

Zmeny morfológie častíc magnézie v priebehu lúhovania kyselinou chlorovodíkovou

Fedoročková Alena¹, Raschman Pavel¹, Sučík Gabriel¹ a Briančin Jaroslav²

Changes in the surface morphology of magnesia particles due to the leaching using hydrochloric acid

Thorough kinetic analysis of the magnesia leaching based on measuring the changes in lixiviant composition revealed that there are differences between the actual leaching behaviour and predictions obtained using the non-porous shrinking particle model (NSPM). A detailed study of the morphology of the solid during the leaching process using SEM showed that observed deviations from the NSPM model depend on the particle size; chemical (mineralogical) composition and the polycrystalline nature of magnesia.

Key words: Magnesia, Hydrochloric acid, Leaching, Kinetics, Non-porous shrinking particle model (NSPM), Morphology

Úvod

Teoretický a praktický význam štúdia chemického rozpúšťania kovových oxidov je podmienený skutočnosťou, že reaktivita oxidov v roztokoch zohráva dôležitú úlohu v hydrometalurgických procesoch, korózii oxidických materiálov, katalýze, v environmentálnych a geochemických procesoch, ako aj pri vývoji liečiv. V ostatných tridsiatich rokoch bol na túto tému publikovaný celý rad prehľadných prác, ktorých cieľom bolo zhrnúť teoretické princípy a experimentálne výsledky štúdia vplyvu fyzikálnych a chemických vlastností kvapalnej aj tuhej fázy na rýchlosť a mechanizmus procesu [1-5].

Pri chemickom rozpúšťaní oxidov majú vlastnosti fázového rozhrania (povrch oxidu/roztok) dokonca ešte významnejšiu úlohu ako pri ostatných typoch heterogénnych chemických reakcií. Systematické štúdium vplyvu veľkosti a stupňa porušenia povrchu tuhých látok na kinetiku reakcií kvapalina–tuhá látka významne prispelo k rozvoju metód mechanickej a termickej aktivácie tuhých reaktantov, aj mechanochemie, ako samostatnej vednej disciplíny. V tejto oblasti bol vykonaný aj rozsiahly výskum zameraný na termickú a mechanickú aktiváciu magnezitu pre chemickú výrobu MgO [6-9].

Doteraz vykonaná dôkladná analýza vplyvu rôznych faktorov na priebeh lúhovania prírodnej magnézie (produkt tepelného spracovania magnezitu) vo vzťahu k chemickému spracovaniu a syntetického periklasu (MgO) vo vzťahu k mechanizmu procesu priniesla tieto najdôležitejšie výsledky:

- Štúdiom lúhovania *železitej magnézie* (t.j. veľmi málo pórovitého produktu výpalu magnezitu, ktorý obsahuje periklas a sprievodné minerály) koncentrovanou HCl bolo zistené [10-13]:
 - a) riadiacim dejom je povrchová chemická reakcia,
 - b) záporný poriadok voči H^+ iónom ukazuje na zložitý mechanizmus chemického rozpúšťania horečnatej substancie,
 - c) pokles rýchlosti rozpúšťania horčíka s rastúcou koncentráciou kyseliny nezávisí na zložení magnézie,
 - d) priebeh rozpúšťania železa môže byť veľmi rozdielny a závisí od fázového zloženia magnézie - kinetické merania sa za určitých okolností môžu použiť ako doplnková metóda pre určenie mineralogického zloženia oxidických materiálov (najmä pre stanovenie minoritných zložiek, ktorých obsahy sú na hranici stanoviteľnosti iných metód, napr. XRD [14].).
- Štúdium chemického rozpúšťania *syntetického*, prakticky čistého, MgO ukázalo, že príčinou spomaľujúceho účinku rastúcej koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej na rýchlosť rozpúšťania horčíka nie je prítomnosť sprievodných oxidov, resp. minoritných minerálov, ale že toto správanie je za určitých podmienok (v prebytku HCl) pre rozpúšťanie periklasu (MgO) typické [15].
- Z grafickej analýzy, ktorou bola overovaná zhoda modelu nepórovitej zmenšujúcej sa častice s experimentálnymi údajmi vyplynulo, že v oblasti vyšších hodnôt stupňa konverzie periklasu (nad 0,7) dochádza veľmi často k výrazným odchýlkam medzi nameranými údajmi a modelovou predpoveďou [13,15].

