenie powierzchni właściwej wykonano metodą komputerowej analizy obrazu mikroskopowego za pomocą przyrządu Quantimet 720.

Jak wynika z danych przedstawionych w tab. 2, skład chemiczny preparatów różnił się od składu założonego nie więcej niż o 4%; różnice te mieściły się w granicach błędu doświadczalnego metody sporządzania preparatów oraz stosowanych metod analizy chemicznej. Kontrolne ługowania roztworem Low dały wyniki rzędu nie przekraczającego 0,1% ZnO. Mikroanaliza rentgenowska nie wykryła żadnych niejednorodności składu, a dyfraktogramy rentgenowskie nie wykazały obecności obcych faz. Wartości wyznaczonego parametru sieciowego żelazynu cynkowego i magnezowego oraz gęstości tych związków mieściły się w granicach podawanych przez literaturę (tab. 2). Zaobserwowane w niektórych przypadkach różnice między gęstością rentgenograficzną i gęstością zmierzoną metodą Jeannina tłumaczyć można odstępstwami rzeczywistej struktury żelazynu od uporządkowania idealnego. Wartość parametru sieciowego roztworów stałych oraz ich gęstości okazały się liniowymi funkcjami udziału $MgFe_2O_4$ w preparacie (rys. 1).

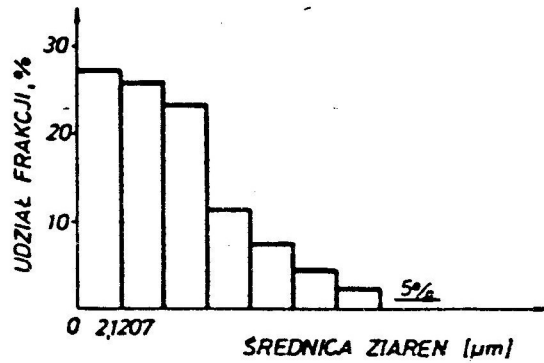


Rys. 1. Wpływ udziału $MgFe_2O_4$ w roztworze stałym $(Zn_{1-x}Mg_x)Fe_2O_4$ na parametr sieciowy a i gęstość żelazynu ρ

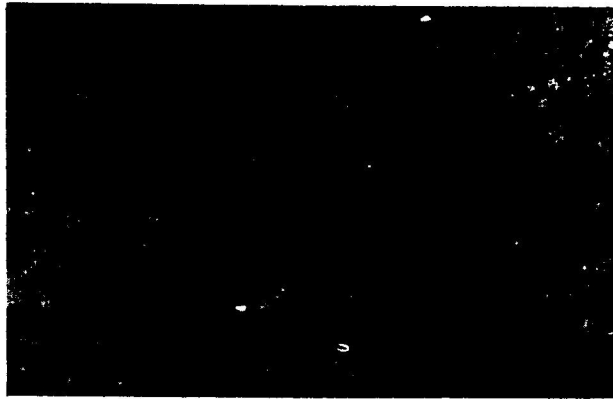
x - parametr sieciowy a [Å], o - gęstość wyznaczona metodą Jeannina [$g \cdot cm^{-3}$],
• - gęstość rentgenograficzna [$g \cdot cm^{-3}$].

