

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

KATEDA METALURGII I RECYKLINGU (RM2)

TOMASZ WOJTAL

**OKREŚLENIE SZYBKOŚCI REDUKCJI TLENKÓW
CYNY MIESZANKAMI GAZ OBOJĘTNY - WODÓR**

**PRACA
DOKTORSKA**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Jerzy ŁABAJ

Promotor pomocniczy:

dr inż. Tomasz MATUŁA

KATOWICE 2023

Spis treści

I.	PRZEGLĄD LITERATURY	2
1.	Metalurgia wodorowa.....	3
1.1.	Zastosowanie wodoru w procesach redukcji związków metali	7
2.	Charakterystyka cyny i jej związków	11
3.	Kinetyka procesu.....	19
3.1.	Kinetyka i szybkość reakcji chemicznych.....	19
3.2.	Równania kinetyczne stosowane do opisu reakcje heterogenicznych	23
3.3.	Modelowe funkcje kinetyczne	30
3.4.	Analiza podstawowych modelowych równań kinetycznych	46
3.5.	Modele kinetyczne procesów heterogenicznych	52
4.	Analiza termodynamiczna procesu redukcji tlenków metali wodorem.....	57
5.	Metody analizy termicznej stosowane do określania parametrów kinetycznych procesu	62
II.	CZEŚĆ BADAWCZA.....	65
1.	Cel i zakres pracy badawczej.....	66
2.	Materiały	67
3.	Aparatura.....	68
3.1.	Badania termogravimetryczne.....	68
3.2.	Identyfikacja faz oraz zachodzących zmian w redukowanym materiale (Badania XRD, SEM – EDS).....	74
4.	Metodyka	75
5.	Wyniki.....	79
5.1.	Wytypowanie zakresu stosowanych temperatur.....	82
5.2.	Wyniki badań termogravimetryczne redukcji SnO mieszaninami Ar – H ₂	98
5.2.1.	Analiza kinetyczna procesu redukcji SnO wodorem	138
5.3.	Identyfikacja faz oraz zachodzących zmian w redukowanym materiale	138
5.3.1.	Wyniki badań XRD.....	146
5.3.2.	Wyniki badań SEM – EDS.....	152
III.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	160
1.	Podsumowanie	161
2.	Wnioski	164
IV.	LITERATURA.....	166

I. PRZEGLĄD LITERATURY

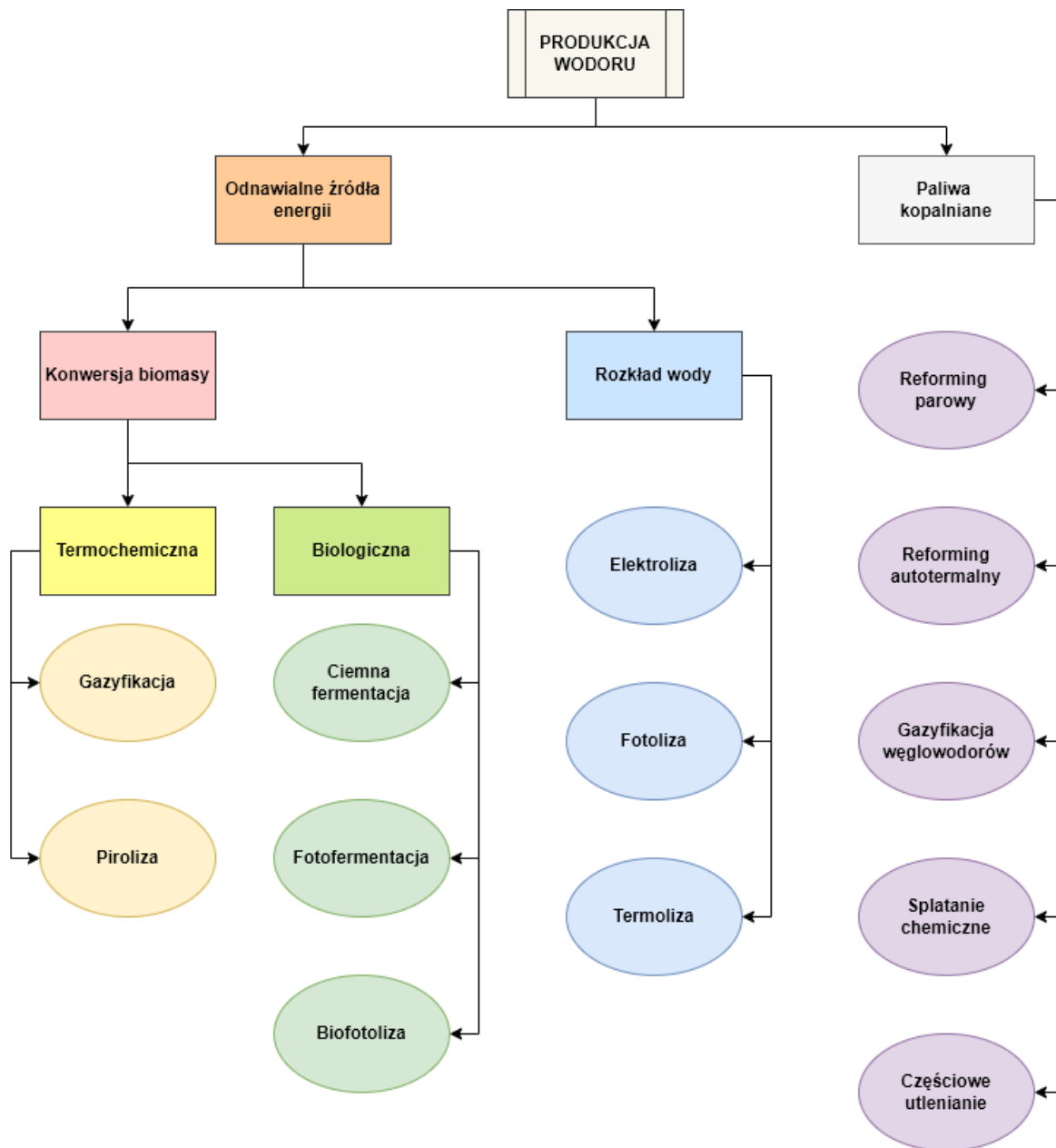
1. Metalurgia wodorowa

Wiele gałęzi współczesnego przemysłu, w tym również przemysł metalurgiczny, jest ukierunkowanych na tworzenie nowych, innowacyjnych technologii opartych na wykorzystaniu tak surowców naturalnych, jak również i wtórnych, przy minimalizacji zużycia energii oraz emisji substancji powodujących zanieczyszczenie środowiska, w tym gazów cieplarnianych takich jak np. CO₂ [1].

W ostatnich latach zrodziła się koncepcja tzw. cywilizacji wodorowej, która po raz pierwszy została wprowadzona przez T. N. Veziroglu, V. A. Goltsova i V. L. Goltsovą w 2001 roku. Zawiera ona w sobie dwie wzajemnie uwarunkowane części, a mianowicie część humanitarno – kulturową i część środowiskowo – przemysłową [2 – 4]. Cywilizacja wodorowa w odniesieniu do przemysłu, obejmuje [1, 5]:

- Nowe technologie produkcji wodoru;
- Sposoby magazynowanie wodoru lub jego transport na specjalnych nośnikach;
- Zastosowanie wodoru w reakcjach syntezy;
- Zastosowanie wodoru jako czystego paliwa;
- Zastosowanie wodoru w energetyce;
- Zastosowanie wodoru w procesach redukcji surowców (np. rud metali).

W przedstawionych obszarach gospodarowania wodorem występuje szereg problemów technicznych, technologicznych oraz ekonomicznych, nad którymi wciąż pochylają się naukowcy. Przykładowo produkcja wodoru może odbywać się na drodze syntezy z różnych źródeł, przy zastosowaniu odrębnych metod (rys.1) [1, 6 – 9]. Około 96% stosowanego obecnie wodoru jest produkowane z paliw kopalnych, a pozostałe 4% pochodzi z innych alternatywnych źródeł, w tym biomasy. Reforming parowy metanu lub gazu ziemnego odpowiada za prawie 59% światowej produkcji wodoru, emitując jednocześnie blisko 30 mln ton CO₂ rocznie [1, 10]. Takie dane wskazują, że produkcja wodoru jest dość problematyczna ze względu na czynnik ekologiczny i pomimo, że wodór postrzegany jest jako paliwo przyjazne środowisku sama jego produkcja może szkodzić. Ogólną charakterystykę metod produkcji wodoru przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Sposoby produkcji wodoru. [1]

Tabela 1. Zestawienie metod produkcji wodoru i towarzyszącej temu emisji CO₂ [5].

METODA	PROCES	WSAD	ŹRÓDŁO ENERGII	EMISJA CO₂
Termiczna	Reforming parą	Gaz ziemny	Wysokotemperaturowa para wodna	Nieznaczną przy sekwestracji CO ₂
	Termochemiczny rozkład pary	Woda	Ciepło z reaktorów jądrowych	Brak emisji
	Gazyfikacja	Węgiel, biomasa	Para wodna oraz tlen o wysokiej temperaturze i ciśnieniu	Nieznaczną przy sekwestracji CO ₂
	Pyroliza	Biomasa	Para wodna o umiarkowanej temperaturze	Nieznaczną przy sekwestracji CO ₂
Elektrochemiczna	Elektroliza	Woda	Elektryczność z odnawialnych źródeł energii	Brak emisji
	Elektroliza	Woda	Elektryczność z węgla, ropy naftowej i gazu ziemnego	Emisja CO ₂ w siłowniach
	Fotoelektrochemiczny	Woda	Energia słoneczna	Brak emisji
Biologiczna	Fotobiologiczny	Woda, niektóre algi	Energia słoneczna	Brak emisji
	Beztlenowe przemiany	Biomasa	Wysoka temperatura	Nieznaczną emisją
	Fermentacyjny mikroorganizmów	Biomasa	Wysoka temperatura	Nieznaczną emisją

W metalurgii wodór znajduje zastosowanie przede wszystkim w procesach, takich jak spawanie i redukcja.

W pierwszym przypadku na skutek przebiegu egzotermicznej reakcji wodoru z tlenem, (palniki tlenowo – wodorowe) uzyskuje się bardzo wysokie temperatury płomieni (sięgających około 3000°C), które umożliwiają spawania lub cięcia np. metali nieżelaznych [11, 12].

W drugim przypadku wykorzystuje się zdolności redukcyjne pierwiastkowego wodoru. Właściwość ta jest szeroko wykorzystywana podczas obróbki metali, szczególnie podczas wytrącania osadów metali z ich wodnych roztworów soli lub koncentratów. Redukcyjność wodoru wynika między innymi z jego niewielkich rozmiarów, ale również z jego zdolności do tworzenia różnych rodzajów oddziaływań z metalami znajdującymi się w różnych grupach głównych w układzie okresowym pierwiastków [1, 9, 11, 13]. Forma wodoru oraz typ oddziaływań z metalami przedstawiono w tabeli 2.

Należy również wspomnieć, że z punktu widzenia energii i środowiska, sam wodór okazuje się być ekologiczny, wydajny i bardzo energochłonny [2, 3, 13].

Tabela 2. Typy oddziaływań wodór – metal [13, 14].

Typ oddziaływań	Forma wodoru	Grupa układu okresowego
Wiązanie jonowe	H	I, II
Wiązanie metaliczne	H ⁺	VI, VII, VIII
Tworzenie roztwór stałych	H [±]	III, IV, V

Wodór może również przyciągać wolne elektrony i jest zdolny do wiązania metali, tworząc w ten sposób stan ekranowania elektrostatycznego [13].

Ze względu na duże zapotrzebowanie na wyroby stalowe, technologie w metalurgii wodorowej skupiają się przede wszystkim na procesach redukcji rud żelaza. Pirometalurgiczne procesy wodorowe obejmuje głównie wytwarzanie żelaza w wielkich piecach (BF) z dodatkiem wodoru oraz produkcję żelaza w procesie redukcji bezpośredniej (DRI) [15]. Pomimo utrudnień jakie towarzyszą hutniczym procesom redukcji z zastosowaniem wodoru, XXI wiek określany jest jako era wodoru, zaś samą metalurgię wodorową definiuje się jako proces, w którym wytwarzana jest woda na drodze redukcji z użyciem wodoru, z niezwykle szybkim tempem reakcji i bez emisji gazów cieplarnianych, jak w przypadku reduktorów węglowych [14, 15]. Za wykorzystaniem gazowego wodoru w wielkim piecu przemawia to, że jest on bardziej aktywnym reduktorem, w porównaniu do reduktorów węglowych. Jego silna zdolność dyfuzyjna i redukcyjna poprawia szybkość procesu. Wodór obniża gęstość i lepkość gazu w wielkim piecu, co zmniejsza różnicę ciśnień, a jego dobra przewodność cieplna przyspiesza wymianę ciepła między wsadem, a fazą gazową, poprawiając w ten sposób wykorzystanie gazu w wielkim piecu [16 – 18]. Nieunikniona konieczność zmniejszenia emisji CO₂ spowodowana pogorszeniem się sytuacji ekologicznej na świecie oraz coraz bardziej rygorystyczne wymagania organizacji międzynarodowych i władz rządowych wymuszają poszukiwanie nowych sposobów rozwiązywania tego problemu. Coraz częściej widzimy alternatywę w stosowaniu technologii opartych na wodrze zarówno dla surowców energetycznych, jak i reduktorów węglowych charakteryzujących się znacznym śladem węglowym. Dlatego też urządzenia, technologia produkcji i sposoby magazynowania gazowego reduktora wymagają dalszego doskonalenia w celu nieuniknionego rozwoju technologiczno – ekonomicznego gałęzi jaką stanowi przemysł metalurgiczny wykorzystujący wodór.

1.1. Zastosowanie wodoru w procesach redukcji związków metali

Metalurgia wodorowa pomimo iż aktualnie ukierunkowana jest głównie na produkcję stali i procesy redukcji rud żelaza [16, 19], nie ogranicza się wyłącznie do tego metalu. Proces redukcji wodorem stosowany jest współcześnie do wielu innych metali ze względu na to, że metale rzadko występują w stanie czystym (jedynymi wyjątkami są metale szlachetne, rtęć i miedź), redukcji poddawane są metale oraz metaloidy najczęściej związane w formę tlenków, czy siarczków. Rzadziej redukuje się takie formy jak węglany, siarczany, czy halogenki (głównie chlorki oraz fluorki) [20, 21]. Formy metalu lub metaloidu, które redukuje się za pomocą wodoru zostały przedstawione na rys. 2. Współczesne technologie produkcji metali, gdzie stosowany jest proces redukcji wodorowej obejmuje bardzo nieliczne metale. W dużej skali wodór służy jako reduktor tlenków molibdenu oraz wolframu, gdzie pozyskiwane są odpowiednie proszki tych metali do dalszego wykorzystania. Komercyjnie technologie wodorowe dotyczą także pozyskiwaniu metali z grupy platynowców, niektórych metali rzadkich, takich jak german i ren, oraz do produkcji specjalnych gatunków metali (np. niklu i kobaltu) głównie w postaci drobnych proszków [20 – 23].

Z przedstawionych danych (rys. 2) wynika, że prawie każdy metal (w tym te kluczowe z punktu widzenia przemysłu metalurgicznego) można otrzymać przez redukcję wodorową. W przypadku tlenków nie jesteśmy w stanie wytworzyć produktu metalicznego dla pierwiastków należących do grupy od drugiej do piątej, w tym również lantanowców i aktynowców. Dużą grupę metali można otrzymać w postaci stałej (proszkowej), podczas gdy inne można otrzymać wyłącznie w postaci ciekłej (np. gal, ind, cyna, rtęć) lub gazowej (np. cynk, sól, potas, ces).

W produkcji niektórych metali takich metali jak tytan, wanad, niob, chrom, czy tantal procesy redukcji prowadzi się na wsadach zawierających ich chlorki. Powodem jest to, że tlenki tych pierwiastków nie ulegają redukcji wodorem. Ze względu na niskie temperatury topnienia i wrzenia, wszystkie chlorki metali (z wyjątkiem kobaltu) prowadzą do otrzymania produktów w stanie ciekłym lub gazowym w temperaturze prowadzenia procesu redukcji wodorem [20, 24, 25].

W przypadku manganu proces redukcji prowadzony jest z fluorków. W przypadku cynku użycie związków fluorkowych pozwala na otrzymanie metalu w postaci ciekłej, a nie jak w przypadku tlenków oraz chlorków w postaci gazowej. Jest to związane z tym, że temperatura redukcji fluorku cynku jest wystarczająco niska by pozyskać stopiony cynk,

inne związki tego metalu wymagają dużo wyższych temperatur a efektem końcowym jest tylko postać gazowa [20].

Wykorzystanie siarczków metali jako surowca nie jest pożądane w procesach redukcji wodorem. Redukcja siarczków prowadzi do powstania niebezpiecznego siarkowodoru (H_2S), który cechuje się dużą szkodliwością dla środowiska i toksycznością dla organizmów żywych [20, 26].

Technologie produkcji metali przy użyciu wodoru, jako reduktora dla niklu i kobaltu, wskazują na możliwość stosowania wsadów zawierających ich związki kompleksowe (dla niklu kompleksy siarczanowe(IV) – $[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]SO_4$, dla kobaltu związki kompleksy pentaaminowe kobaltu(III)) [23].

Reakcje związane z redukcją wodorową dla ważniejszych związków metali zebrano w tabeli 3.

		GRUPA																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
OKRES	1	H																He	
	2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	6	Cs	Ba	La Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	7	Fr	Ra	Ac Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

SIARCZKI
FLUORKI
CHLORKI
TLENKI

- ▲ ■ → otrzymuje się metale w postaci proszków
- ▲ ■ → otrzymuje się metale w postaci stopionej (ciekłej)
- △ □ → otrzymuje się metale wyłącznie w postaci gazowej

Rys. 2. Ogólny przegląd redukcji związków metali wodorem [20, 21].

Tabela 3. Reakcje zachodzące podczas procesów redukcji wodorowej dla wybranych metali [22, 23, 27].

Pozyskiwane metale	Reakcje chemiczne
Wolfram (W)	$\text{WO}_3 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{WO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ $\text{WO}_2(\text{OH})_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{W} + 4 \text{H}_2\text{O}$
Platyna (Pt)	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Pt} + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \text{HCl}$
Nikiel (Ni) + Żelazo (Fe)	$\text{FeCl}_2 + 3 \text{NiCl}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{FeNi}_3 + 8 \text{HCl}$
Miedź (Cu)	$\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{CuS} + \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$ $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2 + \text{ZnO} \leftrightarrow 2 \text{Cu} + \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$
Srebro (Ag)	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{ZnO} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{Ag} + \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$
Cynk (Zn) + Żelazo (Fe)	$\text{Fe}_2\text{ZnO}_4 \leftrightarrow \frac{2}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{ZnO} + \frac{1}{6} \text{O}_2$ $\text{ZnO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \leftrightarrow 3 \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
Molibden (Mo)	$\text{MoO}_3 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Mo} + 3 \text{H}_2\text{O}$
Ren (Re)	$2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{ReO}_2 + 2 \text{NH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{ReO}_2 + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Re} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{ReO}_3 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{ReO}_3 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Re} + 3 \text{H}_2\text{O}$ $4 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 3 \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{Re}_2\text{O}_7 + 2 \text{N}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Re}_2\text{O}_7 + 7 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{Re} + 7 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{Re} + 2 \text{NH}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$

2. Charakterystyka cyny i jej związków

Cyna naturalnie występuje w niewielkiej ilości. W skorupie ziemskiej szacuje się jej średnią zawartość na poziomie $2,3 \cdot 10^{-4}\%$ (ok. 2 – 3 ppm), zaś jako cyna rodzima występuje niezwykle rzadko [28].

Metaliczną cynę wytopia się z rud minerałów zawierających ten pierwiastek w postaci tlenkowej lub złożonych siarczków. Cyna tworzy ponad 20 minerałów własnych, w których zawartość cyny jest zróżnicowana i szacowana na poziomie 30 – 78% [29].

Do najważniejszych minerałów cyny zalicza się kasyteryt (SnO_2) – główne źródło pozyskiwania cyny, stannit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), teallit (PbSnS_2), kanfieldit (Ag_8SnS_6), cylinderlit ($\text{PbSn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$) [28 - 31]. Warto nadmienić, iż ze względów środowiskowych od 10% do 15% cyny pozyskiwane jest w procesie odzysku ze złomu (blacha cynowana, puszkę po produktach żywnościowych) [28].

Złóża rud cyny na świecie rozłożone są nierównomiernie co zostało zobrazowane na mapie (rys. 3). Największe jej ilości występują w Azji, Ameryce Pd, Afryce i Australii, zaś do największych producentów cyny od kilku lat zalicza się Chiny, Indonezję oraz Birmę [29, 32]. W 2019 roku wydobycie tego metalu szacowano na poziomie 85 000 ton dla Chin, 80 000 ton dla Indonezji oraz 54 000 ton dla Birmy [29].



Rys. 3. Rozmieszczenie głównych złóż cyny na świecie. [29]

W Polsce rudy cyny występują jedynie w Sudetach (pasmo łupkowe Starej Kamienicy), gdzie wyodrębnione są dwa złożach: Gierczyn i Krobica. Zasoby te, wynoszą około 5.5 mln ton rudy, zawierającej średnio około 0.5% Sn [33, 34].

Cyna jest określana mianem surowca „strategicznego”. Pomimo tego, iż nie nadaje się jako materiał konstrukcyjny (z powodu kruchości jaką wykazuje metaliczna cyna) używana jest w przemyśle blacharskim (również dzięki temu, że jest plastyczna).

Metal ten jest niewrażliwy na działanie czynników atmosferycznych, żywności, jak i wody morskiej. Słabo reaguje ze słabymi (lub rozcieńczonymi) kwasami (głównie organicznymi), czy wodorotlenkami. Roztwarza się w mocnych kwasach lub stężonych, gorących zasadach [28]. Często stosuje się cynę jako warstwę ochronną i nanosi się go na inne metale, oraz ich stopy by zapobiegać korozji [35]. Cyna odgrywa również bardzo ważną rolę w przemyśle metalurgicznym jako składnik stopów: stopów łożyskowych, brązów, stopów lutniczych, czy stopów niskotopliwych (jak na przykład stop Wooda, Lipowitza lub Lichtenberga) [28, 35, 36].

Z chemicznego punktu widzenia cyna jest srebrzysto białym, kowalnym metalem oraz posiada dwie odmiany alotropowe różniące się układem krystalograficznym oraz charakterem chemicznym [37 – 39]. Charakterystykę fizykochemiczną cyny przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne cyny metalicznej [28, 31].

Symbol chemiczny	Sn
Liczba atomowa	50
Konfiguracja elektronowa	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
Względna masa atomowa (u)	118,710
Izotopy	¹¹² Sn (0.97%), ¹¹⁴ Sn (0.65%), ¹¹⁵ Sn (0.36%), ¹¹⁶ Sn (14.5%), ¹¹⁷ Sn (7.7%), ¹¹⁸ Sn (24.2%), ¹¹⁹ Sn (8.6%), ¹²⁰ Sn (32.6%), ¹²² Sn (4.6%), ¹²⁴ Sn (5.8%)
Temperatura wrzenia (K)	2960
Temperatura topnienia (K)	505,06
Gęstość (g · cm⁻³)	5,750 (α-Sn) 7,365 (β-Sn)
Energia jonizacji (kJ · mol⁻¹) (I)	708,6
Powinowactwo elektronowe (kJ · mol⁻¹)	107,3
Elektroujemność	1,96 (w skali Paulinga) 1,72 (w skali Allreda)
Promień kowalencyjny (pm)	141
Promień jonowy X²⁺ (pm)	93
Promień jonowy X⁴⁺ (pm)	55

Najczęściej spotykanymi związkami nieorganicznymi cyny są związki jonowe w postaci roztworów wodnych, które wykazują się sporą trwałością. Do najczęściej spotykanych zalicza się cyniany (sodu lub potasu), siarczki, chlorki, fluorki oraz tlenki [31].

Z tlenem cyna tworzy dwa trwałe tlenki: tlenek cyny(II) (SnO) oraz tlenek cyny (IV) (SnO₂). Istnienie tych dwóch tlenków odzwierciedla stabilność cyny w przypadku dwóch stopni utlenienia +IV oraz +II.

W literaturze fachowej SnO jest słabiej scharakteryzowany w stosunku do SnO₂, wiadomo iż oba tlenki są nietoksyczne. Należą do półprzewodników (typu p – SnO, typu n – SnO₂), co czyni je bardzo atrakcyjnym materiałem w przypadku zastosowań w elektronice [40, 41]. Lepsza charakterystyka SnO₂ wynika z jego większej stabilności termodynamicznej w warunkach standardowych. Ma on szczególne zastosowanie w czujnikach gazów, jako katalizator, czy transparentny przewodnik [41, 42].

SnO w postaci nanocząsteczek był również badany pod kątem zastosowania jako anoda w akumulatorach litowo – jonowych [42 – 45].

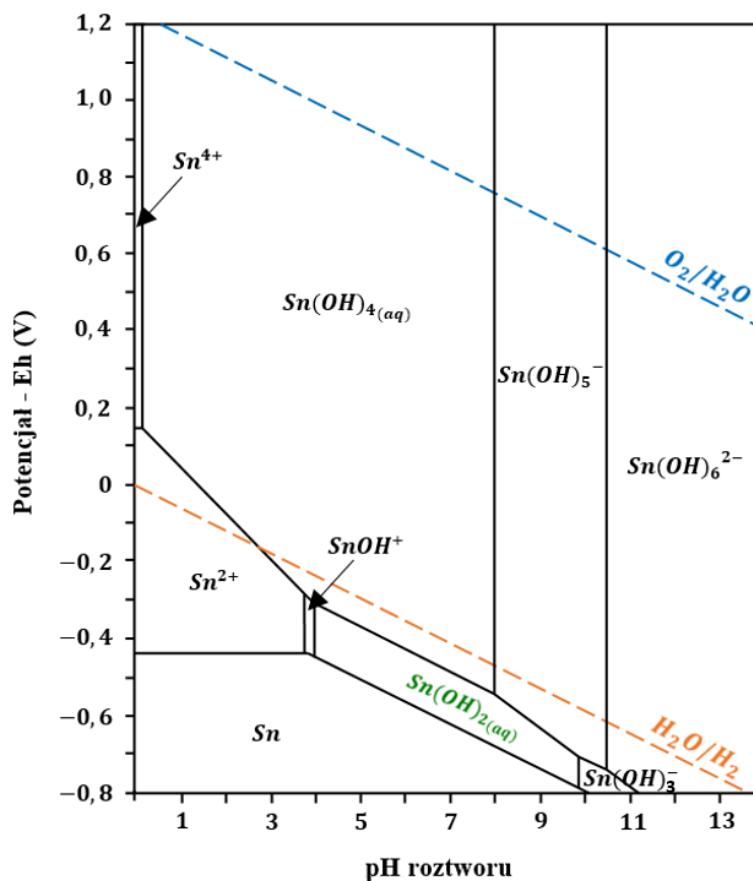
SnO powstaje głównie na drodze rozkładu termicznego SnO₂ powyżej temperatury 1773 K [45, 46] zgodnie z reakcją:



Tlenek ten otrzymać można również w roztworze wodnym soli cyny(II), na który działa się niedomiarem silnej zasady (w warunkach beztlenowych i podwyższonej temperaturze – powyżej 390 K). Prowadzi to do utworzenia się uwodnionego SnO, który następnie przekształca się w trwałą, niebieskoczarny, krystaliczny SnO. Wspomniane przemiany w roztworze można zobrazować za pomocą wykresu Pourbaix przedstawiającego zależność zmian potencjałów od zmian wartości pH roztworu soli cyny(II) (rys. 4) [31].

SnO jest amfoteryczny, a po ogrzaniu w powietrzu utlenia się do białego SnO₂ zgodnie z reakcją:

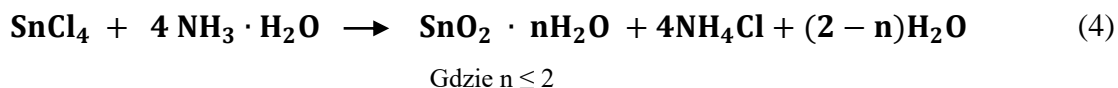
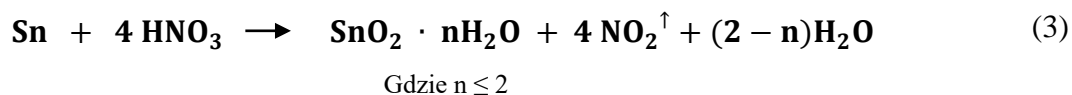




Rys. 4. Diagram Pourbaix dla układu Sn-O-H z zaznaczonymi zmianami potencjału red-ox tlenu i wodoru. [47 – 49]

Tlenek cyny(IV) podobnie jak tlenek cyny(II) jest polimorficzny i występuje w kilku odmianach krystalograficznych. Najtrwalsza z nich to odmiana o strukturze rutyłu [46].

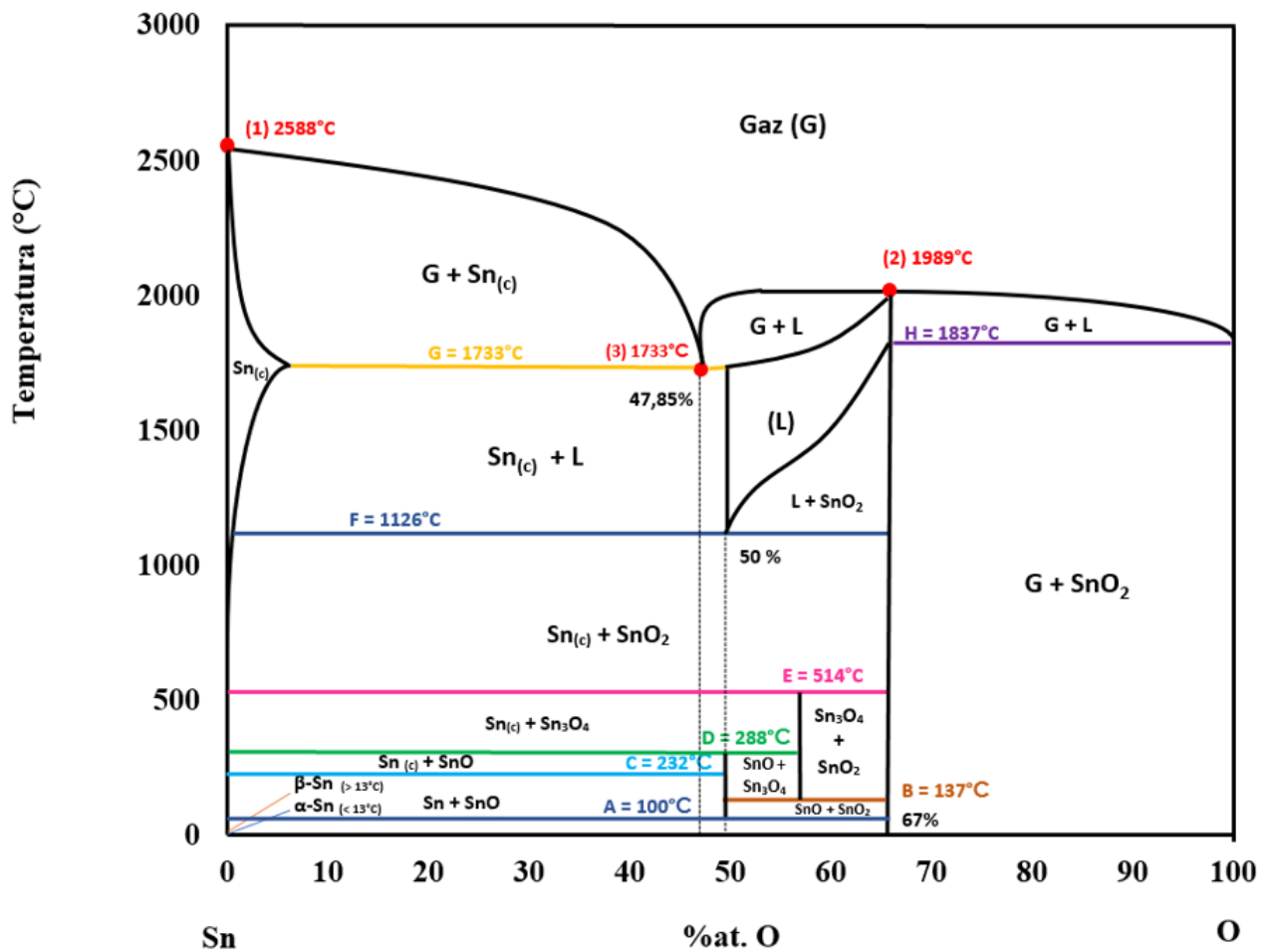
SnO₂ najczęściej otrzymuje się w reakcjach utleniania cyny w strumieniu powietrza, działania kwasu azotowego(V) na metaliczną cynę (3) lub podczas działania na sól cyny(IV) słabą zasadą (wodą amoniakalną) (4) [30]:



Tlenek cyny (IV) jest chemicznie i termicznie bardzo trwały. Nie rozpuszcza się w wodzie, nie ulega działaniu wodnych roztworów kwasów i zasad. Ponadto tlenek ten cechuje duża

stabilność fizykochemiczna oraz zdolność adsorpcyjna wykorzystywana w czujnikach mierzących stężenie gazów [30, 50, 51].

Na rys. 5 przedstawiono wykres przemian fazowych dla układu Sn – O [52]. W tabeli 5 zestawiono natomiast wartości charakterystycznych temperatur dla tego układu [41, 53 – 71].



Rys. 5. Zoptymalizowany diagram fazowy dla Sn – O ($p = 1 \text{ atm.}$) [52]

Tabela 5. Dane temperaturowe dla diagramów fazowych układu Sn – O [54].

Oznaczenie	Zachodząca przemiana	Temperatura (°C)	Źródło literaturowe
A	$\text{Sn} + \text{SnO}_2 \rightarrow 2 \text{SnO}$	100	[52]
B	$2 \text{SnO} + \text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn}_3\text{O}_4$	135	[52]
		137	[52]
		285	[52]
C	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}_{(c)}$	232	[52], [55], [56], [62], [67]
D	$4 \text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_{(c)} + \text{Sn}_3\text{O}_4$	288	[52]
		270±20	[58], [59]
E	$\text{Sn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Sn}_{(c)} + 2 \text{SnO}_2$	514	[52]
		450	[58]
		457	[55]
		512	[56]
		427	[59]
E'	$\text{Sn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Sn}_{(c)} + 2 \text{SnO}_2$	1100	[59], [61]
F	$\text{Sn}_{(c)} + \text{SnO}_2 \rightarrow \text{L}$	1126	[52]
		1040	[60], [61]
		1045	[62]
		1036	[56]
		1080	[58]
		>1100	[63]
		1122	[64]
		1127	[65], [68]
1128±3	[66]		
G	$\text{Sn}_{(c)} + \text{L} \rightarrow \text{G}$	1733	[52]
(3)	$\text{SnO}_{(c)} \rightarrow \text{G}$	1394	[65]
		1425	[67], [68]
		1635	[56]
		1700	[60], [61]
H	$\text{SnO}_2 \rightarrow \text{L} + \text{G}$	1837	[52]
H'	$\text{SnO}_2 \rightarrow \text{L}$	1840*	[52]
		1625±5	[68], [69], [70]
		1970	[62]
		1999	[56]
		2000	[60], [61]
(2)	$\text{L} \rightarrow \text{G}$	1989	[52]
		2250	[69]
		2500	[60], [61], [62]
		1830	[68]
		2473	[55]
(1)	$\text{Sn}_{(c)} \rightarrow \text{G}$	2588	[52]
		2270	[60], [61], [62], [68]
		2603	[56]

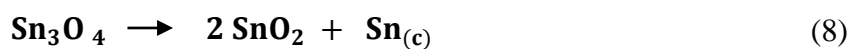
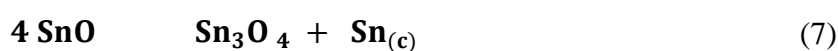
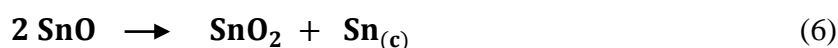
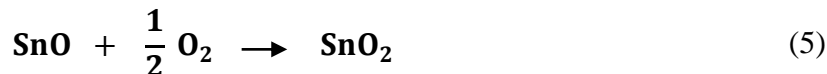
* – reakcja metastabilna wyliczona przy tłumieniu fazy gazowej

Analizując dane zawarte na wykresie fazowym układu Sn – O (rys. 5), można wyróżnić dwa istotne elementy.

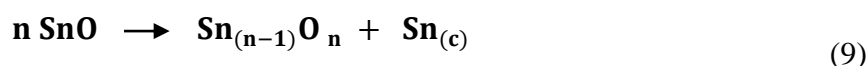
Pierwszy dotyczy postaci, w jakich występuje utleniona cyna. Na wykresie widać, że obok SnO i SnO₂, pojawia się forma tlenkowa cyny w postaci Sn₃O₄. Jest to potwierdzone w literaturze. Ponadto cyna może występować również w formach bardziej złożonych z tlenem, takich jak Sn₂O₃, czy SnO₆ [55], możliwe jest także występowanie metastabilnych form, które opisywać można za pomocą ogólnego wzoru Sn_(n+m)O_{2n} (n = 2, 3, 4...; m = 1,2,3...; n > m) [57].

Drugi charakterystyczny element układu Sn – O dotyczy przemian jakim ulega SnO powyżej temperatury 250°C. Pojawia się tam forma na wyższym stopniu utlenienia, gdzie spodziewać by się można było obecności zredukowanej formy cyny w wyniku rozkładu termicznego tego tlenku. Nie dzieje się tak ze względu na proces dysproporcjonowania tego tlenku przy wyższej temperaturze. W tlenku SnO zawsze występuje pewną zawartością Sn(IV), dzięki czemu nawet śladowe ilości tlenu wystarczają do jego utlenienia.

Pod wpływem działania temperatury SnO i Sn₃O₄ rozkładają się i ostatecznie przechodzą do SnO₂ poprzez reakcje dysproporcjonowania (6) – (8) oraz utleniania (5) zgodnie z następującymi równaniami [45, 71 – 77] :



W literaturze można spotkać także zapis równania dysproporcjonowania tlenku cyny(II) w bardziej ogólnej postaci [78]:



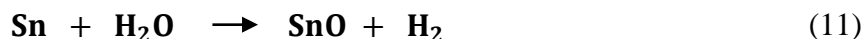
Gdzie: n = 3, 4 lub 6

Proces utleniania SnO do SnO₂ poprzez pośrednie stany stechiometryczne, np. Sn₃O₄ lub Sn₂O₃ opisywany w literaturze jest dla zakresu temperatur od 450°C do 650°C [41, 45, 52, 54 – 56, 72 – 79].

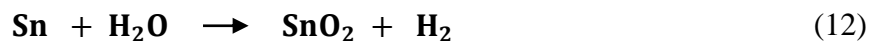
W literaturze można spotkać dane dotyczące procesu redukcji tlenków cyny za pomocą wodoru uwzględniające również inne ważne przemiany chemiczne, które oparte są na właściwościach metalicznej cyny. Podczas procesu redukcji wysokotemperaturowej, wodór ulega przemianie w parę wodną. Para wodna następnie wchodzi w reakcję z SnO oraz zredukowaną, do metalu cyną. Pojawia się układ redukujący parę wodną z powrotem do wodoru, przy jednoczesnym utlenianiu cyny zgodnie z reakcjami (10), (11) oraz (12) [46, 77]:



$$\text{Gdzie: } \Delta H_{892}^0 = -55,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\text{Gdzie: } \Delta H_{749}^0 = -38,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\text{Gdzie: } \Delta H_{821}^0 = -94,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Kinetyka procesu

3.1. Kinetyka i szybkość reakcji chemicznych

Szybkość reakcji jest bardzo ważną właściwością reagujących ze sobą molekuł. To bowiem od niej często uwarunkowane jest, czy będzie możliwe zrealizowanie uzasadnionego termodynamicznie procesu. Przemysłowo realizowane są wyłącznie procesy, których szybkość reakcji jest określona i da się ją kontrolować. Informacje odnośnie szybkości reakcji pozwalają właściwie prowadzić kontrolę procesu, ale również zaprojektować aparaturę, w której ten proces jest prowadzony.

Wyznaczanie szybkości reakcji chemicznej jest złożonym zadaniem. Wynika to z faktu, że do jej określenia należy uwzględnić wiele czynników, takich jak stężenia i ciśnienia reagentów, temperaturę oraz hydrodynamikę układu. Wszystko to stanowi podstawę do poznania mechanizmu reakcji, to jest sekwencji i szybkości kolejnych etapów elementarnych wraz z opisem stanów pośrednich, które występują podczas przejścia układu ze stanu początkowego do końcowego [80 – 82].

W takiej analizie pierwotnym założeniem jest to, że proces chemiczny można opisać pojedynczym równaniem stechiometrycznym. Równanie stechiometryczne określa stosunek moli reagujących ze sobą reagentów i powstających produktów reakcji. To równanie jest nazywane ogólnym równaniem reakcji. Takie założenie jest słuszne tylko w momencie, gdy reagenty reagują ze sobą natychmiast tworząc produkty, co w rzeczywistości jest bardzo rzadkie. W większości przypadków reakcja prowadzi do powstania półproduktów, które następnie reagują nie tylko z reagentami procesu, ale również ze sobą na wzajem. Tak więc w wielu przypadkach znajomość ogólnego równania reakcji procesu nie daje możliwości przewidywania postaci równania kinetycznego, które go charakteryzuje [83, 84].

Produkty końcowe reakcji są wynikiem wielu połączonych etapów reakcji, następujących po sobie lub biegnących równolegle obok siebie. Każdy z poszczególnych etapów nazywany jest reakcją elementarną. W reakcjach elementarnych nie ma wyraźnego, makroskopowego związku pośredniego między substratami reakcji a otrzymywanymi produktami. Każdy z takich etapów niesie ze sobą informacje o zbliżaniu się cząsteczek, jedna do drugiej, oraz o reorganizacji wiązań (tworzeniu nowych lub ich zrywaniu) podczas zderzeń tych molekuł. Pozwala to stwierdzić, iż reakcje elementarne opisują zmiany, które następują, gdy substraty zmieniają się w produkty. Miarę szybkości reakcji stanowi ilość występujących reakcji elementarnych, które przypadają na daną jednostkę czasu, dla danej jednostki objętości układu [84 – 86]. Jeżeli reakcja biegnie zgodnie z równaniem kilku następujących po sobie reakcji, zaś jedna z tych składowych wykazuje

wolniejszy postęp w odniesieniu do pozostałych, to ta reakcja stanowi tzw. stadium ograniczające szybkość całego procesu. To ta reakcja jest najważniejsza z punktu widzenia kinetyki analizowanego procesu i nazywana jest etapem limitującym szybkość procesu [81].

Szybkość reakcji określa się jako ilość przetworzonego substratu lub ilość wytworzonego produktu, w jednostce czasu i w jednostce objętości układu, co wyrażone jest równaniem [80, 84 – 86]:

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{\mathbf{W}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (13)$$

Gdzie: \mathbf{r} – szybkość reakcji ($\text{mol} \cdot (\text{m}^3, \text{lub } \text{m}^2, \text{lub } \text{kg})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); ν_i – współczynnik stechiometryczny; \mathbf{W} – wielkość odniesienia (objętość (m^3), powierzchnia (m^2), masa (kg)); n_i – ilość moli i-tego składnika reakcji (mol); t – czas (s);

Bardziej praktycznym podejściem jest zdefiniowanie szybkości reakcji przemiany dla jednego wybranego reagenta „A”, który znajduje się w układzie o stałej objętości:

$$\mathbf{r}_A = \left| \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} \right| \quad (14)$$

Gdzie: \mathbf{r}_A – szybkość reakcji dla reagenta A ($\text{mol}_A \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$); V – objętość mieszaniny reakcyjnej (m^3); n_A – ilość moli reagenta A (mol); znak „-” gdy reagent A to substrat, znak „+” gdy reagent A to produkt;

Jeżeli objętość układu reagującego nie zmienia się i pozostaje wartością stałą, to można przyjąć wyłącznie zmianę stężenia danego reagenta w jednostce czasu. Tym samym, gdy stężenie molowe dowolnego reagenta jest mierzone w kilku kolejnych punktach czasowych, stosując podejście różnic skończonych, można obliczyć szybkość jego przemiany dC_A/dt . Szybkość reakcji chemicznej, w tym przypadku określona jest równaniem [80, 81]:

$$\mathbf{r}_A = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dC_A}{dt} \quad (15)$$

Gdzie: C_A – stężenie chwilowe reagenta A ($\text{mol}_A \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$);

W przypadku, gdy szybkość reakcji jest niezależna od rodzaju stosowanego reagenta, uzyskuje się tę samą szybkość reakcji w dowolnym momencie pomiarowym. Niemniej szybkość reakcji zależy

od współczynnika stechiometrycznego, a zatem wielkość ta warunkowana jest postacią równania stechiometrycznego. W wąskim zakresie stężeń szybkość reakcji zawsze można przybliżyć następującym równaniem [81, 85]:

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \prod_{i=1}^{N_s} \mathbf{C}_i^{\alpha_i} \quad (16)$$

Gdzie: \mathbf{k} – stała szybkości reakcji ($\text{mol}_A \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$); N_s – ilość wszystkich reagentów; α_i – rząd reakcji względem danego reagenta; \mathbf{C}_i – stężenie chwilowe dowolnego reagenta ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$);

Współczynnik proporcjonalności k , który pojawia się w równaniu nie zależy od stężenia reagentów, ani od ciśnienia, a zależy wyłącznie od temperatury. Nosi on nazwę stałej szybkości reakcji chemicznej. W przypadku roztworów rzeczywistych, w celu zachowania stałości tego współczynnika zamiast stężeń stosowana jest aktywność termodynamiczna, która uwzględnia oddziaływania cząsteczkowe, nie brane pod uwagę przy rozważaniach dla roztworów doskonałych [84]:

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \prod_{i=1}^{N_s} \mathbf{a}_i^{\alpha_i} \quad (17)$$

Gdzie: \mathbf{a}_i – aktywność termodynamiczna dowolnego reagenta;

Wykładnik α_i pojawiający się w równaniach kinetycznych nazywany jest rzędem reakcji względem danej substancji, biorącej udział w przebiegu reakcji chemicznej. Suma tych wykładników:

$$\alpha = \sum_{i=1}^{N_s} \alpha_i \quad (18)$$

daje nam całkowity rząd reakcji α . Wykładnik potęgowy równania (18) może odpowiadać współczynnikom stechiometrycznym równania głównego procesu. Może on przyjmować wartości liczb dodatnich, ujemnych, całkowitych, ułamkowych, ale także może wynosić zero. Tym samym rząd reakcji również może przyjmować wartość liczb całkowitych, ułamkowych lub być równy zero. Należy również dodać, iż nie spotyka się reakcji, których rzędowość byłaby większa od 3 [81, 84, 85].