¹ RNDr. Fedoročková Alena, PhD., doc. Ing. Raschman Pavel, CSc., Ing. Sučík Gabriel, PhD., Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Letná 9, 042 00 Košice, Slovak Republic

² doc. RNDr. Briančin Jaroslav, CSc, Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 9. 10. 2007)

Vysvetlenie týchto rozdielov je možné len na základe podrobného štúdia zmeny štruktúry tuhej látky v priebehu chemickej reakcie s využitím metód SEM, TEM/HRTEM, AFM.

Cieľom príspevku je preto získať nové informácie o vzťahu medzi rýchlosťou lúhovania prírodnej a syntetickej magnézie a zmenami štruktúry častíc v priebehu procesu lúhovania.

Materiál a metódy

Materiál

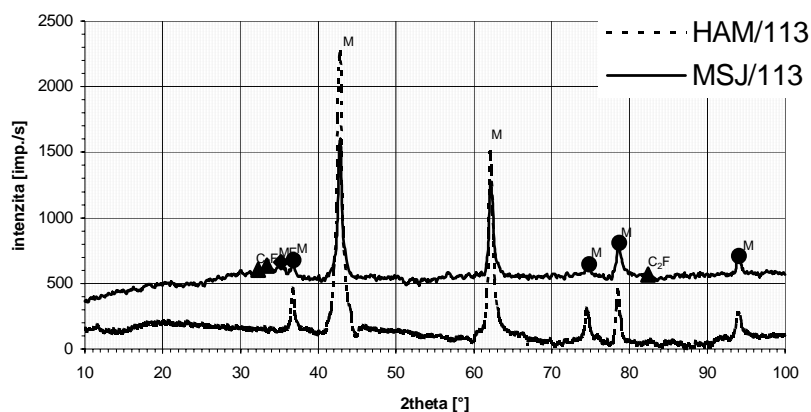
Zmeny morfológie častíc v procese lúhovania boli sledované na dvoch vzorkách magnézie s rôznym chemickým a mineralogickým zložením. Pôvod a vlastnosti testovaných vzoriek špecifikujú *tabuľky 1 a 2*. Fázová analýza bola uskutočnená metódou RTG difraktometrie (*obr. 1*).

Tab. 1. Materiály použité pre experimentálne štúdium.
Tab. 1. Materials used for experimental study.

MAGNEZITOVÝ SLINOK		
Označenie vzorky	MSJ	HAM
Pôvod vzorky	produkt jednostupňového výpalu prírodného magnézitu v rotačnej peci závodu Jelšava	vysokočistý produkt chemického spracovania magnézitových úletov v závode Hačava
Spôsob predúpravy vzorky	suché triedenie na sítach	<ul style="list-style-type: none"> • mletie • suché triedenie na sítach • premývanie acetónom • suché triedenie na sítach
Produkty predúpravy	zrnitostné triedy: 63 – 71 μm 100 - 125 μm 315 - 355 μm	zrnitostné triedy: 63 – 71 μm 100 - 125 μm 315 - 355 μm
Lúhovacie činidlo	HCl, p.a.	HCl, p.a.

Tab. 2. Fyzikálno-chemické charakteristiky použitých vzoriek.
Tab. 2. Physico-chemical characteristics of used samples.

	MSJ			HAM		
	/67	/113	/335	/67	/113	/335
Priemer častíc [μm]	63 - 71	100 - 125	315 - 355	63 - 71	100 - 125	315 - 355
Stredný priemer častíc [μm]	67	113	335	67	113	335
Špecifický povrch [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,06	0,13	0,04	0,11	0,09	0,02
Chemické zloženie w_i [%]						
MgO	87,3	87,1	88,1	99,5		
CaO	3,9	4,1	2,9	0,15		
Fe ₂ O ₃	7,7	7,9	8,0	0,12		
Al ₂ O ₃	0,3	0,3	0,3	0,02		
SiO ₂	0,8	0,6	0,6	0,04		



Obr. 1. RTG difraktogram vzoriek MSJ/113, HAM/113 (M–periklas, MF–magnéziumferrit, C2F–dicalciumferrit).