Tabela 2.
Charakterystyka badanych preparatów kolasińowych

L.P.	Złożony wzór chemiczny	Skład [μl. molowy]		Parametry sieciowy [Å]		Gęstość wyznaczenia [g.cm ⁻³]		Gęstość wag. danych literaturowych [g.cm ⁻³]	Powierzchnia	
		złożony	om. analit. cenie	wyznaczony	wg. danych literaturowych	met. Jeannina	net. Rtg.		wielkość [m ² .g ⁻¹]	molowa [cm ² .mol ⁻¹].10 ⁻¹
1	ZnFe ₂ O ₄	Fe 0,286 Zn 0,143	0,290 0,144	8,439 ±0,006	8,416 18 8,44 17	5,390 ±0,004	5,328 ±0,005	5,33 21	0,136	32,79
2	(Zn _{0,75} Mg _{0,25})Fe ₂ O ₄	Fe 0,286 Zn 0,107 Mg 0,036	0,287 0,107 0,037			5,158 ±0,004	5,115 ±0,005		0,116	27,96
3	(Zn _{0,50} Mg _{0,50})Fe ₂ O ₄	Fe 0,286 Zn 0,071 Mg 0,071	0,296 0,069 0,071	8,416 ±0,006		4,934 ±0,004			0,144	33,24
4	(Zn _{0,25} Mg _{0,75})Fe ₂ O ₄	Fe 0,286 Zn 0,036 Mg 0,107	0,286 0,037 0,102	0,298 8,397 ±0,006		4,705 ±0,004	4,717 ±0,005		0,131	28,89
5	MgFe ₂ O ₄	Fe 0,286 Mg 0,143	0,286 0,135	8,379 ±0,006	8,36 19 8,384 16 8,373 20	4,502 ±0,004	4,515 ±0,005	4,44 21 4,60 21	0,155	31,00



Rys. 2. Skład ziarnowy preparatu $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})\text{Fe}_2\text{O}_4$



Rys. 3. Obraz mikroskopowy preparatu $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{Fe}_2\text{O}_4$ pow. 250 x



Rys. 4. Obraz preparatu $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{Fe}_2\text{O}_4$ uzyskany za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego pow. 13000 x

Dla pomiarów kinetycznych istotne znaczenie posiada skład granulometryczny próbek oraz stopień rozwinięcia ich powierzchni. Uzyskane preparaty również i pod tym względem wykazywały między sobą duże podobieństwo. Około 60 % ziarn próbek 1, 2, 3 i 5 (tab. 1) stanowiło frakcję o średnicach 1 - 3 μm , jedynie preparat 4 (tab. 1)

$(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})\text{Fe}_2\text{O}_4$ zawierał 60 % ziarn o średnicach 1 - 5 μm . Jeden z typowych histogramów składu granulometrycznego obserwować można na przykładzie diagramu, uzyskanego dla próbki $(\text{Zn}_{0,50}\text{Mg}_{0,50})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (rysunek 2). Powierzchnia właściwa preparatów była stosunkowo niewielka i mieściła się w granicach 0,116 - 0,155 m^2g^{-1} (tab. 1). Pokrój ziarn wszystkich żelazynów był podobny, posiadały one kształt zbliżony do sferoidalnego (rys. 3) i słabo rozwiniętą powierzchnię (rys. 4).

Badanie kinetyki roztwarzania żelazynów

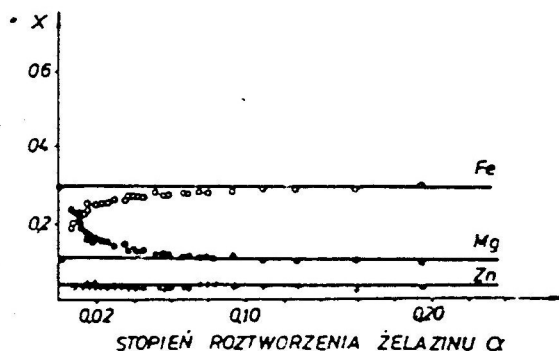
Roztworzenie żelazynów cynkowo-magnezowych przebiega w myśl reakcji sumarycznej; $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 = x \text{ZnSO}_4 + (1-x) \text{MgSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Badanie kinetyki tej reakcji prowadzono w okrągłym szklanym naczyniu reakcyjnym umieszczonym w termostacie, zaopatrzone w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną. Proces prowadzono izotermicznie przy temperaturze 50, 60, 70, 80 i $90 \pm 0,2^\circ \text{C}$, w roztworach kwasu siarkowego cz.d.a. o stężeniu 100, 150 i 200 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, przygotowanych z wody podwójnie destylowanej. Stosunek ilościowy mas próbki i roztworu oraz czas procesu dobierano w taki sposób, aby zmiana stężenia kwasu nie przekroczyła 2 %, czemu towarzyszył stopień roztwarzania żelazynu sięgający do 20 %. Prędkość obrotów mieszadła utrzymywano równą około 600 min^{-1} . W zakresie 100 - 1000 min^{-1} prędkość ta nie wpływa na szybkość reakcji, co wskazywało, że stosowane parametry procesu zapewniły aktywacyjne ograniczenie prędkości badanej reakcji. Po upływie założonego czasu reakcję tę przerywano przez szybkie ilościowe wprowadzenie zawiesiny do naczynia zawierającego lód bidestylatu, a po odsączeniu roztworu oznaczano w nim zawartość Zn, Mg i Fe metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej.