Rząd reakcji jest pojęciem formalnym, empirycznym. Rzadko jest tak, że pokrywa się on z cząsteczkowością reakcji, czyli sumą zderzeń indywidualów chemicznych, które zachodzą w tym samym momencie, inicjując reakcję. Spowodowane jest to faktem, że aby te wielkości były sobie równe stechiometryczne równanie reakcji musiałyby opisywać ściśle mechanizm całego procesu, co jest bardzo rzadkie [84 – 86].

W przypadku procesów homogenicznych zachodzą one wewnątrz jednej fazy, którą stanowi układ (najczęściej fazy są gazowe lub ciekłe) i charakteryzowane są zgodnie z równaniem (15). W przypadku procesów heterogenicznych zachodzą one w układach wielofazowych (przeważnie na granicy faz).

Na tych ostatnich oparta jest znaczna ilość procesów metalurgicznych. Ich analiza kinetyczna jest dużo bardziej złożona, co omówione będzie w dalszych rozdziałach pracy.

3.2. Równania kinetyczne stosowane do opisu reakcji heterogenicznych

W przypadku procesów metalurgicznych, gdzie istotnym aspektem jest poznawanie mechanizmów takich procesów jak parowanie, utlenianie, czy redukcja związków metali, konieczne jest stosowanie metod badawczych pozwalających w prosty sposób uzyskać dane do sformułowania zależności kinetycznych charakteryzujących te procesy.

Do takich metod zalicza się analizę termogravimetryczną (TGA) lub po prostu termogravimetrię (TG). Obejmuje ona rodzinę technik pomiarowych, których wspólną cechą są badania dynamiczne danego materiału w warunkach politermicznych (liniowy wzrost lub liniowe obniżenie temperatury) lub w warunkach izotermicznych (stała temperatura). Wynikiem analiz TG są krzywe (termogramy), u których na osi rzędnych rejestruje się zmiany masy, zaś na odciętych czas lub temperaturę procesu. Uzyskane w ten sposób krzywe umożliwiają obserwowanie stopnia ubytku lub przyrostu masy próbki podczas zmian temperaturowych [29, 82 – 89].

Zdarza się, że otrzymane krzywe TG są niewystarczające do opisu danego procesu. Jest to wynik interferencji zachodzących na skutek kilku następujących po sobie reakcji, lub kilku odrębnych reakcji przebiegających w tym samym momencie, czego konkluzją jest to, że zarejestrowane zmiany są rozmyte, trudne do odczytania, nie pozwalające na dokonanie interpretacji wyników [90]. Dlatego też w celu ułatwienia interpretacji krzywych TG równolegle wykonuje się analizę termogravimetryczną różnicową (DTG). Dzięki temu obok krzywej TG otrzymuje się pierwszą pochodną krzywej termogravimetrycznej względem czasu lub temperatury. Krzywa TG odwzorowuje zmiany masy próbki w trakcie trwania procesu, jej nagrzewanie lub chłodzenie [91, 92]:

$$\Delta m = f(T) \quad (19)$$

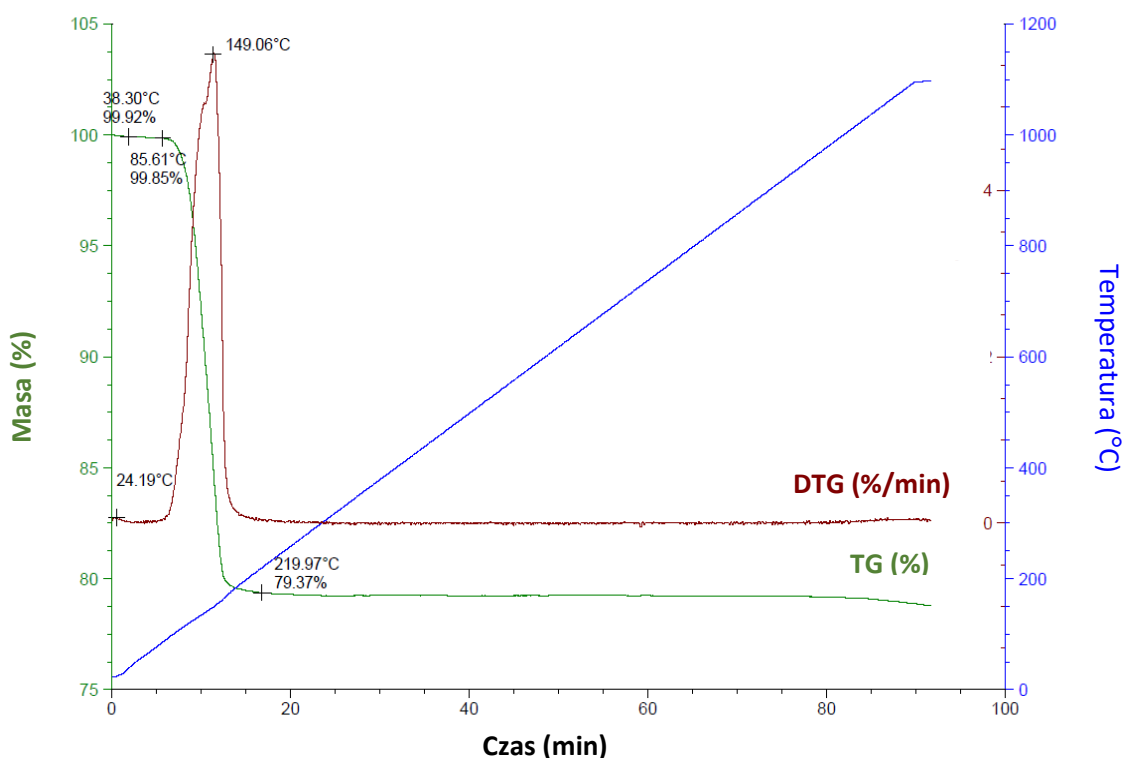
Gdzie: Δm – zmiana masy (g); T – temperatura (K).

zaś krzywa DTG jest funkcją:

$$\frac{dm}{dt} = f(T) \quad (20)$$

Gdzie: t – czas (s);

Krzywa DTG obrazuje zmianę szybkości przemiany substancji wynikające ze wzrostu lub spadku temperatury. Całkowity ubytek masy próbki równy jest powierzchni piku na tej krzywej (rys. 6). Na podstawie otrzymanych termogramów możliwe jest ustalenie początku i końca każdej przemiany, związanej ze zmianą masy.



Rys. 6. Przykładowa zmiana TG oraz DTG dla analizy próbki gipsu.

Dane w krzywej TG mogą posłużyć do analizy kinetycznej danego procesu. Zdefiniowanie doświadczalnie zależności wynikającej z natury danej przemiany i łączenie jej z otrzymywaną zależnością *stopień przemiany – czas* oraz *szybkość przemiany – czas*, stwarzają możliwości do określenia rodzaju kontroli i monitorowania postępu zachodzących reakcji.

Należy zaznaczyć, że w celu prawidłowego wyznaczenia zależności zmiany masy, temperatury i czasu konieczne jest uzyskanie powtarzalności wyników analizy termogravimetrycznej [93]. Od lat podejmowane są próby opracowania metod analizy otrzymywanych krzywych TG pozwalających na właściwe określenie mechanizmu przebiegającego procesu przy równoczesnej

możliwości wyznaczenia jego rzeczywistych parametrów kinetycznych z równania Arrheniusa [91 – 98]:

$$k_r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (21)$$

Gdzie: k_r - stała szybkości reakcji; A - czynnik przedeksponencjalny związany z częstością zderzeń skutecznych w danej reakcji; E_a - Energia aktywacji ($J \cdot mol^{-1}$); K_B - stała Boltzmanna ($1,380649 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$); T - temperatura (K);

Energia aktywacji jest definiowana jako wielkość bariery energetycznej (w skali mikroskopowej – bariera potencjału), którą musi pokonać układ reagujących molekuł, aby doszło do reakcji chemicznej. Dla prowadzonego procesu wyznacza się ją na podstawie równania (21), które opisuje szybkość reakcji w zależności od temperatury. Im energia aktywacji mniejsza, tym szybkość reakcji jest większa. Oprócz tego należy pamiętać, że energia ta jest zależna od wielu czynników np. obecność katalizatorów, czy inhibitorów.

W równaniu (21) wprowadzona została stała Boltzmanna. Można ją przedstawić z użyciem stałej gazowej, co dla większości przypadków jest wygodniejsze i tym samym częściej stosowane:

$$R = N_A \cdot K_B \quad (22)$$

Gdzie: R – stała gazowa ($8,314510 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); N_A – stała Avogadra ($6,02214076 \cdot 10^{23} mol^{-1}$);

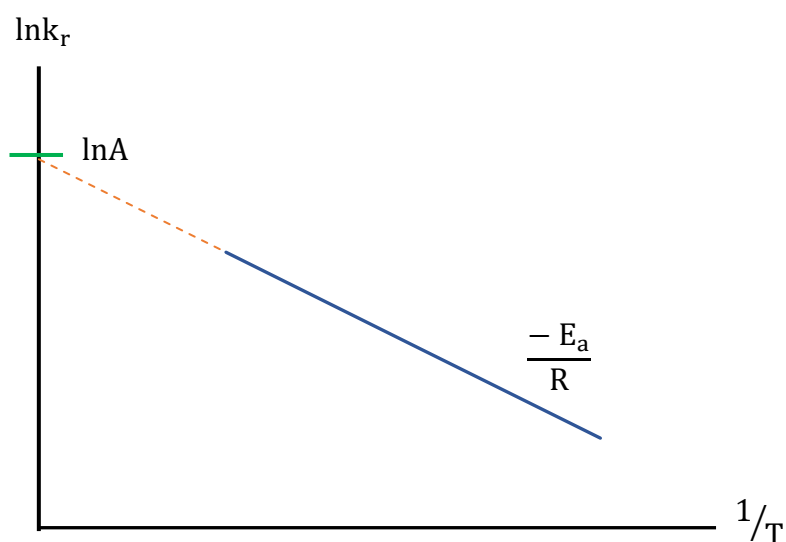
Ostatecznie równanie (21) przyjmuje postać:

$$k_r = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (23)$$

a po zlogarytmowaniu:

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

Parametrami kinetycznymi, o których mowa to: stała A (inaczej nazywana czynnikiem częstości) oraz energii aktywacji E_a (rzeczywista lub pozorna). Parametry te odpowiadają miejscu przecięcia osi rzędnych ($\ln A$) w punkcie $1/T$ (przy nieskończeniu dużej temperaturze) oraz nachyleniu prostej ($-E_a/R$) (rys. 7) [95 – 98].

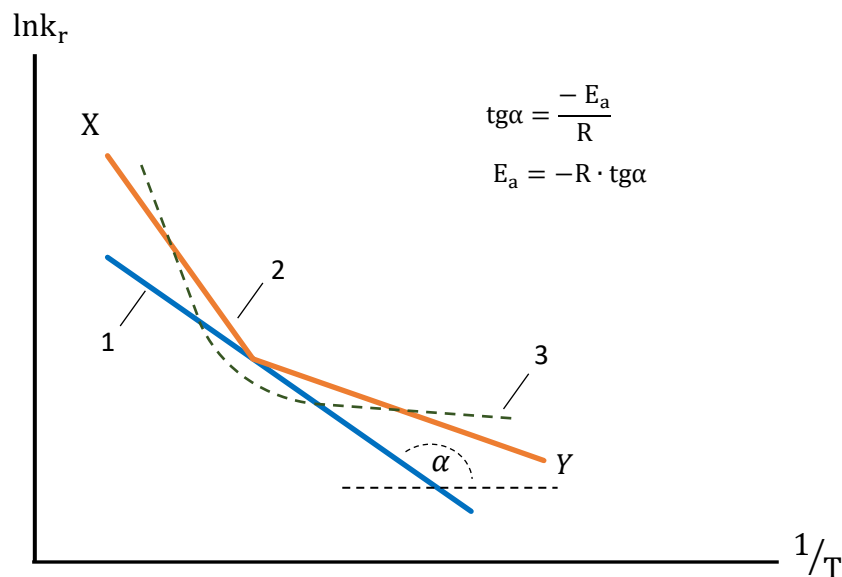


Rys. 7. Wykres zależności $\ln k_r$ od $1/T$ dla reakcji spełniającej równanie Arrheniusa [93, 94, 98].

Wykres funkcji $\ln k_r = f(1/T)$ jest linią prostą (rys. 8, krzywa 1) w przypadku, gdy energia aktywacji jest stałą wielkością niezależną od zmian temperatury. Zdarzają się jednak sytuacje, kiedy to uzyskane dane eksperymentalne nie spełniają modelu prostoliniowej zależności zgodnej z równaniem Arrheniusa. Powodem odstępstw jest wpływ dodatkowych czynników zaburzających przebieg reakcji.

W sytuacji kiedy mamy do czynienia ze zmianą mechanizmów przebieg tej samej reakcji, gdzie z jednym mamy do czynienia w niższych temperaturach (X), z drugim w wyższych (Y), a w temperaturach pośrednich są sobie te mechanizmy równorzędne, możliwe jest otrzymanie dwóch prostych, które przecinają się (rys. 8, krzywa 2).

W przypadku, gdy energia aktywacji w dużym stopniu uzależniona jest od zmiany temperatury (wbrew założeniom przyjętym zgodnie z prawem Arrheniusa) lub zachodzi występowanie reakcji ubocznych, albo reakcji katalizowanych, zakłócających wyniki pomiarów doświadczenia, wtedy zależność (24) jest linią krzywą (rys. 8, krzywa 3) [95, 98].



Rys. 8. Schemat wykresu zależności wyrażonej równaniem Arrheniusa umożliwiający graficzne wyznaczenie energii aktywacji równania reakcji [95, 97, 98].

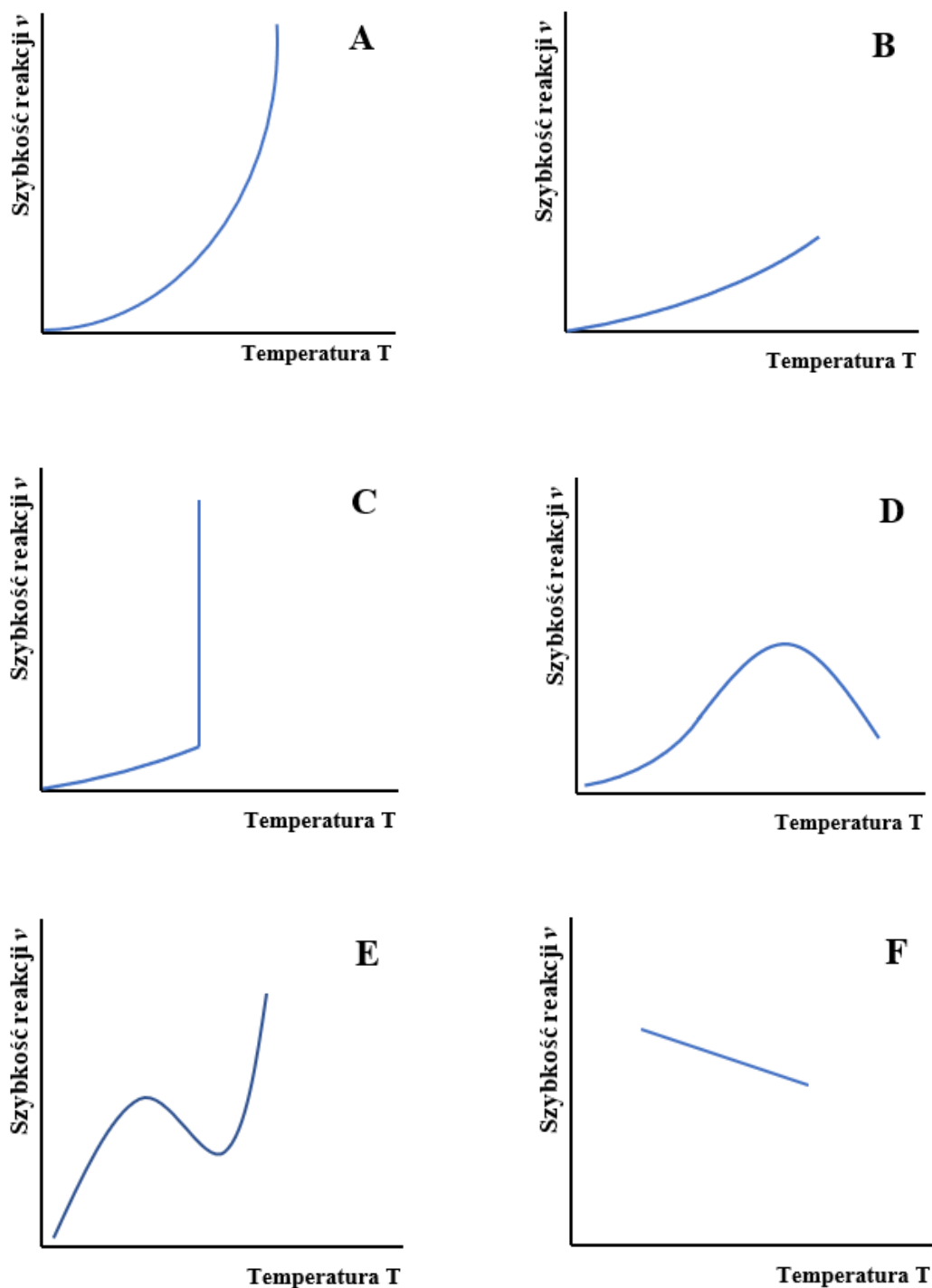
W przypadku, gdy energia aktywacji jest znana, w prosty sposób można oszacować stałą szybkości ($k_{r,1}$) określoną w jednej temperaturze (T_1) bazując na wartości stałej szybkości ($k_{r,2}$) przypisanej w drugiej temperaturze (T_2). Wyraża to zależność temperaturowa opisana równaniem [96 – 98]:

$$\ln \frac{k_{r,2}}{k_{r,1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (25)$$

Energia aktywacji może stanowić bardzo użyteczne narzędzie w badaniu parametrów kinetycznych zależnych od temperatury. Wielkość ta wyrażona może zostać w sposób bardziej ogólny za pomocą równania (26). Umożliwia ono określenie energii aktywacji niezależnie od tego, czy zachowana jest prostoliniowość zależności $\ln k_r$ od $1/T$, czy też nie [96 – 98]:

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k_r}{dT} \right) \quad (26)$$

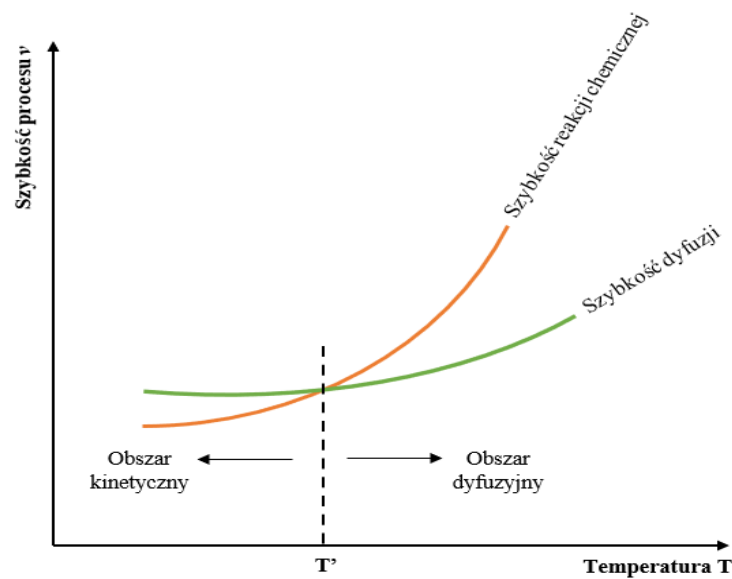
Wpływ temperatury na reakcję chemiczną jest znaczący. Szybkość reakcji przeważnie rośnie wraz ze wzrostem temperatury układu. Niemniej jednak procesy, w których owa reakcja zachodzi, mogą powodować, że wpływ termiczny będzie odmienny. Różnice wpływu temperatury na szybkość procesu przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Wpływ temperatury na szybkość procesu, gdzie wraz ze wzrostem temperatury szybkość reakcji rośnie zgodnie z regułą Van't Hoffa – reakcja homogeniczna (A), reakcja heterogeniczna, która przebiega w obszarze dyfuzyjnym (B), reakcji jest wybuchowa (C), reakcja jest katalityczna i najwolniejszym etapem jest adsorpcja, który to etap maleje ze wzrostem temperatury lub reakcja odwracalna egzotermiczna (D), reakcja której przebieg zostaje zaburzony przez reakcje poboczne (E) oraz reakcja, w której wraz ze wzrostem temperatury szybkość maleje (F) [80, 84].

Przy odpowiedniej zmianie temperatury, możliwa jest zmiana kontroli procesu, pomiędzy kontrolą dyfuzyjną, a kinetyczną. Powodem jest to, że wartość energii aktywacji dyfuzji (kontrola dyfuzyjna) często jest znacznie mniejsza, niż wartość energii aktywacji reakcji chemicznej (kontrola kinetyczna). To właśnie stąd wynika silniejsza zależność temperatury na szybkość reakcji chemicznej, niż na szybkość dyfuzji.

Graficzna interpretacja zmiany kontroli kinetycznej i dyfuzyjnej procesu, wraz ze wzrostem temperatury, przedstawiono na rys. 10 [82].



Rys. 10. Porównanie temperaturowej zależności szybkości reakcji chemicznej i szybkości dyfuzji [84].

3.3. Modelowe funkcje kinetyczne

Przeprowadzone prace nad modelami kinetycznymi, wsparte statystyką matematyczną podczas dobierania funkcji modelowych, oraz eksperymentalnym testowaniem rozróżnialności tych modeli wraz z prowadzoną analizą błędów, pozwoliły określić kilka typów równań kinetycznych stosowanych współcześnie. Równania te klasyfikuje w oparciu o [99, 100]:

- a) rząd reakcji (równania typu F) – 0, 1, 2 lub 3 rząd reakcji;
- b) geometrię zmian (równania typu R) – kurczenie się pola lub objętości;
- c) przyśpieszenie (równania typu P) – równania potęgowe
- d) sigmoidalnych krzywych (równania A oraz B) – funkcje sigmoidalne
- e) dyfuzji (równania typu D)

Kinetyczne równania modelowe, są równaniami kinetycznymi o zmiennych rozdzielonych. Stosuje się je w przypadku pojedynczych reakcji, których szybkość jest kontrolowana przez jeden etap elementarny. Takie równania można zapisać ogólną zależnością [99 – 101]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (27)$$

Gdzie: α – stopień przereagowania; t – czas (s); k – stała szybkości reakcji;

Istnieją również równania łączone, takie jak:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \cdot (-\ln(1 - \alpha))^p \quad (28)$$

Równania tego typu spotyka się jako wielomiany [102] lub funkcje eksponencjalne [103 – 106]. Reakcje chemiczne zachodzą z szybkością, determinowaną przez zmiany masy danej substancji w czasie. Często wygodniej jest posługiwać się zmianami, które odnoszą się do wielkości ciśnienia, stężenia lub, w przypadku ciał stałych, udziału frakcji, która przereagowała. W literaturze stopień przereagowania (α) definiuje się na kilka sposobów, lecz w większości przypadków oznacza on względną zmianę masy próbki [89, 95, 107, 108]:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0} \quad (29)$$

Gdzie: m – masa uzyskana w danym momencie reakcji; m_0 – masa początkowa (g);

Na tej podstawie obliczany jest również ułamek przereagowanej masy η , określany jako stopień zaawansowania reakcji [109 – 112]:

$$\eta = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} = \frac{\Delta m}{m_0 - m_f} \quad (30)$$

Gdzie: m_f – masa końcowa [g];

Niezależnie od postaci w jakiej przedstawiamy stopień przereagowania, jego wartość zawsze jest dodatnia i mieści się w zakresie od 0 do 1 [104, 113, 114].

Tabele 6 – 8 przedstawiają zestawienie funkcji modelowych, z wyszczególnieniem nazewnictwa tych, stosowanych przy metodzie ich rozróżnienia.

W przypadku wyznaczania doświadczalnych równań kinetycznych reakcji zachodzących pomiędzy fazą stałą a gazową, stosowane są funkcje kinetyczne oparte o rząd reakcji n , gdzie wyznacza się wartość n oraz stałą szybkości reakcji k [113]. W tabeli 6 trzy pierwsze funkcje oznaczone jako M przedstawiają funkcje z tzw. rzędem reakcji n (gdzie: $n = m + 1$). Ponadto w tej samej tabeli umieszczono funkcje złożone, zaproponowane przez Avrami – Erofe'eva – Kolnogorova (AEK) oraz Evansa (EVANS).

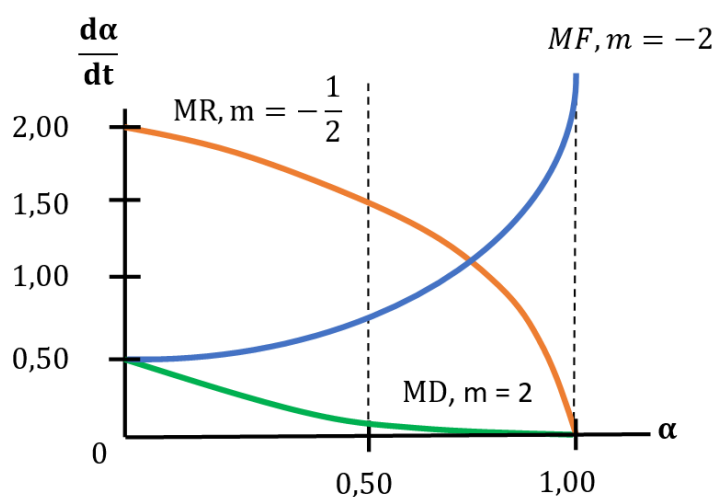
Tabela 6. Funkcje kinetyczne z wykładnikiem [113].

Nr	Rodzaj kontroli	Oznaczenie	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Warunek
1	D	M	$\left(\frac{1}{m}\right) \cdot (1 - \alpha)^{m+1}$	$(1 - \alpha)^{-m} - 1$	$0 < m$
2	R	M	$-\left(\frac{1}{m}\right) \cdot (1 - \alpha)^{m+1}$	$1 - (1 - \alpha)^{-m}$	$-1 < m < 0$
3	F	M	$-\left(\frac{1}{m}\right) \cdot (1 - \alpha)^{m+1}$	$1 - (1 - \alpha)^{-m}$	$-1 > m$
4	D	AEK	$n(1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}}$	$0 < n < 1$
5	F	AEK	$n(1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}}$	$1 < n$
6	D	EVANS	$\lambda \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{\lambda}\right)$	$\exp\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right) - 1$	$0 < \lambda < 1$

$g(\alpha)$ – funkcja kinetyczna w postaci całkowitej.

Równania (1) – (3) z tabeli 6 graficznie przybierają różną postać, co można zaobserwować na rys. 11. Jest to uwarunkowane wartościami jakie przyjmuje wykładnik m , i tak:

- dla wartości dodatnich (gdzie: $m > 0$) przebieg krzywej wpasowuje się dla procesów kontrolowanych przez dyfuzję (D);
- dla wartości ułamkowych (gdzie: $-1 < m < 0$) przebieg krzywej wpasowuje się dla procesów kontrolowanych poprzez zmiany na granicy faz (R);
- dla wartości ujemnych (gdzie: $m < -1$) przebieg krzywej wpasowuje się dla procesów kontrolowanych poprzez szybkość tworzenia się zarodków (F).



Rys. 11. Wykres zależności szybkości reakcji od stopnia przereagowania dla modeli opartych o funkcje z rzędem reakcji n [113].

W tabeli 7 zestawiono równania kinetyczne uwzględniające rząd reakcji, zaś w tabeli 8 równania dla reakcji 0, I oraz II rzędu. Należy tu również wspomnieć, że rząd reakcji, jak również jej stała szybkości wyznaczone są z analizy danych doświadczalnych na podstawie równań różniczkowych jak i całkowych postaci równań kinetycznych.

Tabela 7. Równania kinetyczne z rzędem reakcji [84].

Rząd reakcji	Postać równania		Wymiar stałej k	Czas połowicznego rozpadu $t_{1/2}$
	Różniczkowa	Całkowa		
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$kt = x$	$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$	
1	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$	$kt = 2,303 \log \left(\frac{a}{a - x} \right)$	$\frac{1}{\text{s}}$	$0,693/k$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$	$kt = \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}$	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$1/ka$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$	$kt = \frac{2,303}{b - a} \log \left(\frac{a(b - x)}{b(a - x)} \right)$	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$	$kt = \frac{1}{2} \left[\frac{x}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$	$\frac{(\text{dm}^3)^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$	$3/2ka^2$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2(b - x)$	$kt = \frac{1}{b - a} \left[\frac{x}{a(a - x)} - \frac{2,303}{b - a} \log \left(\frac{a(b - x)}{b(a - x)} \right) \right]$	$\frac{(\text{dm}^3)^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$	
$\alpha (\alpha \neq 1)$	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^\alpha$	$kt = \frac{1}{\alpha - x} \left[\frac{1}{(a - x)^{\alpha - 1}} - \frac{1}{a^{\alpha - 1}} \right]$	$\frac{(\text{dm}^3)^{(\alpha - 1)}}{\text{mol}^{(\alpha - 1)} \cdot \text{s}}$	$\frac{2^{(\alpha - 1)} - 1}{(\alpha - 1)k\alpha^{(\alpha - 1)}}$

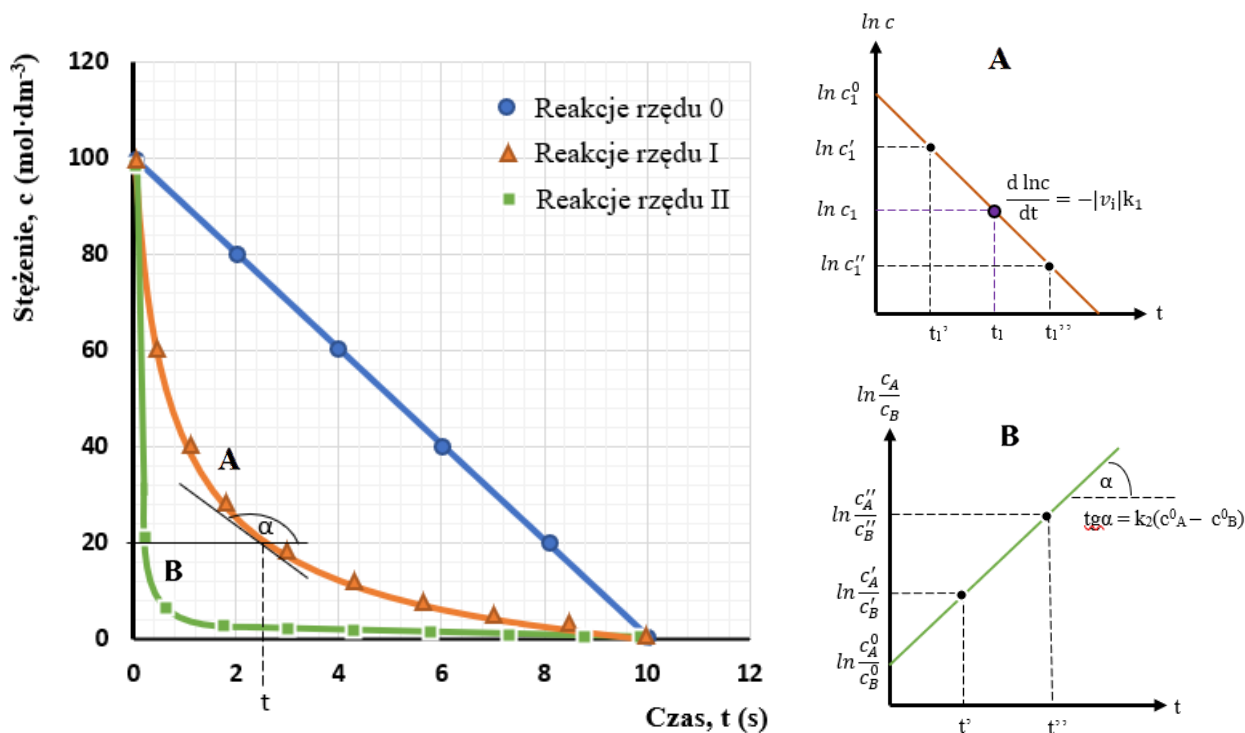
Gdzie: a – stężenie początkowe substratu A; b – stężenie początkowe substratu B; x – stężenie osiągnięte po pewnym czasie t;

Tabela 8. Równania kinetyczne z rzędem reakcji [115].

Rząd reakcji	Rząd reakcji względem substancji A	Rząd reakcji względem substancji B	Postać równania		Wymiar stałej k	Czas połowicznego rozpadu $t_{1/2}$
			Różniczkowa	Całkowa		
0	0	0	$-\frac{1}{ v_i } \frac{dc_i}{dt} = k_0$	$c_A^0 - c = v_i k_0t$	$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$	$\frac{c_A^0}{2 v_i k_0}$
1	1	0	$-\frac{1}{ v_i } \frac{dc_i}{dt} = k_1c_i$	$\ln \frac{c_A^0}{c} = v_i k_1t$	$\frac{1}{\text{s}}$	$\frac{\ln 2}{ v_i k_1}$
2	2	0	$-\frac{1}{ v_i } \frac{dc_i}{dt} = k_2c_i^2$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_A^0} = v_i k_2t$	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$\frac{1}{ak_2c_A^0}$
2	1	1	$-\frac{dc_i}{dt} = k_2c_i c_j$	$\frac{1}{c_A^0 - c_B^0} \ln \left(\frac{c_B^0 c_A}{c_A^0 c_B} \right) = k_2t$	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$\frac{1}{k_2(c_A^0 - c_B^0)} \ln \left(2 - \frac{c_B^0}{c_A^0} \right)$

Gdzie: c_A^0 – stężenie początkowe substratu A; c_B^0 – stężenie początkowe substratu B; c – stężenie osiągnięte po pewnym czasie t;

Na rys. 12 przedstawiono, porównano, zmiany stężeniowe substratów dla reakcji z 0, I oraz II rzędu reakcji, oraz logarytmiczne zależności zmiany stężenia w czasie dla reakcji I i II rzędu.



Rys. 12. Wykres skalkowanych równań kinetycznych z rzędem reakcji.

A – Całkowa pozostać równania kinetycznego dla reakcji I rzędu, wyrażona w logarytmie stężenia składnika A.

B – Całkowa postać równania kinetycznego dla reakcji II rzędu, w której przy jednakowych współczynnikach stechiometrycznych różne są początkowe stężenia substratów [115 - 117].

Wyniki badań dotyczące przebiegu reakcji chemicznych jak i różnego rodzaju przemian fizycznych, które uzyskano przy użyciu metod analizy termicznej opisuje się zależnościami empirycznymi. Należy zaznaczyć, że badania termiczne określają kinetykę procesu w ściśle określonych warunkach eksperymentalnych i dla określonej geometrii układu pomiarowego. W badaniach należy uwzględnić:

- rozkład temperatury w próbce (przewodność termiczna);
- skład chemiczny, jednorodność próbki;
- skład fazowy próbki, w tym obecność obcych faz;
- rodzaj substancji (polikrystaliczna lub monokryształ);
- wielkość ziaren, ich kształt, porowatość, zdefektowanie, powierzchnia właściwa;
- „biografia próbki” - pochodzenie, reaktywność, zastosowana obróbka.

oraz czynniki aparaturowe:

- geometria układu pomiarowego, w tym stosunek objętości próbki do jej powierzchni;
- dynamikę przepływu gazu i rodzaj atmosfery gazowej;
- dokładność pomiaru, szybkość rejestracji sygnałów i tzw. stałą czasową.

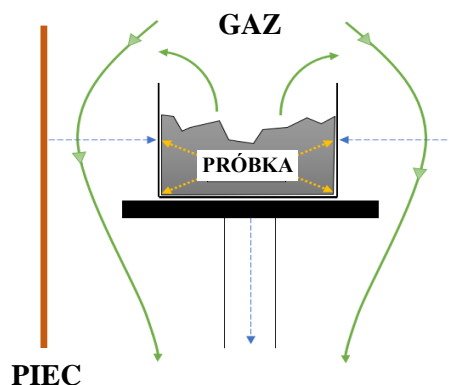
Wszystkie wymienione czynniki mogą determinować sposób zachowania się próbki w danych warunkach i wpływają na dynamikę charakteryzującą zachodzący proces, a tym samym na uzyskiwany kształt krzywej TG.

Zmiana składu chemicznego, czystości substancji lub jej rozcieńczenie wpływają na rozkład badanej substancji w próbce. Rozcieńczalnik zmienia charakterystykę wymiany ciepła i kształt krzywej, zaś śladowe ilości zanieczyszczeń mogą katalizować rozkład substancji, z powodu różnych sekwencji zachodzących reakcji.

Należy pamiętać, że przenoszenie ciepła między źródłem, takim jak piec, a różnymi częściami próbki nie jest natychmiastowe, zależy w dużej mierze od przewodnictwa, konwersji i promieniowania, które mogą zachodzić w stosowanym urządzeniu.

Prowadząc badania termograwimetryczne należy również brać pod uwagę kształt nośnika próbki. Płytki, szeroki nośnik umożliwi swobodną dyfuzję gazów reakcyjnych do próbki i dyfuzję gazów będących produktem reakcji, podczas gdy wąski, głęboki uchwyt może ograniczać przepływ tych gazów.

Sama postać fizyczna próbki (porowatość, ilość centrów aktywnych, jednorodność, stopień rozdrobnienia itp.) również jest nie bez znaczenia. Może ona wpływać na sposób, wydajność i szybkość zachodzących przemian, będących następstwami reakcji pomiędzy substratami [99]. Schemat przedstawiający dynamiczny charakter eksperymentu pomiaru przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Dynamiczny charakter eksperymentu analizy termicznej, przepływ ciepła (linia przerywana), przepływ gazów (linia ciągła), postęp reakcji w próbce (linia kropkowana) [99].

Opracowanie wyników kinetycznych analizy termicznej polega na przeliczeniu uzyskanej wartości pomiarowej na stopień przereagowania, a następnie w oparciu o równanie kinetyczne i przy zastosowaniu metod statystycznych obliczyć tzw. tryplet kinetyczny: E_a , A i $f(\alpha)$, co finalnie powinno prowadzić do otrzymania modelu kinetycznego złożonego z takich elementów jak [118]:

- dopasowanie najlepszego modelu (równania) kinetycznego;
- wyznaczenie szybkości reakcji;
- uzyskanie możliwości przewidywania zmian stopnia przereagowania;
- wskazanie mechanizmu reakcji.

W analizie termokinetycznej korzysta się z kinetyki formalnej. Jej główną zaletą jest to, że można w dokładny sposób opisać zmiany stopnia przereagowania w odniesieniu do zmiany temperatury i czasu. Wadą natomiast jest trudność w weryfikacji domniemanego rodzaju kontroli szybkości reakcji chemicznej lub procesu fizycznego.

W tabeli 9 zestawiono podstawowe modelowe funkcje kinetyczne wraz z ich matematycznym opisem, stosowane dla różnych procesów.

Tabela 9. Modelowe funkcje kinetyczne [72, 91, 99, 108, 114 – 127].

Nr	Kontrola procesów - mechanizm	Symetria	Oznaczenie	f(α)	g(α)	Nazwa
1	Reakcja chemiczna na granicy faz	1D	R ₁	$\alpha^0 = 1$	α	Reakcja zerowego rzędu
2	Reakcja chemiczna na granicy faz	2D	R ₂	$2 \cdot (1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	Równania kurczących się walców (graniastosłupów)
3	Reakcja chemiczna na granicy faz	3D	R ₃	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	Równania kurczących się kuli
4	Reakcja chemiczna na granicy faz		R ₄	$\frac{3}{2} \cdot (1 - \alpha)^{1/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$	Równanie Levenspiela
5	Dyfuzja	1D	D ₁	α^{-1}	$\frac{1}{2} \cdot \alpha^2$	Równanie Tammana
6	Dyfuzja	2D	D ₂	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$\alpha + [(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)]$	Równanie Valensi
7	Dyfuzja	3D	D ₃	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1} (1 - \alpha)^{3/2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	Równanie Ginstling - Bronnsteina
8	Dyfuzja	3D	D ₄	$(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} [-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$	Równanie Jandera
9	Powstawanie i wzrost zarodków (Równanie z rzędem reakcji)	1D	A ₁ = F ₁	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$	Równanie pierwszego rzędu
10	Powstawanie i wzrost zarodków		A _n (n = 2,3 lub 4)	$n \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{n-1/n}$	$-\ln(1 - \alpha)^{1/n}$	Równanie Avrami – Erofe'ev
11	Powstawanie i wzrost zarodków	2D	F ₂	$2 \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	
12	Powstawanie i wzrost zarodków	3D	F ₃	$3 \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	
13				$\frac{2}{3} \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$-\ln(1 - \alpha)^{2/3}$	
14				$4 \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$-\ln(1 - \alpha)^{1/4}$	
15	Równanie z rzędem reakcji		F ₂	$(1 - \alpha)^2$	$\frac{1}{1 - \alpha}$	Równanie drugiego rzędu
16	Powstawanie i wzrost zarodków (Autokataliza)		B ₁ = F ₄	$\alpha \cdot (1 - \alpha)$	$\ln\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) + c$	Równanie Prout – Thompkinsa
17			E	α	$\ln \alpha$	Równanie eksponencjalne
18	Powstawanie i wzrost zarodków		P ₁	$m(\alpha)^{(m-1)/m}$	$\alpha^{1/m}$	Równanie potęgowe (m > 1)
19	Powstawanie i wzrost zarodków			$\frac{1}{\alpha^2}$	$\frac{1}{\alpha^2}$	Równanie potęgowe
20	Powstawanie i wzrost zarodków			$\frac{2}{\alpha^3}$	$\frac{1}{\alpha^3}$	Równanie potęgowe
21	Powstawanie i wzrost zarodków			$\frac{3}{\alpha^4}$	$\frac{1}{\alpha^4}$	Równanie potęgowe

Należy pamiętać, iż każdy proces heterogeniczny jest złożony z kilku etapów, zaś kontrola takiego procesu musi wynikać z etapu limitującego jego przebieg. Do tych etapów zaliczamy [84]:

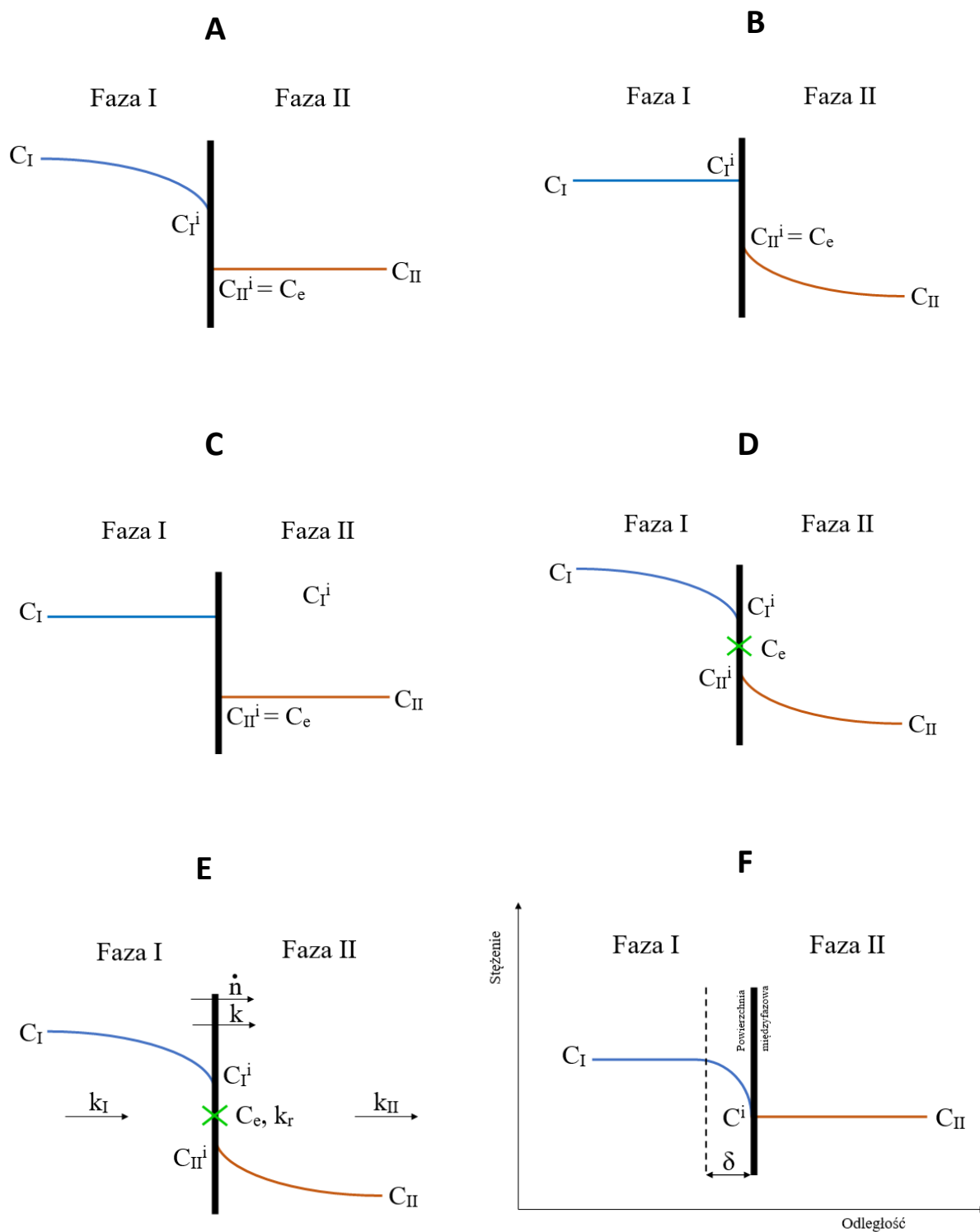
- Transport masy na drodze konwekcji z objętości fazy I do warstwy granicznej;
- Transport masy na drodze dyfuzji przez warstwę graniczną do powierzchni międzyfazowej;
- Reakcję powierzchniową – reakcja chemiczna lub zjawiska fizyczne (np. parowanie, adsorpcja, desorpcja, chemisorpcja itp.);
- Transport masy produktów reakcji na drodze dyfuzji molekularnej przez warstwę graniczną po stronie fazy II;
- Transport masy na drodze konwekcji w objętości fazy II.