Fig. 1. The diffraction pattern of the samples MSJ/113, HAM/113. Peaks are identified as periklas (M), magnesiumferrite (MF) and dicalciumferrite (C2F).

Metódy použité pre experimentálne štúdium

Experimenty boli uskutočnené v laboratórnom izotermickom miešacom reaktore nasledujúcim postupom: Do reaktora bola nadávkovaná kyselina chlorovodíková ($V^0=1,1\text{dm}^3$) požadovanej koncentrácie ($1,0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Reaktor bol uzavretý, napojený na termostat a za stáleho miešania vytemperovaný na teplotu $60\text{ }^\circ\text{C}$. V čase $t=0$ bola do reaktora nadávkovaná vzorka slinku. V stanovených štádiách procesu ($X_{\text{Mg}}=0,5$ a $X_{\text{Mg}}=0,9$; $X\in\langle 0;1\rangle$) bol experiment ukončený a nerozpustený zvyšok vzorky bol podrobený mikroskopickej analýze.

Výsledky a diskusia

Pre vyhodnotenie kinetických údajov študovaného reakčného systému bol vzhľadom na nízku pórovitosť použitých vzoriek ($<10\%$) zvolený model nepórovitej zmenšujúcej sa častice [16-18] v tvare (1):

$$X = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_R}\right)^3, \quad (1)$$

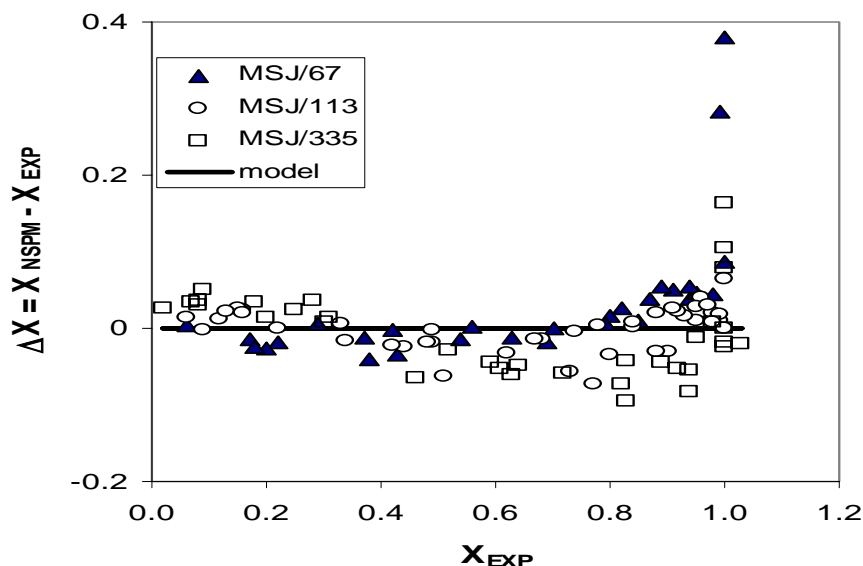
v ktorom (X) je konverzia tuhej látky a t_R je čas, potrebný na dosiahnutie úplného rozpustenia tuhej látky.

Stupeň konverzie horčíka (X_{Mg}) v reakčnom čase t bol vypočítaný pomocou vzťahu (2):

$$X_{\text{Mg}}(t) = \frac{c_{\text{Mg}^{2+}}^t}{c_{\text{Mg}^{2+}}^\infty} \quad (2)$$

kde $c_{\text{Mg}^{2+}}^t$, $c_{\text{Mg}^{2+}}^\infty$ označujú koncentráciu Mg^{2+} iónov vo výluhu v čase t a po úplnom zreagovaní (t.j. $X_{\text{Mg}} \approx 1,0$).

Vhodnosť použitia modelu bola overená analýzou závislosti $\Delta X - X_{\text{EXP}}$ (obr. 2), v ktorej sú vynesené odchýlky (ΔX) nameraných hodnôt stupňa konverzie MgO (X_{EXP}) od modelovej predpovede (X_{NSPM}) vyjadrenej vzťahom (1) pre všetky pokusy série MSJ.