Jak stwierdzono, roztwarzanie żelazynu cynkowego przebiegało w pełni stechiometrycznie. Natomiast w przypadku żelazynu magnezowego w początkowym etapie reakcji ułamek molowy przechodzącego do roztworu magnezu przewyższał ułamek molowy rozpuszczającego się żelaza. Efekt ten zanikał w miarę postępu reakcji i gdy stopień roztwarzania próbki osiągał wartość około 0,03, proces przebiegał stechiometrycznie. Podobne zjawisko zanotowano rozpuszczając żelazyny cynkowo-magnezowe, przy czym udział molowy cynku w roztworach poreakcyjnych ustalał się od razu na

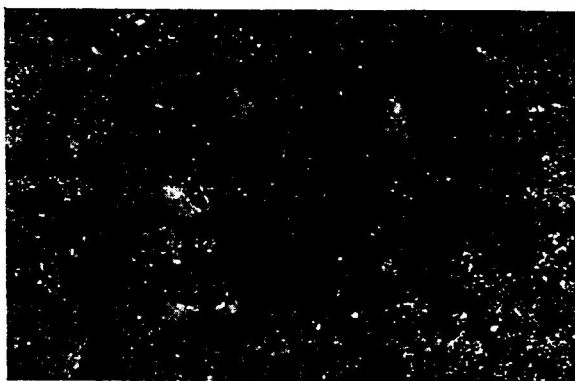
poziomie odpowiadającym składowi preparatu (rys. 5). Obserwowane zjawisko tłumaczyć można wzbogaceniem powierzchniowych warstw preparatów w jony magnezowe, co stwierdzono również metodą spektroskopii elektronicznej (ESCA).

Ziarna żelazynów pozostałe po próbach roztworzenia zachowały zarówno kształt, jak też charakter swej powierzchni (rys. 6, 7). W związku z tym do opisu kinetyki badanego procesu zastosowano model "kurczącego się ziarna" [22], zakładając homotetyczny przebieg roztworzenia.

Rys. 5. Przebieg roztworzenia $(\text{Zn}_{0,25}\text{Mg}_{0,75})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Udział molowy x; żelaza o, magnezu • i cynku + w roztworze



Rys. 6. Preparat $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{Fe}_2\text{O}_4$ po próbach roztworzenia pow. 250 x



Rys. 7. Obraz preparatu $(\text{Zn}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{Fe}_2\text{O}_4$ po próbach roztworzenia uzyskany za pomocą elektronicznego mikroskopu transmisyjnego pow. 18000 x

03381



Dla modelu tego stopień rozpuszczenia α przy stałej temperaturze i stałym stężeniu kwasu związany jest z czasem reakcji t min. równaniem;

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{3 S_0}{k} t \quad (1)$$

gdzie;

S_0 - wyjściowa powierzchnia molowa [materiału $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$],
 k - stała szybkości roztwarzania [$\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$],

$$\alpha = \frac{n_R}{n_0}, \text{ przy czym}$$

n_0 - początkowa ilość moli żelazinu

n_R - rozpuszczona ilość moli żelazinu.

Ponieważ wartość współczynnika $\frac{3 S_0}{k}$ jest stała, zależność

$$t = f \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2)$$

jest prostoliniowa.