W celu lepszego zobrazowania zmian zachodzących w takim procesie heterogenicznym na rys.14 , przedstawiono profile stężeniowe jego możliwej kontroli:

- Profil stężeniowy w przypadku, gdy transport masy zachodzi poprzez powierzchnię graniczną (międzyfazową) (rys. 14 A – D);
- Profil stężeniowy w przypadku, gdy szybkość poszczególnych etapów procesu jest zbliżona do siebie – kontrola mieszana (rys. 14 E);
- Profil stężeniowy, którego etapem limitującym jest dyfuzja molekularna w warstwie granicznej o grubości δ w fazie I (rys.14 F).

Na rys. 14 przyjęto następujące oznaczenia [84]:

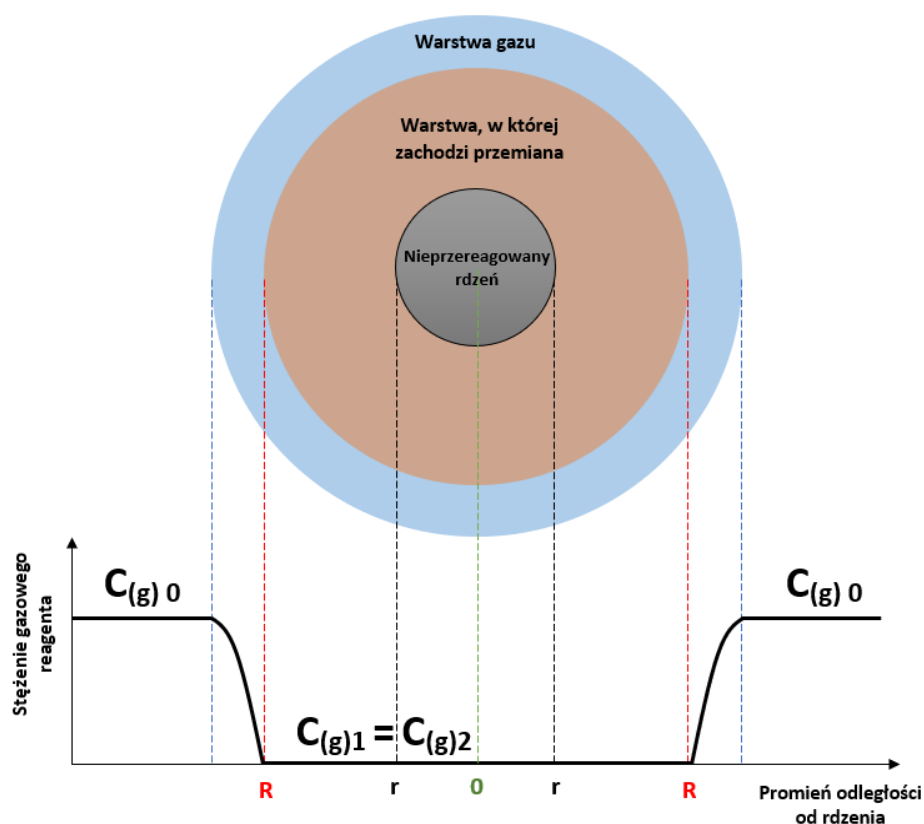
- C_I, C_{II} – stężenie substancji w objętości fazy I oraz II;
- C_I^i, C_{II}^i – stężenie substancji na powierzchni międzyfazowej fazy I oraz II;
- C_e – stężenie równowagowe na powierzchni międzyfazowej;
- \dot{n} – strumień masy przepływającej między fazami;
- k – współczynnik przenikania masy;
- k_I, k_{II} – współczynnik wnikania masy w fazie I oraz II;
- k_r – stała reakcji chemicznej na powierzchni międzyfazowej.



Rys. 14. Schemat procesu przenoszenia masy poprzez powierzchnię międzyfazową, odpowiednio dla: kontroli procesu z transportem masy w fazie I (A); kontroli procesu z transportem masy w fazie II (B); kontroli procesu przez zjawiska powierzchniowe (C); kontroli procesu poprzez reakcję chemiczną na granicy faz (D); kontroli mieszanej (E); kontroli procesu poprzez dyfuzję (F). [84]

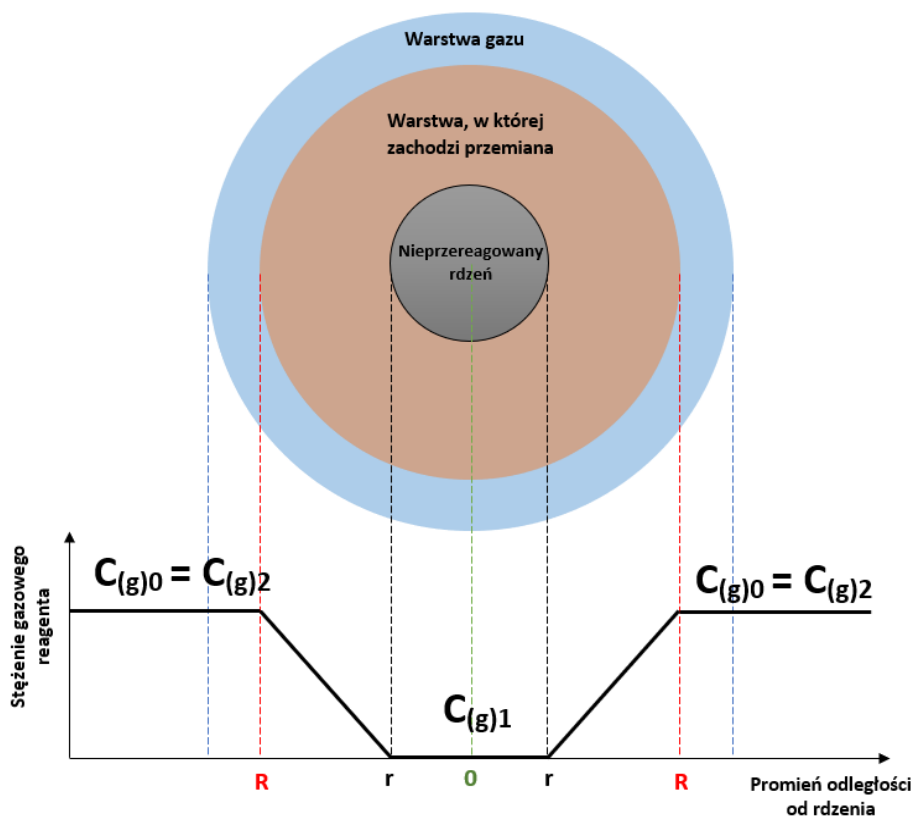
Etapy limitujące szybkość procesu przenoszenia masy można scharakteryzować na podstawie profilu zmian stężenia użytego reagenta gazowego na powierzchni międzyfazowej. Zależność zmian stężenia między strumieniem gazu, a powierzchnią ciała stałego, można przedstawić w trzech wariantach [128 – 130].

Pierwszy profil wskazuje, że transport masy gazu redukującego do strefy, gdzie zachodzi przemiana, charakteryzuje szybko zachodząca reakcja chemiczna (rys. 15). Siłą napędową transportu masy przez warstwę laminarną jest różnica stężeń reagenta między strumieniem gazu, a powierzchnią ciała stałego.



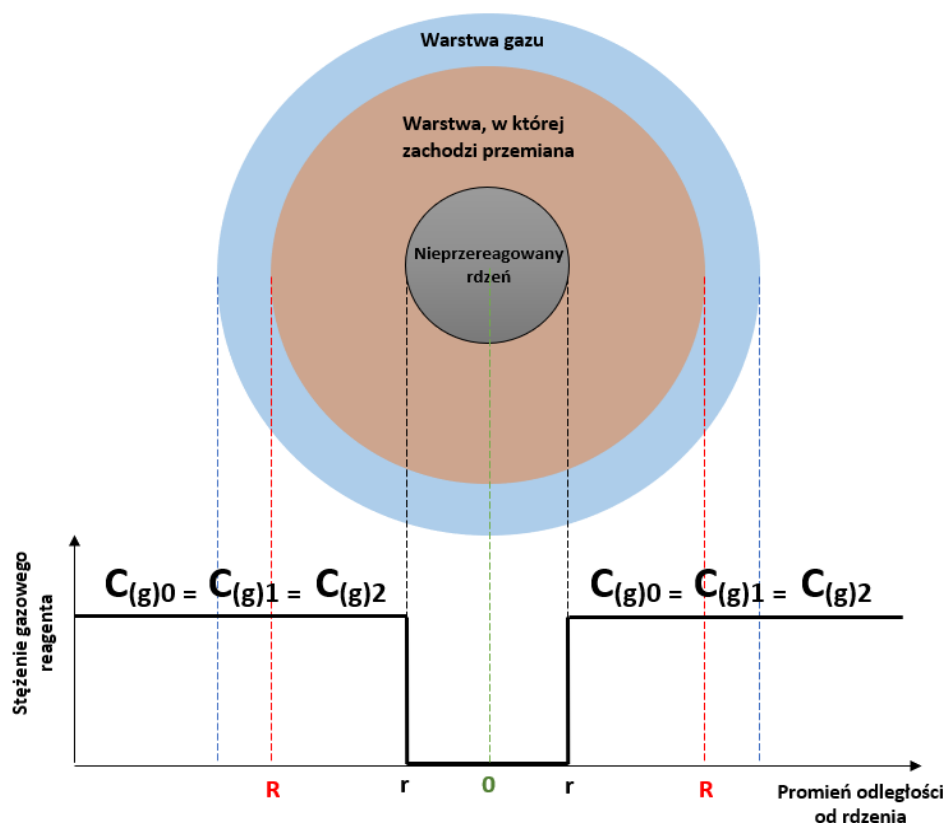
Rys. 15. Profil stężenia gazowego reagenta na cząstce z ograniczeniem przenoszenia masy przez warstwę gazową. $C_{(g)0}$ oznacza stężenie reagenta w fazie gazowej, a $C_{(g)2}$ oznacza stężenie reagenta w fazie gazowej na zewnętrznej powierzchni cząstki. $C_{(g)2}$ jest równe stężeniu na powierzchni nieprzereagowanego rdzenia; $C_{(g)1}$ reprezentuje równowagowe stężenie reakcji [128 – 130].

Drugi profil wskazuje, na różnice w rozmiarach i kształtach porów, które prowadzą do występowania mechanizmu kontroli proces na drodze dyfuzji cząstek gazu. Stężenie wnikającego gazowego reagenta zmniejsza się w porowatej warstwie ciała stałego, w kierunku nieprzereagowanego rdzenia (rys. 16).



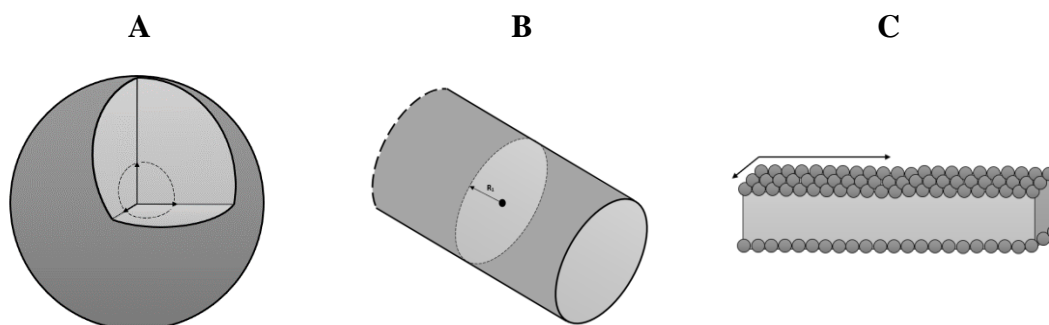
Rys. 16. Profil stężenia gazowego reagenta na cząstce z ograniczeniem przenoszenia masy przez dyfuzję w porach. Stężenie w strumieniu gazu $C_{(g)0}$ jest równe stężeniu na powierzchni produktu $C_{(g)2}$. Na granicy faz stężenie jest równe równowagowemu stężeniu reakcji $C_{(g)1}$ [128 – 130].

Trzeci profil zmian stężenia reagenta gazowego odnosi się do przypadku, gdzie etapem limitującym szybkość jest reakcja zachodząca na granicy faz (rys. 17). Reakcja ta zachodzi dzięki procesowi chemisorpcji cząsteczek gazu redukującego, a jej szybkość silnie zależy od temperatury, stężenia gazu redukującego na granicy faz oraz właściwości redukowanej substancji. Dodatkowo w przypadku materiałów porowatych gaz redukujący może penetrować pory. Proces dla tego typu układu nie zależy od wielkości cząstek.



Rys. 17. Profil stężenia gazowego reagenta na cząstce z ograniczeniem przenoszenia masy przez reakcję chemiczną. Profil stężenia gazu pokazuje, że jego stężenie, zarówno w strumieniu gazu jak i na granicy faz, jest takie samo, zaś w nieprzereagowanym rdzeniu wynosi zero. [128 – 130].

Założeniami dla przyjętych modeli kinetycznych (tabela 9) oznaczonych R oraz D jest występowanie granicy faz o powierzchni przyjmującej wyidealizowany kształt (rys. 18).

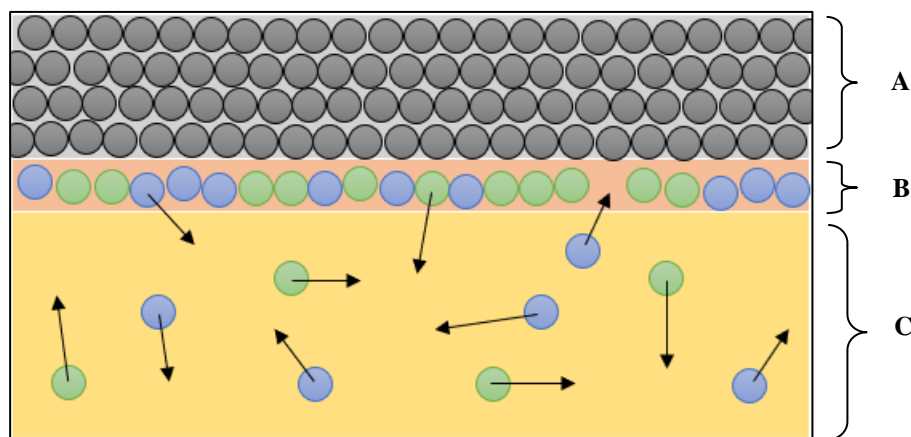


Rys. 18. Wyidealizowany kształt powierzchni granicznej faz.

A – kula; B – walec; C – płaszczyzna [129 – 135].

Na rys. 19 przedstawiono schematycznie granicę faz, w której substrat i produkt oddzielone są od siebie jednorodną warstwą reagentów. W obrębie powierzchni międzyfazowej

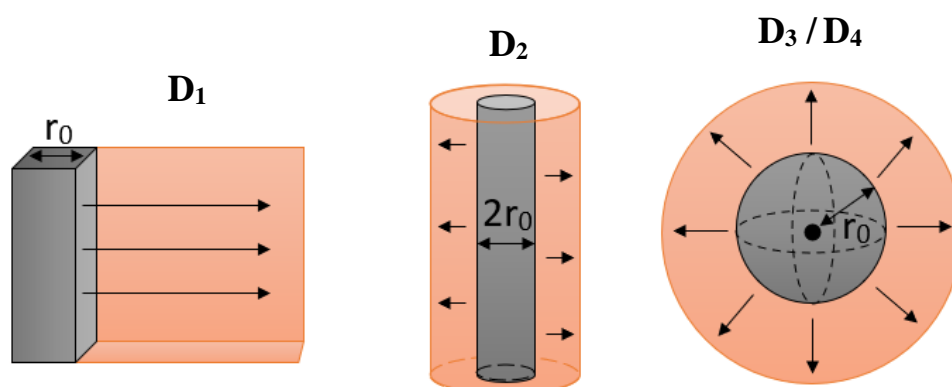
występuje równowaga dynamiczna ze względu na zachodzące procesy adsorpcji i desorpcji cząsteczek. W pewnych przypadkach wspomniane procesy przebiegają również na części powierzchniowej fazy stałej, co prowadzi do powstawania roztworów stałych [135].



Rys. 19. Schemat układu międzyfazowego, w którym występuje granica (B) między powierzchnią ciała stałego (A) i fazą gazową (C) [135].

Przy wyznaczaniu funkcji kinetycznych z przyjętym modelem D często zakłada się, że szybkość reakcji jest odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy powstającego produktu (rys. 20). Dlatego też w tym przypadku wyróżnia się:

- D_1 – dyfuzję jednowymiarową;
- D_2 – dyfuzję dwuwymiarową;
- D_3 oraz D_4 – dyfuzję trójwymiarową.



Rys. 20. Schematyczne przedstawienie kierunku dyfuzji (strzałki) w przypadku: A – dyfuzji jednowymiarowej (płaszczyznowej); B – dyfuzji dwuwymiarowej (walcowej); C – dyfuzji trójwymiarowej (sferycznej) [136, 137].

Przy wyznaczaniu funkcji kinetycznych z przyjętym modelem F podobnie scharakteryzowane są na podstawie powstawania i wzrostu zarodków krystalizacji:

- F_1 – w postaci igieł, wzrost jednowymiarowy;
- F_2 – w postaci dysków, wzrost dwuwymiarowy;
- F_3 – w postaci kul, wzrost trójwymiarowy;
- F_4 – w postaci rozgałęzionych łańcuchów.

Ostatecznie należy brać pod uwagę fakt, iż nie wszystkie z podanych modeli mają swoje fizyczne uzasadnienie, jak na przykład równanie eksponencjalne dla modelu E stanowią próbę dopasowania związku matematycznego najlepiej opisującego krzywą kinetyczną badanego procesu [113 – 118, 121].

Do klasyfikacji tych mechanizmów Gardner [137] opracował ogólną metodę analizy krzywych, która polega na wyznaczeniu nachylenia krzywej funkcji uzyskanej z porównania obserwowanych szybkości reakcji w stanie stałym, a oszacowaną szybkością wyprowadzoną z równania:

$$\ln \cdot [-\ln(1 - n)] = m \cdot \ln(t) + \ln(n) \quad (31)$$

Gdzie: n – stała wielkość, m – nachylenie krzywej, t – czas [s]

Jeśli wartość m z równania (31) jest poniżej jedności ($m < 1$), to proces determinowany jest kontrolą w obszarze transportowym (dyfuzyjnym). W przypadku, gdy ta wartość znajduje się w przedziale $1 < m < 2$, istnieje duże prawdopodobieństwo, iż w tym przypadku dominujący jest proces kontrolowany w obszarze kinetycznym.

Najlepiej dopasowany model można znaleźć za pomocą metody najmniejszych kwadratów, wykorzystując pewną ilość punktów krzywej w wybranym zakresie konwersji. Przykładowe mechanizmy reakcji oraz ich wyrażenie algebraiczne przedstawia tabela 10.

Zgodnie z założeniem kinetyki formalnej, modelowanie termokinetyczne często nie ma sensu fizycznego, co wynika z otrzymywanej bardzo wysokiej wartości pozornej energii aktywacji. [123 – 127]. Przykładowe metody dopasowania równań kinetycznych do danych eksperymentalnych przedstawiono w tabeli 11, gdzie uwzględniono liniowość zmiennych.

Tabela 10. Mechanizmy reakcji i ich wyrażenia algebraiczne [108, 123 – 127].

Mechanizm reakcji	f(x)	Forma zintegrowana	m
Dyfuzja jednowymiarowa	$\frac{1}{2} \cdot x$	$x^2 = k \cdot t$	0,62
Dyfuzja dwuwymiarowa	$\frac{1}{[-\ln(1-x)]}$	$(1-x) \cdot \ln(1-x) = k \cdot t$	0,57
Dyfuzja trójwymiarowa (równanie Jander'a)	$\frac{3 \cdot (1-x)^{2/3}}{2 \cdot [1 - (1-x)^{1/3}]}$	$[1 - (1-x)^{1/3}]^2 = k \cdot t$	0,54
Dyfuzja trójwymiarowa (równanie Ginstein -Brounshtein'a)	$\frac{2}{3} \cdot (1-x)^{-1/3} - 1$	$\frac{1-2x}{3 - (1-x)^{2/3}} = k \cdot t$	0,57
Reakcja pierwszo rzędowa (prawo rozpadu jednocząsteczkowego)	$(1-x)$	$-\ln(1-x) = k \cdot t$	1,00
Kontrola międzyfazowa (cylindryczna)	$(1-x)^{1/2}$	$1 - (1-x)^{1/2} = k \cdot t$	1,11
Kontrola międzyfazowa (sferyczna)	$(1-x)^{2/3}$	$1 - (1-x)^{1/3} = k \cdot t$	1,07
Dwuwymiarowy wzrost zarodków	$2 \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)^{1/2}]$	$[-\ln(1-x)]^{1/2} = k \cdot t$	2,00
Trójwymiarowy wzrost zarodków	$3 \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)^{2/3}]$	$[-\ln(1-x)]^{2/3} = k \cdot t$	3,00

Tabela 11. Przykładowe metody dopasowania równania kinetycznego do danych doświadczalnych [120].

Autor	Seria badań politermicznych	Oś X	Oś Y	Nachylenie prostej	Równanie
Coats – Redfern	dla jednej β pojedynczy pomiar	$\frac{1}{T}$	$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right]$	$-\frac{E_a}{R}$	Z funkcją modelową
Borchardt – Daniels	dla jednej β pojedynczy pomiar	$\frac{1}{T}$	$\ln \left(\frac{\frac{d(\alpha)}{dt}}{f(\alpha)} \right)$	$-\frac{E_a}{R}$	Z funkcją modelową
Freeman – Caroll	dla jednej β pojedynczy pomiar	$\frac{T_r^{-1} - T_i^{-1}}{\ln \frac{f(\alpha_r)}{f(\alpha_i)}}$	$\frac{\ln \left(\frac{d(\alpha)}{dt} \right)_r - \ln \left(\frac{d(\alpha)}{dt} \right)_i}{\frac{f(\alpha_r)}{f(\alpha_i)}}$	$-\frac{E_a}{R}$	Z funkcją modelową
Kissinger	dla kilku β	$\frac{1}{T_m}$	$\ln \left[\frac{\beta}{T_m^2} \right]$ lub $\ln \beta$	$-\frac{E_a}{R}$	Bez funkcji modelowej
Friedman	dla kilku β	$\frac{1}{T}$	$\ln \left(\frac{d(\alpha)}{dt} \right)$, dla α_i	$-\frac{E_a}{R}$	Bez funkcji modelowej
Ozawa – Flynn – Wall	dla kilku β	$\frac{1}{T_i}$	$\ln \beta$, dla α_i	$\frac{1,052 E_a}{R}$	Bez funkcji modelowej
Vyazovkin	dla kilku β	$\frac{1}{T_i}$	$-\ln t_i$, dla α_i	$-\frac{E_a}{R}$	Bez funkcji modelowej

3.4. Analiza podstawowych modelowych równań kinetycznych

Modelowe równania kinetyczne stanowią jedno z bardziej użytecznych narzędzi stosowanych do interpretowania uzyskiwanych danych z prowadzonego procesu. Równania te są ogólnymi zależnościami obrazującymi labilność stopnia przemiany α w funkcji czasu t w warunkach izotermicznych ($T = \text{const.}$).

Dla określonych warunków przy stałej temperaturze wyróżnia się dwa typy krzywych charakteryzujących wyniki: krzywą sigmoidalną oraz krzywą paraboliczną. Różnią się one tym, że w przypadku krzywej sigmoidalnej szybkość reakcji rośnie, aż do momentu osiągnięcia pewnego maksimum, po czym maleje do zera, natomiast w przypadku krzywych parabolicznych szybkość reakcji jest największa na początku i z biegiem czasu reakcji maleje do zera. Szczególnymi przypadkami są krzywe prostoliniowe, gdzie szybkość reakcji jest stała.

Dla przykładu, uzyskiwane wyniki termogravimetryczne (TG) opisywane są najczęściej metodami statystycznymi. Jednak dużo lepszym i prostszym sposobem w tym przypadku jest porównanie do linii prostej wyników doświadczalnych otrzymywanych po scałkowaniu równania kinetycznego (32) - $g(\alpha)$. Należy pamiętać, że statystyka matematyczna potwierdza wyłącznie poprawność opisu przez dany model wyników doświadczalnych. Aby więc modelowe funkcje kinetyczne były dobrze dopasowane do danych doświadczalnych konieczne jest spełnienie prostoliniowości tych danych w układzie $g(\alpha) - t$, i tym samym spełnienie równania [127, 138 – 144]:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \alpha_0 + k_{r,t} \quad (32)$$

Należy tu również wspomnieć o modelu Sestaka i Berggrena, który pokazuje, że możliwe jest wyrażenie postaci całkowej $g(\alpha)$ (33) w postaci ogólnoanalitycznej (34), reprezentującej wszystkie modele w jednym ogólnym wyrażeniu [145 – 149].

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k_r \int_0^t dt \quad (33)$$

$$g(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^o \cdot [-\ln(1 - \alpha)^p] \quad (34)$$

Gdzie: m, o, p – stała wielkość, odnosząca się do globalnej rzędowości reakcji.

W tabeli 12 przedstawiono możliwe kombinacje parametrów m , o , p wraz z najbardziej odpowiednimi obszarami zastosowań każdego modelu. W tabeli 13 zaprezentowano przykładowe wartości jakie mogą przyjmować te wykładniki w danym przypadku.

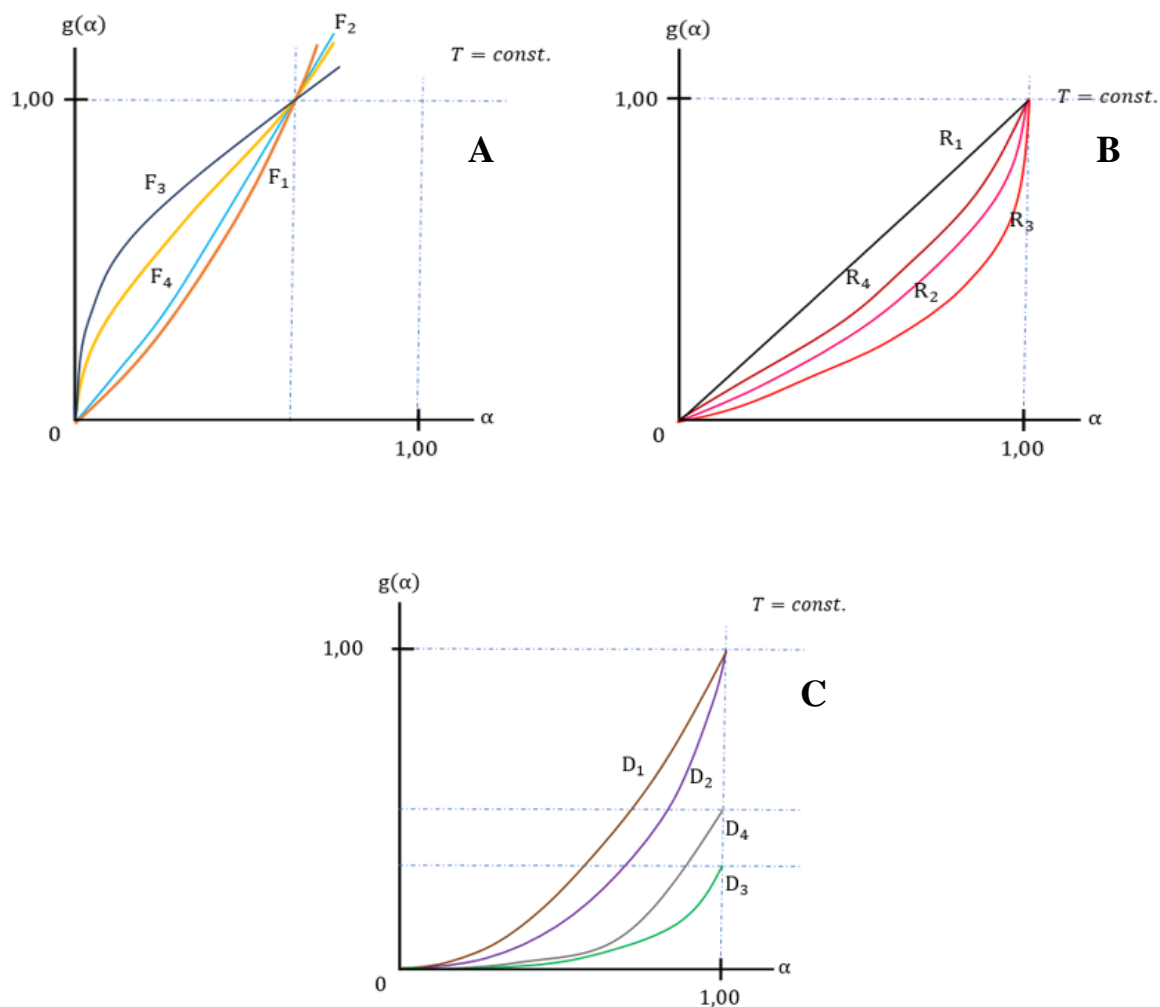
Tabela 12. Przykładowe metody dopasowania równania kinetycznego do danych doświadczalnych [147].

m	o	p	Dopasowany do:
–	–	–	Reakcji kontrolowanej na granicy faz
+	–	–	Reakcji sterowanej granicami faz (R2, R3), modele z rzędem reakcji (F1)
–	+	–	Równania Mampela (P2, P3), liniowe modele zarodkowania i dyfuzji
–	–	+	Równania Gingstlinga-Brounshteina (D4), modele dyfuzji dwuwymiarowej
+	+	–	Zarodkowania, ostatnie etapy liniowego wzrostu jąder
+	–	+	Wzrostu jądra (A1.5 – A4)
–	+	+	Przypadki, które jak dotąd nie posiadają nieuzasadnienia.
+	+	+	Przypadki skomplikowane, które jak dotąd nie posiadają nieuzasadnienia.

Tabela 13. Przykładowe wartości wykładników potęgowych uogólnionego równania (35) [148].

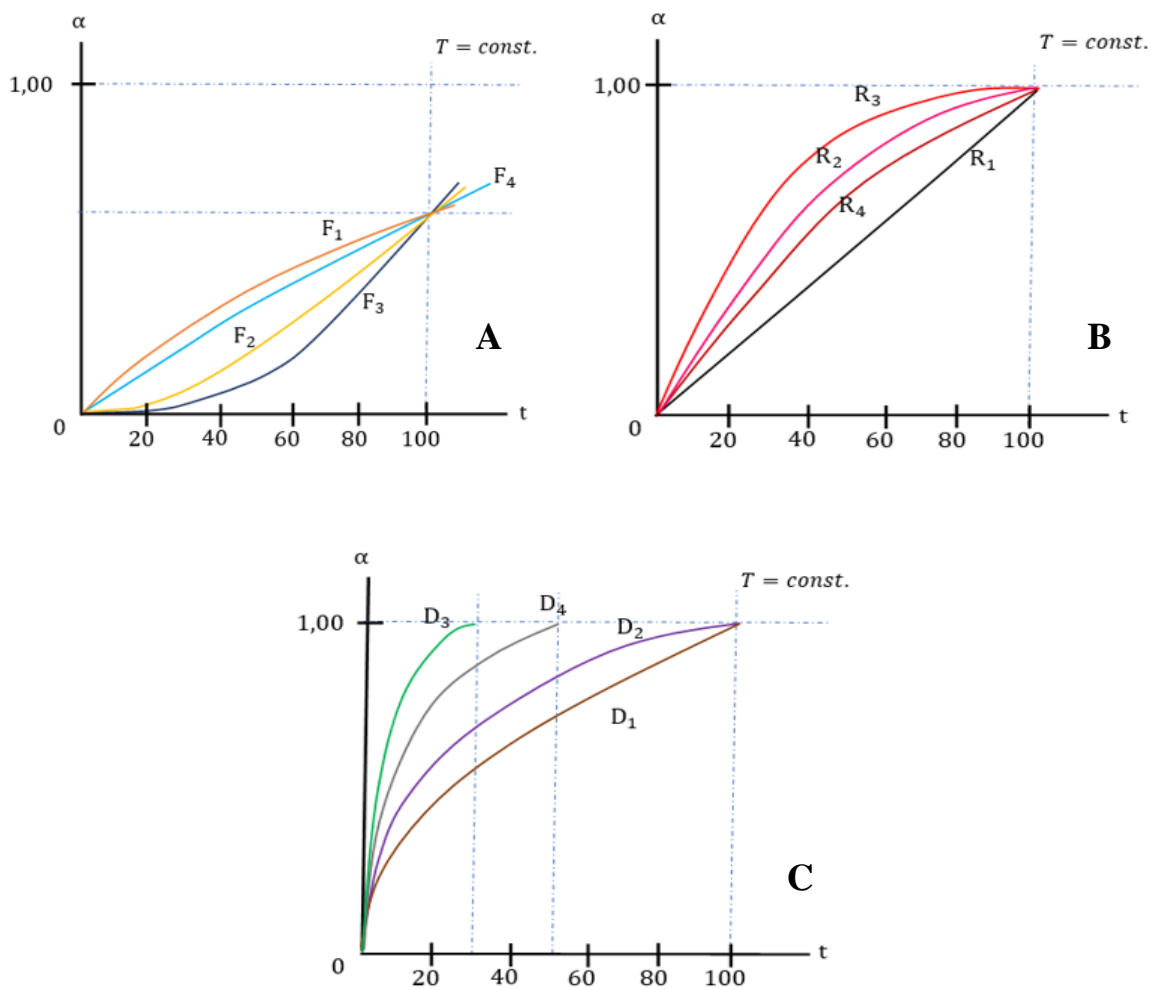
Model	m	o	p	Źródło
Rząd reakcji	0	1,2 lub 3	0	Klasyczna reakcja homogeniczna
Dyfuzja jednowymiarowa	spec. = - m	0	0	Prawo Paraboliczne
Dyfuzja dwuwymiarowa	0	0	-1	Klasyczne Prawo Paraboliczne
Dyfuzja trójwymiarowa	0	1/3	-1	Równanie Jander
Reakcje na granicy faz	0	1/3 lub 1/2	0	Umowna granica faz
Autokataliza	1	1	0	Prout–Tompkins
Normalny wzrost zarodków	0	m+1	0	Atkinson: równanie NNG
Reakcja arbitralna	wartość losowa	wartość losowa	0	Sestak–Berggren: równanie SB

Przypisując odpowiednie wartości empiryczne parametrów m , o , p , można zdefiniować model, na podstawie którego przyjmuje się funkcje kinetyczną opisującą proces (tabela 9). Podstawowe modele równań kinetycznych w układzie $g(\alpha) - t$ przedstawiono na rys. 21.

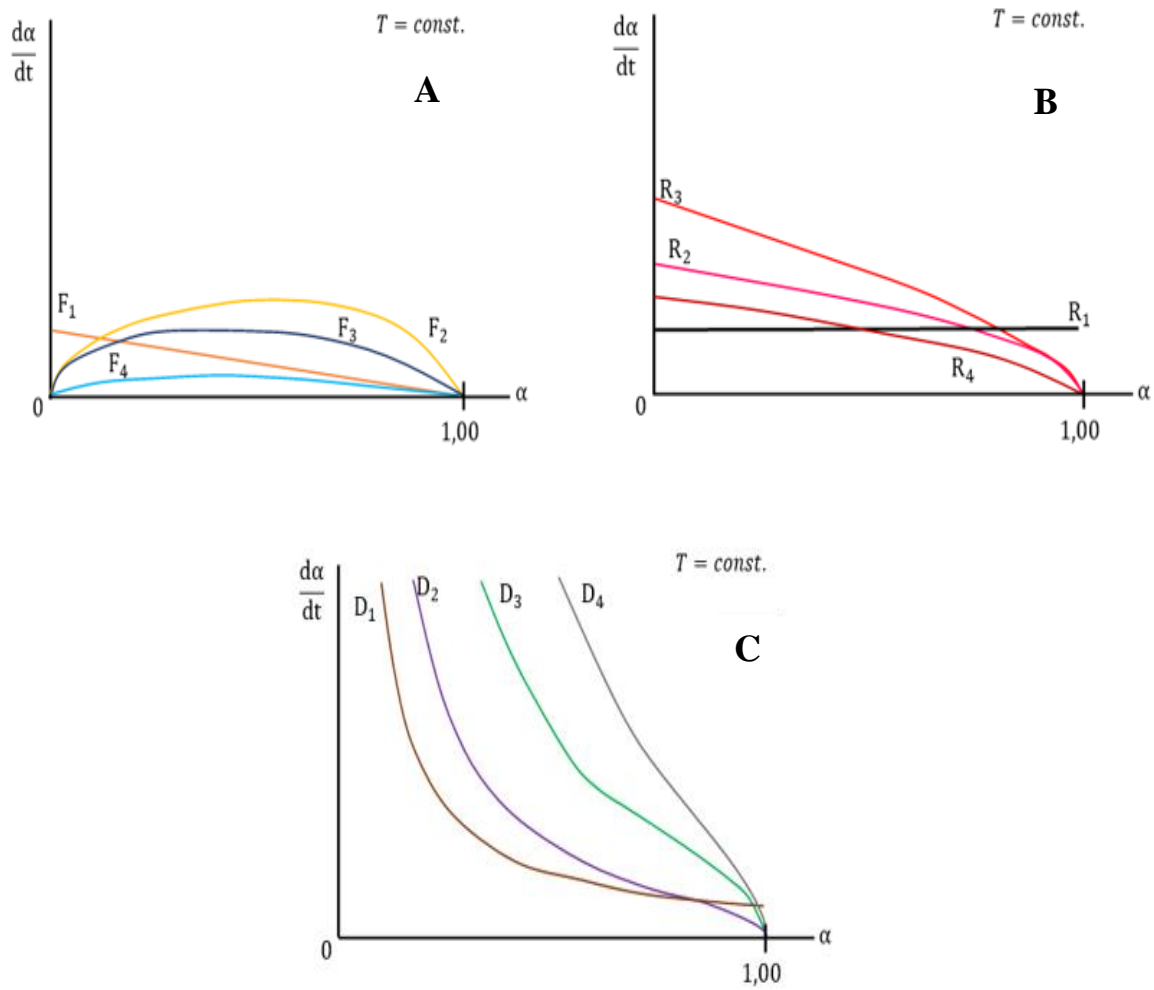


Rys. 21. Modelowe przebiegi $g(\alpha)$ w zależności od parametru α , dla $T=\text{const.}$, dla procesów elementarnych F (A), R (B) oraz D (C) [112].

Przedstawione na rys. 21 podstawowe modele równań kinetycznych pokazują, że uzyskane krzywe są bardzo zbliżone do siebie, co stwarza trudność identyfikacji takich modeli. Dlatego też modele kinetyczne przedstawione na rys. 21 można również zilustrować we współrzędnych $\alpha - t$ (rys. 22) oraz $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ (rys. 23).



Rys. 22. Krzywe kinetyczne typu α - t dla zadanej kontroli szybkości reakcji, przy $T=\text{const.}$, dla procesów elementarnych F (A), R (B) oraz D (C) [112].



Rys. 23. Szybkość reakcji – (da/dt) w funkcji stopnia przereagowania α , dla procesów elementarnych F (A), R (B) oraz D (C), limitujących jej przebieg [113, 118].

Przedstawione dla poszczególnych modeli krzywe pokazują, że model R_1 odwzorowuje proces przebiegający ze stałą szybkością, zaś R_2 , R_3 i R_4 opisują procesy, gdzie kontrola szybkości odbywa się przez reakcję chemiczną, dla której szybkość procesu zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia przereagowania.

Modele typu D pokazują, że wraz z biegiem procesu (wzrost drogi dyfuzji) przyrost stopnia przereagowania powoduje silne obniżenie szybkości reakcji.

Zależność opisana w oparciu o model F_1 , odpowiadająca równaniu pierwszego rzędu, przedstawia malejącą szybkość procesu w sposób liniowy wraz ze wzrostem stopnia przereagowania. W modelach F_2 , F_3 i F_4 obserwuje się nietypową dla pozostałych zmianę. Początkowo szybkość procesu rośnie, a kiedy osiąga maksymalny poziom zaczyna maleć. Fizyczne uzasadnienie przebiegu wszystkich krzywych kinetycznych przedstawionych na rys. 23 uzyskuje się tylko w warunkach izotermicznych. Ich postęp odpowiada, na wyznaczonych termogramach, wielkościom DTG oraz TG. Dlatego też porównując uzyskane eksperymentalnie krzywe TG z modelowymi $\frac{d\alpha}{dt} - \alpha$ można określić bez większych trudności rodzaj kontroli przebiegu badanej reakcji. Zwarzywszy na wiele czynników jakie towarzyszą analizie termogravimetrycznej i mają znaczący wpływ na generowanie błędów szczególną uwagę należy poświęcić precyzji z jaką zdefiniowane zostają warunki początkowe układu oraz warunki w jakich cały proces pomiarowy jest prowadzony [112, 113, 140 – 143].

3.5. Modele kinetyczne procesów heterogenicznych

W literaturze istnieje kilka uogólnionych grup modeli kinetycznych, które opisują zachodzące zmiany w materiale podczas danego procesu. Najważniejsze przedstawiono w tabeli 14 [149].

Tabela 14. Modele kinetyczne [149, 150].

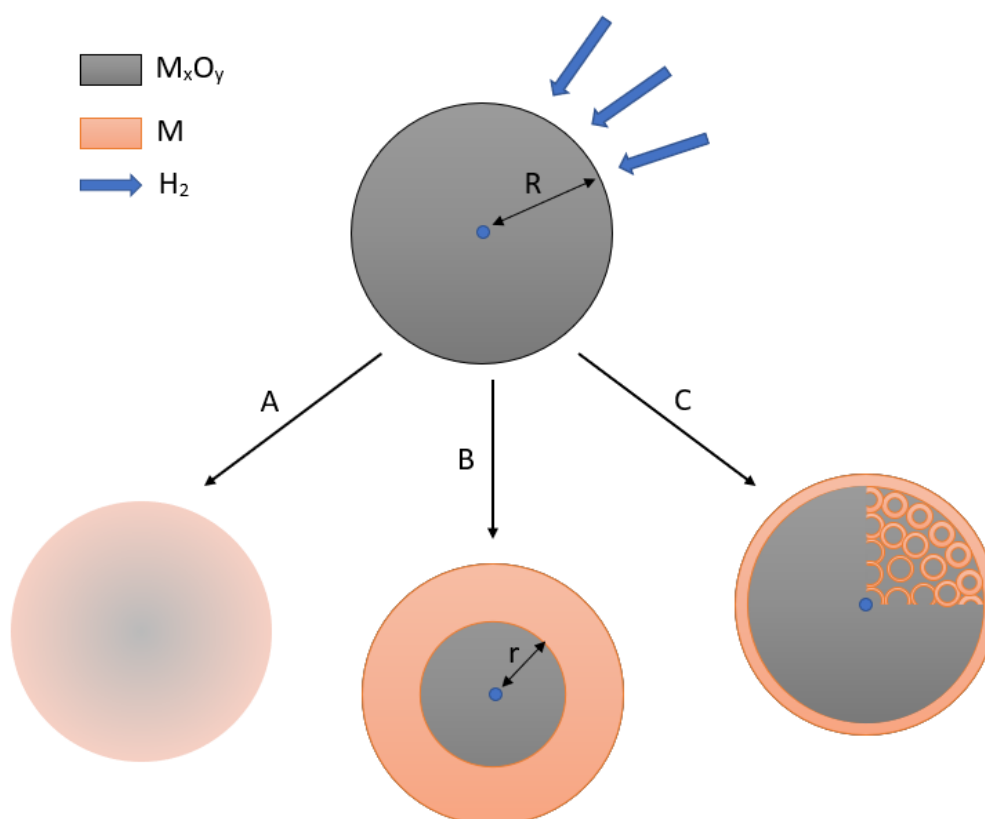
Nazwa	Opis
Model kurczącego się rdzenia (ang. Shrinking Core Model – SCM)	Prosty model stosowany dla cząstek jednorodnych, który oddziela powierzchniową reakcję chemiczną od dyfuzji warstwy produktu.
Model kurczącego się ziarna (ang. Shrinking Particle Model – SPM)	Model podobny do SCM. Jednak w tym przypadku podczas reakcji nie tworzy się produkt stały, a powstający produkt płynny jest usuwany z powierzchni ziarna.
Model homogeniczny (ang. Homogeneous Model – HM)	Model ten stosuje się w przypadku ciała stałego o jednakowym rozmieszczeniu porów. Nie występuje tu gradient stężeń i składnik stały jest zużywany równomiernie w całej objętości. Etapem limitującym szybkość procesu jest reakcja chemiczna wewnątrz ziarna.
Model porów (ang. Random pore model – RPM)	Model zakłada, że początkowy etap reakcji jest napędzany przez wypełnienie małych porów, zanim zajdzie proces dyfuzji.
Model pękającego rdzenia (ang. Crackling Core Model – CCM)	Rozszerzenie modelu SCM. Zakłada, że nieprzereagowany rdzeń większych ziaren pęka, w wyniku czego powstaje porowata struktura o mniejszych ziarnach – bardziej reaktywna.
Model ziarnowy (ang. Grain Model – GM)	Model koncentruje się na tym, jak zmienia się rozkład wielkości ziaren w miarę postępu reakcji.
Model epitaksjalnego wzrostu (ang. Epitaxial Growth Model – EGM)	Model używany, gdy produkt procesu narasta i pokrywa powierzchnię ciała stałego tworząc ciągłą warstwę lub wyspy. Szybkość reakcji może być w tym przypadku limitowana przez dyfuzję, albo reakcję powierzchniową.
Model zarodkowania i wzrostu (ang. . Nucleation Model – NM)	W tym modelu zarodkowanie i wzrost opisują kinetyczne zachowanie reakcji, które wykazują zależność sigmoidalną dla konwersji w funkcji czasu.