Obr. 2. Závislosť $\Delta X - X_{\text{EXP}}$ pre rozpúšťanie vzoriek MSJ. (body: namerané údaje, plná čiara: model nepórovitej zmenšujúcej sa častice (NSPM)).

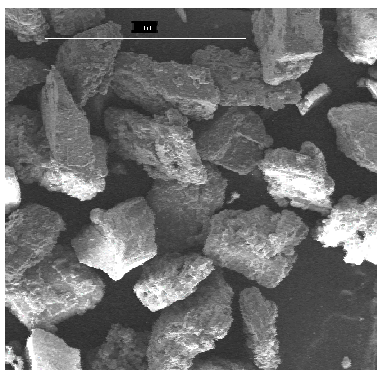
Fig. 2. ΔX vs. conversion dependence for the dissolution of MSJ samples. (points: measured data, full line: non-porous shrinking particle model (NSPM)).

Obrázok 2 poukazuje na veľmi dobrú koreláciu medzi modelom (plná čiara) a výsledkami meraní (body) aj napriek skutočnosti, že počas lúhovania dochádza k značným morfológickým zmenám častíc. Na obrázku 3 sú pre porovnanie znázornené častice MSJ/335 pred lúhovaním (a) a po dosiahnutí stupňa konverzie cca 0,5 (b).

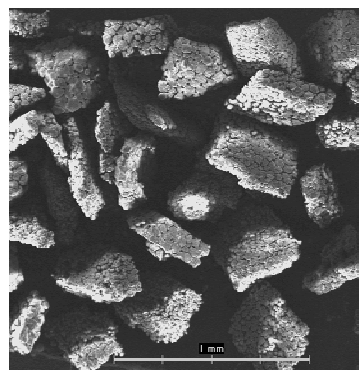
Z porovnania správania sa jednotlivých zrnitostných tried (obr. 2) vyplýva, že v oblasti nižších konverzií ($X_{\text{EXP}} < 0,7$) sa dá rozpúšťanie všetkých zrnitostných frakcií veľmi presne popísať pomocou NSPM modelu. Zo závislosti $\Delta X - X_{\text{EXP}}$ je vidieť, že priebeh rozpúšťania malých častíc magnézie (MSJ/67) sa líši od priebehu rozpúšťania väčších častíc (MSJ/113 a MSJ/335). Kým vzorka MSJ/67 vykazuje v oblasti

nízkých stupňov konverzie ($X_{EXP} \leq 0,3$) záporné odchýlky, vzorky MSJ/113 a MSJ/335 vykazujú kladné odchýlky od správania sa v súlade s modelom NSPM. V oblasti vysokých stupňov konverzie ($X_{EXP} \geq 0,8$) je situácia opačná: malé častice magnézie (MSJ/67) sa rozpúšťajú rýchlejšie, kým väčšie častice magnézie (MSJ/113, MSJ/335) pomalšie, ako by to zodpovedalo NSPM modelu.

Na základe porovnania snímok SEM (obr. 3) predpokladáme, že vyššia rýchlosť rozpúšťania súvisí pravdepodobne s nárastom špecifického povrchu, ku ktorému dochádza v dôsledku prednostného rozpúšťania častíc na hraniciach zŕn periklasu (obr. 3b) v rôznych štádiách procesu, čo vedie k väčšej členitosti povrchu, ako by zodpovedalo súboru jednoducho geometricky zmenšených guľovitých častíc.