Określając doświadczalnie przebieg zależności (2), wartość n_R obliczono z sumy stężeń kationów Zn, Mg i Fe w roztworze poreakcyjnym z uwagi na wspomnianą nieregularność roztwarzania w początkowym etapie reakcji. Wyznaczona zależność okazała się prostoliniowa w całym swym przebiegu dla wszystkich preparatów, przy czym istotność korelacji odpowiadająca poziomowi ufności w granicach 99 - 99,9 %, co świadczy o dobrej stosowalności przyjętego modelu do układów stanowiących przedmiot niniejszej pracy.

Stałe szybkości roztwarzania k określone wzorem (1) oraz energie aktywacji obliczone z zależności k od temperatury procesu przedstawiono w tab. 3. Energia aktywacji wynosiła dla wszystkich zbadanych żelazynów średnio $18 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wartość ta potwierdza aktywacyjne ograniczenie szybkości reakcji i zbliżona jest do wyników uzyskanych przez Grematikowa [6 - 9], Sarmę, Deo i Biswas [11] oraz Staronkę i Holtzera [12] dla żelazinu cynkowego. Wyznaczona przez nas stała szybkości roztwarzania tego związku zbliżona jest do wyników Sarmy, Deo i Biswas [11].

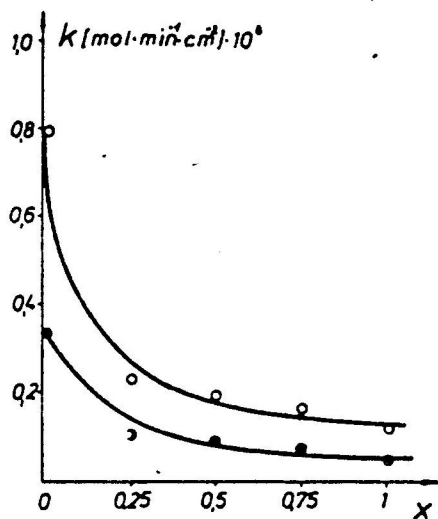
Stała szybkości roztwarzania żelazinu magnezowego była średnio około 7 krotnie niższa od stałej szybkości roztwarzania żelazinu cynkowego. W stosowanym zakresie parametrów doświadczalnych wartości ta nie była prostą funkcją udziału MgFe_2O_4 w roztworze stałym $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Charakterystyczny przebieg tej zależności można obserwować na rys. 8; po gwałtownym, około 3-krotnym spadku szybkości, spowodowanym wprowadzeniem 25 %-wej domieszki izomorficznej żelazinu magnezowego do spinelu cynkowego, dalszy wzrost udziału MgFe_2O_4 w preparacie obniżał szybkość roztwarzania w sposób dosyć regularny. Jak można przypuszczać,

Tabela 3.

Stałe szybkości reakcji roztworzenia poszczególnych tlenków żelaza
dla różnych warunków procesu oraz energii aktywacji

L.p.	Skład chemiczny preparatu	Stężenie H_2SO_4 [g.dm ⁻³]	Stała szybkości reakcji [mol.min ⁻¹ .cm ⁻²].10 ³ przy temp., [°C]				Energia aktywacji [kcal.mol ⁻¹]	
			50	60	70	80		90
1	ZnFe ₂ O ₄	100	0,10	0,24	0,54	1,25	2,30	18
		150	0,12	0,29	0,62	1,37	2,74	18
		200	0,15	0,34	0,90	1,83	3,11	18
2	(Zn _{0,75} Mg _{0,25})Fe ₂ O ₄	100		0,09	0,15	0,33	0,72	18
		150		0,09	0,19	0,42	0,90	19
		200		0,11	0,23	0,50	0,99	18
3	(Zn _{0,50} Mg _{0,50})Fe ₂ O ₄	100		0,08*	0,14	0,29	0,60	16
		150		0,10	0,18*	0,38	0,77*	17
		200		0,10	0,20	0,39	0,94	18
4	(Zn _{0,25} Mg _{0,75})Fe ₂ O ₄	100		0,06*	0,12	0,24	0,52	17
		150		0,07	0,15	0,33	0,66	18
		200		0,08*	0,17	0,34	0,80	18
5	MgFe ₂ O ₄	100		0,04	0,08	0,15	0,32	18
		150		0,04	0,09*	0,17	0,39	18
		200		0,05*	0,12	0,22	0,49	18