W procesach redukcji tlenków metali przy użyciu reduktora gazowego (np. CO, H₂, CH₄), proponuje się kilka modeli kinetycznych, które uzależnione są od parametrów prowadzonego procesu, w tym temperatury, czy właściwości fizykochemicznych materiału, jaki poddawany jest redukcji.

Modele kinetyczne stosowane w przypadku reakcji heterogenicznych w układzie ciało stałe – gaz przedstawiono na rys. 24 [149 – 152].

Najprostszą zależnością jest tu model progresywnej konwersji (PCM). PCM zakłada, że reduktor gazowy wnika do ciała stałego, w dowolnym miejscu, gdzie inicjuje reakcje. Jeżeli szybkość dyfuzji przez pory cząstki ciała stałego jest znacznie większa niż szybkość reakcji, profil stężenia gazu reakcyjnego będzie równomiernie rozłożony w całej cząsteczce ciała stałego. W konsekwencji reakcja chemiczna jest tu jedynym etapem limitującym proces, który kontroluje zmianę masy. Zwarzywszy jednak na założenia modelu PCM, jakimi są stałe stężenie reagenta wnikaącego do wewnątrz całej cząstki ciała stałego oraz przebieg procesu zgodnie z reakcją pierwszego rzędu na powierzchni materiału, jest on głównym wyborem do opisu procesów ługowania [153].

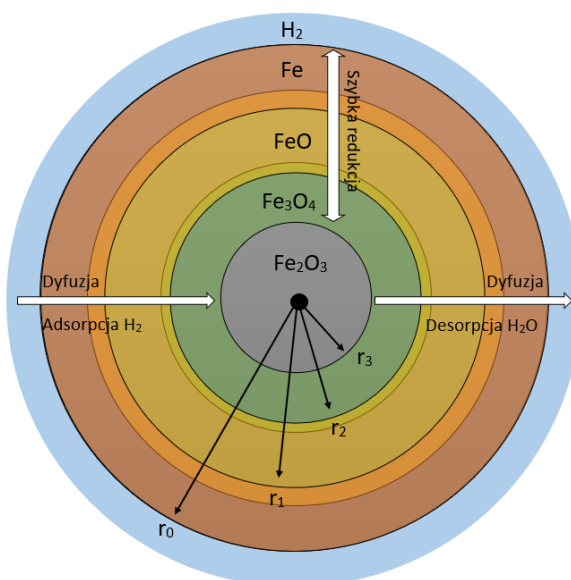
Aby poprawnie modelować kinetykę reakcji redoks zachodzącej w układzie ciało stałe – gaz, należy przyjąć zmianę stężenia na promieniu R redukowanego ciała stałego [98, 147, 149, 154].



Rys. 24. Schemat modelu niekatalitycznej, heterogenicznej reakcji redoks: Model progresywnej konwersji (PCM) (A); Model kurczącego się rdzenia (SCM) (B); Model ziarna (GM) (C) [149 – 152].

W przypadku, gdy na tlenek metalu działa się reagentem gazowym, strefa reakcji zmienia się lub przesuwa z zewnętrznej powłoki materiału stałego w kierunku jej wnętrza. Takie zachowanie można opisać za pomocą tzw. modelu kurczącego się rdzenia (SCM). Model ten wywodzi się z modelu cząstek jednorodnych i został po raz pierwszy wprowadzony przez Yagi i Kunii [150, 152 – 155].

SCM opisuje cząstkę jako nieporowatą kulę i rozróżnia dyfuzję warstwy produktu i reakcję na powierzchni nieprzereagowanego rdzenia jako możliwe etapy determinujące szybkość procesu. Ten model kinetyczny jest używany do opisu przypadku, w których cząstki stałe są zużywane na drodze rozpuszczania lub reakcji powierzchniowych, w wyniku czego ilość nieprzereagowanego materiału „kurczy się”, co przykładowo przedstawiono na rys. 25 [125, 149, 154 – 164].

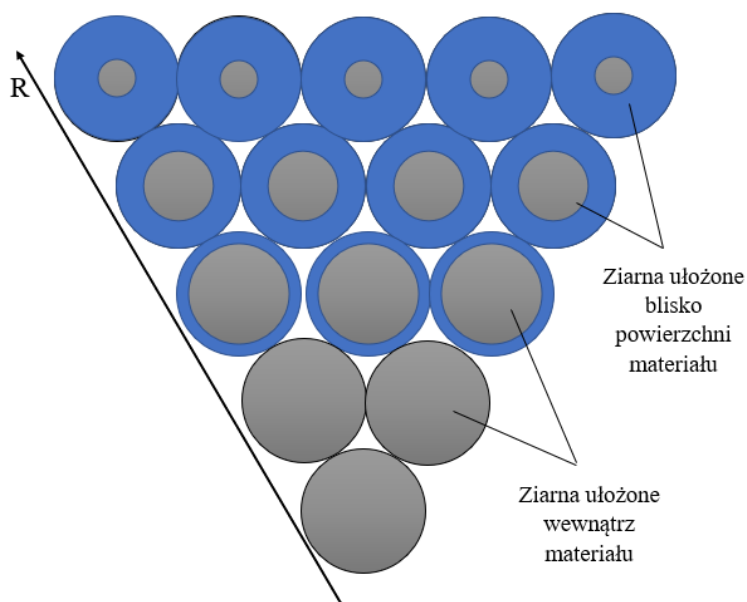


Rys. 25. Schematyczne przedstawienie modelu SCM, na przykładzie reakcji redukcji tlenku żelaza(III) wodorem [16, 158, 159].

W celu zintegrowania dodatkowych stref reakcji cząstek w masie porowatej, stosuje się tzw. model ziarna (GM).

Przy modelu GM uwzględnia się nie tylko dyfuzję przez utworzoną warstwę produktu, ale także strukturę nieprzereagowanych cząstek stałych. Gaz przenika przez pory i reaguje na powierzchni ziaren, co pokazano na rys. 26. Według Szekely'ego [160] reagent stały składa się z mikrokulistych ziaren z reagującym rdzeniem, który kurczy się w miarę trwania reakcji. Zakłada się, że ziarna te są gęste i drobne o stałym promieniu.

Model SCM pozwala na opis przebiegu reakcji jednego ziarna, natomiast w przypadku skończonej liczby mikroziaren jest ona zintegrowana z równaniami opisującymi model GM, co jednak wiąże się z większym nakładem pracy przy analizie numerycznej uzyskiwanych danych [149, 150, 154, 160].



Rys. 26. Schematyczne przedstawienie modelu GM [149, 154, 160].

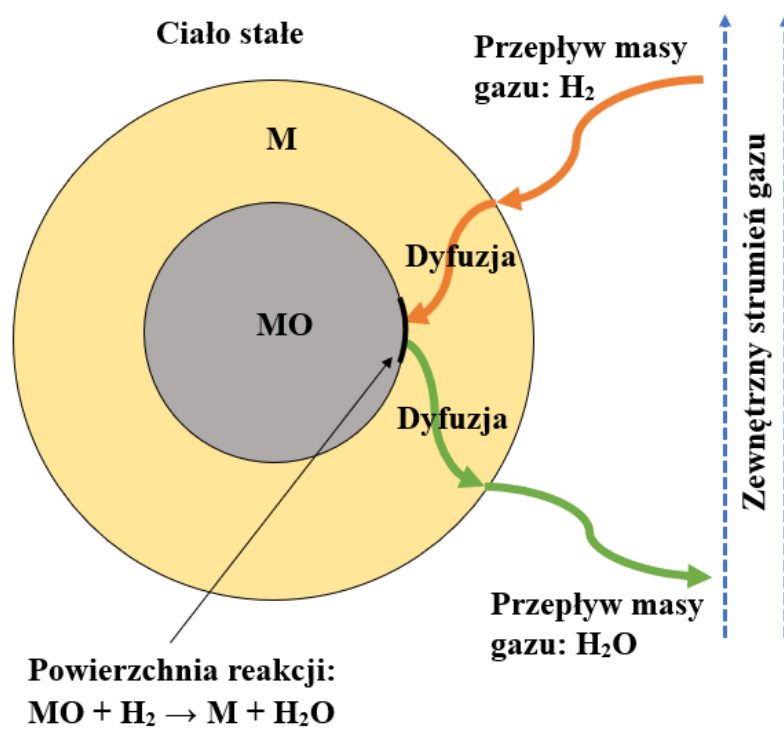
Finalnie należy pamiętać, że proces redukcji tlenków metali za pomocą gazu jest złożoną, heterogeniczną reakcją gaz-ciało stałe, podczas której substrat gazowy, najpierw dociera do zewnętrznej powierzchni materiału i wchodzi przez pory do wnętrza ciała stałego. Reagent będzie następnie adsorbował się na jego powierzchni, gdzie zachodzi reakcja chemiczna, wynikiem której są nowe fazy. Jeżeli w reakcji otrzymywany jest produkt gazowy, dyfundują one do zewnętrznego strumienia gazu redukującego.

Kinetyka reakcji gaz-ciało stałe może być ograniczona szybkością procesu dyfuzji, jak i reakcji powierzchniowej. Dobór kontroli procesu uzależniony jest od tego, która z nich jest wolniejsza. Jeśli podczas reakcji tworzy się gęsta powłoka zewnętrzna lub jeśli zachodzi aglomeracja, postęp reakcji może zostać ograniczony przez proces dyfuzji. [161].

Schematyczne przedstawienie reakcji między gazem redukującym a cząsteczką ciała stałego przedstawiono na rys. 27.

M – warstwa, w której zachodzi przemiana

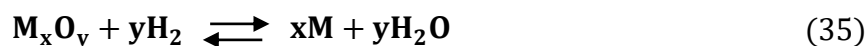
MO – nieprzereagowany rdzeń



Rys. 27. Przykładowy schemat procesu redukcji w układzie heterogenicznym, z wykorzystaniem H₂ jako gazu redukującego. [161].

4. Analiza termodynamiczna procesu redukcji tlenków metali wodorem

W procesie redukcji tlenków metali, gdzie czynnikiem redukującym jest wodór, istotnym jest określenie kierunku przebiegu reakcji. Charakterystyczną reakcją, z którą mamy do czynienia w tego typu procesach jest [147, 162]:



Gdzie: M – dowolny metal poddawany procesowi redukcji.

Kryterium termodynamicznym determinującym kierunek przebiegu reakcji chemicznych pomiędzy reagentami, w stałej temperaturze oraz pod stałym ciśnieniem opisuje zależność [146, 147, 165 – 169]:

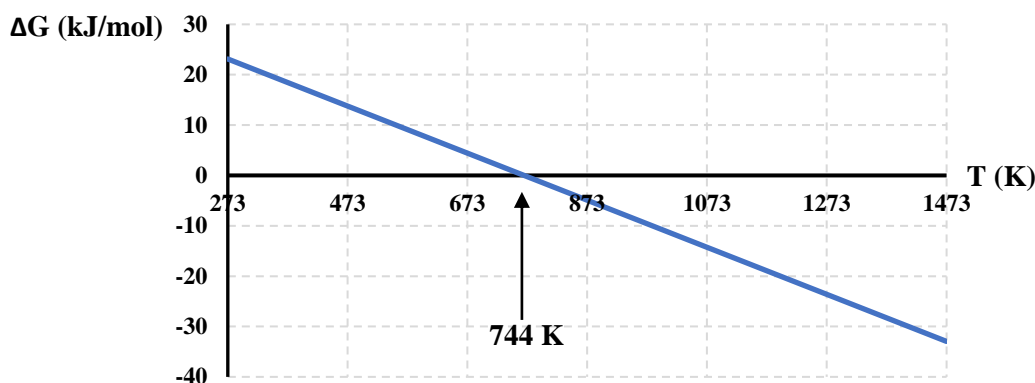
$$\begin{cases} \Delta G_T^0 = -RT \ln K \\ \sum p_i = p_{\text{cał.}} \end{cases} \quad (36)$$

Gdzie: ΔG_T^0 – zmiana entalpi swobodnej reakcji [kJ], p_i – ciśnienie parcyjne i-tego składnika układu [atm], $p_{\text{cał.}}$ – ciśnienie całkowite układu [atm], K – stała reakcji.

Przykładowo dla reakcji redukcji tlenku cyny(II) wodorem, która przebiega zgodnie ze schematem:



W zakresie temperatur 273 – 1473 K zmianę wartości ΔG przedstawiono na rysunku (rys. 28)

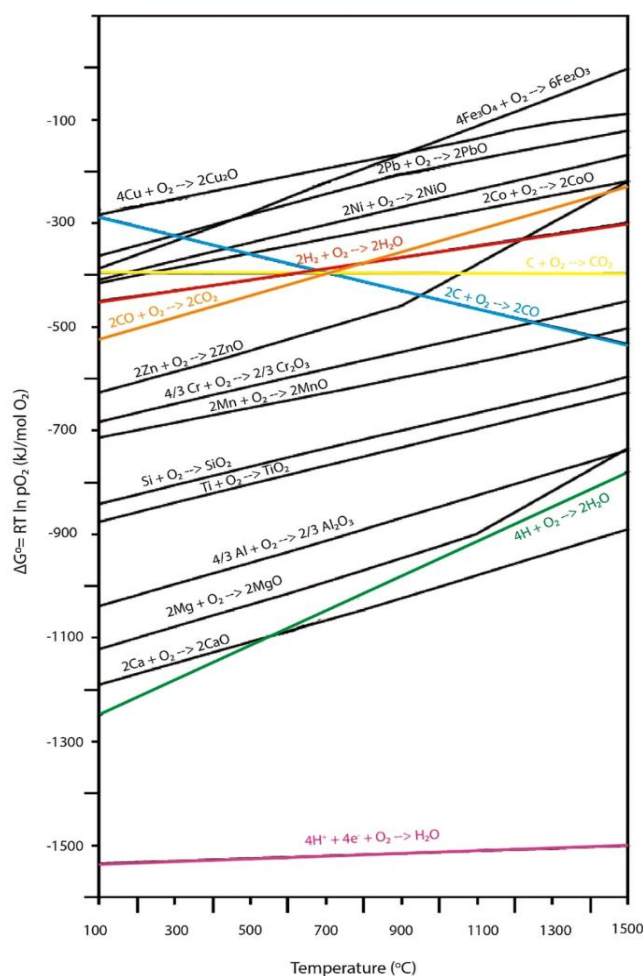


Rys. 28. Wykres zmian ΔG w zakresie temperatur 273 – 1473 K, dla reakcji redukcji tlenku cyny(II) wodorem.

Jak widać przedstawione na rys. 28 wartości ΔG° reakcji (37) wskazują, że w analizowanym zakresie temperatur od 273 – 744 K kierunek przebiegu reakcji będzie skierowany w lewą stronę, natomiast powyżej 744 K reakcja powinna przebiegać w prawą stronę.

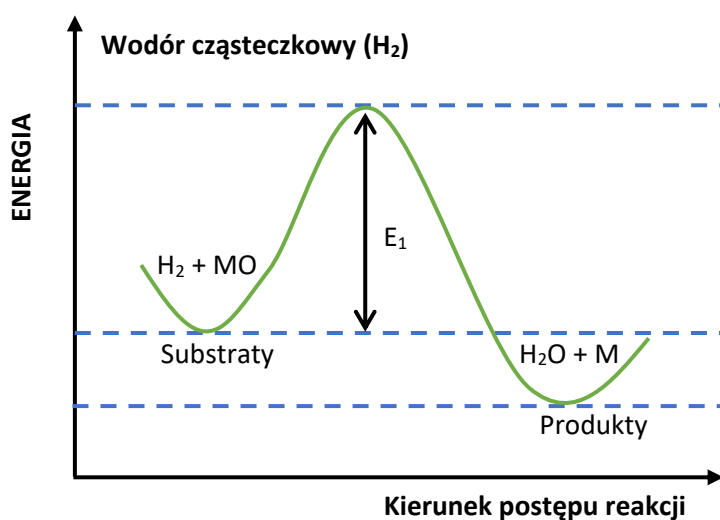
Forma w jakiej stosowany jest wodór do procesu redukcji odgrywa również istotną rolę. Zgodnie z przedstawionym diagramem Ellinghama (rys. 29), wodór cząsteczkowy można stosować do redukcji szeregu tlenków metali, takich jak np.: ZnO, CoO, NiO, PbO, Cu₂O, czy Fe₂O₃. Jednak wodór w stanie atomowym i plazmowym jest znacznie silniejszym reduktorem, gdzie ΔG° wodoru atomowego jest 3 do 15 razy niższe niż ΔG° wodoru cząsteczkowego. Tym samym zastosowanie wodoru atomowego lub plazmowego umożliwia redukcję wszystkich tych tlenków, których nie można zredukować formą cząsteczkową wodoru, np.: Al₂O₃, CaO i MgO.

Z punktu widzenia energii swobodnej Gibbsa, wodór jednoatomowy (H) może łatwo zredukować wiele tlenków w porównaniu z wodorem cząsteczkowym dzięki eliminacji etapu dysocjacji w procesie [23, 170].

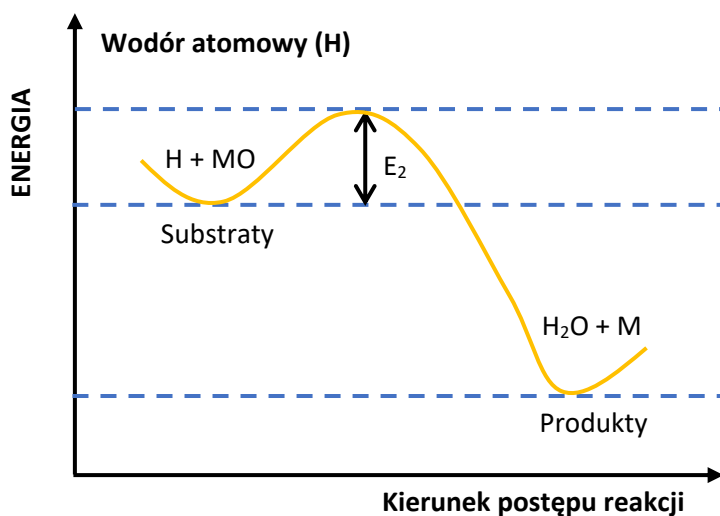


Rys. 29. Diagramem Ellinghama dla wybranych tlenków [23].

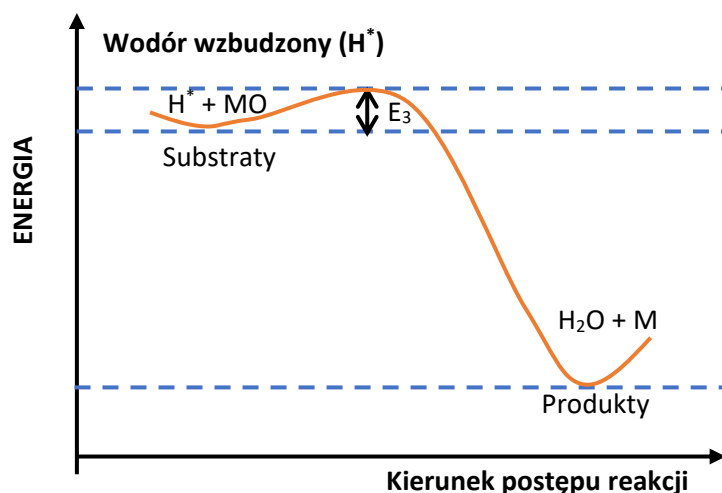
Pod uwagę należy wziąć również fizyczny aspekt przebiegu dowolnej reakcji redukcji tlenków. Aby zaszła reakcja chemiczna, reagujące cząstki o wystarczającej energii kinetycznej muszą najpierw zderzyć się ze sobą, aby pokonać tzw. barierę aktywacji. Przekazując w ten sposób swoją energię wewnętrzną innym cząsteczkom (lub atomom) doprowadzają do wzrostu energii wewnętrznej reagujących form, a bariera aktywacyjna maleje, co ułatwia reakcję. Schematyczny wykres profilu energii aktywacji dla redukcji tlenków różnymi postaciami wodoru przedstawiono na rys. 29 – 31 [171 – 173].



Rys. 30. Poglądowy schemat energii aktywacji do redukcji tlenków metali wodorem cząsteczkowym [173].



Rys. 31. Poglądowy schemat energii aktywacji do redukcji tlenków metali wodorem atomowym [173].



Rys. 32. Poglądowy schemat energii aktywacji do redukcji tlenków metali wodorem wzbudzonym [173].

Jak pokazano na rys. 30 – 3, redukcja tlenku metalu za pomocą wodoru cząsteczkowego może przebiegać w wysokich temperaturach. Jednak zbyt wysoka energia aktywacji procesu może powodować efekt odwrotny od zamierzonego i w ostateczności uniemożliwia przebieg redukcji tlenku metalu. Wodór może jednak ulegać wzbudzeniu energetycznemu w wysokich temperaturach do stanów aktywnych (atomowych lub jonowych), tym samym wartość energii aktywacji E_2 i E_3 (rys. 31, rys. 32) dla reakcji z aktywnymi formami wodoru są dużo niższe niż z wodorem cząsteczkowym przy wartości energii aktywacji E_1 (rys. 30) [173].

W tabeli 15 zestawiono literaturowe wyniki m.in. wartości energii aktywacji oraz parametry charakteryzujące analizowany proces redukcji wybranych tlenków metali za pomocą wodoru.

Tabela 15. Wyniki badań redukcji wybranych tlenków metali wodorem [99, 174, 175].

Material redukowany	Użyty %obj. H ₂	Stosowana temperatura T (°C)	Przemiana	Literaturowe energia aktywacji E _a (kJ/mol)	Kontrola szybkości reakcji	Źródło
CuO	25	≤ 500	CuO → Cu	65,6	Kinetyczna	[176]
Ag ₂ O	25	60 – 160	Ag ₂ O → Ag	59,7	Kinetyczna	[177]
Co ₃ O ₄	25	400 – 800	I) Co ₃ O ₄ → CoO II) CoO → Co	88 (dla I) 86 (dla II)	Kinetyczna	[174]
	5	≤ 550		94,4 (dla I) 82,9 (dla II)	Kinetyczna	[178]
NiFe ₂ O ₄	15	350 – 1400	NiFe ₂ O ₄ → Ni + Fe	64,7 (poniżej 600°C) 34,1 (powyżej 600°C)	Kinetyczna Dyfuzyjna	[175]
Fe ₃ O ₄	10 20	600 – 800	I) Fe ₃ O ₄ → FeO II) . FeO → Fe	28 (dla I) 25 (dla II)	Kinetyczna (poniżej 700°C) Mieszana (powyżej 700°C)	[179]
	100	800 – 1000		47 (dla I) 30 (dla II)	Kinetyczna	[180]
	100	600 – 1050		36,69	Mieszana	[181]
Fe ₂ O ₃	5	≤ 900	I) Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄ II) Fe ₃ O ₄ → Fe	89,13 (dla I) 70,412 (dla II)	Kinetyczna	[182]
MoO ₂	70-100	≤ 1000	MoO ₂ → Mo	90,6 – 92,5	Kinetyczna	[183]
SnO ₂	100	500 – 750	SnO ₂ → Sn	62,5	Kinetyczna	[184]
NiO	100	220 – 355	NiO → Ni	84	Kinetyczna	[185]
NiWO ₄	100	618 – 868	I) NiWO ₄ → Ni + WO ₂ II) WO ₂ → W	95,3 (dla I) 80,8 (dla II)	Kinetyczna	[186]
ZnFe ₂ O ₄	75	550 - 900	I) ZnFe ₂ O ₄ → Fe + ZnO II) ZnO → Zn	71,5 (dla I) 135,5 (dla II)	Mieszana	[187]

5. Metody analizy termicznej stosowane do określenia parametrów kinetycznych procesu

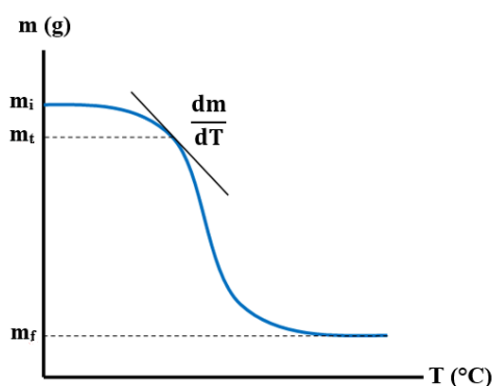
Pojęcie metody analizy termicznej (TA) odnosi się do szeregu technik pomiarowych, w których określoną właściwość układu mierzy się jako funkcję zmian programu termicznego (zmiany temperatury). Możemy więc wyróżnić metody termoanalityczne bazujące na zmianie masy, temperatury lub entalpii. Najpopularniejsze z metod TA stosowanych współcześnie do badań kinetycznych wymieniono w tabeli 16. [188 – 192].

Tabela 16. Wybrane metody analizy termicznej [99, 190, 192].

Nazwa metody	Symbol metody	Mierzona właściwość	Stosowana aparatura
Analiza termogravimetryczna (ang. <i>Thermogravimetry</i>)	TG/TGA	zmiana masy	termowaga
Różnicowa termogravimetria (ang. <i>Derivative thermogravimetry</i>)	DTG	zmiana masy	termowaga
Analiza wydzielonego gazu (ang. <i>Evolved gas-analysis</i>)	EGA	detekcja gazu	analyzer gazów
Różnicowa analiza termiczna (ang. <i>differential thermal analysis</i>)	DTA	ciepło wydzielane lub pochłaniane	aparatura do DTA
Skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. <i>differential scanning calorimetry</i>)	DSC	ciepło wydzielane lub pochłaniane	różnicowe kalorymetry
Miareczkowanie termometryczne (ang. <i>Thermometric titration</i>)	TT	pomiar zmian temperatury	kalorymetry

Termogravimetria (TG) jest techniką najczęściej stosowaną spośród metod analizy termicznej w celu wykazania zależności kinetycznych układów heterogenicznych [193 – 195]. W metodzie tej pomiarowi podlega zmiana masy badanej substancji spowodowana narzuconym reżimem temperaturowym. Uzyskiwane wyniki w postaci krzywej TG przedstawia wykres zależności zmian masy próbki jako funkcję temperatury (T) lub czasu (t). Do pomiarów TG stosowane są urządzenia, które umożliwiają ciągły zapis masy próbki w procesie jej ogrzewania [99, 190].

W przypadku krzywej termogravimetrycznej przedstawiającej pojedynczy krok (rys. 33), obliczenie α w określonym t lub temperaturę na podstawie zmierzonej masy m_t oraz masy początkowej i końcowej, m_i i m_f .



Rys. 33. Modelowa krzywa TG służąca do analizy kinetycznej procesu [96, 190, 196].

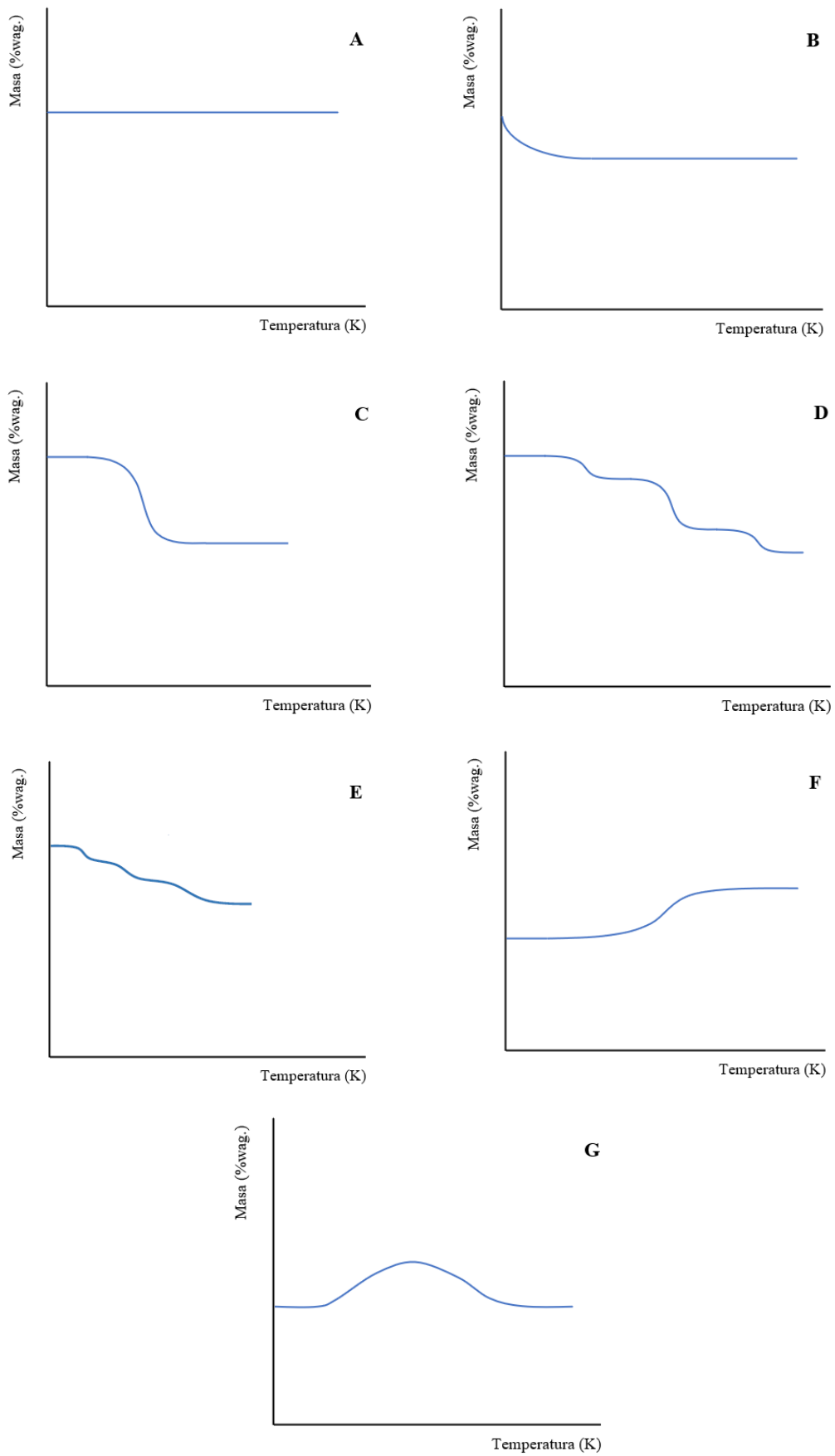
W zależności jakie zmiany masy są rejestrowane podczas pomiaru, otrzymuje się różne postaci termogramów (rys. 34).

Jeżeli próbka nie ulega rozkładowi z wydzieleniem lotnych produktów, a jedynie możliwe jest zachodzenie przemian stanu stałego takie jak topnienie, zeszklenie, krystalizacja, czy polimeryzacja, krzywa przybiera postać linii prostej (rys. 34 A).

W przypadku zachodzenia desorpcji w próbce obserwuje się gwałtowny spadek masy na początku zadanego zakresu temperatury (rys. 34 B).

Krzywa, która obrazuje jednoetapowy rozkład (rys. 34 C) lub wieloetapowy rozkład z pośrednimi stanami stabilnymi (rys. 34 D) próbki, jest najbardziej pożądana w przypadku analiz kinetycznych, bowiem to dzięki niej można określić stabilność termiczną substancji, parametry kinetyczne procesu, czy stechiometrię zachodzącej reakcji. Gdy jednak obserwuje się kilka etapów rozkładu bez pośrednich stanów stabilnych, krzywa przybiera postać przedstawioną na rys. 34 E. Jednak na jej podstawie nie ma możliwości określenia stechiometrii reakcji. W tym przypadku kluczowa jest ocena wpływu szybkości ogrzewania na zarejestrowany przebieg zmian.

W sytuacji, gdy próbka reaguje z otaczającą ją atmosferą rejestrowany jest przyrost masy (rys. 34 F). Przyrost ten może następować np. z powodu utlenienia. Gdy takie utlenienie następuje w niższej temperaturze, a następnie próbka ulega rozkładowi w temperaturze wyższej krzywa przybiera kształt przedstawiony na rys. 34 G.



Rys. 34. Przykładowe przebiegi krzywych TG. [197, 198]

II. CZEŚĆ BADAWCZA

1. Cel i zakres pracy badawczej

Celem pracy było zbadanie kinetyki reakcji wysokotemperaturowej redukcji tlenku cyny(II) z wykorzystaniem gazowych mieszanin wodoru z argonem, przy różnym stopniu zawartości wodoru, wyrażonym jako procent objętościowy (od 1% do 10%).

W oparciu o uzyskane wyniki wyznaczono najważniejsze parametry kinetyczne tego procesu oraz dopasowano równania kinetyczne omawianej reakcji.

Zakres prac obejmuje analizę termograwimetryczną (TG), gdzie mierzono ubytki masy próbki, z których następnie oszacowane zostały parametry α oraz η . Następnie na podstawie tych wielkości wyznaczono stałą szybkości reakcji k , wartość energii aktywacji E_a oraz współczynnik częstości A .

Wyniki analizy TG pozwoliły również na opracowanie równania kinetycznego dla prowadzonego procesu redukcji. Dodatkowo wykonano badania składu chemicznego faz próbki, w celu określenia wpływu temperatury oraz zawartości procentowej wodoru w stosowanej mieszaninie redukującej na stopień przereagowania materiału.

2. Materiały

Proces redukcji prowadzono na syntetycznym tlenku cyny(II) (SnO ; CAS 21651-19-4; Firmy Pol-Aura), którego poziom czystości wynosił 99,9%.

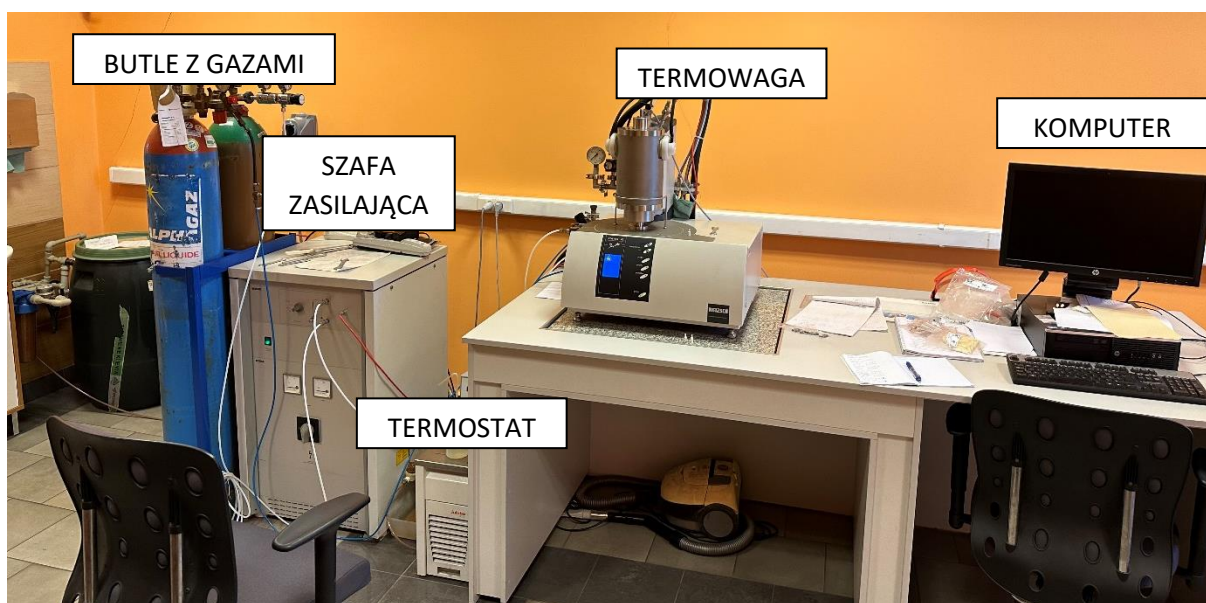
Tlenek ten umieszczony był w tyglu korundowym 0,3 ml (Al_2O_3 ; Nr kat. GB445172), w którym zawartość tlenku glinu szacowana jest na poziomie 99,7%.

Badany materiał był redukowany za pomocą gazowej mieszaniny, w skład której wchodził wodór (H_2 ; Firmy SIAD) o czystości $\geq 99,8\%$ oraz argon (Ar; Firmy SIAD) o czystości $\geq 99,996\%$;

3. Aparatura

3.1. Badania termograwimetryczne

Do pomiarów zmian masy próbki tlenku cyny(II), zredukowanej mieszaniną gazową Ar – H₂ zastosowano analizator termograwimetryczny, model STA 449 F3 Jupiter, firmy NETZSCH. Widok stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 35.

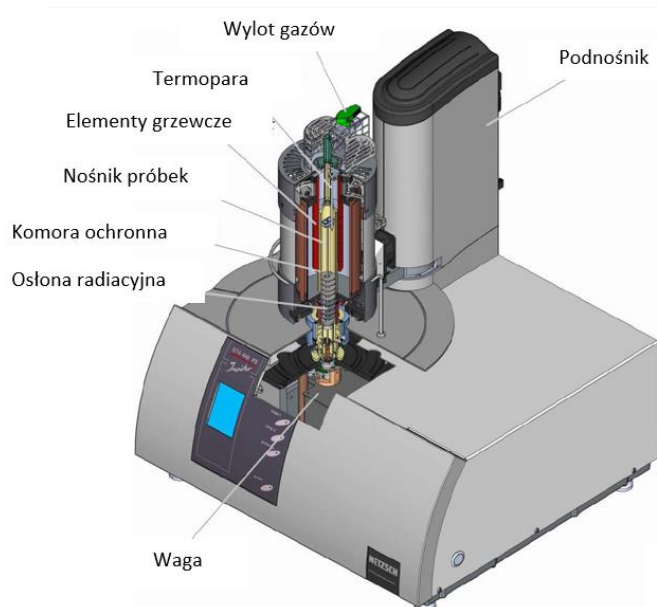


Rys. 35. Widok stanowiska pomiarowego do badań TG

Do istotnych cech stosowanej aparatury należą:

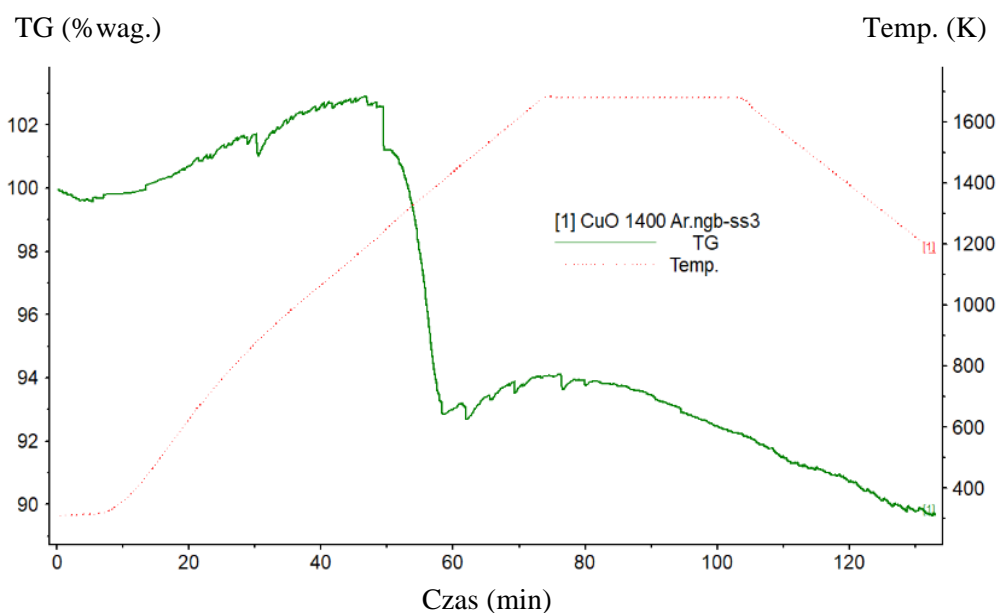
- Temperatura pracy: od -150 do 2000°C
- Atmosfera pomiaru: Powietrze, N₂, CO, CO₂, Ar, He, H₂, mieszaniny gazów
- Maksymalna naważka: do 35g
- Dokładność pomiaru: ±1µg
- Szybkość grzania: od 0,001K/min do 50 K/min

Aparatura cechuje się wysoką precyzją oraz oferuje szerokie spektrum możliwości prowadzenia badań. Poza wskazanymi głównymi elementami stanowiska, jest ono wyposażone w przepływomierz, który odpowiednio zaprogramowany pozwala na uzyskiwanie mieszanin gazów o odpowiednich stężeniach objętościowych (%obj.). Najważniejszym elementem stanowiska była termowaga. Składa się ona z dwóch połączonych ze sobą elementów wagi oraz pieca, w którym wygrzewane są próbki (rys. 36).



Rys. 36. Schemat urządzenia do badań TG. [198]

Należy tu również zwrócić uwagę na ułożenie aparatury. Podłoże, na którym ustawiono termowagę musiało być stabilne. Dzięki temu unika się zakłóceń pomiaru wynikających z wszelkiego rodzaju wstrząsów (rys. 37). Waga, która służy do odczytu zmiany masy jest bardzo wrażliwa i nawet delikatne drgania mogą doprowadzić do zaburzenia pomiaru, a uzyskiwane wykresy są nieczytelne, trudne do jednoznacznej interpretacji [191, 192, 196].

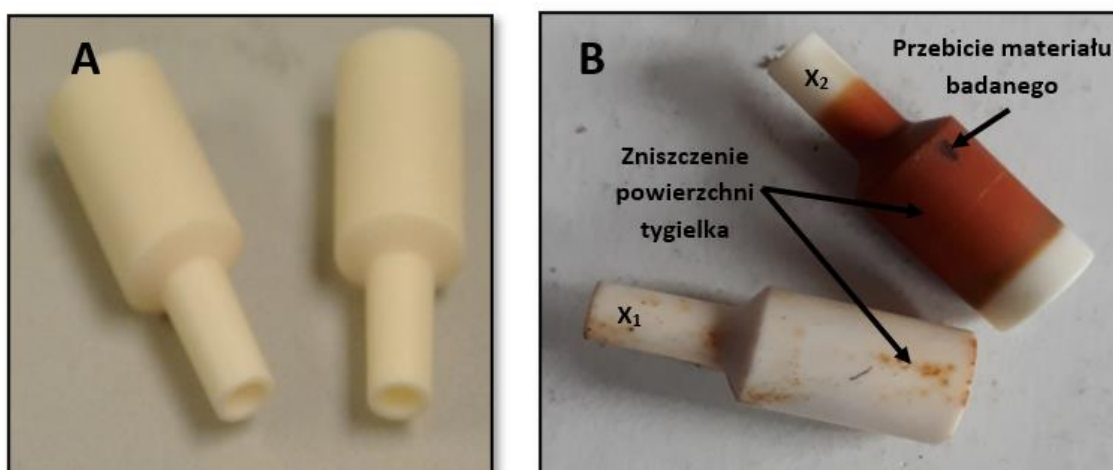


Rys. 37. Przykładowe wyniki badań TG, obrazujące zaburzenie wyniku powstałe przez wstrząsy. Zielona linia obrazuje ubytek masy, czerwona linia obrazuje zmianę temperatury.

