

**WPLÝW REAKCJI MIĘDZY SIARCZKAMI
I SIARCZANAMI NA PRODUKTY TERMICZNEJ
REDUKCJI SIARCZANÓW**

STANISŁAW MAŁECKI

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
Wydział Metali Nieżelaznych
Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych

Kraków 2017 r.

Wydawnictwo Naukowe AKAPIT

Opiniodawcy:

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner – Akademia Górniczo-Hutnicza

Dr hab. inż. Jerzy Łabaj, prof. Pol. Śl. – Politechnika Śląska

© Copyright by Jerzy Pacyna, Kraków 2017
All rights reserved

Printed in Poland

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym również nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej, zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

ISBN 978-83-63663-93-3

Skład i druk:



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków
tel. 608 024 572; www.akapit.krakow.pl
e-mail: wn@akapit.krakow.pl

Spis treści

1. Wprowadzenie	9
2. Przegląd literaturowy	11
3. Cel pracy	47
4. Analiza termodynamiczna.....	49
5. Metodyka badań.....	66
6. Redukcja siarczanów (Pb, Zn, Sr) za pomocą CO.....	68
6.1. Redukcja siarczanu ołowiu (II)	68
6.2. Redukcja siarczanu cynku (II)	92
6.3. Redukcja siarczanu strontu (II)	98
7. Redukcja siarczanów wodorem	117
8. Podsumowanie.....	127
9. Literatura.....	137

WPLYW REAKCJI MIĘDZY SIARCZKAMI I SIARCZANAMI NA PRODUKTY TERMICZNEJ REDUKCJI SIARCZANÓW

Streszczenie

Praca porusza tematykę termicznej redukcji siarczanów metali. Celem pracy było określenie wpływu reakcji między siarczkami i siarczanami na produkty powstające w czasie termicznej redukcji siarczanów oraz odniesienie tych wyników do analizy termodynamicznej w układach M-S-O. Praca obejmuje obszerny przegląd literatury w zakresie dotyczącym termicznej redukcji siarczanów. Dokonana analiza wskazuje, że główna część badań literaturowych dotyczy siarczanów wapnia, magnezu i baru. W pozostałych przypadkach dane literaturowe zawierają bardzo ogólne i skromne informacje.

Niniejsza praca zawiera w głównej mierze wyniki badań redukcji siarczanów ołowiu, cynku i strontu za pomocą tlenku węgla. Zostały one zrealizowane przy różnych stężeniach reduktora w fazie gazowej. Pozwoliło to na obszerną interpretację procesu. Najciekawsze wyniki, ale i najtrudniejsze w interpretacji, uzyskano dla badań redukcji siarczanów ołowiu i cynku. Problem komplikuje nie tylko powstawanie w produktach reakcji mieszaniny siarczku i metalu, ale także możliwość powstawania jako produktu pośredniego zasadowego siarczanu ołowiu oraz parowanie cynku metalicznego. Przedstawione wyniki badań redukcji siarczanów ołowiu i cynku pozwalają na stwierdzenie, że istotny wpływ na końcowy skład produktów ma przebieg reakcji następczej pomiędzy nieprzereagowanym siarczanem a powstającym jako pierwszy produkt siarczkiem. Szybkość tego właśnie procesu wpływa w decydujący sposób na ilość powstającego metalu. Zostało to wykazane poprzez analizę i porównanie stałych szybkości dla reakcji redukcji siarczanów oraz stałych szybkości dla reakcji między odpowiednimi siarczkami i siarczanami. Ta część badań uzupełnia znacząco informacje literaturowe, które pochodzą głównie z publikowania badań własnych. W przypadku redukcji siarczanu strontu produktem końcowym, w badanym zakresie temperatur, jest siarczek. Jest to wynikiem braku możliwości przebiegu reakcji między siarczkiem i siarczanem.

Druga część pracy eksperymentalnej obejmuje zagadnienia redukcji siarczanów wodorem. Wyniki potwierdzają tezę o wpływie reakcji między siarczanami i siarczkami na końcowy efekt redukcji siarczanów. Stwierdzono, że redukcja wodorem rozpoczyna się w niższych temperaturach i prowadzi do uzyskania produktów podobnych jak przy redukcji za pomocą CO, zależnych od temperatury procesu.

Ponadto, w podsumowaniu stwierdzono, że możliwym jest otrzymywanie metalicznego cynku i ołowiu poprzez redukcję ich siarczanów. Jest to uzależnione od

przebiegu reakcji między siarczanem a powstającym, jako produkt pierwotny redukcji, siarczkiem oraz redukcją tworzącego się tlenku. W przypadku redukcji siarczanu ołowiu potwierdza się obserwacja, że ze wzrostem temperatury i zmniejszaniem się zawartości CO w fazie gazowej rośnie ilość powstającego metalicznego ołowiu. Natomiast w przypadku redukcji siarczanu cynku możliwym jest otrzymywanie metalu już w relatywnie niskich temperaturach. Jego ilość rośnie ze wzrostem temperatury i zawartości CO w fazie gazowej. Również w wyniku redukcji siarczanu miedzi możliwe jest otrzymywanie miedzi metalicznej. Redukcja za pomocą wodoru pozwala osiągnąć ten efekt już w bardzo niskich temperaturach (powyżej 600 K).

Wykazano także, że wyniki badań kinetycznych w warunkach procesów dynamicznych pozostają w zgodzie z termodynamicznymi rozważaniami odnośnie możliwych produktów redukcji siarczanów.