*Wartości obliczone ze współczynników kierunkowych prostych dopasowanych z niższym poziomem ufności - 99 %



Rys. 8. Wpływ udziału $MgFe_2O_4$ x w roztworze stałym $(Zn_{1-x}Mg_x)Fe_2O_4$ na stałą szybkość roztwarzania

● 60° C
○ 70° C

istotnym czynnikiem był tu rozkład kationów w podsieciach krystalograficznych żelazynów. W strukturze spineli typu $Me^{II}Me^{III}O_4$ kationy mogą bowiem zajmować położenia zarówno w podsieci tetraedrycznej, jak też oktaedrycznej. Podczas gdy żelazyn cynkowy stanowi klasyczny przykład spinelu prostego, gdzie wszystkie jony Zn^{2+} zajmują położenia tetraedryczne, a wszystkie jony Fe^{3+} luki oktaedryczne zgodnie z wzorem $Zn[Fe_2]O_4$, rozkład kationów w podsieciach żelazynu magnezowego odpowiada wzorowi $Mg_{0,1}Fe_{0,9}[Mg_{0,9}Fe_{0,1}O_4]$ [23]. Jest to więc spinel typu niemal w pełni odwróconego. Głównym czynnikiem, powodującym szybki spadek pierwszej części krzywej mogło być zatem częściowe odwrócenie typu roztwarzanego żelazynu, pociągające za sobą zmianę potencjału elektrostatycznego w warstwach przypowierzchniowych spinelu, a za nią zmianę szybkości, a być może także mechanizmu procesów adsorpcyjnych w podwójnej warstwie elektrycznej po stronie rozpuszczalnika. Przypuszczenie to wymaga dodatkowej weryfikacji doświadczalnej.

Wzrost stężenia kwasu siarkowego podwyższał szybkość reakcji (tab. 3). Zależność stałej szybkości roztwarzania od stężenia H_2SO_4 nie dała się opisać za pomocą funkcji wykładniczej o dostatecznej stałości wykładnika potęgowego. Można ogólnie stwierdzić, że podwyższenie stężenia kwasu zwiększało stałą szybkości roztwarzania żelazynów zawierających jony magnezowe w wyższym stopniu, niż to obserwowano dla żelazynu cynkowego, a wpływ ten zaostrzał się ze wzrostem temperatury. Oddziaływanie stężenia kwasu w głębi roztworu na procesy przebiegające w warstwie podwójnej było zapewne dość skomplikowane. Jak można przypuszczać, etapami limitującymi prędkość rozpatrywanej reakcji była chemisorpcja jonów wodorowych na jonach tlenowych żelazynu, za którą następowało odry-

wanie się grup OH^- i ich łączenie z jonami wodorowymi z powstawaniem cząsteczek wody.

W odniesieniu do praktyki hydrometalurgicznych zakładów cynkowych niniejsza praca pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków. Obecność związków magnezu w półproduktach poddawanych ługowaniu, obok wszystkich znanych dotychczas aspektów negatywnych, powodować może również obniżenie szybkości roztwarzania żelazinu cynkowego poprzez wprowadzenie do sieci krystalograficznej tego związku domieszki izomorficznej jonów magnezowych. Ponieważ ługowane materiały nie stanowią układów równowagowych, lecz zawierają żelaziny cynkowo-magnezowe różnego składu, podwyższenie temperatury i stężenia kwasu oraz przedłużenie czasu ługowania trudno rozpuszczalnych prowadzi do przesunięcia stosunku przechodzących do roztworu ilości cynku i magnezu na korzyść tego ostatniego. Dlatego też modyfikacja schematu technologicznego ługowni powinna iść w kierunku wycofywania dobranych doświadczalnie ilości części trudno rozpuszczalnych z gęstwy i kierowania tych materiałów do przeróbki w piecach przepałowych.