W celu wykonania pomiaru ubytku masy, próbkę umieszcza się w specjalnym tyglu. W analizie TG możemy spotkać się z trzema typami nośników:

- Tygielki korundowe (wykonane z Al_2O_3)
- Tygielki platynowo – rutenowe (Pt/Rh)
- Tygielki grafitowe

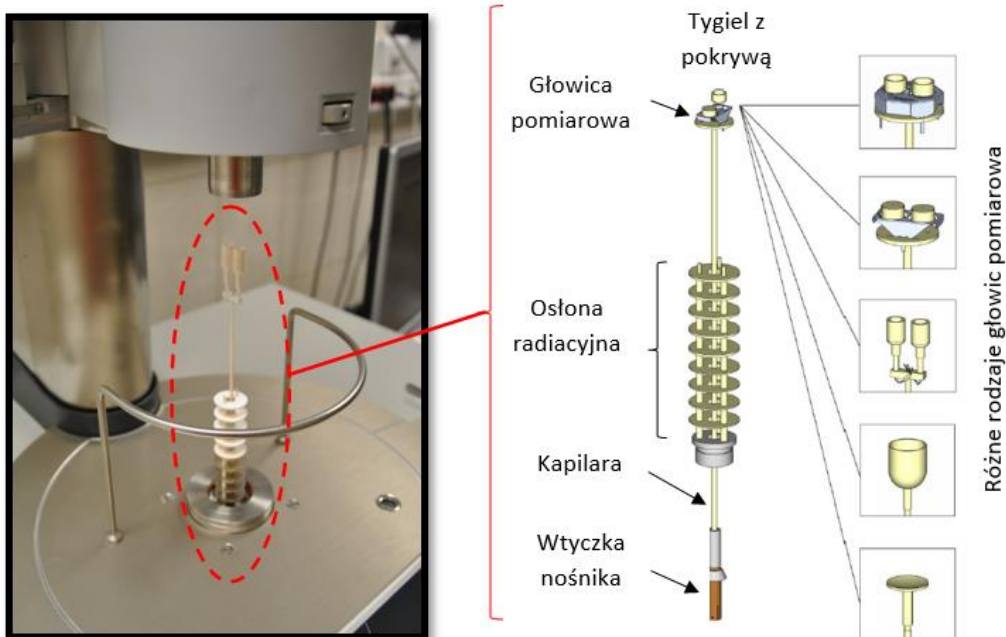
Istotnym jest, aby podczas planowania eksperymentu uwzględnić reaktywność badanego materiału lub jego porowatość. Niewłaściwe dopasowanie badanej substancji do tygielka (a dokładniej do materiału, z którego jest wykonany) może spowodować jego uszkodzenie (rys. 38). Tym samym może ulec zniszczeniu komora pieca lub inne bardziej wrażliwe elementy aparatury.



Rys. 38. Tygielki wykonane z Al_2O_3 przed analizą termiczną (A) oraz po analizie termicznej (B) próbki CuO wygrzewanej w 700°C (X_1) oraz 1400°C (X_2).

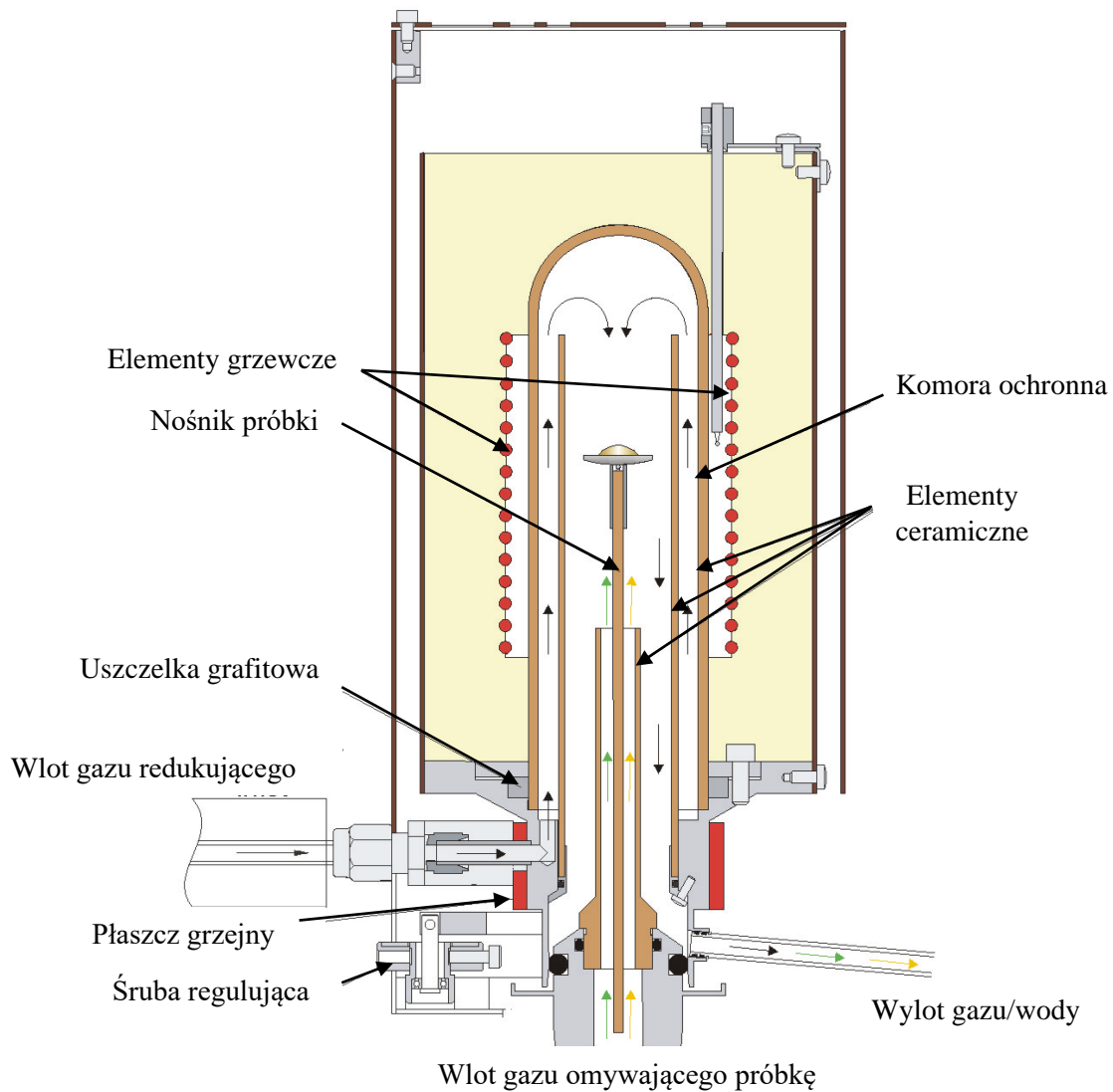
Reakcje zachodzące na powierzchni nośnika w trakcie ogrzewania próbki w komorze pieca mogą wpływać na zakłócenia i błędy pomiarowe. Uzyskiwane wykresy są nieczytelne i trudne do interpretacji.

W celu dokonania pomiaru w komorze pieca tygle z próbką umieszcza się za pomocą specjalnego, ceramicznego nośnika (rys. 39).

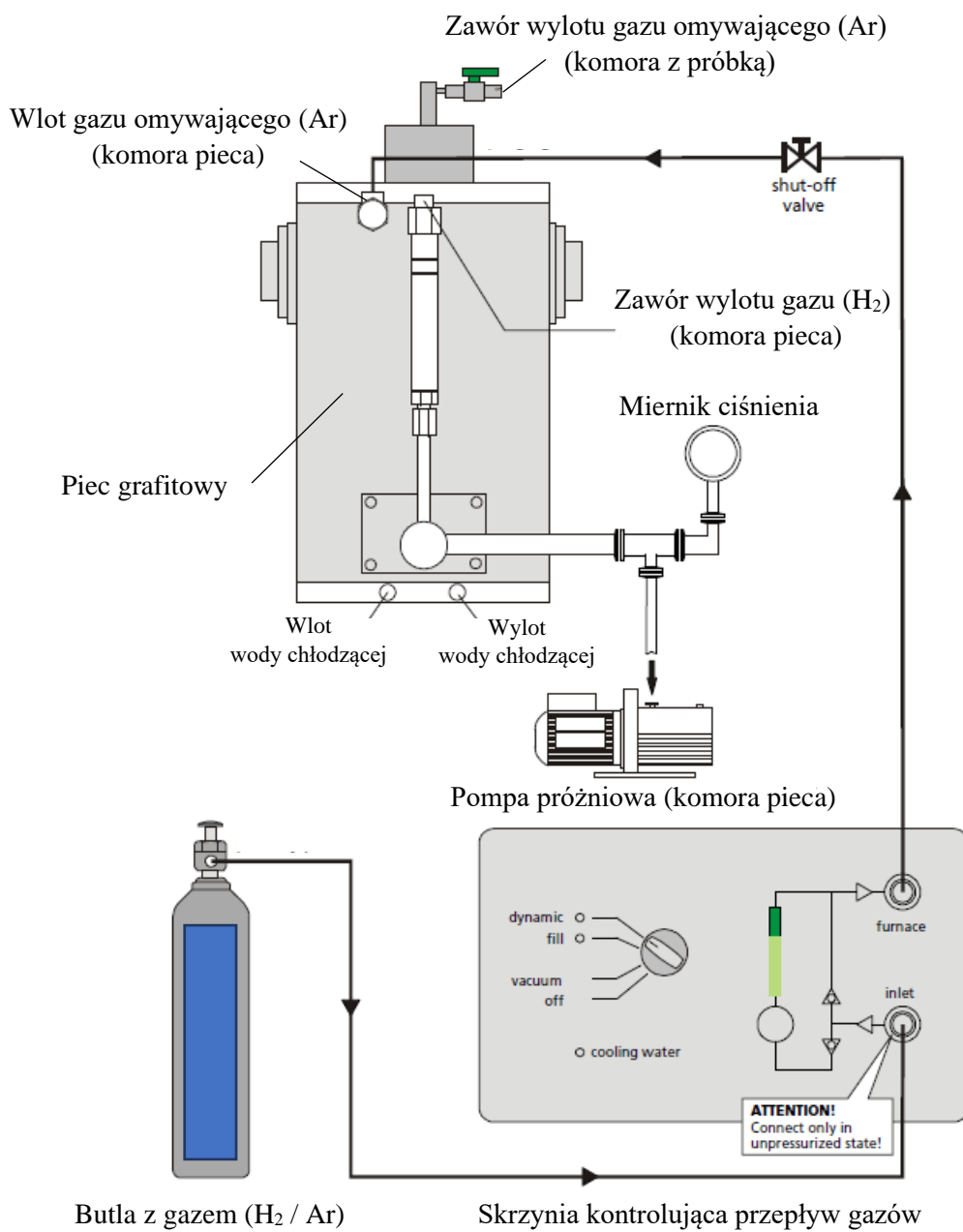


Rys. 39. Schemat układu nośnego próbek przygotowanych do badań TG. [198]

Do komory pieca podczas pomiaru wprowadzany jest gaz osłonowy oraz gaz umożliwiający symulację wymaganego procesu. Obieg wprowadzanych substancji gazowych przedstawia rys. 40, natomiast sposób podłączenia systemu gazonośnego do aparatury przedstawia rys. 41.



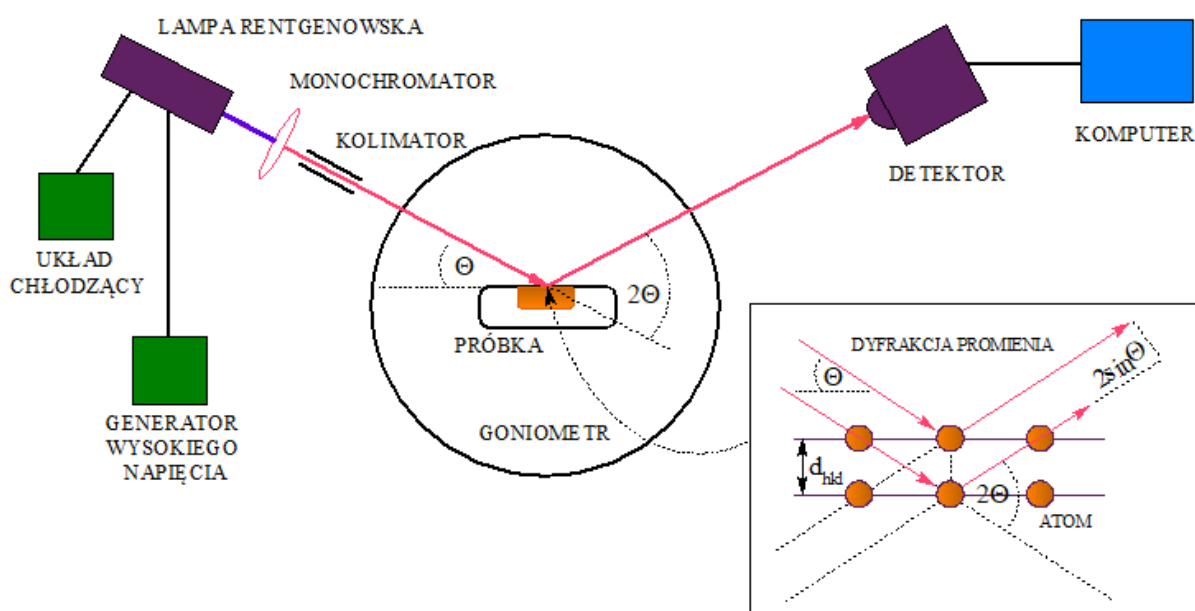
Rys. 40. Schemat sposobu przepływu gazów w komorze roboczej aparatury do badań TG. [198]



Rys. 41. Schemat układu wprowadzania gazów stosowanych podczas pomiaru TG. [198]

3.2. Identyfikacja faz oraz zachodzących zmian w zredukowanym materiale (Badania XRD oraz SEM – EDS)

W celu identyfikacji faz jakie obecne były w materiale po przeprowadzonym procesie redukcji zastosowano analizę z użyciem dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD). Badanie wykonano za pomocą aparatu XRD D8 Discover Bruker. Aparat ten jest dedykowany do badań pozwalających na charakteryzowanie strukturalnego szerokiego zakresu materiałów, od proszków, materiałów amorficznych i polikrystalicznych po epitaksjalne wielowarstwowe cienkie folie. Przygotowanie próbek oraz sam pomiar XRD zostały wykonane w GIG Instytut Badawczy w Katowicach. Zasadę działania dyfraktometru przedstawiono na rys. 42.



Rys. 42. Zasada działania dyfraktometru rentgenowskiego oraz zasada jego działania. [38, 39]

W celu identyfikacji składu chemicznego próbek oraz zobrazowania postaci w jakiej występuje materiał przed, jaki po redukcji, zastosowano metodę SEM – EDS. Analizę wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3400N, przy zastosowaniu energii wiązki elektronowej równej 15 keV (SEM). Urządzenie to posiada również przystawkę do analiz składu pierwiastkowego techniką fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS).

4. Metodyka

Badania wykonywane w ramach pracy doktorskiej skupiały się głównie na analizie termogravimetrycznej (TGA) mającej na celu wyznaczenia ubytku masy podczas redukcji tlenku cyny(II) przy zastosowaniu mieszanin wodoru – gaz obojętny. Zawartość użytego wodoru w mieszaninie redukującej wynosiła kolejno: 1, 2, 3, 4, 5 oraz 10% obj.. Każda z wymienionych zawartości wodoru była stosowana przy różnych parametrach temperaturowych, które wynosiły: 500°C (773K), 520°C (793K), 540°C (813K), 560°C (833K), 580°C (853K), 600°C (873K). W tabeli 17 przedstawiono zestawienie serii badawczych.

Materiałem wyjściowym do badań był syntetyczny tlenek cyny(II), a jego ilość stosowana w pomiarach TG wynosiła 400 mg, zaś szybkość nagrzewania w komorze pieca wynosiła 20 K/min. Wartości te zostały przyjęte na podstawie dotychczasowego doświadczenia w pracy z termowagą.

Procedura podczas pomiaru wyglądała następująco:

- Odkręcenie zaworu z wody chłodzącej i włączenie pompy;
- Włączenie zasilania termowagi;
- Włączenie termowagi;
- Włączenie komputera i programu sterującego termowagą – wprowadzenie parametrów pomiaru w programie sterującym;
- Odważenie przyjętej masy próbki, w tyglu korundowym, na wadze analitycznej z dokładnością $\pm 0,0001\text{g}$ oraz umieszczenie jej w komorze pieca;
- Wytworzenie próżni w komorze pieca (włączenie przełącznikiem opcji „vacuum” na szafie sterującej przepływem gazów).
- Napełnienie komory pieca mieszaniną gazów (Ar – H₂)
- Uruchomienie pomiaru;

Tabela 17. Oznaczenie próbek wykorzystywanych w badaniach TG.

Oznaczenie próbki	Temperatura (°C)	Zawartość H ₂ w mieszaninie redukującej (%obj.)	Oznaczenie próbki	Temperatura (°C)	Zawartość H ₂ w mieszaninie redukującej (%obj.)
SnO/500/H1	500	1	SnO/560/H1	560	1
SnO/500/H2		2	SnO/560/H2		2
SnO/500/H3		3	SnO/560/H3		3
SnO/500/H4		4	SnO/560/H4		4
SnO/500/H5		5	SnO/560/H5		5
SnO/500/H10		10	SnO/560/H10		10
SnO/520/H1	520	1	SnO/580/H1	580	1
SnO/520/H2		2	SnO/580/H2		2
SnO/520/H3		3	SnO/580/H3		3
SnO/520/H4		4	SnO/580/H4		4
SnO/520/H5		5	SnO/580/H5		5
SnO/520/H10		10	SnO/580/H10		10
SnO/540/H1	540	1	SnO/600/H1	600	1
SnO/540/H2		2	SnO/600/H2		2
SnO/540/H3		3	SnO/600/H3		3
SnO/540/H4		4	SnO/600/H4		4
SnO/540/H5		5	SnO/600/H5		5
SnO/540/H10		10	SnO/600/H10		10

W celu przeprowadzenia badania faz, składu chemicznego, materiał po skończonym procesie redukcji, został zmieszany i zhomogenizowany. Ujednorodnienie próby do dalszych badań prowadzone było poprzez wytrząsanie trwające 1h. Przygotowane w ten sposób próbki przedstawiono i opisano w tabeli 18.

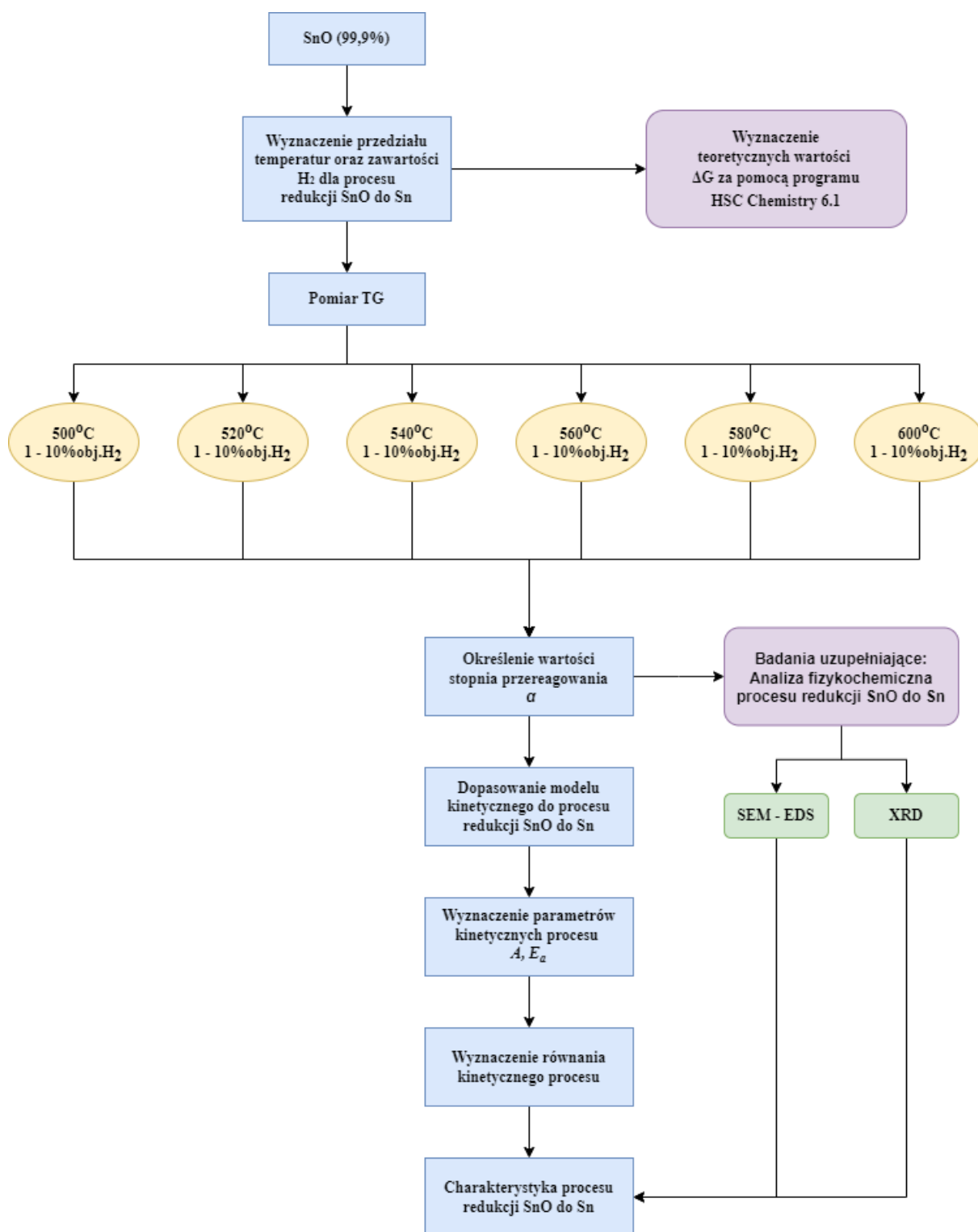
Było to konieczne działanie, ponieważ ilość próbki jaką pierwotnie otrzymano w procesie była niewystarczająca do wykonania badań XRD (minimalna ilość materiału do badań wynosi 5 g).

Tabela 18. Próbki do badań XRD oraz SEM - EDS.

Nazwa próbki	Próbki, które zmieszano ze sobą do badań uzupełniających
Próbka A	Próba dla temperatury 500 °C
Próbka B	Próba dla temperatury 520 °C
Próbka C	Próba dla temperatury 540 °C
Próbka D	Próba dla temperatury 560 °C
Próbka E	Próba dla temperatury 580 °C
Próbka F	Próba dla temperatury 600 °C

Dodatkowo, wykonano badania SEM – EDS. Użyto do tego celu mikroskopu skaningowego z przystawką do rentgenowskiej spektroskopii energodispersyjnej (EDS), która jest rodzajem mikroanalizy rentgenowskiej i umożliwia analizę składu chemicznego powierzchni próbki. Ponadto, w celu zobrazowania zachodzących przemian strukturalnych wykonano zdjęcia SEM dla próbek mieszanych.

Na rys. 43 przedstawiono pełny program postępowania podczas realizacji pracy.

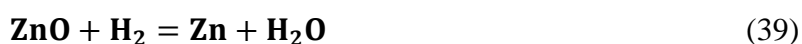


Rys. 43. Program pracy badawczej.

5. Wyniki

5.1. Wytypowanie zakresu stosowanych temperatur

W celu określenia możliwości przebiegu reakcji redukcji wybranych tlenków metali wodorem wyznaczono wartości entalpii swobodnej ΔG_T^0 tych reakcji. Obliczenia dokonano dla tlenków metali będących na +II stopniu utlenienia oraz w oparciu o równania reakcji:



Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 19 i 20 oraz przedstawiono w formie wykresu (rys.44).

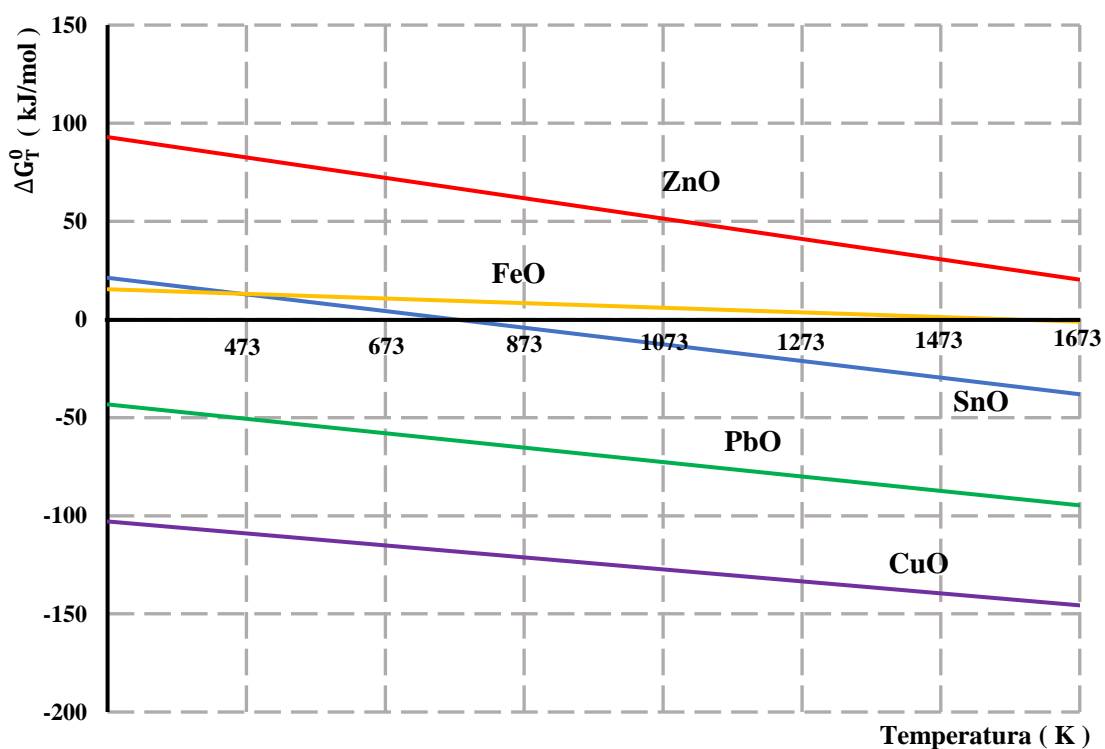
Wszystkie obliczenia były wykonane za pomocą oprogramowania HSC Chemisty 6.1.

Tabela 19. Wartości zmiany ΔG_T^0 dla reakcji redukcji tlenku SnO wodorem.

T (K)	ΔH (kJ)	ΔS (J/K)	ΔG_T^0 (kJ)	Stała K	logK
273	39,28	53,56	24,65	$2 \cdot 10^{-5}$	-4.715
373	37,71	48,64	19,56	$2 \cdot 10^{-3}$	-2.738
473	36,26	45,20	14,87	0.02	-1.642
573	41,99	56,63	9,53	0.14	-0.868
673	40,37	54,04	3,99	0.49	-0.310
773	38,68	51,70	-1,29	1.22	0.087
873	36,92	49,56	-6,35	2.40	0.380
973	35,11	47,60	-11,21	4.00	0.602
1073	33,25	45,78	-15,88	5.93	0.773
1173	31,36	44,10	-20,37	8.07	0.907
1273	1,68	20,32	-24,18	9.82	0.992
1373	-0,43	18,72	-26,14	9.87	0.994
1473	-2,45	17,30	-27,94	9.78	0.991
1573	-4,40	16,02	-29,60	9.61	0.983
1673	-6,27	14,87	-31,14	9.38	0.972

Tabela 20. Wartości zmiany ΔG_T^0 dla reakcji redukcji wybranych tlenków metali wodorem

T (K)	ΔG_T^0 (kJ)				
	SnO	ZnO	FeO	PbO	CuO
273	24,65	93,22	17,86	-38,57	-99,28
373	19,56	87,64	15,23	-43,88	-104,02
473	14,87	82,40	13,13	-48,79	-108,36
573	9,53	77,44	11,42	-53,36	-112,34
673	3,99	72,69	9,99	-58,26	-116,03
773	-1,29	67,26	8,76	-63,16	-119,46
873	-6,35	61,76	7,67	-67,85	-122,67
973	-11,21	56,36	6,63	-72,35	-125,70
1073	-15,88	51,06	5,57	-76,68	-128,57
1173	-20,37	45,86	4,49	-80,52	-131,30
1273	-24,18	40,73	3,42	-82,30	-133,91
1373	-26,14	35,68	2,44	-83,89	-136,58
1473	-27,94	30,70	1,55	-85,32	-139,98
1573	-29,60	25,78	0,75	-86,60	-140,89
1673	-31,14	20,93	0,38	-87,75	-140,80



Rys. 44. Zależność ΔG_T^0 od T dla wybranych tlenków metali w przedziale temperatur 273 – 1673 K.

Uzyskane dane wyraźnie wskazują na to, iż z termodynamicznego punku widzenia proces redukcji SnO wodorem inicjowany jest w zakresie 773 – 873K, gdzie wartość ΔG_T^0 dla tego tlenku zaczyna być ujemna. Dlatego też wybrano ten przedział temperaturowy do dalszych badań TG.

W przypadku pozostałych tlenków, ich redukcję wodorem należałoby prowadzić w innym przedziale temperaturowym ponieważ przyjęty zakres T jest dla nich niewystarczający, by w pełni zbadać i opisać proces pod kątem kinetyki.

5.2. Wyniki badań termograwimetrycznych redukcji SnO mieszaninami Ar – H₂

Wyniki zmiany masy badanych próbek SnO uzyskane podczas procesu redukcji wysokotemperaturowej zaprezentowane zostały w postaci wykresów (rys. 45 – 62).

Rys. 45 – 56 obrazują wpływ temperatury, natomiast rys. 57 – 62 obrazują wpływ dodatku wodoru w mieszaninie redukującej stosowanych podczas procesu redukcji SnO.

Każdy przedstawiony termogram, dla porównania wyników, zawiera również wykres zmian masy próbki wygrzewanej w piecu aparatury do temperatury 600°C, w środowisku argonu, bez dodatku wodoru. Próbka została oznaczona jako „0”.

Uzyskane dane pozwoliły na wyznaczenie wartości dwóch, parametrów kinetycznych tj.:

- stopnia przereagowania α – równanie (29);
- stopnia postępu reakcji η – równanie (30).

Wartości tych parametrów umieszczono w tabelach 21 – 26.

Tabela 21. Zestawienie danych eksperymentalnych ubytku masy oraz oszacowanych wartości parametrów α i η dla procesów redukcji SnO prowadzonych w temperaturze 500°C.

Czas (min)	Próbka																	
	SnO/500/1H			SnO/500/2H			SnO/500/3H			SnO/500/4H			SnO/500/5H			SnO/500/10H		
	Zawartość H ₂ w mieszaninie redukującej																	
	1%obj. H ₂			2%obj. H ₂			3%obj. H ₂			4%obj. H ₂			5%obj. H ₂			10%obj. H ₂		
	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η
0	402,1000	0,0000	0,0000	401,0000	0,0000	0,0000	402,0000	0,0000	0,0000	400,0000	0,0000	0,0000	401,6000	0,0000	0,0000	400,2000	0,0000	0,0000
5	403,5290	-0,0036	-0,0624	402,4390	-0,0036	-0,0626	403,5450	-0,0038	-0,0648	401,5520	-0,0039	-0,0658	403,0460	-0,0036	-0,0626	402,2050	-0,0050	-0,0709
10	403,3260	-0,0030	-0,0535	402,2390	-0,0031	-0,0539	403,3850	-0,0034	-0,0581	401,3660	-0,034	-0,0579	402,8740	-0,0032	-0,0551	401,7370	-0,0038	-0,0553
15	402,9340	-0,0021	-0,0364	401,8480	-0,0021	-0,0369	403,0210	-0,0025	-0,0428	400,9950	-0,0025	-0,0422	402,4860	-0,0022	-0,0383	400,9160	-0,0018	-0,0257
20	402,4300	-0,0008	-0,0144	401,2500	-0,0006	-0,0109	402,5150	-0,0013	-0,0216	400,4820	-0,0012	-0,0204	401,9400	-0,0008	-0,0147	399,8718	0,0008	0,0118
25	400,9036	0,0030	0,0522	399,0032	0,0050	0,0869	401,0665	0,0023	0,0391	399,0482	0,0024	0,0403	400,0804	0,0038	0,0658	397,2233	0,074	0,1070
30	397,2954	0,0119	0,2098	395,0210	0,0149	0,2602	397,4172	0,0114	0,1922	395,4136	0,0115	0,1943	396,2273	0,0134	0,2325	392,0641	0,0203	0,2925
35	392,9874	0,0227	0,3979	390,6309	0,0259	0,4513	392,9513	0,0225	0,3795	391,0046	0,0225	0,3811	391,8433	0,0243	0,4222	386,5221	0,0342	0,4918
40	388,6453	0,0335	0,5874	386,2579	0,0368	0,6417	388,4073	0,0338	0,5700	386,5264	0,0337	0,5709	387,4393	0,0353	0,6128	381,2351	0,0474	0,6818
45	384,4109	0,0440	0,7723	382,0360	0,0473	0,8254	383,9853	0,0448	0,7555	382,1546	0,0446	0,7561	383,1602	0,0459	0,7980	376,2682	0,0598	0,8604
50	380,3639	0,0541	0,9490	378,0252	0,0573	0,9450	379,7633	0,0553	0,9325	377,9907	0,0550	0,9325	379,0813	0,0561	0,9745	371,7228	0,0712	1,0000

Tabela 22. Zestawienie danych eksperymentalnych ubytku masy oraz oszacowanych wartości parametrów α i η dla procesów redukcji SnO prowadzonych w temperaturze 520°C.

Czas (min)	Próbka																	
	SnO/520/1H			SnO/520/2H			SnO/520/3H			SnO/520/4H			SnO/520/5H			SnO/520/10H		
	Zawartość H ₂ w mieszaninie redukującej																	
	1%obj. H ₂			2%obj. H ₂			3%obj. H ₂			4%obj. H ₂			5%obj. H ₂			10%obj. H ₂		
	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η
0	400,2000	0,0000	0,0000	402,4000	0,0000	0,0000	401,6000	0,0000	0,0000	402,0000	0,0000	0,0000	401,7000	0,0000	0,0000	399,7000	0,0000	0,0000
5	401,6100	-0,0035	-0,0447	403,8830	-0,0037	-0,0470	403,0500	-0,0036	-0,0454	403,4520	-0,0036	-0,0484	403,0690	-0,0034	-0,0440	401,7730	-0,0052	-0,0571
10	401,4080	-0,0030	-0,0383	403,7020	-0,0032	-0,0412	402,8700	-0,0032	-0,0398	403,2860	-0,0032	-0,0429	402,8940	-0,0030	-0,0384	401,4310	-0,0043	-0,0476
15	401,0000	-0,0020	-0,0254	403,3190	-0,0023	-0,0291	402,4650	-0,0022	-0,0271	402,9390	-0,0023	-0,0313	402,5180	-0,0020	-0,0263	400,6160	-0,0023	-0,0252
20	400,3830	-0,0005	-0,0058	402,7940	-0,0010	-0,0125	401,9030	-0,0008	-0,0095	402,4480	-0,0011	-0,0149	401,9620	-0,0007	-0,0084	399,6660	0,0001	0,0009
25	397,2122	0,0075	0,0947	400,8095	0,0040	0,0504	399,2882	0,0058	0,0724	400,5976	0,0035	0,0468	399,1921	0,0062	0,0806	396,3106	0,0085	0,0933
30	391,3539	0,0221	0,2805	395,2258	0,0178	0,2272	393,5030	0,0202	0,2536	395,3641	0,0165	0,2213	393,5300	0,0203	0,2627	388,7113	0,0275	0,3025
35	385,2330	0,0374	0,4746	389,0458	0,0332	0,4228	387,3320	0,0355	0,4469	389,4910	0,0311	0,4172	387,5230	0,0353	0,4559	381,2254	0,0462	0,5086
40	379,4341	0,0519	0,6585	383,0341	0,0481	0,6132	381,3980	0,0503	0,6328	383,7524	0,0454	0,6086	381,7572	0,0496	0,6413	374,3897	0,0633	0,6967
45	374,1370	0,0651	0,8264	377,4922	0,0619	0,7886	375,9631	0,0638	0,8030	378,4494	0,0586	0,7855	376,4872	0,0628	0,8107	368,7207	0,0775	0,8528
50	369,4933	0,0767	0,9737	372,5705	0,0741	0,9445	371,1693	0,0758	0,9531	373,7213	0,0703	0,9431	371,8554	0,0743	0,9597	364,4321	0,0882	0,9708

Tabela 23. Zestawienie danych eksperymentalnych ubytku masy oraz oszacowanych wartości parametrów α i η dla procesów redukcji SnO prowadzonych w temperaturze 540°C.

Czas (min)	Próbka																	
	SnO/540/1H			SnO/540/2H			SnO/540/3H			SnO/540/4H			SnO/540/5H			SnO/540/10H		
	Zawartość H ₂ w mieszaninie redukującej																	
	1%obj. H ₂			2%obj. H ₂			3%obj. H ₂			4%obj. H ₂			5%obj. H ₂			10%obj. H ₂		
	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η
0	399,9000	0,0000	0,0000	400,9000	0,0000	0,0000	398,0000	0,0000	0,0000	399,2000	0,0000	0,0000	402,3000	0,0000	0,0000	400,0000	0,0000	0,0000
5	401,3080	-0,0035	-0,0373	402,2690	-0,0034	-0,0362	399,3510	-0,0034	-0,0357	400,6540	-0,0036	-0,0387	403,7810	-0,0037	-0,0388	399,9270	0,0002	0,0017
10	401,1490	-0,0031	-0,0331	402,0870	-0,0030	-0,0314	399,1240	-0,0028	-0,0297	400,4430	-0,0031	-0,0331	403,6230	-0,0033	-0,0347	399,5960	0,0010	0,0093
15	400,7530	-0,0021	-0,0226	401,6960	-0,0020	-0,0210	398,7220	-0,0018	-0,0191	400,0400	-0,0021	-0,0224	403,2550	-0,0024	-0,0250	398,8040	0,0030	0,0275
20	400,2020	-0,0008	-0,0080	401,1130	-0,0005	-0,0056	398,0870	-0,0002	-0,0023	399,5160	-0,0008	-0,0084	402,7520	-0,0011	-0,0118	397,8650	0,0053	0,0490
25	396,8838	0,0075	0,0800	397,5099	0,0085	0,0895	393,7597	0,0107	0,1121	397,5231	0,0042	0,0446	400,6583	0,0041	0,0430	393,8069	0,0155	0,1422
30	389,2324	0,0267	0,2828	389,8036	0,0277	0,2931	385,9196	0,0304	0,3194	390,4027	0,0220	0,2342	393,3026	0,0224	0,2359	383,9278	0,0402	0,3692
35	381,4926	0,0460	0,4880	382,0777	0,0470	0,4971	378,2078	0,0497	0,5234	382,6378	0,0415	0,4410	385,3541	0,0421	0,4442	374,6322	0,0634	0,5827
40	374,5612	0,0634	0,6718	375,1590	0,0642	0,6799	371,4039	0,0668	0,7033	375,5079	0,0593	0,6308	378,0837	0,0602	0,6348	367,1818	0,0820	0,7538
45	368,7651	0,0779	0,8254	369,4062	0,0786	0,8318	365,8102	0,0809	0,8512	369,4011	0,0746	0,7934	371,9263	0,0755	0,7962	362,0126	0,0950	0,8725
50	364,1665	0,0894	0,9474	364,8193	0,0900	0,9530	361,3563	0,0921	0,9690	364,4963	0,0869	0,9240	367,0056	0,0877	0,9252	358,1248	0,1047	0,9618

Tabela 24. Zestawienie danych eksperymentalnych ubytku masy oraz oszacowanych wartości parametrów α i η dla procesów redukcji SnO prowadzonych w temperaturze 560°C.

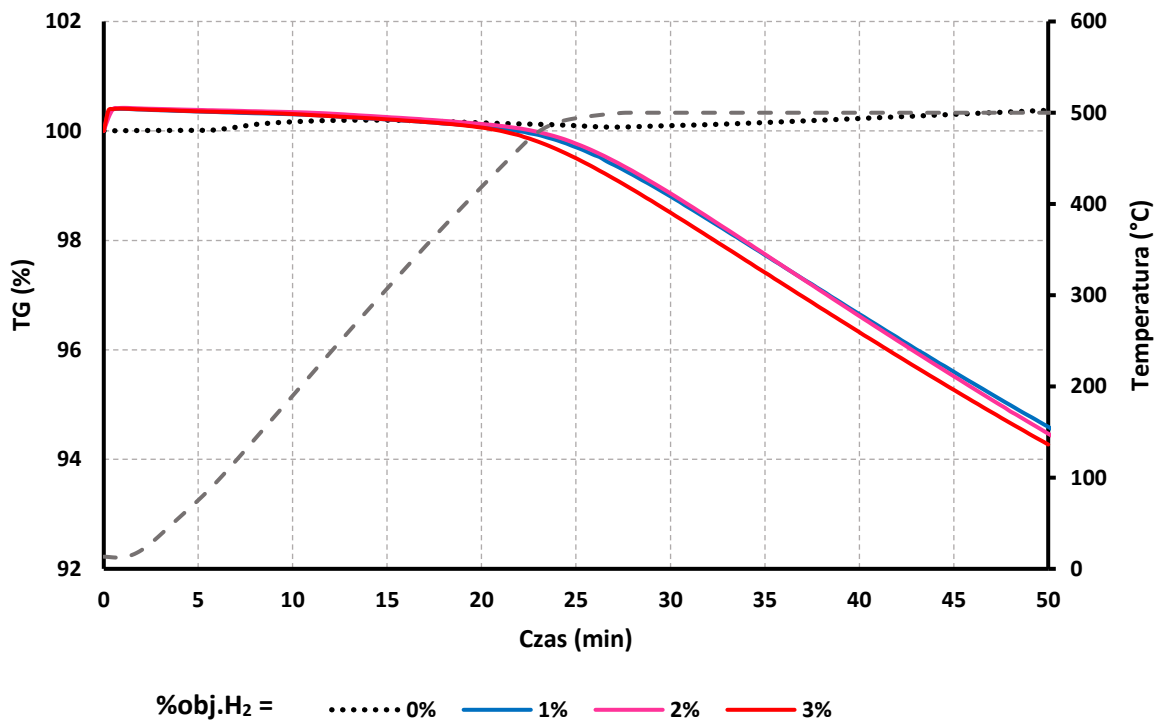
Czas (min)	Próbka																	
	SnO/560/1H			SnO/560/2H			SnO/560/3H			SnO/560/4H			SnO/560/5H			SnO/560/10H		
	Zawartość H ₂ w mieszaninie redukującej																	
	1%obj. H ₂			2%obj. H ₂			3%obj. H ₂			4%obj. H ₂			5%obj. H ₂			10%obj. H ₂		
	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η
0	400,8000	0,0000	0,0000	400,1000	0,0000	0,0000	400,5000	0,0000	0,0000	400,7000	0,0000	0,0000	400,9000	0,0000	0,0000	400,5000	0,0000	0,0000
5	400,7880	0,0000	0,0003	400,1200	0,0000	-0,0005	400,5150	0,0000	-0,0003	400,7720	-0,0002	-0,0016	400,8480	0,0001	0,0012	402,5470	-0,0051	-0,0428
10	400,6900	0,0003	0,0025	400,0410	0,0001	0,0013	400,3990	0,0003	0,0022	400,6940	0,0000	0,0001	400,6880	0,0005	0,0047	402,1990	-0,0042	-0,0355
15	400,3610	0,0011	0,0099	399,7300	0,0009	0,0084	400,0118	0,0012	0,0107	400,3312	0,0009	0,0081	400,2880	0,0015	0,0137	401,4100	-0,0023	-0,0190
20	399,8110	0,0025	0,0224	399,1930	0,0023	0,0206	399,4170	0,0027	0,0237	399,7689	0,0023	0,0206	399,6960	0,0030	0,0269	400,4310	0,0002	0,0014
25	398,1643	0,0066	0,0597	397,5600	0,0063	0,0577	397,1671	0,0083	0,0728	397,5231	0,0079	0,0702	396,9973	0,0097	0,0871	394,8222	0,0142	0,1187
30	389,6012	0,0279	0,2535	389,0632	0,0276	0,2507	387,8826	0,0315	0,2757	388,2247	0,0311	0,2755	387,9051	0,0324	0,2901	382,0957	0,0460	0,3847
35	380,1139	0,0516	0,4682	379,6009	0,0512	0,4656	378,2015	0,0557	0,4872	378,6024	0,0551	0,4880	378,6781	0,0554	0,4961	371,5363	0,0723	0,6054
40	372,0453	0,0717	0,6509	371,5224	0,0714	0,6491	370,0293	0,0761	0,6658	370,5802	0,0752	0,6651	370,9762	0,0746	0,6680	364,7072	0,0894	0,7482
45	365,7548	0,0874	0,7933	365,2228	0,0872	0,7921	363,7859	0,0917	0,8022	364,4289	0,0905	0,8010	364,9748	0,0896	0,8020	359,7135	0,1018	0,8526
50	360,7895	0,0998	0,9057	360,2526	0,0996	0,9050	358,8767	0,1039	0,9095	359,5448	0,1027	0,9088	360,1646	0,1016	0,9093	355,7418	0,1118	0,9356
55	356,6214	0,1102	1,0000	356,0714	0,1100	1,0000	354,7327	0,1143	1,0000	355,4169	0,1130	1,0000	356,1038	0,1117	1,0000	352,6609	0,1194	1,0000

Tabela 25. Zestawienie danych eksperymentalnych ubytku masy oraz oszacowanych wartości parametrów α i η dla procesów redukcji SnO prowadzonych w temperaturze 580°C.