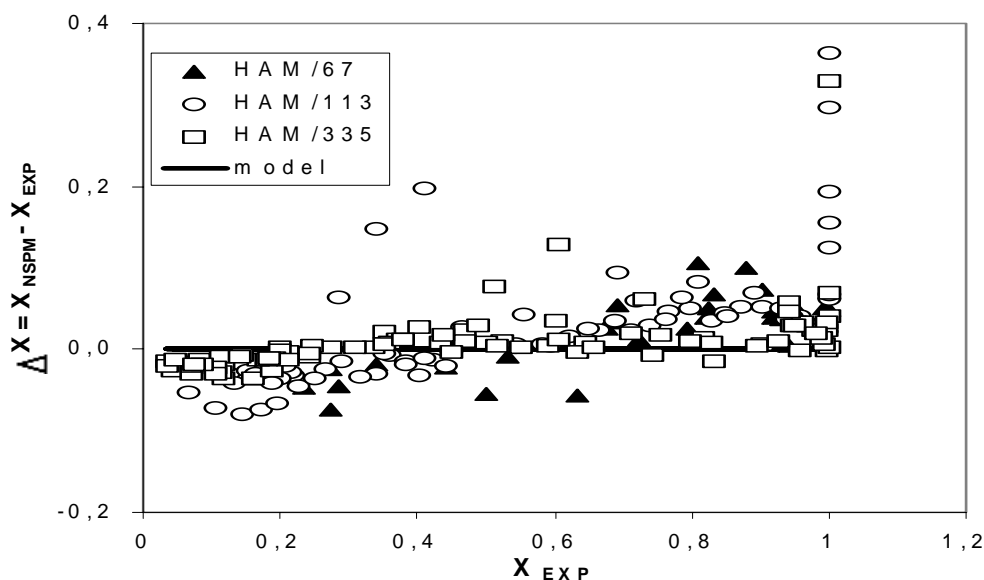
a, pred lúhovaním
a, before leaching
 $X = 0\%$



b, po lúhovaní
b, after leaching
(1M HCl; 60 °C) $X \approx 0,5$ (50 %)

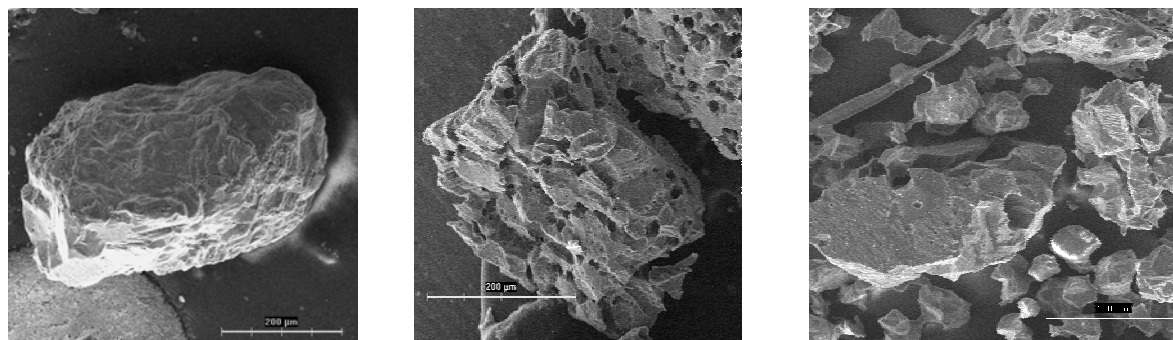
Obr. 3. Morfológia častíc vzorky MSJ/335.
Fig. 3. Morphology of MSJ/335 sample particles.

Analogické rozdiely medzi reálnym a „ideálnym“ priebehom procesu predpovedaným na základe modelu nepórovitej zmenšujúcej sa častice boli pozorované aj v prípade rozpúšťania prakticky čistého, monodisperzného periklasu (MgO) v kyseline chlorovodíkovej (obr. 4).



Obr. 4. Závislosť $\Delta X - X_{EXP}$ pre rozpúšťanie vzoriek HAM.
(body: namerané údaje, plná čiara: model nepórovitej zmenšujúcej sa častice (NSPM)).
Fig. 4. ΔX vs. conversion dependence for the dissolution of HAM samples.
(points: measured data, full line: non-porous shrinking particle model (NSPM)).

Tieto výsledky ukazujú, že rôzna veľkosť častíc alebo heterogenita tuhej fázy nie sú jedinými príčinami tohoto javu. Pozorovaná anizotropia rozpúšťania je pravdepodobne spôsobená aj polykryštalickou povahou magnézie a vedie k nepravidelným zmenám špecifického povrchu tuhej látky v priebehu rozpúšťania (obr. 5a–c).



a) pred lúhovaním
a) before leaching
 $X = 0\%$

b) po lúhovaní
b) after leaching
(1M HCl; 60 °C) $X \approx 0,5$ (50 %)

c) po lúhovaní
c) after leaching
(1M HCl; 60 °C) $X \approx 0,9$ (90 %)

Obr. 5. Morfológia častíc vzorky HAM/335.