Wnioski

Podsumowując wyniki przedstawionych badań można stwierdzić, co następujące;

1. Roztworzenie żelazinów cynkowo-magnezowych w kwasie siarkowym jest procesem homotetycznym i przebiega w obszarze kinetyki aktywacyjnej już przy niewielkiej szybkości mieszania roztworów.
2. Wzrost udziału molowego żelazinu magnezowego w spinelu nie wpływa na wartość energii aktywacji tej reakcji, odbija się natomiast w sposób istotny na szybkości roztwarzania tych związków.
3. Wykorzystanie wyników niniejszej pracy w praktyce przemysłowej może się przyczynić do obniżenia szybkości gromadzenia się siarczanu magnezowego w roztworach obiegowych elektrolizy cynku.

LITERATURA

- [1] Volskij A.N., Sergijevskaia E.M., *Izv. Vyss. Uc. Zav. Cvët. Met.* 1 (1958), 76.
- [2] Nii K., Hisematsu Y., *Trans. of Nat. Res. Inst. for Met.*, 6, (1964), 178.
- [3] Nii K., Hisematsu Y., *ibid.*, 7, (1965), 9.
- [4] Nii K., Hisematsu Y.; *ibid.*, 8 (1966), 183.

- [5] Nii K., Hisamatsu Y., *ibid*, 9 (1966), 193.
- [6] Gramatikov M.V., Mechandziew R.M., *Chim. Ind.* 41 (1969), 105.
- [7] Gramatikov M.V., Mechandziew R.M., *ibid*, 41 (1969), 292.
- [8] Gramatikov M.V., *ibid*, 43 (1971), 111.
- [9] Gramatikov M.V., Ivanovskij M.D., *Zur. Prik. Chim.* 45 (1972), 1179.
- [10] Jaroslavcev A.S., Piskunov V.M., Grigorev V.D., *Cvet. Met.* 48 (1974), 12.
- [11] Sarma V.N.R., Deo K., Biswas A.K., *Hydrometallurgy* 2 (1976), 171.
- [12] Staronka A., Holtzer M., *Hutnik* 46 (1979), 356.
- [13] Riesenkampf W., Hamankiewicz M., Karp J., Korecki J., Obuszko Z., Gerasimow E., *Prace Mineralogiczne PAN*, 70 (1980), 15.
- [14] Fajenberg S., *Analiza rud metali nieżelaznych*, Wydawn. Geolog. Warszawa 1956.
- [15] Kluz Z., Wacławska I., *Ann. Soc. Chim. Pol.* 49 (1975), 839.
- [16] Paller J.G., Birchenal C.E., *J. Appl. Cryst.* 3 (1970), 496.
- [17] Hastings J.M., Corliss L.M., *Rev. Mod. Phys.* 25 (1953), 114.
- [18] Verwey E.J.W., Heilmann E.L., *J. Chem. Phys.* 15 (1947), 174.
- [19] Gorter E.W., *Nature* 165 (1950), 798.
- [20] De Grave E., De Sitter J., Vandenberghe R., *Appl. Phys.* 7 (1975), 77.
- [21] Powder Diffraction File Ed. Joint Committee on Powder Diffraction Standards USA.
- [22] Delmon B., *Introduction à la cinétique hétérogène*, Moskwa 1972. (tłum. ros.).
- [23] Blasse G., *Crystal Chemistry and Some Magnetic Properties of Mixed Metal Oxides with Spinel Structure*, Moskwa 1968 (tłum. ros.).

KINETICS OF LEACHING OF ZINC - MAGNESIUM FERRITES
IN SULPHURIC ACID

Dissolution of $(\text{Zn,Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites in aqueous sulphuric acid solutions was found to be homothetic and chemically controlled. Increase of magnesium ratio in the ferrite does not change the activation energy but significantly affects the rate of dissolution.