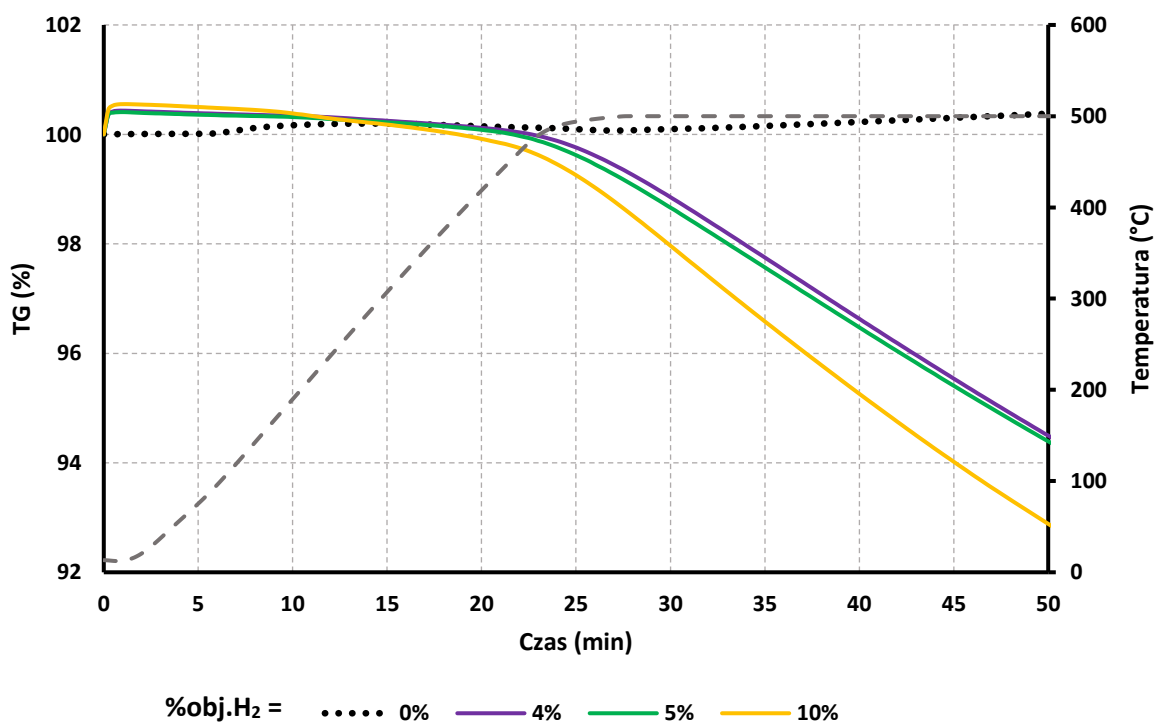
Czas (min)	Próbka																	
	SnO/580/1H			SnO/580/2H			SnO/580/3H			SnO/580/4H			SnO/580/5H			SnO/580/10H		
	Zawartość H ₂ w mieszaninie redukującej																	
	1%obj. H ₂			2%obj. H ₂			3%obj. H ₂			4%obj. H ₂			5%obj. H ₂			10%obj. H ₂		
	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η
0	400,4000	0,0000	0,0000	401,0000	0,0000	0,0000	400,0000	0,0000	0,0000	400,3000	0,0000	0,0000	401,1000	0,0000	0,0000	400,2000	0,0000	0,0000
5	400,2750	0,0003	0,0025	401,0550	-0,0001	-0,0011	400,0910	-0,0002	-0,0018	400,4050	-0,0003	-0,0021	401,2262	-0,0003	-0,0026	402,1730	-0,0049	-0,0404
10	400,1630	0,0006	0,0048	400,9560	0,0001	0,0009	400,0300	-0,0001	-0,0006	400,3880	-0,0002	-0,0018	401,1910	-0,0002	-0,0018	401,8460	-0,0041	-0,0337
15	399,7920	0,0015	0,0123	400,5690	0,0011	0,0087	399,6710	0,0008	0,0067	400,0460	0,0006	0,0051	400,8589	0,0006	0,0049	401,0690	-0,0022	-0,0178
20	399,2268	0,0029	0,0237	399,9910	0,0025	0,0204	399,1225	0,0022	0,0178	399,4930	0,0020	0,0164	400,3130	0,0020	0,0160	400,1380	0,0002	0,0013
25	396,4653	0,0098	0,0795	397,2266	0,0094	0,0763	396,9025	0,0077	0,0628	397,7210	0,0064	0,0523	398,6345	0,0061	0,0500	395,1964	0,0125	0,1025
30	384,6745	0,0393	0,3178	385,3214	0,0391	0,3172	385,3064	0,0367	0,2980	386,6623	0,0341	0,2764	387,8694	0,0330	0,2682	379,7493	0,0511	0,4189
35	373,5226	0,0671	0,5432	374,0652	0,0672	0,5449	373,7076	0,0657	0,5332	374,8105	0,0637	0,5166	376,0838	0,0624	0,5070	368,2701	0,0798	0,6540
40	365,2202	0,0879	0,7111	365,7183	0,0880	0,7138	365,0432	0,0874	0,7089	365,9296	0,0859	0,6966	367,1953	0,0845	0,6872	361,0399	0,0979	0,8021
45	358,8239	0,1038	0,8403	359,3209	0,1039	0,8432	358,4880	0,1038	0,8418	359,2211	0,1026	0,8326	360,4860	0,1013	0,8232	355,6535	0,1113	0,9124
50	353,7597	0,1165	0,9427	354,2704	0,1165	0,9454	353,4637	0,1163	0,9437	353,9955	0,1157	0,9385	355,1647	0,1145	0,9311	352,1291	0,1201	0,9846
55	350,9242	0,1236	1,0000	351,5702	0,1233	1,0000	350,7422	0,1231	0,9989	351,0672	0,1230	0,9978	351,9252	0,1226	0,9967	351,3771	0,1220	1,0000

Tabela 26. Zestawienie danych eksperymentalnych ubytku masy oraz oszacowanych wartości parametrów α i η dla procesów redukcji SnO prowadzonych w temperaturze 600°C.

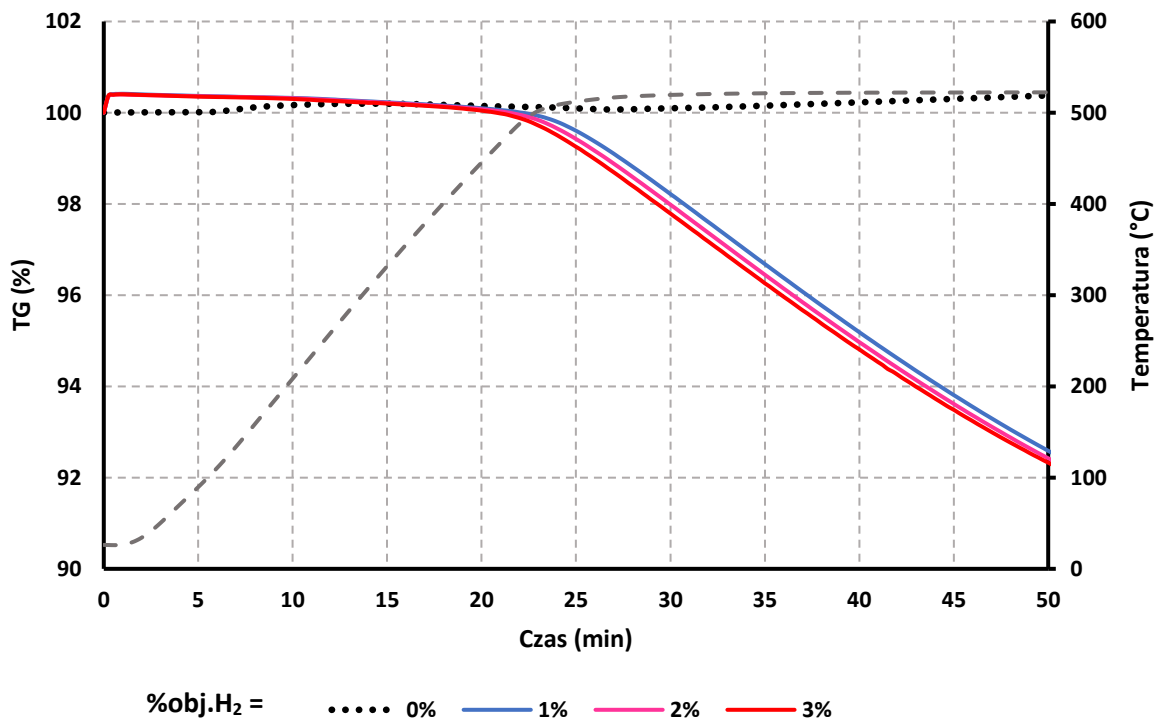
Czas (min)	Próbka																	
	SnO/600/1H			SnO/600/2H			SnO/600/3H			SnO/600/4H			SnO/600/5H			SnO/600/10H		
	Zawartość H ₂ w mieszaninie redukującej																	
	1%obj. H ₂			2%obj. H ₂			3%obj. H ₂			4%obj. H ₂			5%obj. H ₂			10%obj. H ₂		
	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η	Masa (mg)	α	η
0	400,3000	0,0000	0,0000	400,7000	0,0000	0,0000	400,6000	0,0000	0,0000	400,4000	0,0000	0,0000	401,0000	0,0000	0,0000	399,5000	0,0000	0,0000
5	400,3109	0,0000	-0,0002	400,7410	-0,0001	-0,0008	400,7090	-0,0003	-0,0022	400,2890	0,0003	0,0022	401,0140	0,0000	-0,0003	401,4300	-0,0048	-0,0394
10	400,1600	0,0003	0,0028	400,6560	0,0001	0,0009	400,6950	-0,0002	-0,0019	400,1420	0,0006	0,0052	400,8710	0,0003	0,0026	401,0410	-0,0039	-0,0315
15	399,7389	0,0014	0,0113	400,2840	0,0010	0,0084	400,3320	0,0007	0,0054	399,7080	0,0017	0,0139	400,4360	0,0014	0,0113	400,2370	-0,0018	-0,0150
20	399,1771	0,0028	0,0225	399,7310	0,0024	0,0195	399,7740	0,0021	0,0166	399,0455	0,0034	0,0271	399,8040	0,0030	0,0240	399,2320	0,0007	0,0055
25	396,3672	0,0098	0,0790	397,6049	0,0077	0,0622	397,7900	0,0070	0,0566	394,2736	0,0153	0,1228	396,1185	0,0122	0,0979	392,5842	0,0173	0,1412
30	382,2254	0,0452	0,3629	384,3843	0,0407	0,3280	384,3239	0,0406	0,3279	379,0071	0,0534	0,4288	381,3464	0,0490	0,3942	374,5257	0,0625	0,5098
35	369,4108	0,0772	0,6203	371,0878	0,0739	0,5954	370,5647	0,0750	0,6052	366,9617	0,0835	0,6702	368,8507	0,0802	0,6448	363,1914	0,0909	0,7411
40	360,2463	0,1001	0,8043	361,6294	0,0975	0,7856	360,9208	0,0990	0,7995	358,2613	0,1052	0,8445	359,9133	0,1025	0,8240	355,5490	0,1100	0,8971
45	353,5279	0,1168	0,9392	354,5800	0,1151	0,9273	353,9639	0,1164	0,9397	352,2357	0,1203	0,9653	353,4718	0,1185	0,9532	351,0876	0,1212	0,9881
50	350,6291	0,1241	0,9974	351,1231	0,1237	0,9968	351,0931	0,1236	0,9975	350,6180	0,1243	0,9977	351,2110	0,1242	0,9986	350,5639	0,1225	0,9988
55	350,5120	0,1244	0,9998	350,9650	0,1241	1,0000	350,9750	0,1239	1,0000	350,5046	0,1246	1,0000	351,1400	0,1243	1,0000	350,5070	0,1226	1,0000



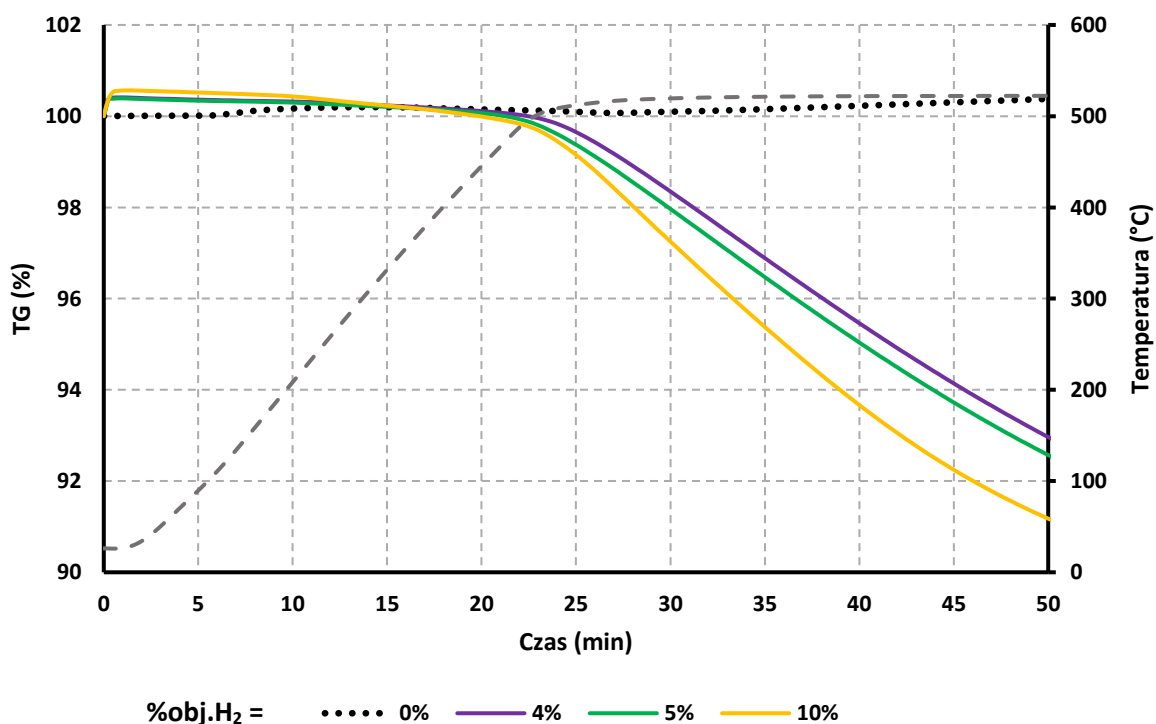
Rys. 45. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/500/H1, SnO/500/H2 oraz SnO/500/H3.



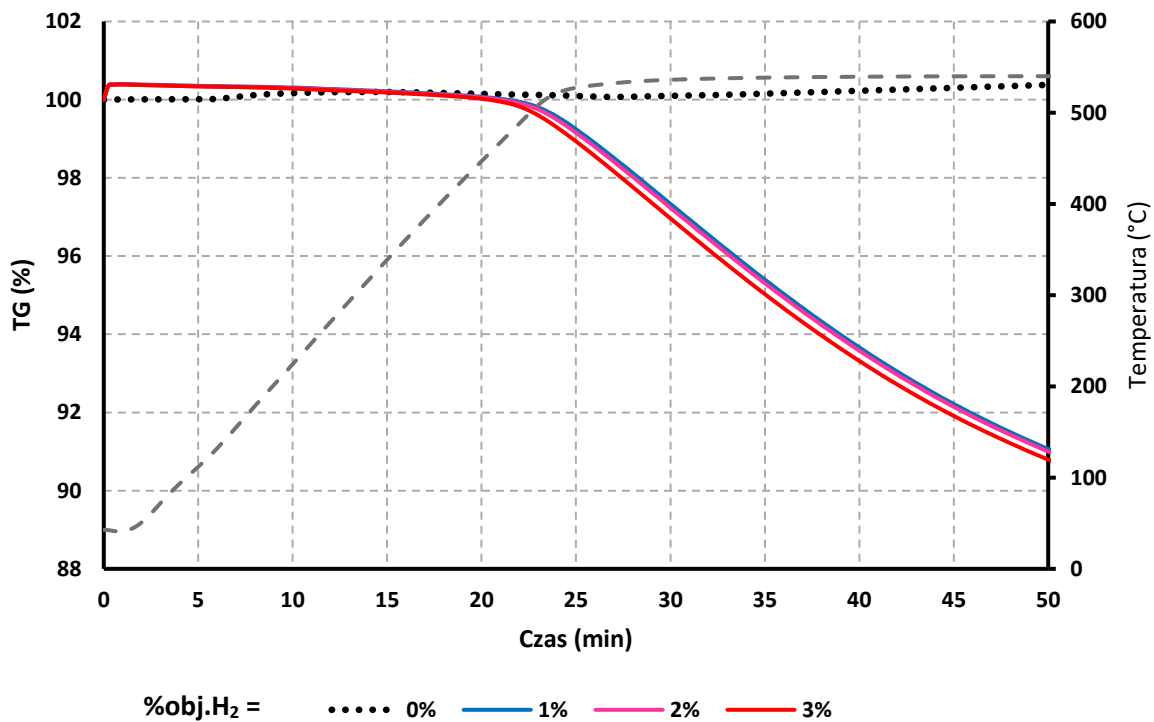
Rys. 46. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/500/H4, SnO/500/H5 oraz SnO/500/H10.



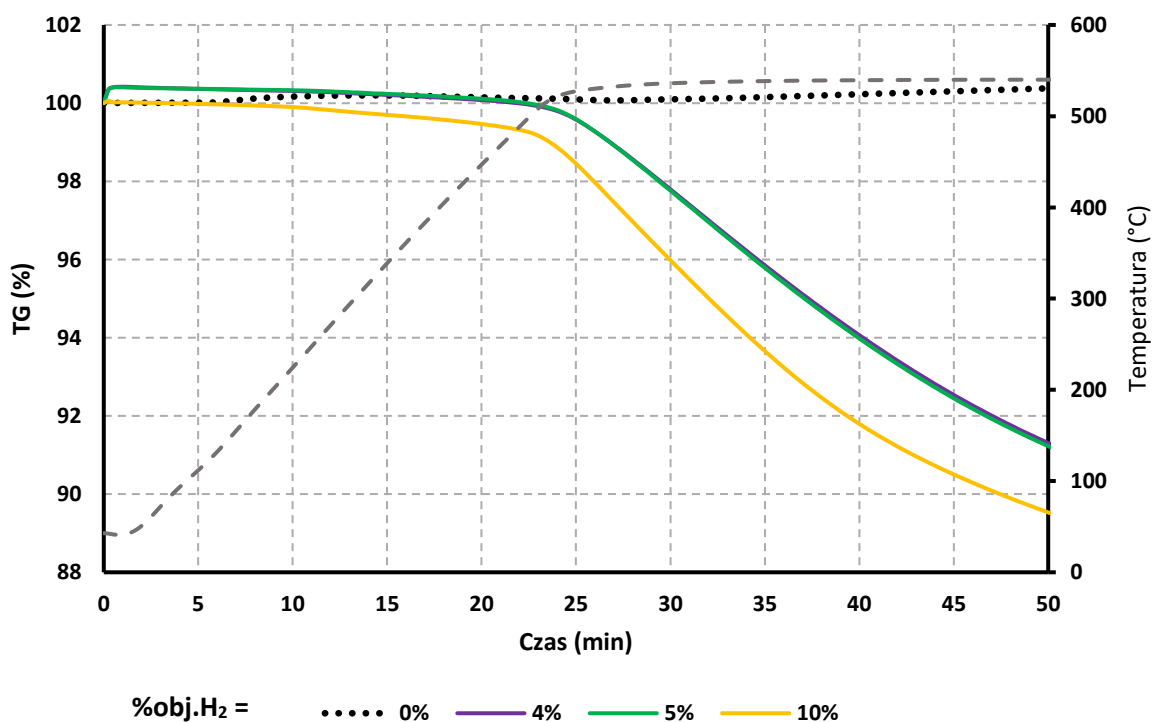
Rys. 47. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/520/H1, SnO/520/H2 oraz SnO/520/H3.



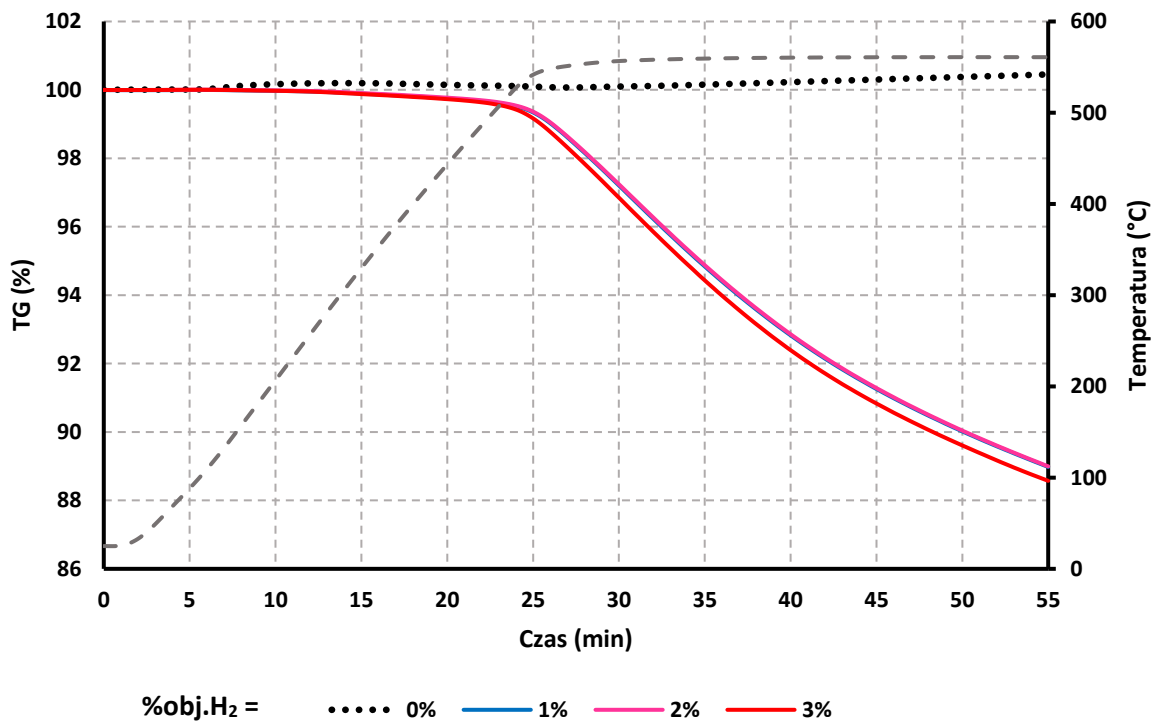
Rys. 48. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/520/H4, SnO/520/H5 oraz SnO/520/H10.



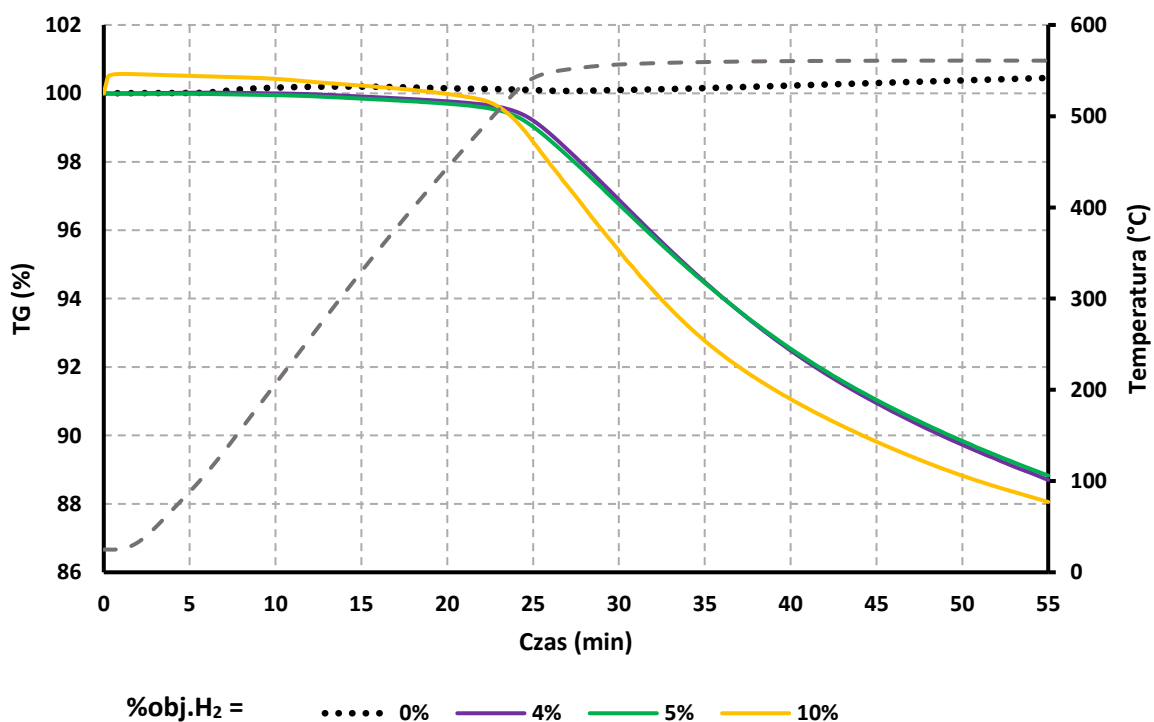
Rys. 49. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/540/H1, SnO/540/H2 oraz SnO/540/H3.



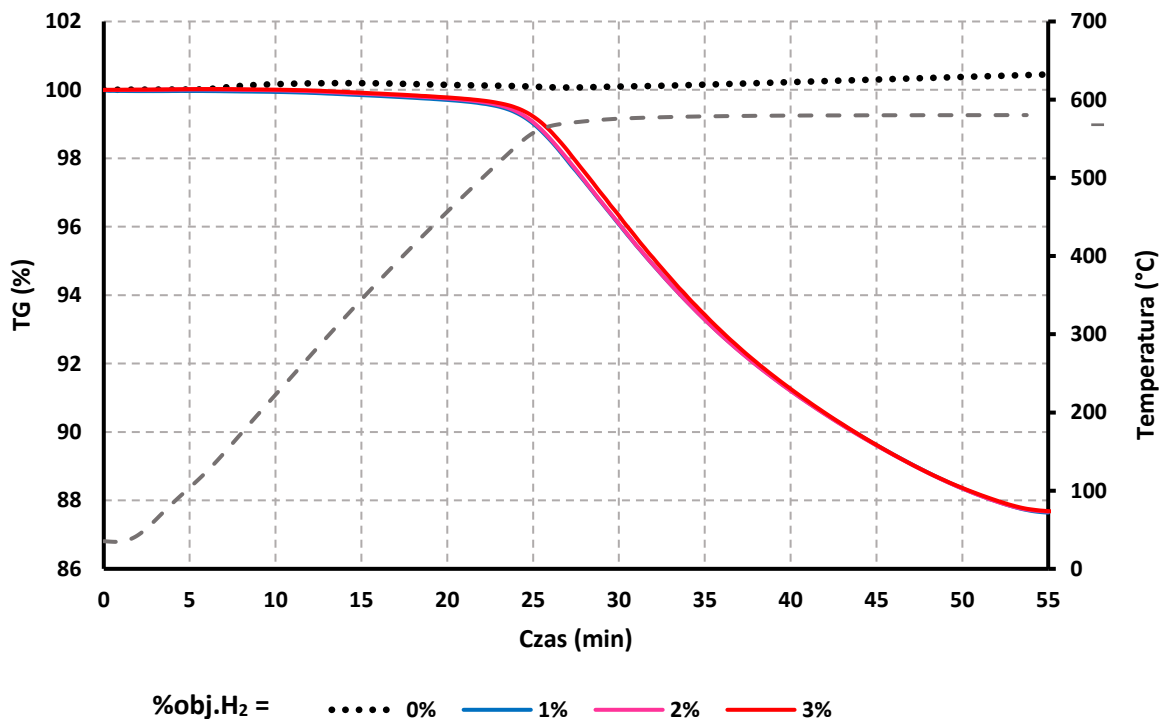
Rys. 50. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/540/H4, SnO/540/H5 oraz SnO/540/H10.



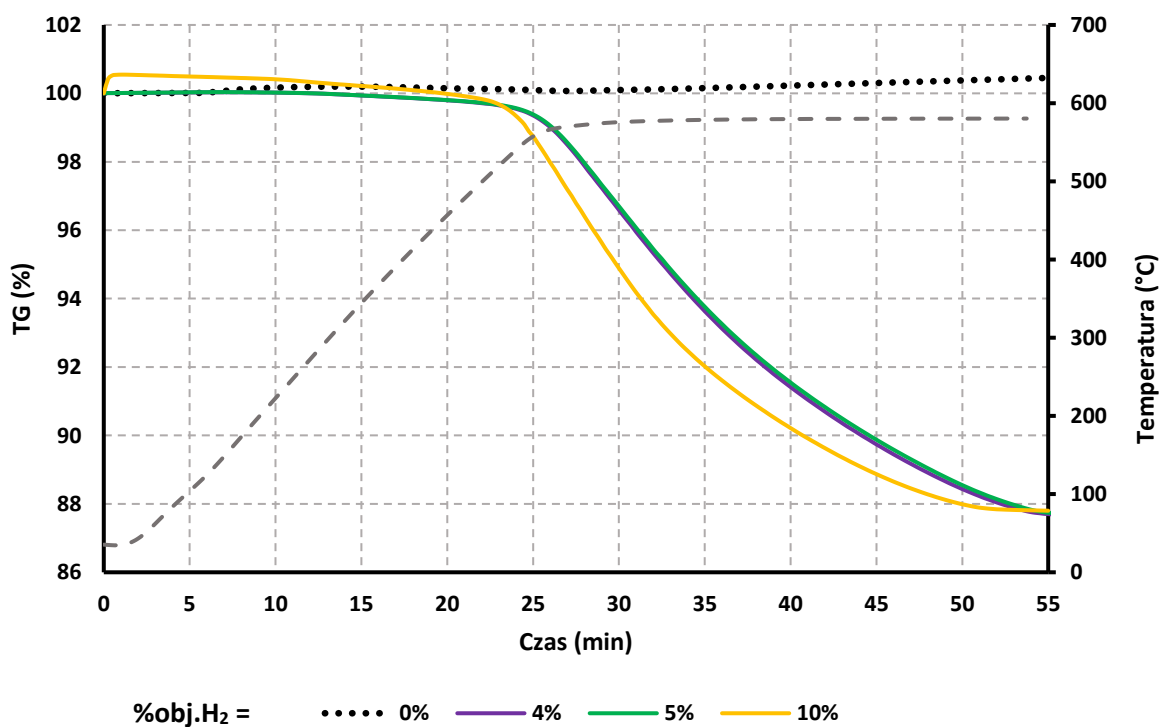
Rys. 51. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/560/H1, SnO/560/H2 oraz SnO/560/H3.



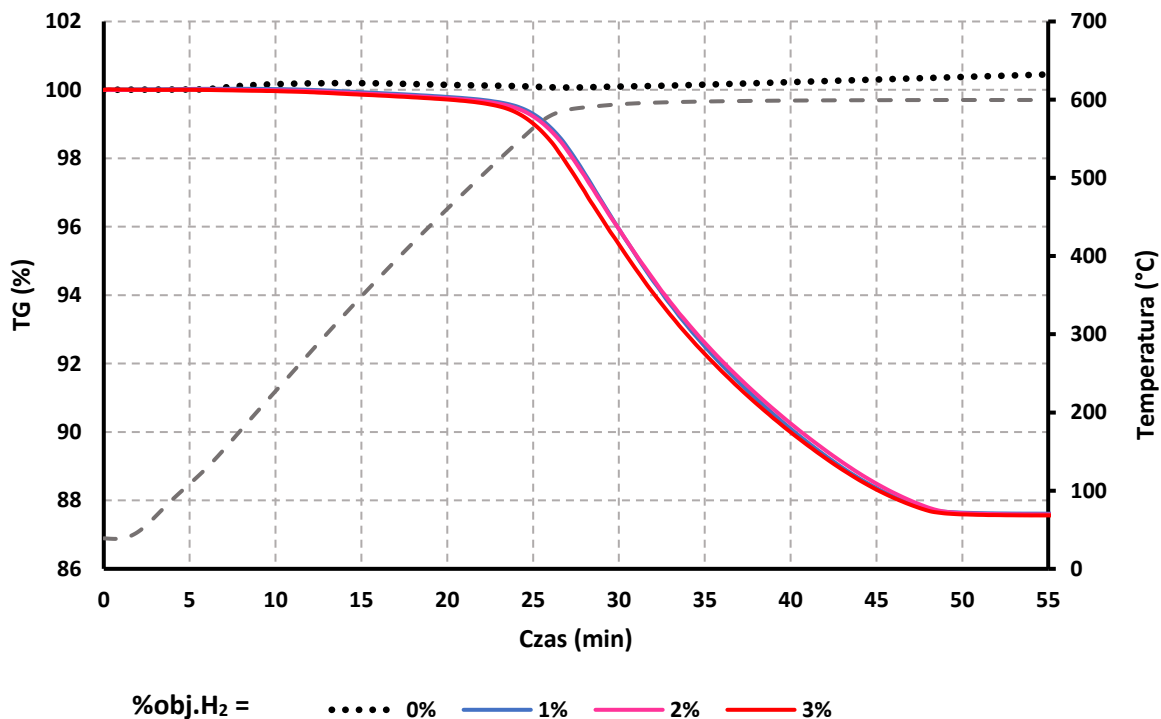
Rys. 52. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/560/H4, SnO/560/H5 oraz SnO/560/H10.



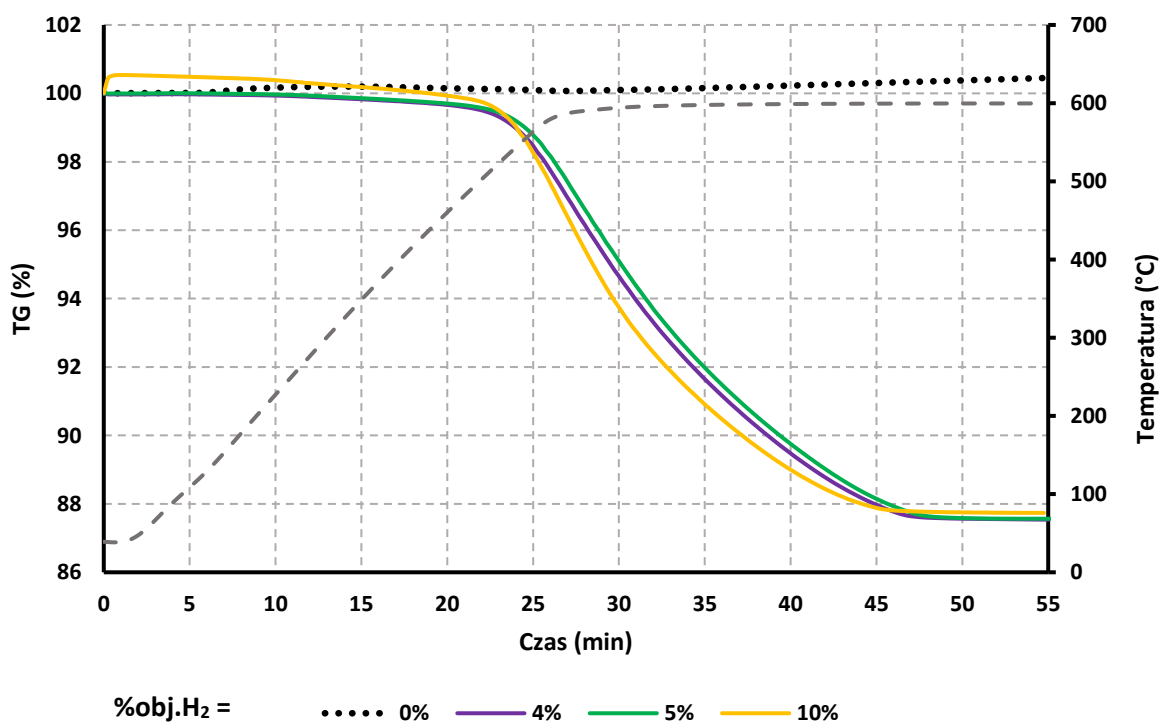
Rys. 53. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/580/H1, SnO/580/H2 oraz SnO/580/H3.



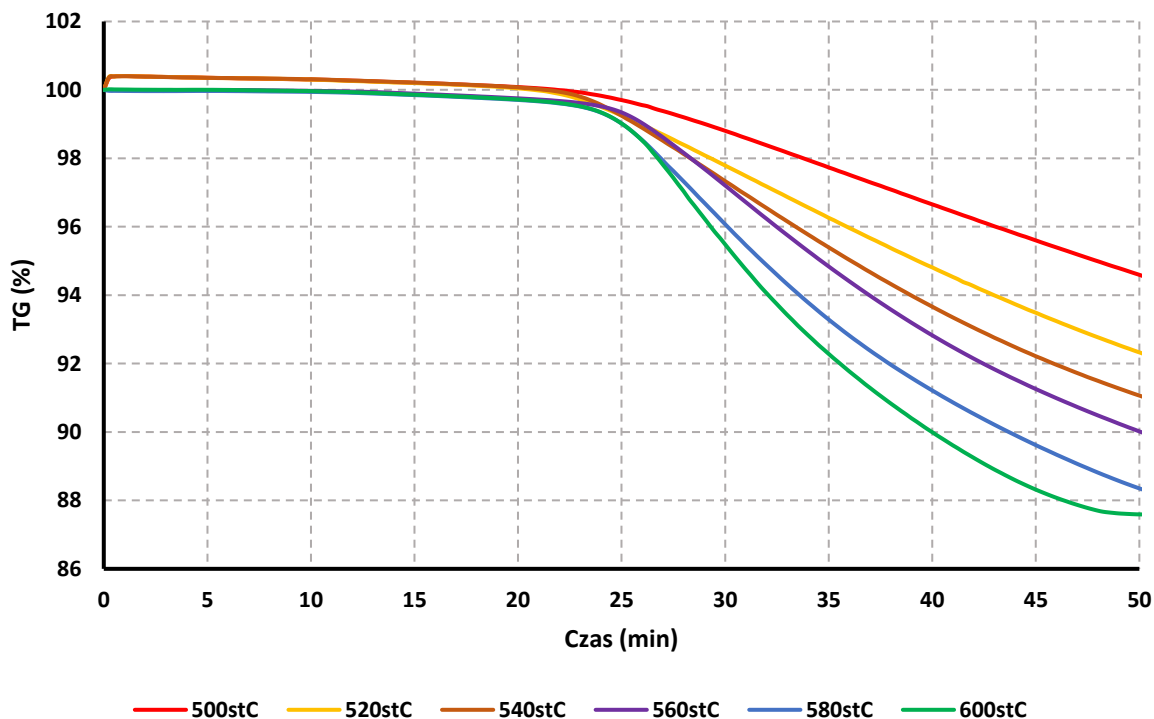
Rys. 54. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/580/H4, SnO/580/H5 oraz SnO/580/H10.



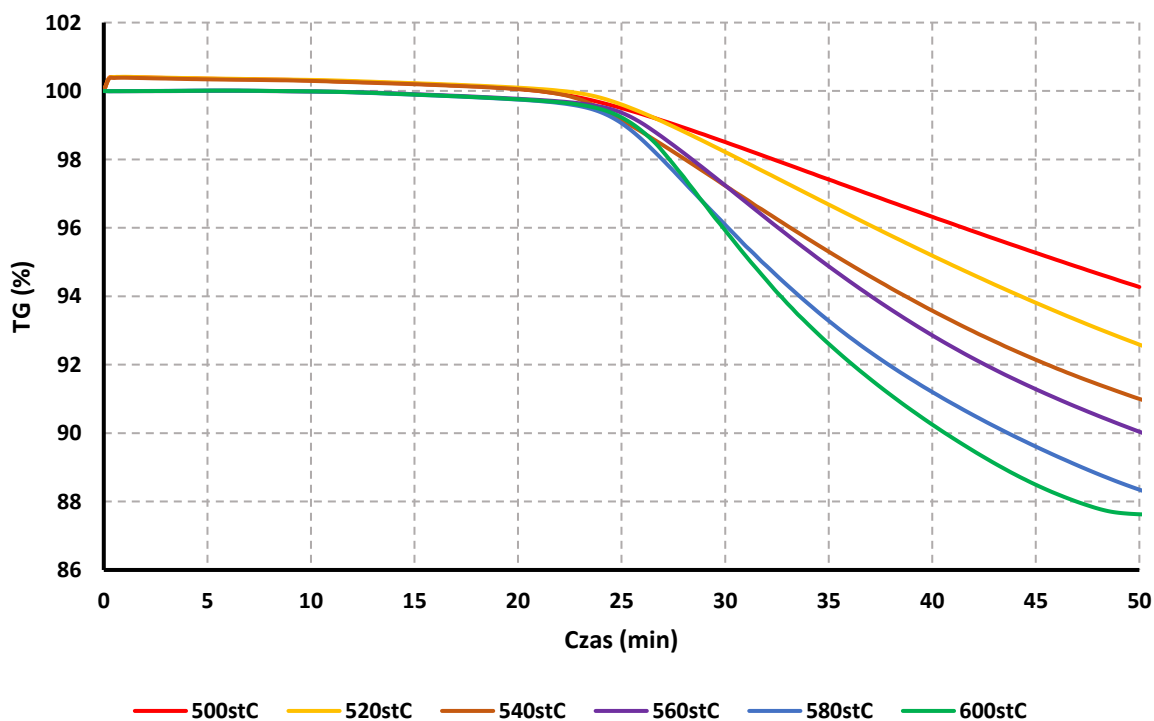
Rys. 55. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/600/H1, SnO/600/H2 oraz SnO/600/H3.



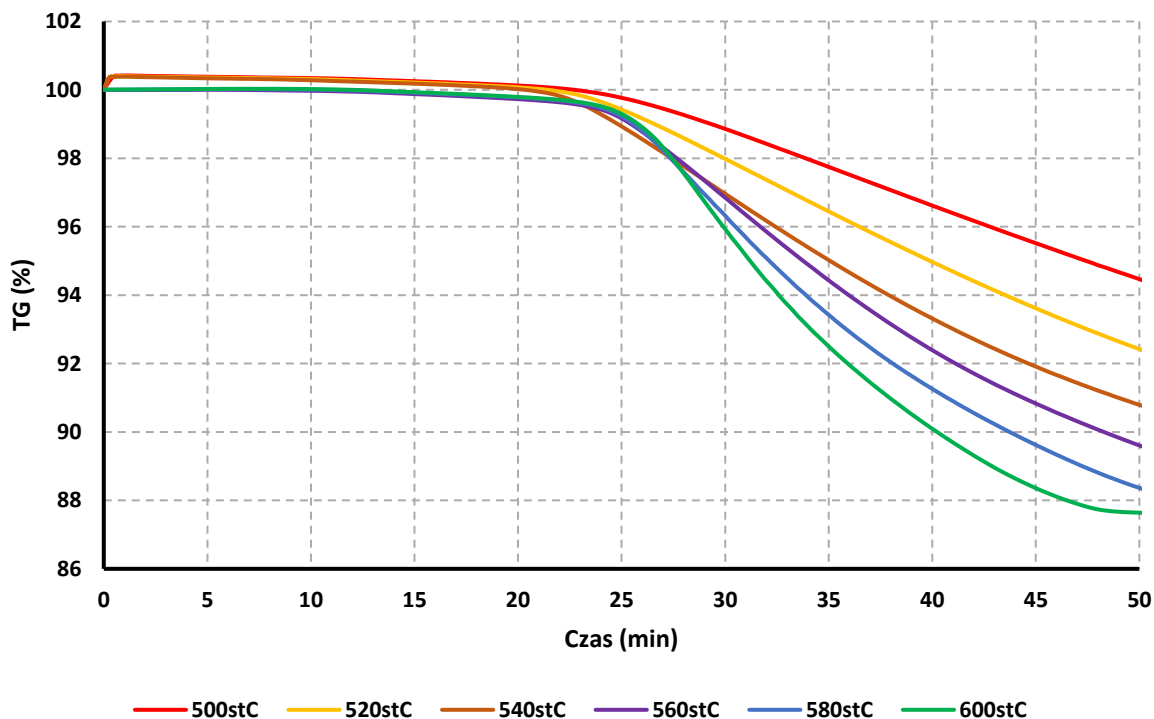
Rys. 56. Zmiana masy uzyskana dla próbki SnO/600/H4, SnO/600/H5 oraz SnO/600/H10.



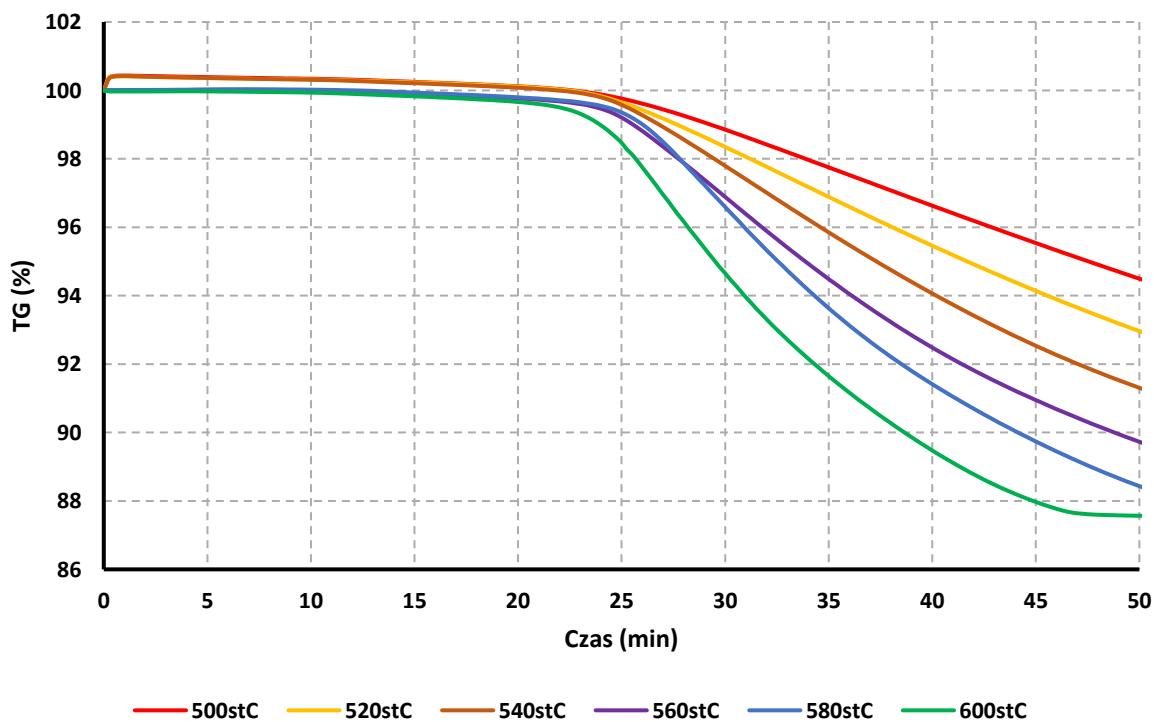
Rys. 57. Zmiana masy uzyskana dla próbki:
SnO/500/H1, SnO/520/H1, SnO/540/H1, SnO/560/H1, SnO/580/H1 oraz SnO/600/H1.