Fig. 5. Morphology of HAM/335 sample particles.

Záver

Podrobným štúdiom zmien morfológie (štruktúry) častíc železitej a bezželezitej magnézie v priebehu ich rozpúšťania v HCl bolo zistené, že pozorované odchýlky experimentálnych hodnôt od modelovej predpovede získanej pomocou NSPM závisia od:

- veľkosti častíc,
- chemického (resp. mineralogického) zloženia,
- polykryštalického charakteru magnézie.

Pod'akovanie

Prezentovaná práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV (Grant 1/3206/06).

Literatúra - References

- [1] Warren, I.H., Devuyst, E.: Leaching of metal oxides, in: D.J.I. Evans, R.S. Shoemaker (Eds.). International Symposium on Hydrometallurgy, AIMMPE, New York, 1973, 229-264.
- [2] Gorichev, I.G., Kipriyanov, N.A.: Regular kinetic features of the dissolution of metal oxides in acidic media. *Rus. Chem. Rev.* 53 (11), 1984, 1039-1061.
- [3] Stumm, W.: Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface. *John Wiley and Sons, New York, 1987.*
- [4] Segall, R.L., Smart, R.St.C. Turner, P.S.: Oxide surfaces in solution, in: J. Nowotny, L.-C. Dufour (Eds.). *Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials. Elsevier, 1988.*
- [5] Blesa, J.P., Morando, A.E., Regazzoni: Chemical Dissolution of Metal Oxides. *CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.*
- [6] Tkáčová, K.: Termická a mechanická aktivácia magnezitu a jej význam pre chemickú úpravu horečnatých surovín. *Záverečná výskumná správa úlohy 11-6-5/2, Banický ústav SAV, Košice, 1980.*
- [7] Tkáčová, K.: Výberová modifikácia mechanických a chemických vlastností magnezitu. *Výskumná správa úlohy II-6-4/07.02, Banický ústav SAV, Košice, 1988.*
- [8] Tkáčová, K.: Mechanical Activation of Minerals. *Elsevier-Veda, Bratislava, 1989.*
- [9] Tkáčová, K.: Termické a hydrotermické postupy odvápnovania magnezitu pre chloridkarbonátovú technológiu výroby čistého MgO. *Výskumná správa, Banický ústav SAV, Košice, 1990.*
- [10] Raschman, P.: Vplyv doby výpalu na lúhovanie kalcinovaného magnezitu v chlorid-karbonátovej technológii. *Acta Metallurgica Slovaca* 6, 2000, 214-222.
- [11] Raschman, P., Fedoročková, A.: Vplyv zloženia magnézie na kinetiku jej lúhovania kyselinou chlorovodíkovou. *Acta Metallurgica Slovaca* 6, 2000, 223-232.

- [12] Raschman, P., Fedoročková, A.: Relation between composition and leaching behaviour of burned magnesite in hydrochloric acid. *Acta Metallurgica Slovaca* 2, 2004, 231-238.
- [13] Raschman, P., Fedoročková, A.: Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite. *Hydrometallurgy* 71, 2004, 403-412.
- [14] Raschman, P., Fedoročková, A., Sučík, G.: Applicability of kinetic leaching data to the phase analysis of complex oxides. *Acta Metallurgica Slovaca* 7, 2001, 140-147.
- [15] P. Raschman, A. Fedoročková: Dissolution of periclase in excess of hydrochloric acid: Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate. *Ch. Eng. J.* 117, 2006, 205-211.
- [16] Lavenspiel, O.: Chemical Reaction Engineering. *Wiley, New York, 1962.*
- [17] Smith, J. M.: Chemical Engineering Kinetics. *McGraw Hill, New York, 1981.*
- [18] Habashi, F.: Principles of Extractive Metallurgy. Vol.2: Hydrometallurgy. *Gordon and Breach, New York, 1970.*