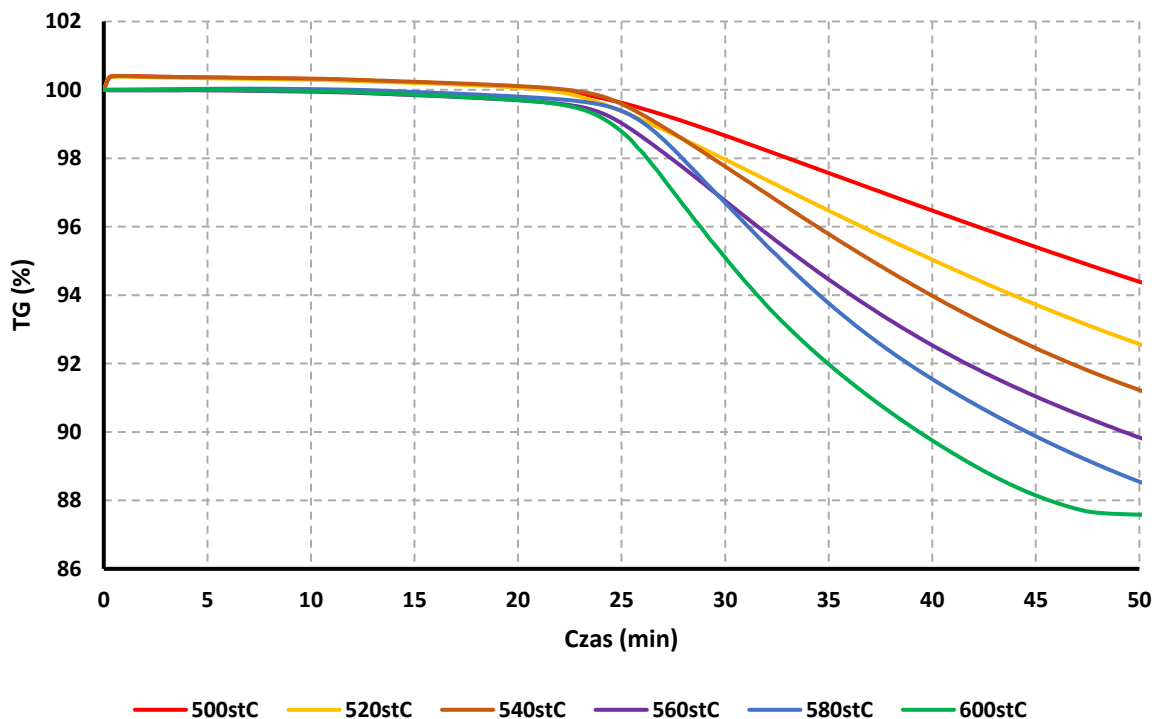
Rys. 58. Zmiana masy uzyskana dla próbki:
SnO/500/H2, SnO/520/H2, SnO/540/H2, SnO/560/H2, SnO/580/H2 oraz SnO/600/H2.



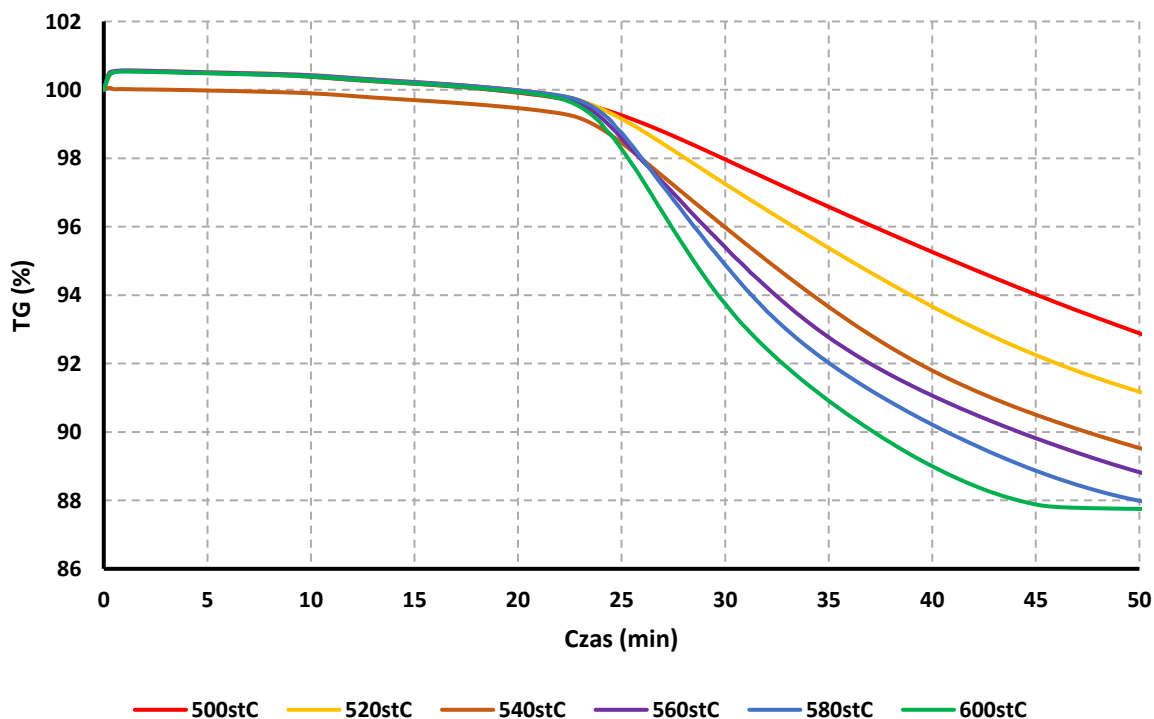
Rys. 59. Zmiana masy uzyskana dla próbki:
SnO/500/H3, SnO/520/H3, SnO/540/H3, SnO/560/H3, SnO/580/H3 oraz SnO/600/H3.



Rys. 60. Zmiana masy uzyskana dla próbki:
SnO/500/H4, SnO/520/H4, SnO/540/H4, SnO/560/H4, SnO/580/H4 oraz SnO/600/H4.



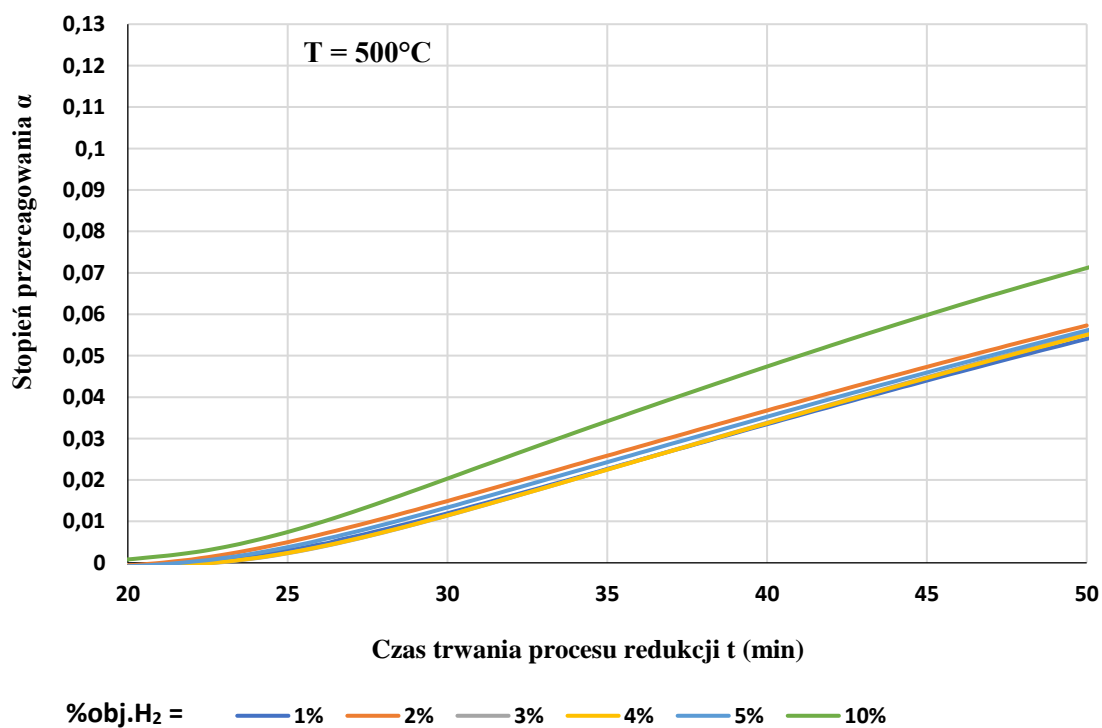
Rys. 61. Zmiana masy uzyskana dla próbki:
SnO/500/H5, SnO/520/H5, SnO/540/H5, SnO/560/H5, SnO/580/H5 oraz SnO/600/H5.



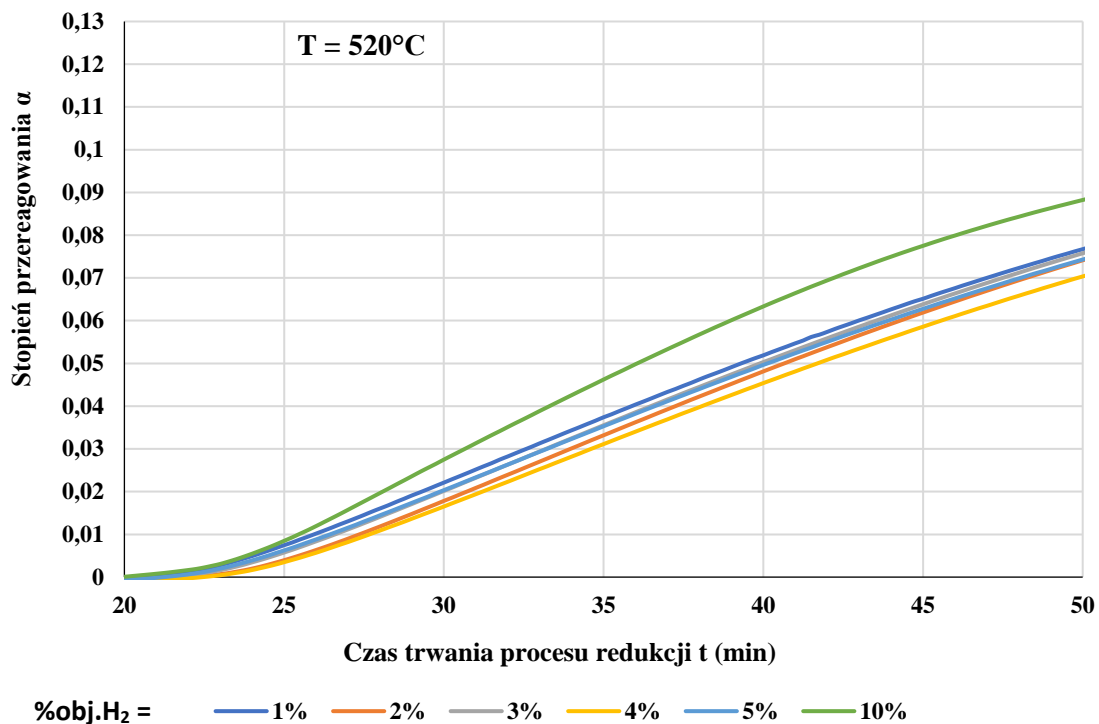
Rys. 62. Zmiana masy uzyskana dla próbki:
SnO/500/H10, SnO/520/H10, SnO/540/H10, SnO/560/H10, SnO/580/H10 oraz SnO/600/H10.

5.2.1. Analiza kinetyczna procesu redukcji SnO wodorem

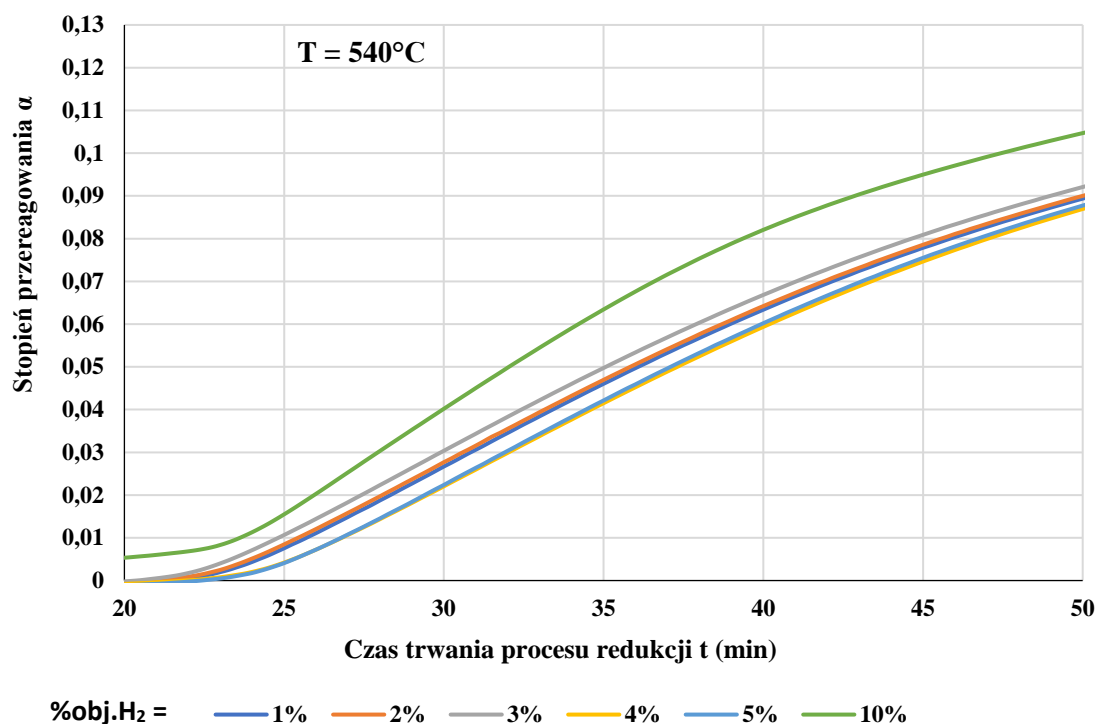
Na rys. 63 – 68 przedstawiono zależność stopnia przereagowania α od czasu t trwania procesu redukcji uzyskane dla wszystkich eksperymentów.



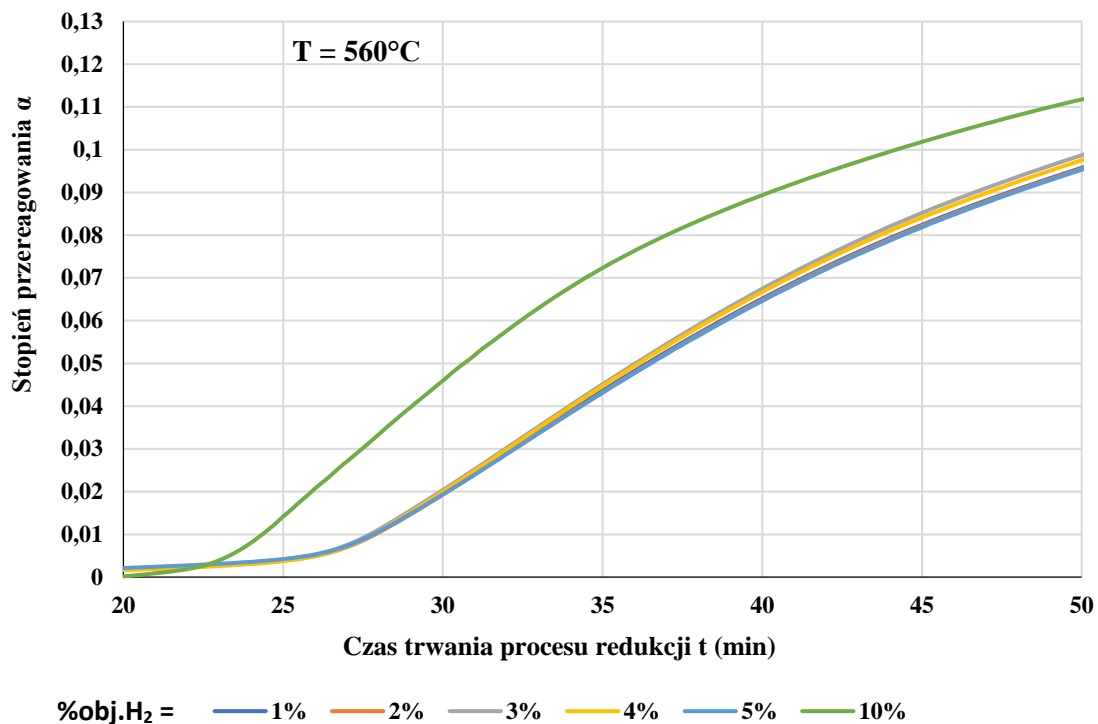
Rys. 63. Zależność α od t procesu redukcji SnO mieszkanką gazów $\text{H}_2 - \text{Ar}$ uzyskany dla próbek: SnO/500/H1, SnO/500/H2, SnO/500/H3, SnO/500/H4, SnO/500/H5 oraz SnO/500/H10.



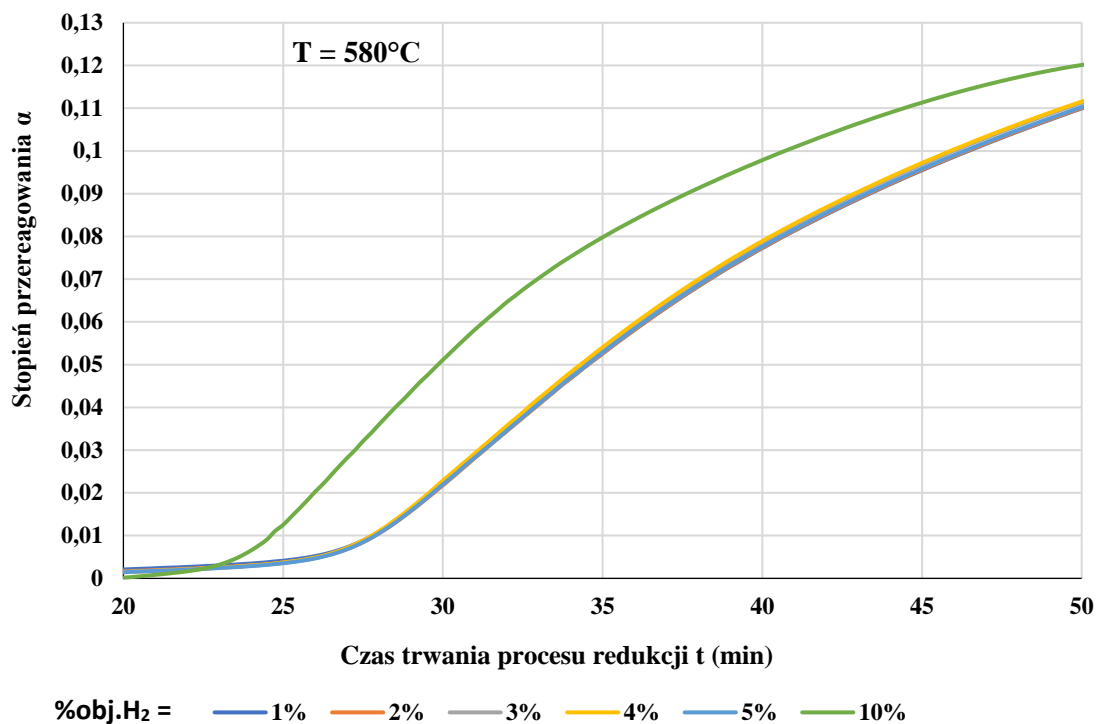
Rys. 64. Zależność α od t procesu redukcji SnO mieszką gazów H₂ – Ar uzyskany dla próbek: SnO/520/H1, SnO/520/H2, SnO/520/H3, SnO/520/H4, SnO/520/H5 oraz SnO/520/H10.



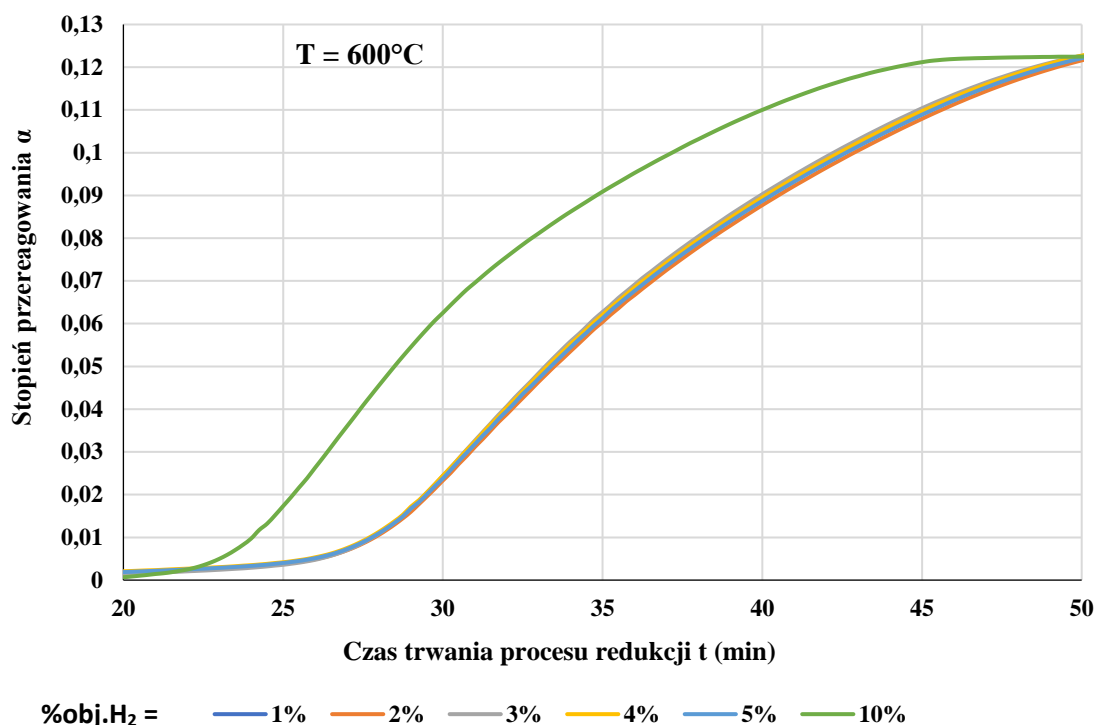
Rys. 65. Zależność α od t procesu redukcji SnO mieszką gazów H₂ – Ar uzyskany dla próbek: SnO/540/H1, SnO/540/H2, SnO/540/H3, SnO/540/H4, SnO/540/H5 oraz SnO/540/H10.



Rys. 66. Zależność α od t procesu redukcji SnO mieszkanką gazów H₂ – Ar uzyskany dla próbek: SnO/560/H1, SnO/560/H2, SnO/560/H3, SnO/560/H4, SnO/560/H5 oraz SnO/560/H10.



Rys. 67. Zależność α od t procesu redukcji SnO mieszkanką gazów H₂ – Ar uzyskany dla próbek: SnO/580/H1, SnO/580/H2, SnO/580/H3, SnO/580/H4, SnO/580/H5 oraz SnO/580/H10.



Rys. 68. Zależność α od t procesu redukcji SnO mieszkanką gazów $\text{H}_2 - \text{Ar}$ uzyskany dla próbek: SnO/600/H1, SnO/600/H2, SnO/600/H3, SnO/600/H4, SnO/600/H5 oraz SnO/600/H10.

Korzystając z danych literaturowych oraz mając na uwadze to, iż w procesach heterogenicznych, etapem limitującym jest najczęściej:

- Dyfuzja przez film płynu otaczający ziarno ciała stałego;
- Dyfuzja przez warstewkę produktu wytworzonego na nieprzereagowanym rdzeniu fazy stałej;
- Chemiczna reakcja powierzchniowa.

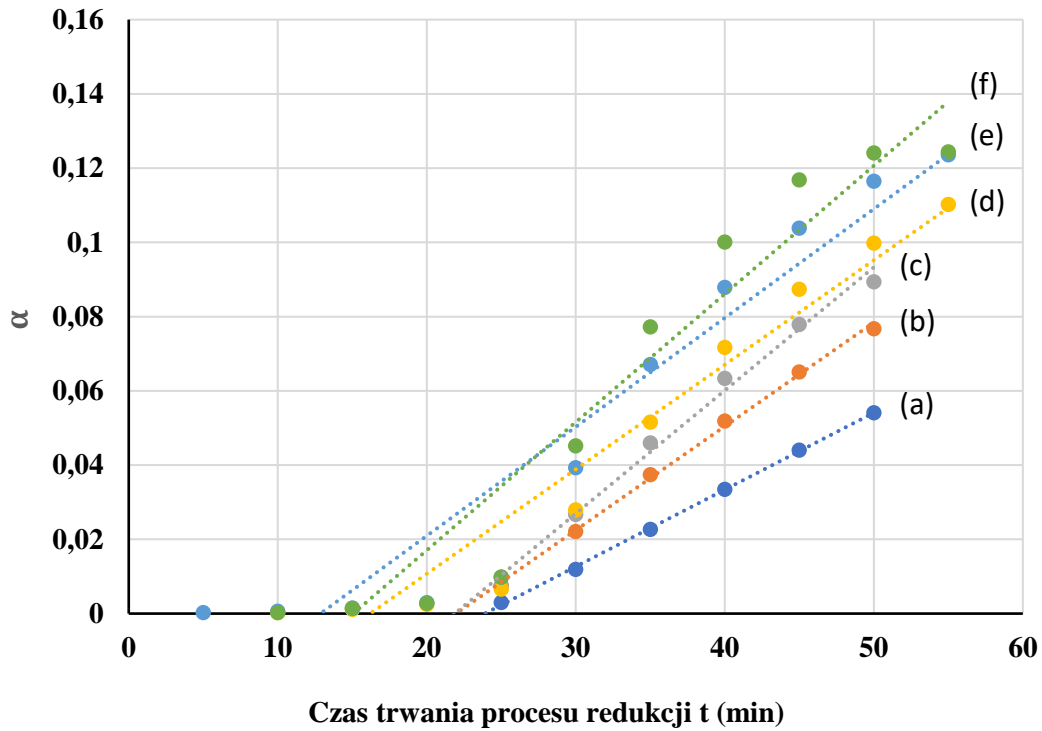
wytypowano siedem modeli kontroli analizowanego procesu, które zostały użyte do dalszych obliczeń parametrów kinetycznych. Wszystkie wytypowane matematyczne modele kinetyczne zestawiono w tabeli 27. Równania te są najczęściej proponowanymi zależnościami matematycznymi do opisu procesów redukcji tlenków metali gazowym reduktorem [98, 125, 150, 153, 155, 160, 190, 199].

Tabela 27. Matematyczne modele kinetyczne zastosowane do danych eksperymentalnych.

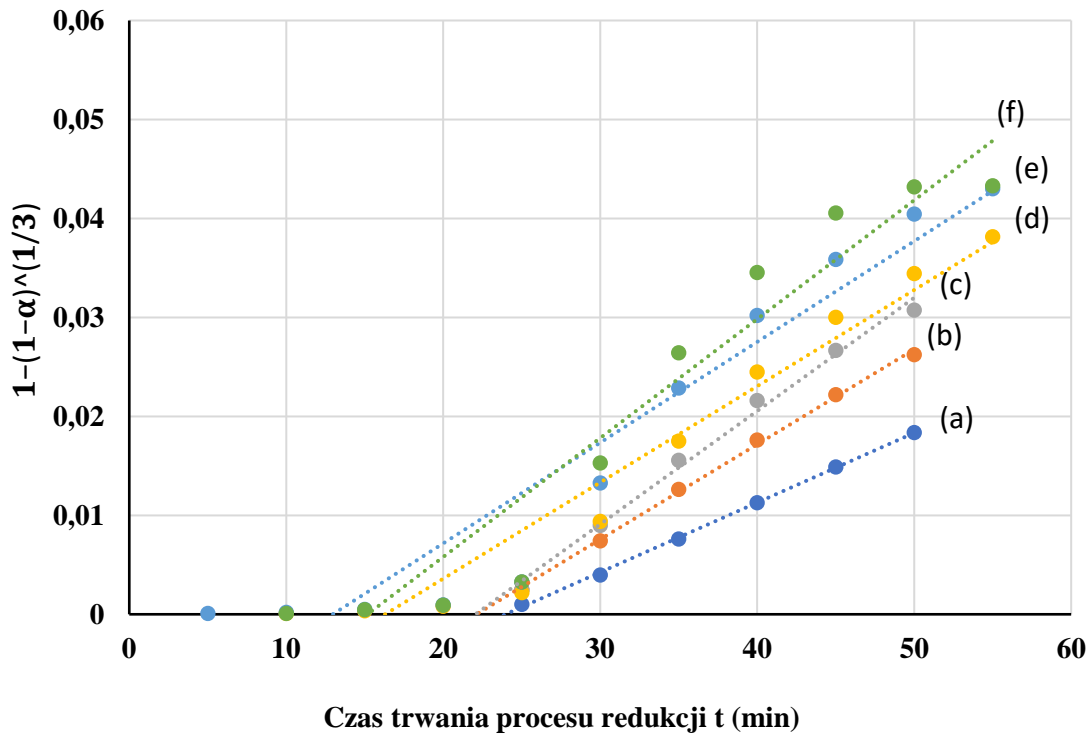
Nr	Kontrola procesów - mechanizm	Symetria	Oznaczenie	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Reakcja chemiczna na granicy faz	1D	R_1	$\alpha^0 = 1$	α
2		3D	R_3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
3	Powstawanie i wzrost zarodków	1D	F1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
4		2D	F2	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$
5		3D	F3	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$
6	Dyfuzja	1D	D_1	α^{-1}	$\frac{1}{2}\alpha^2$
7		----	----	$\frac{(1 - \alpha)^{1/3}}{1 - (1 - \alpha)^{1/3}}$	$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$

Wyznaczono wartości funkcji $g(\alpha)$, a następnie wyniki zestawiono na wykresach obrazujących zależności $g(\alpha) = f(t)$ (rys. 69 – 110). Określono linię trendu dla każdego zbioru danych, zaś z nachylenia linii prostych wyprowadzono stałe szybkości k . Równania regresji liniowej razem z wartościami obliczonych stałych szybkości i ich współczynniki korelacji zestawiono w tabelach 28 – 33.

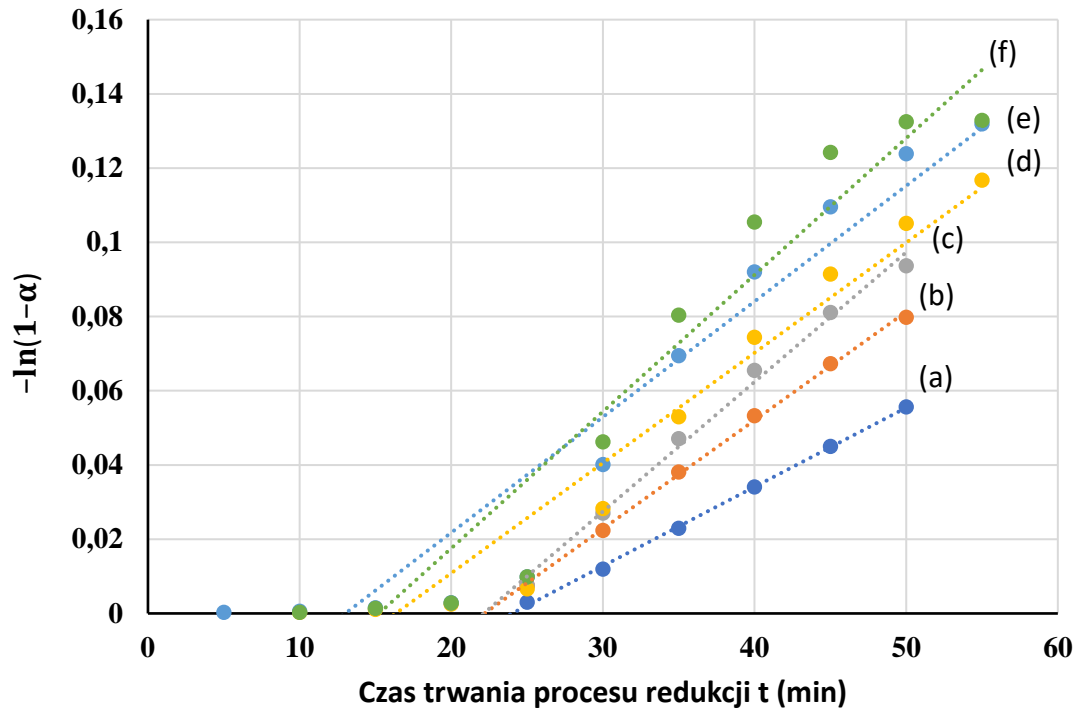
Wszystkie obliczenia prowadzono przy użyciu programu MS Excel firmy Microsoft.



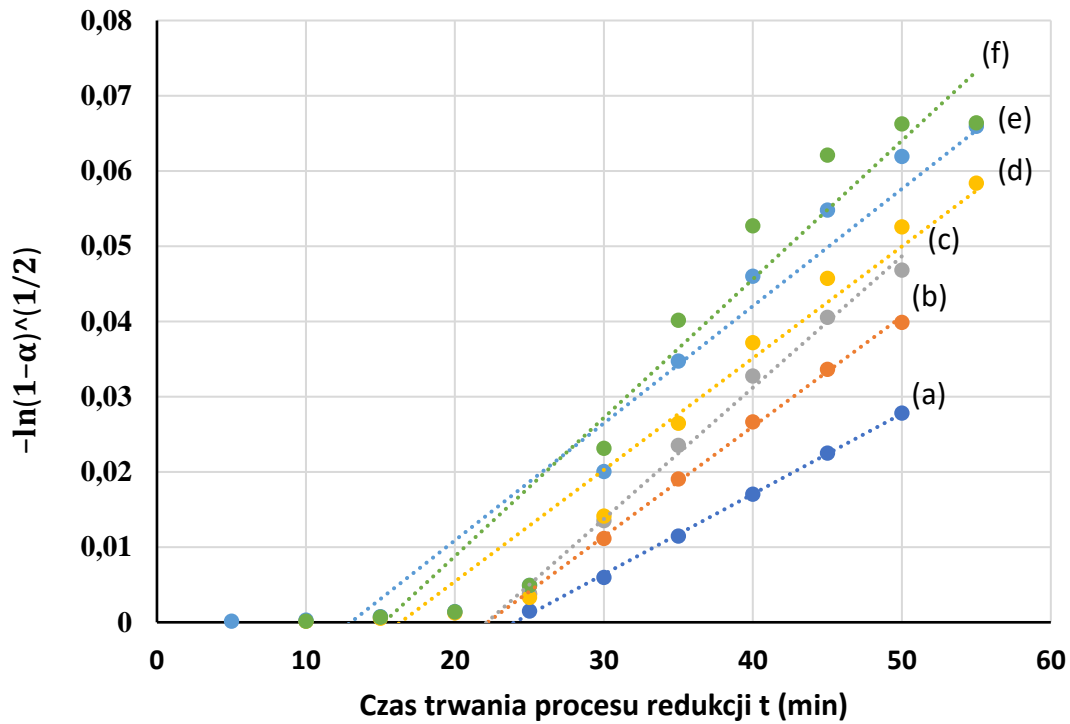
Rys. 69. Zależność funkcji $g(\alpha) = \alpha$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H1, (b) SnO/520/H1, (c) SnO/540/H1, (d) SnO/560/H1, (e) SnO/580/H1, (f) SnO/600/H1.



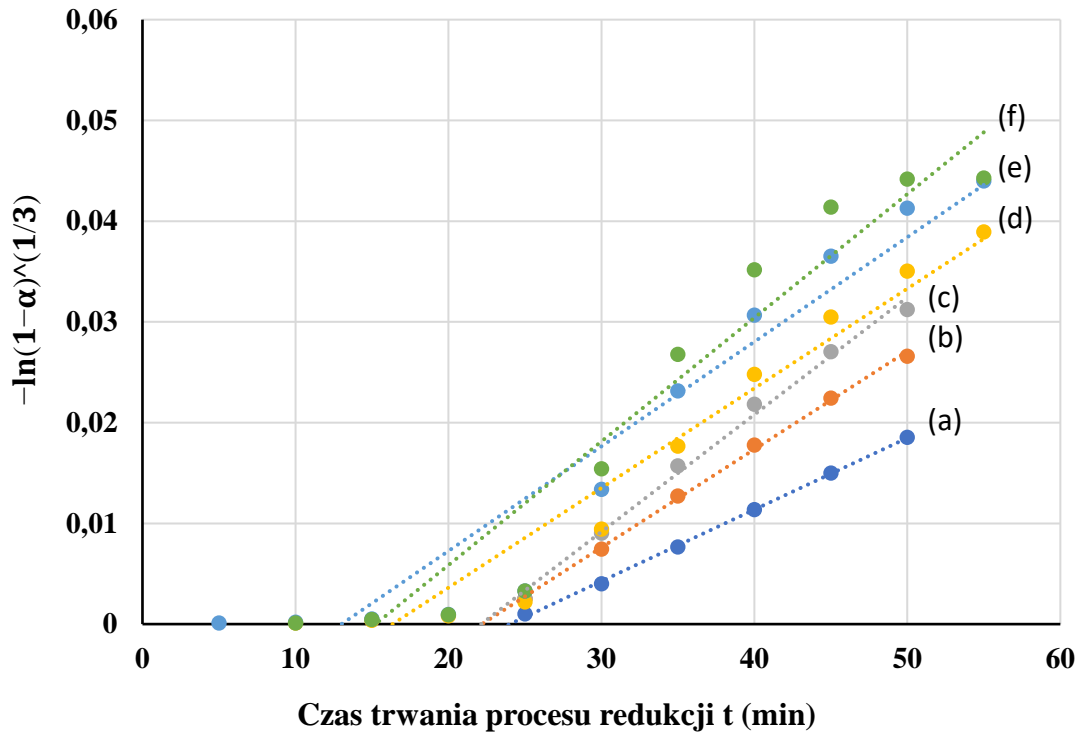
Rys. 70. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H1, (b) SnO/520/H1, (c) SnO/540/H1, (d) SnO/560/H1, (e) SnO/580/H1, (f) SnO/600/H1.



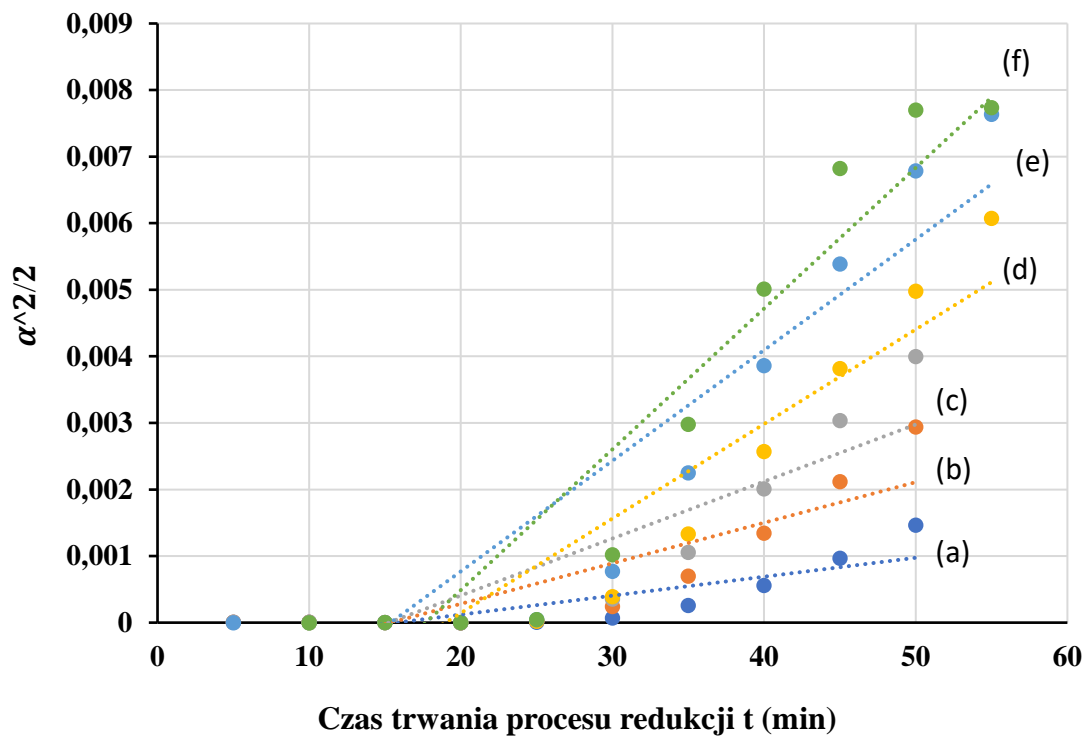
Rys. 71. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H1, (b) SnO/520/H1, (c) SnO/540/H1, (d) SnO/560/H1, (e) SnO/580/H1, (f) SnO/600/H1.



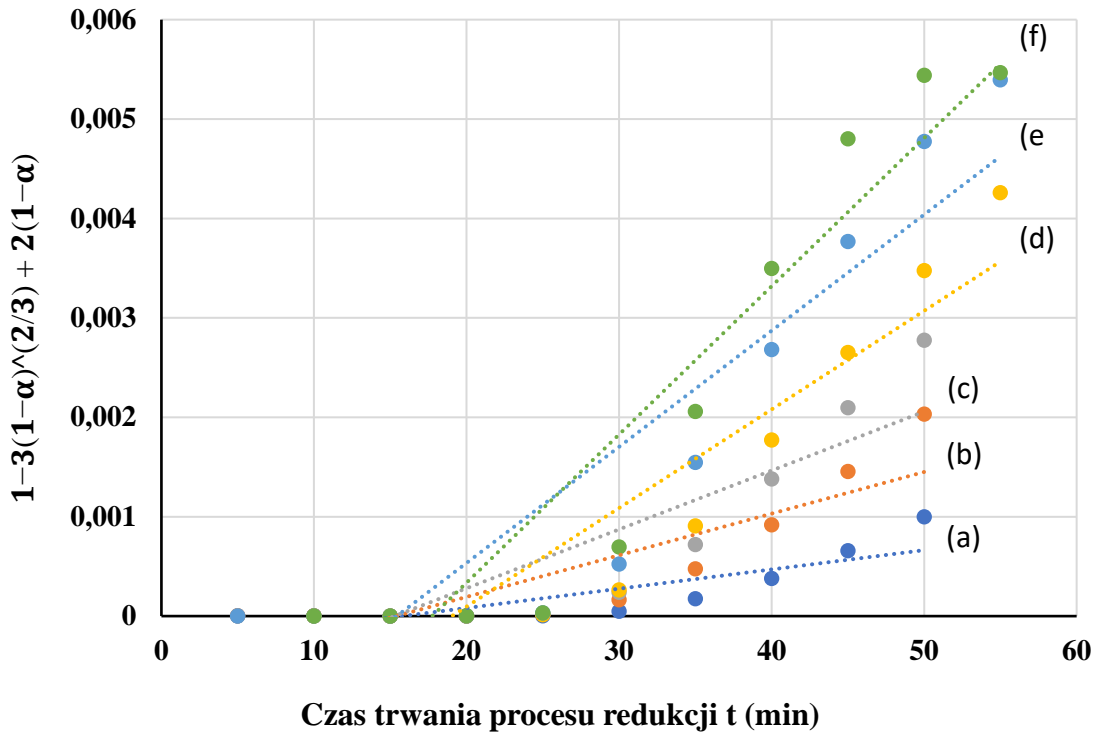
Rys.72. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H1, (b) SnO/520/H1, (c) SnO/540/H1, (d) SnO/560/H1, (e) SnO/580/H1, (f) SnO/600/H1.



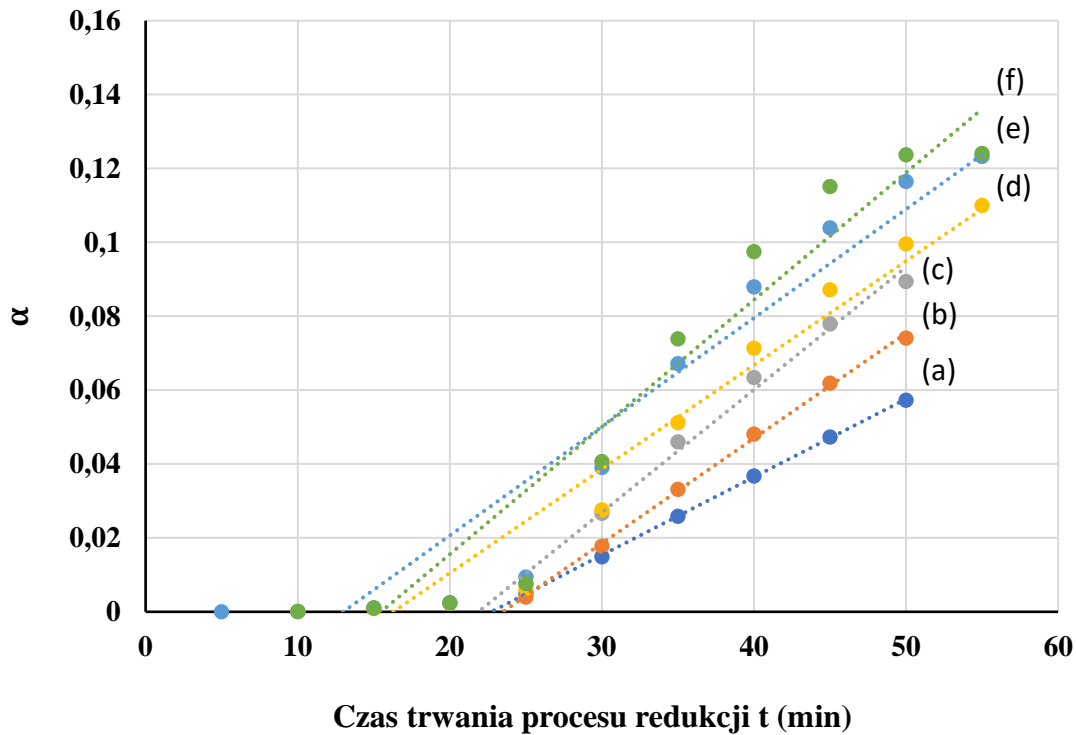
Rys. 73. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H1, (b) SnO/520/H1, (c) SnO/540/H1, (d) SnO/560/H1, (e) SnO/580/H1, (f) SnO/600/H1.



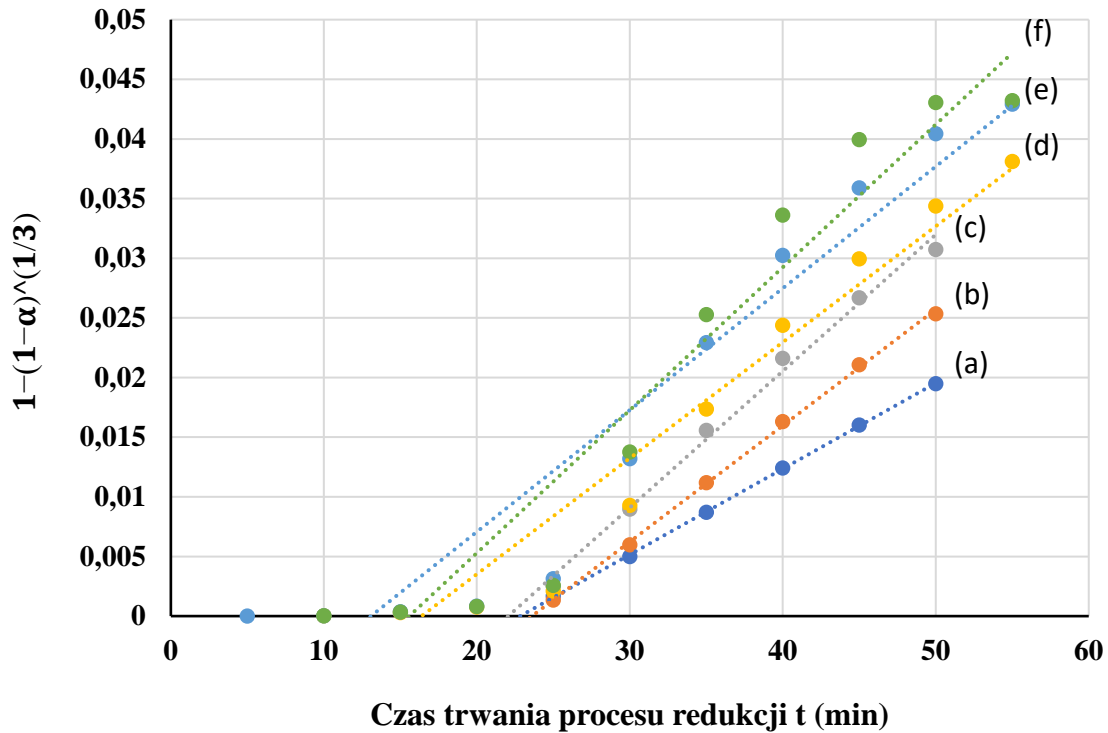
Rys. 74. Zależność funkcji $g(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H1, (b) SnO/520/H1, (c) SnO/540/H1, (d) SnO/560/H1, (e) SnO/580/H1, (f) SnO/600/H1.



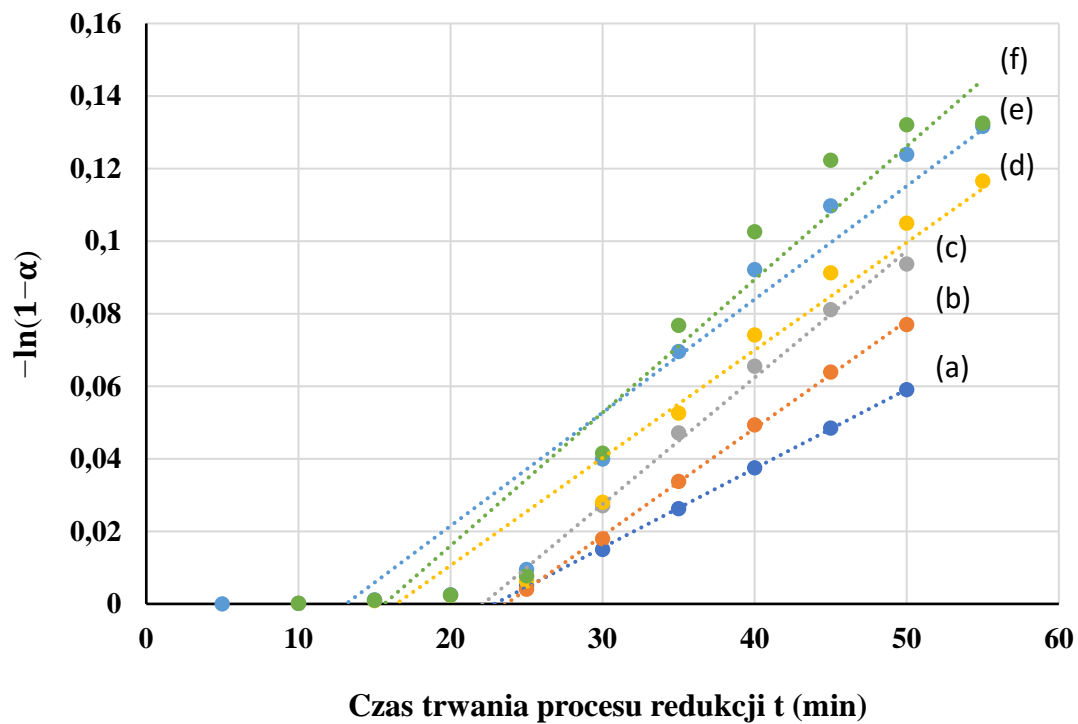
Rys. 75. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H1, (b) SnO/520/H1, (c) SnO/540/H1, (d) SnO/560/H1, (e) SnO/580/H1, (f) SnO/600/H1.



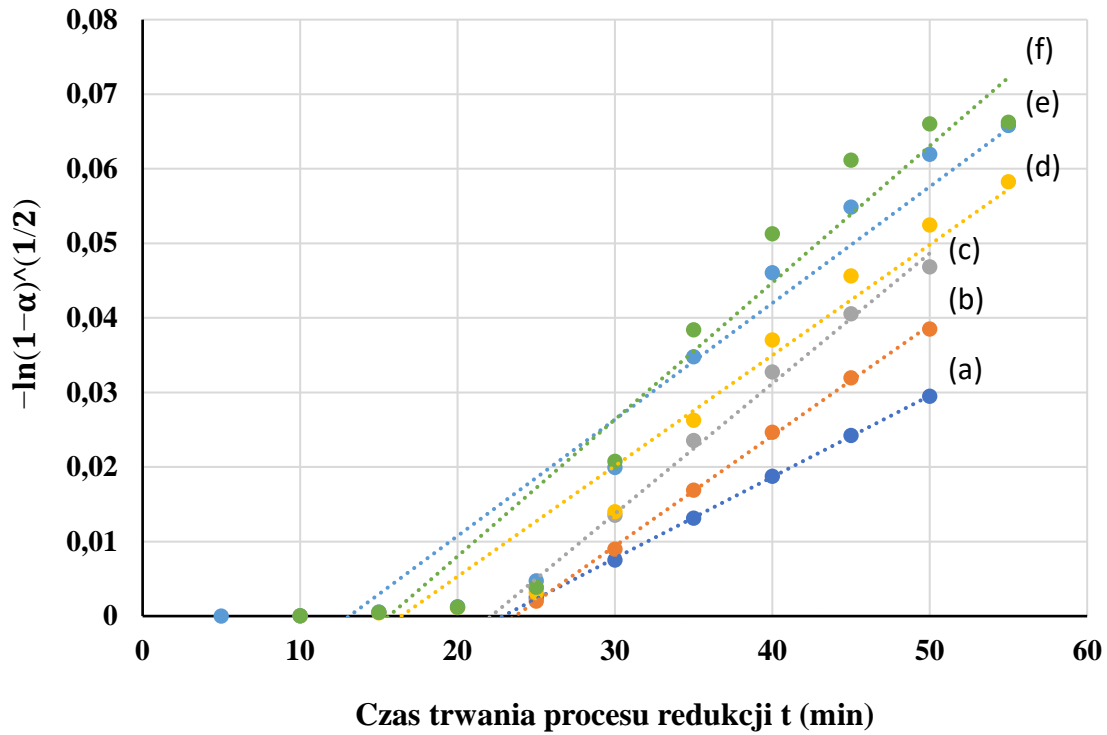
Rys. 76. Zależność funkcji $g(\alpha) = \alpha$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H1, (b) SnO/520/H1, (c) SnO/540/H1, (d) SnO/560/H1, (e) SnO/580/H1, (f) SnO/600/H1.



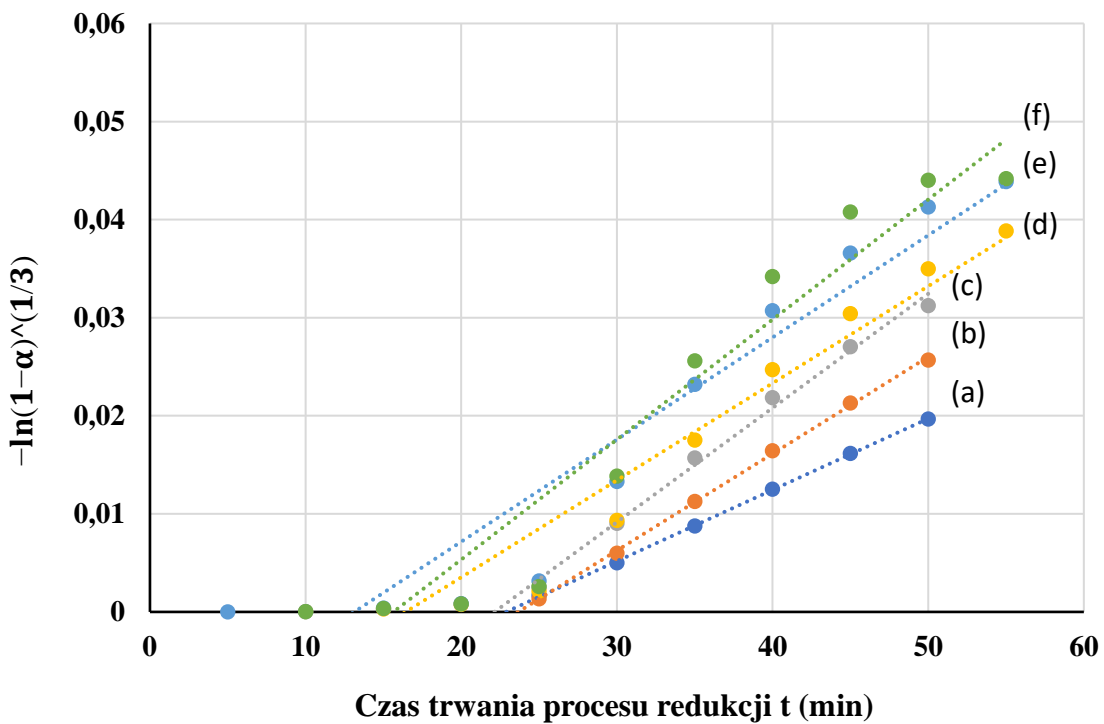
Rys. 77. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H₂, (b) SnO/520/H₂, (c) SnO/540/H₂, (d) SnO/560/H₂, (e) SnO/580/H₂, (f) SnO/600/H₂.



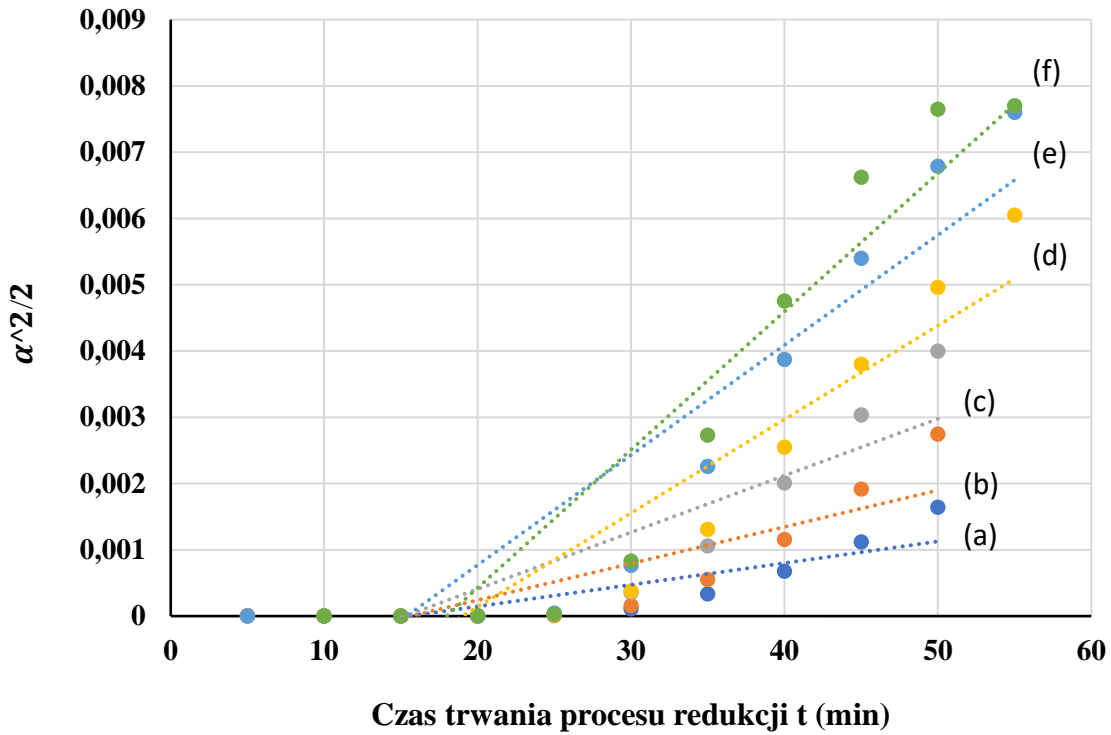
Rys. 78. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H₂, (b) SnO/520/H₂, (c) SnO/540/H₂, (d) SnO/560/H₂, (e) SnO/580/H₂, (f) SnO/600/H₂.



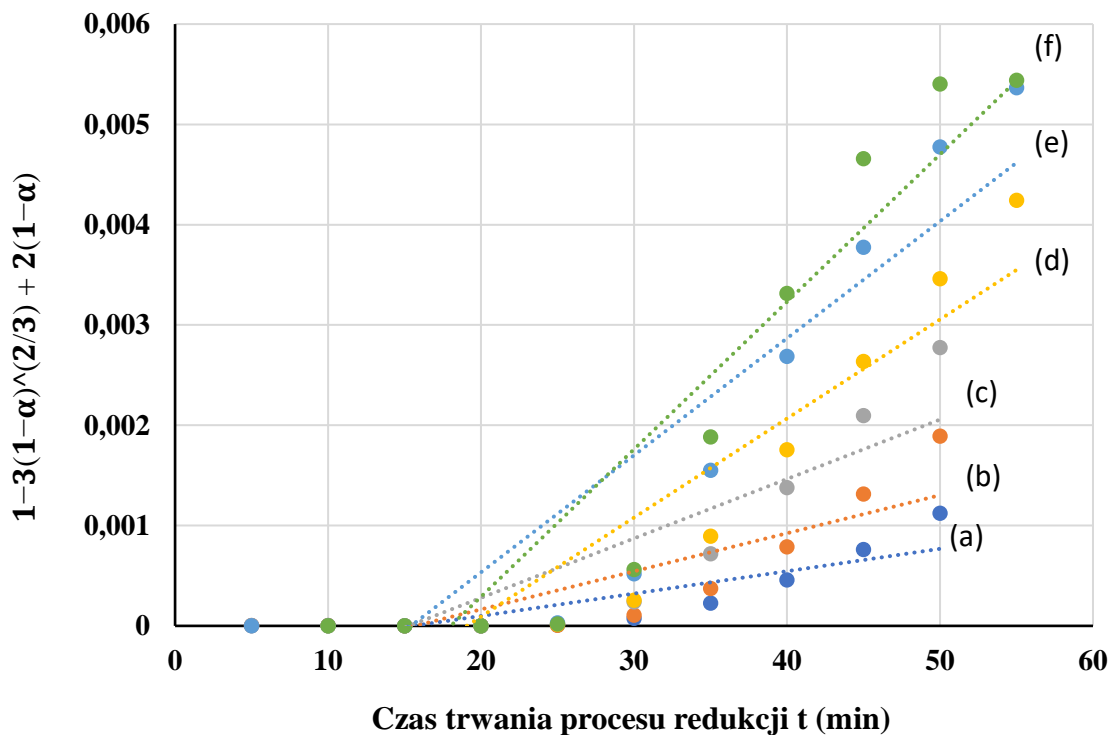
Rys. 79. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H₂, (b) SnO/520/H₂, (c) SnO/540/H₂, (d) SnO/560/H₂, (e) SnO/580/H₂, (f) SnO/600/H₂.



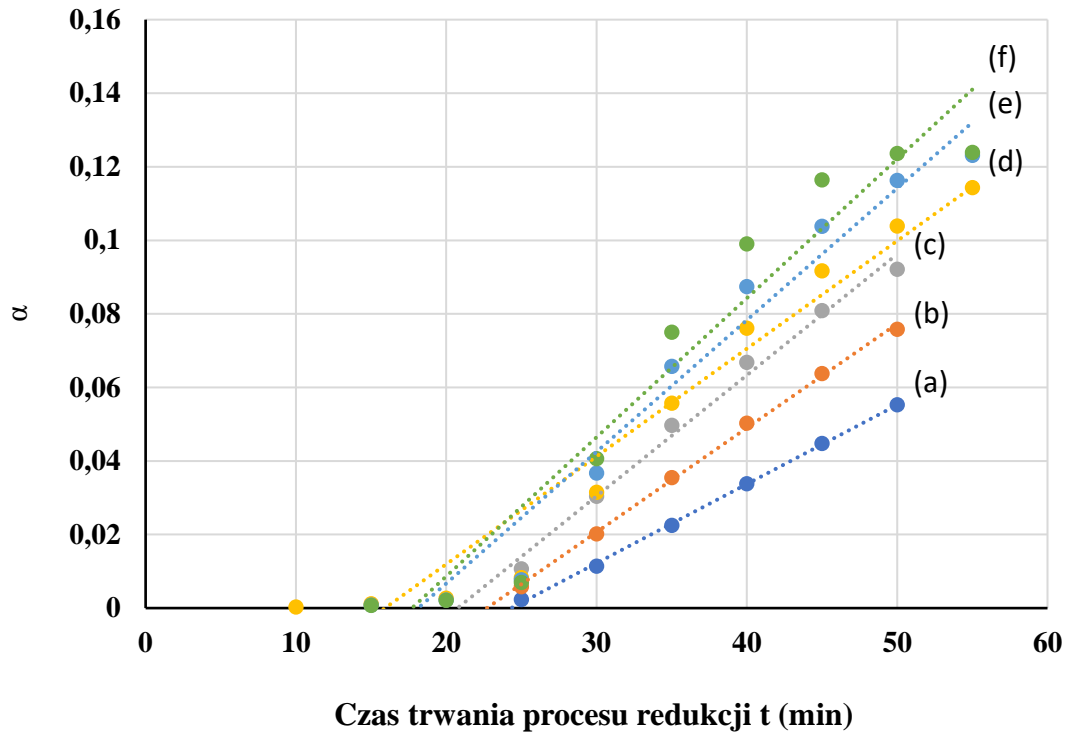
Rys. 80. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H₂, (b) SnO/520/H₂, (c) SnO/540/H₂, (d) SnO/560/H₂, (e) SnO/580/H₂, (f) SnO/600/H₂.



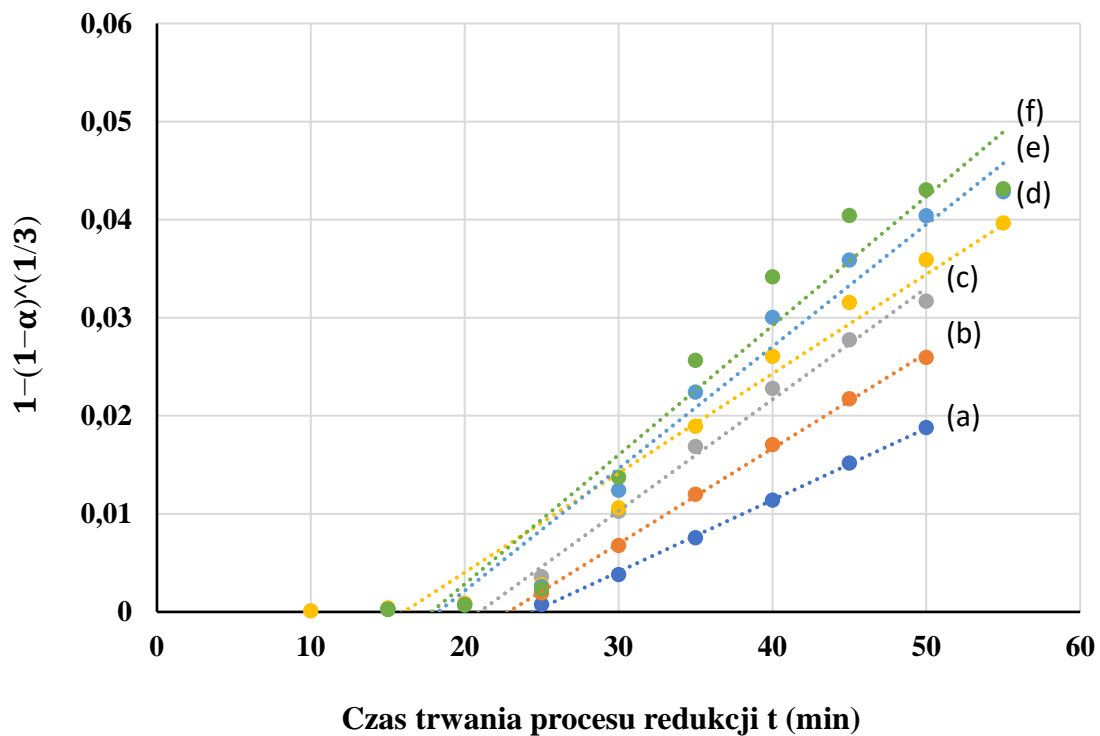
Rys. 81. Zależność funkcji $g(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H₂, (b) SnO/520/H₂, (c) SnO/540/H₂, (d) SnO/560/H₂, (e) SnO/580/H₂, (f) SnO/600/H₂.



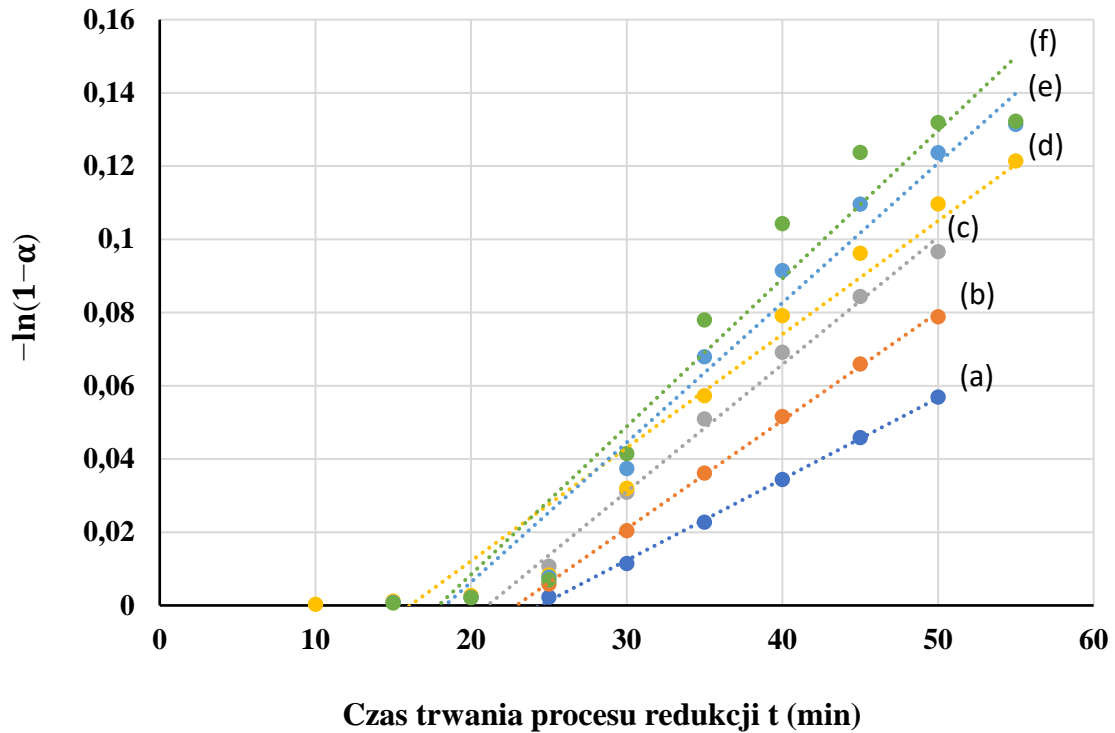
Rys. 82. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H₂, (b) SnO/520/H₂, (c) SnO/540/H₂, (d) SnO/560/H₂, (e) SnO/580/H₂, (f) SnO/600/H₂.



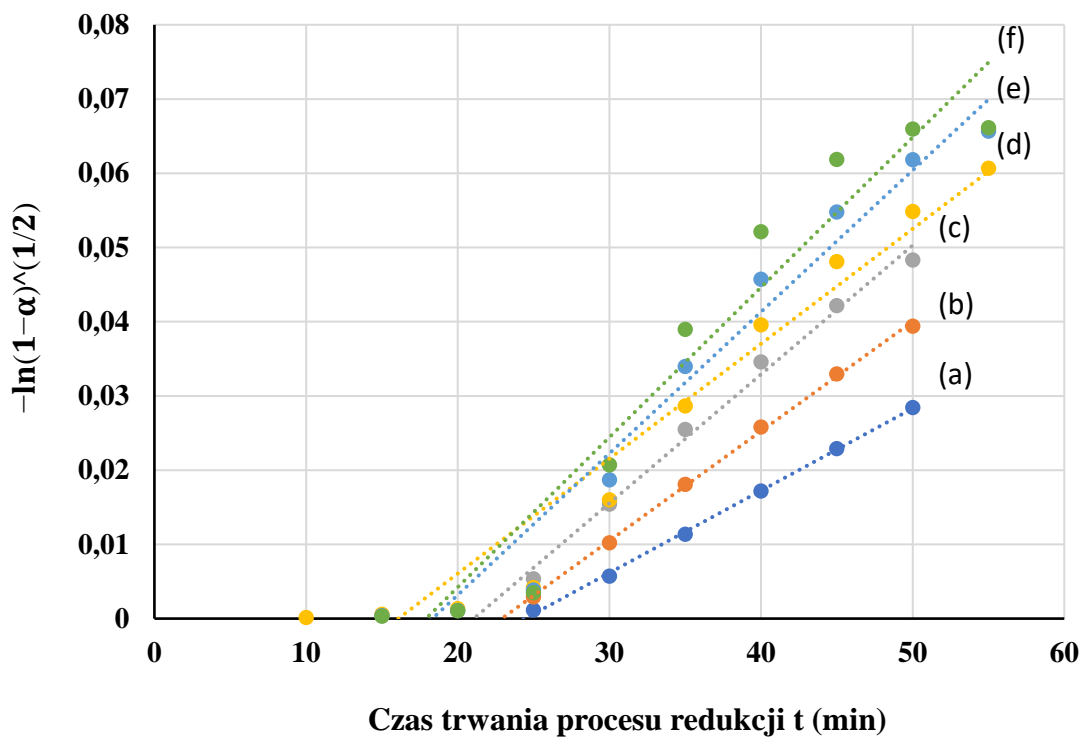
Rys. 83. Zależność funkcji $g(\alpha) = \alpha$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H3, (b) SnO/520/H3, (c) SnO/540/H3, (d) SnO/560/H3, (e) SnO/580/H3, (f) SnO/600/H3.



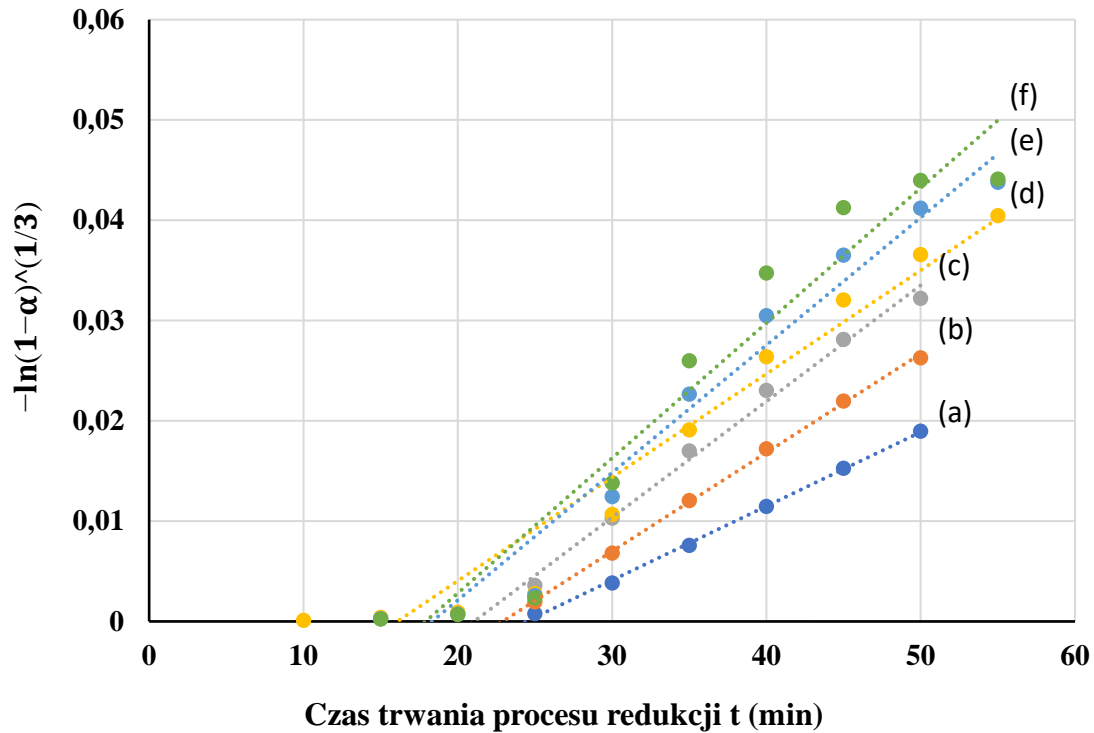
Rys. 84. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H3, (b) SnO/520/H3, (c) SnO/540/H3, (d) SnO/560/H3, (e) SnO/580/H3, (f) SnO/600/H3.



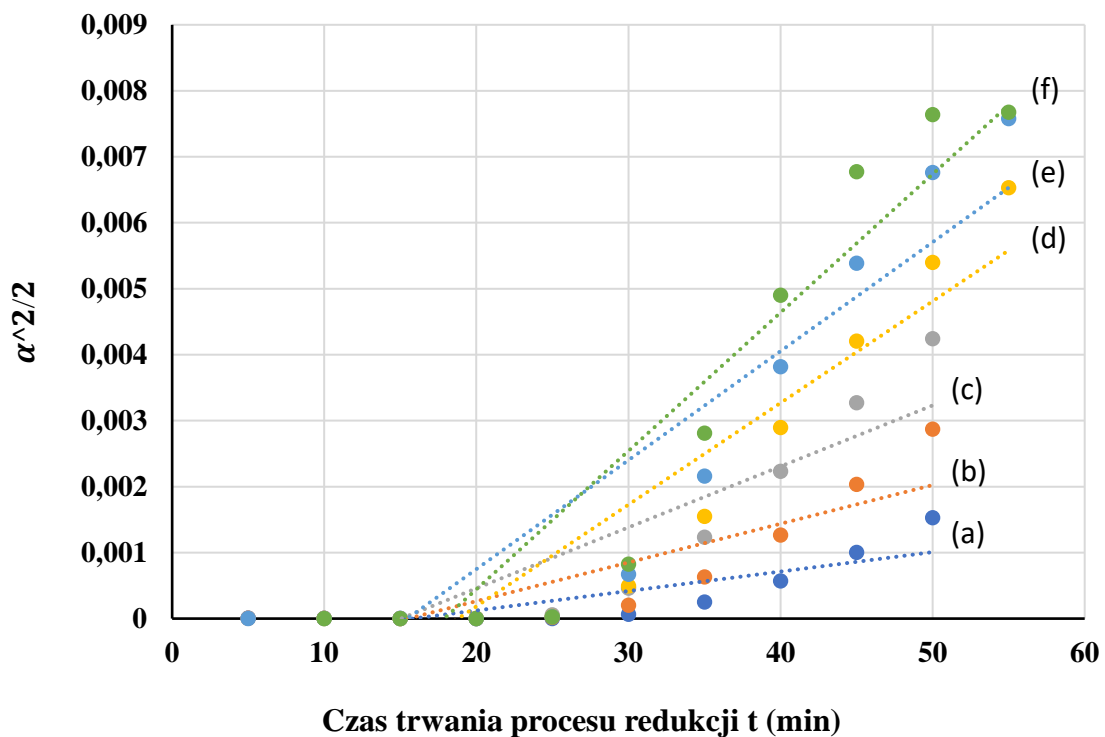
Rys. 85. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H3, (b) SnO/520/H3, (c) SnO/540/H3, (d) SnO/560/H3, (e) SnO/580/H3, (f) SnO/600/H3.



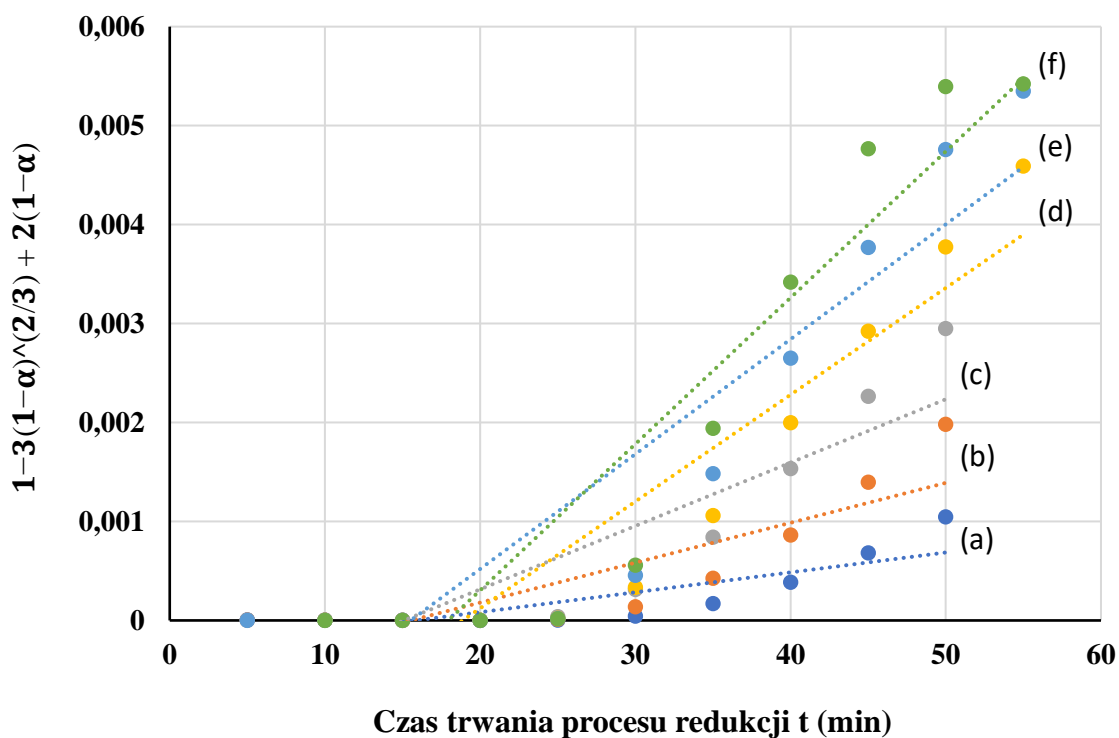
Rys. 86. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H3, (b) SnO/520/H3, (c) SnO/540/H3, (d) SnO/560/H3, (e) SnO/580/H3, (f) SnO/600/H3.



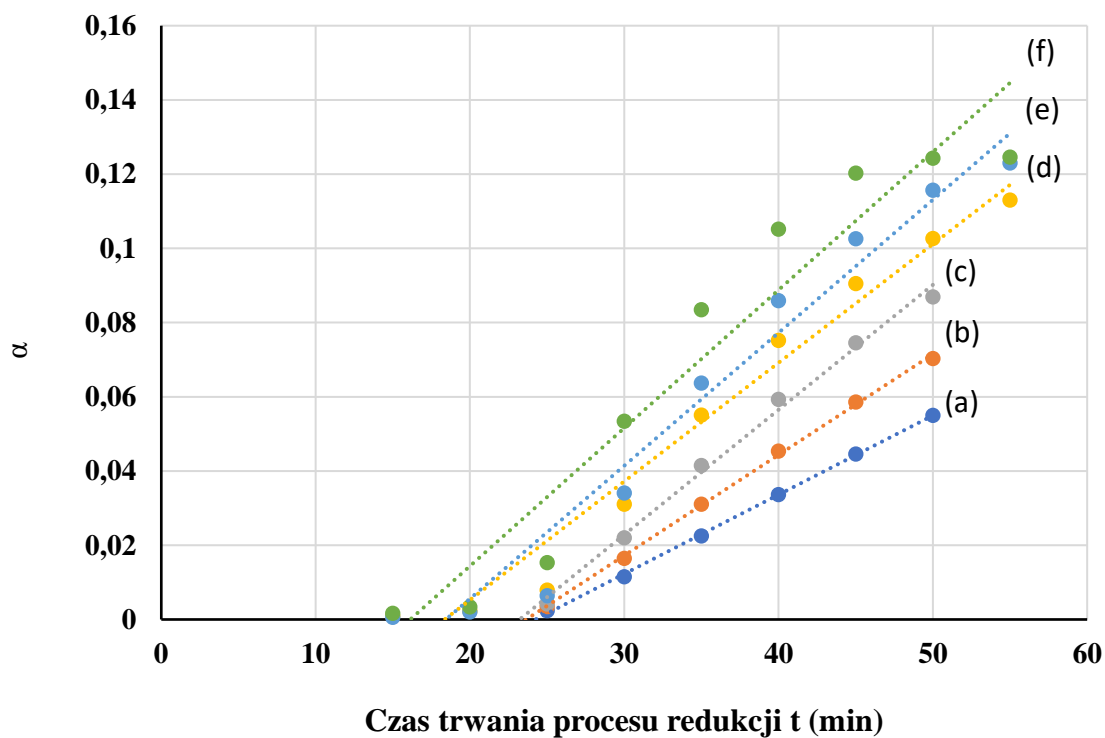
Rys. 87. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H3, (b) SnO/520/H3, (c) SnO/540/H3, (d) SnO/560/H3, (e) SnO/580/H3, (f) SnO/600/H3.



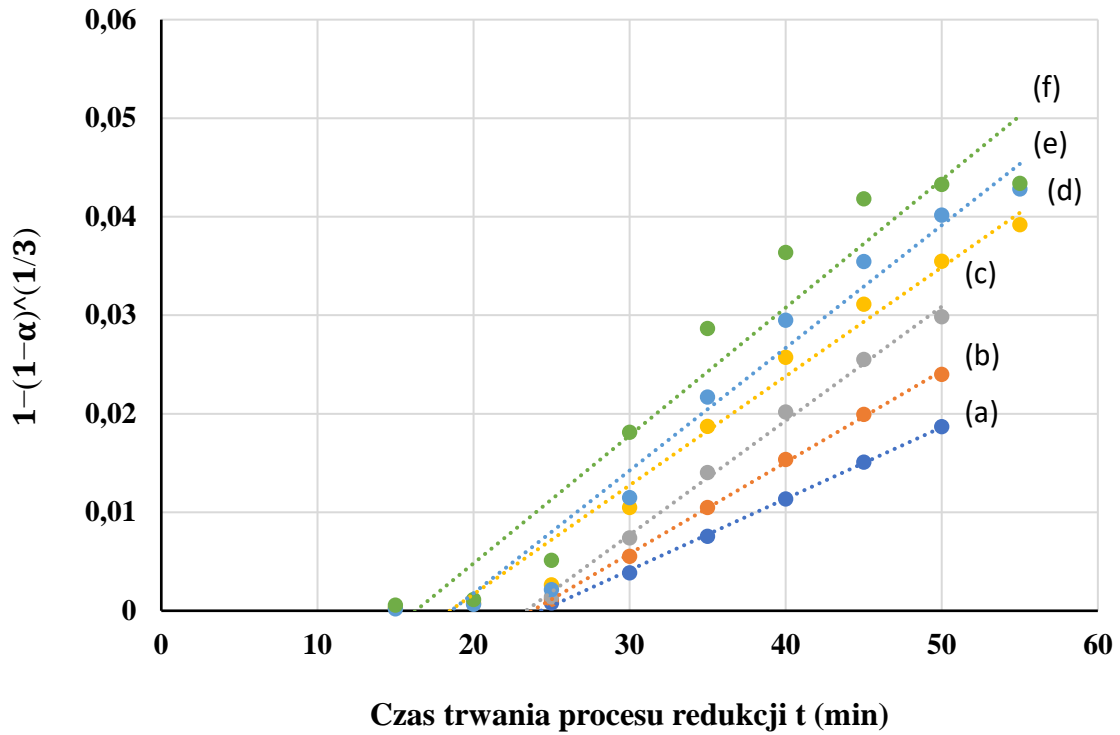
Rys. 88. Zależność funkcji $g(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H3, (b) SnO/520/H3, (c) SnO/540/H3, (d) SnO/560/H3, (e) SnO/580/H3, (f) SnO/600/H3.



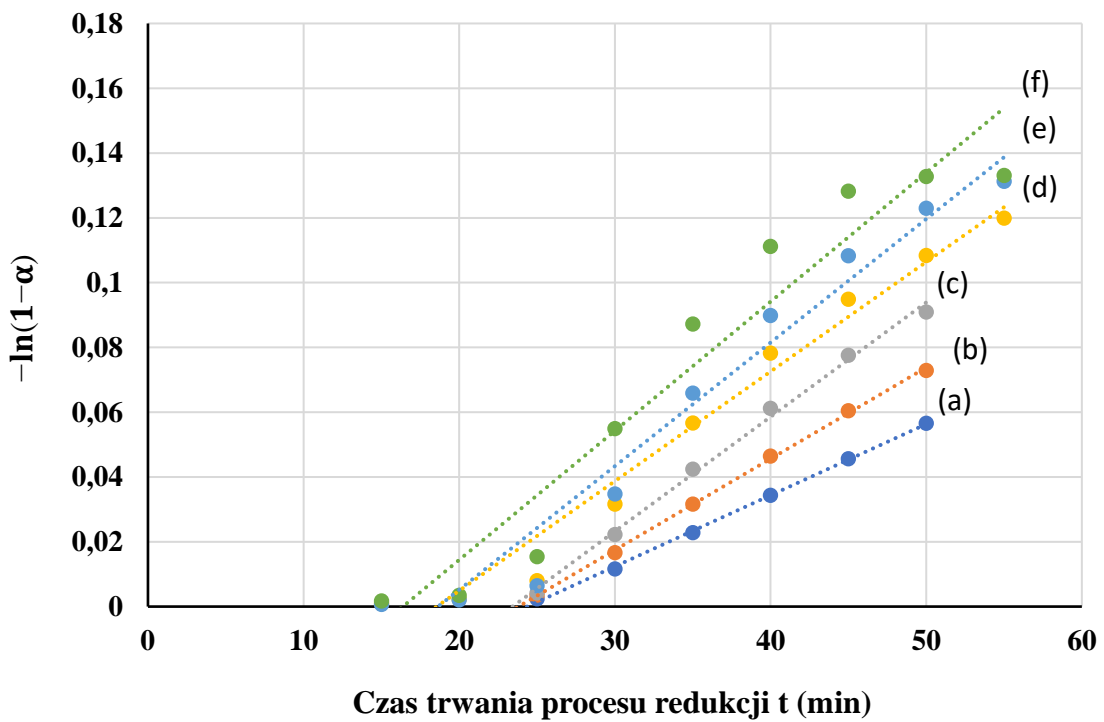
Rys. 89: Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H3, (b) SnO/520/H3, (c) SnO/540/H3, (d) SnO/560/H3, (e) SnO/580/H3, (f) SnO/600/H3.



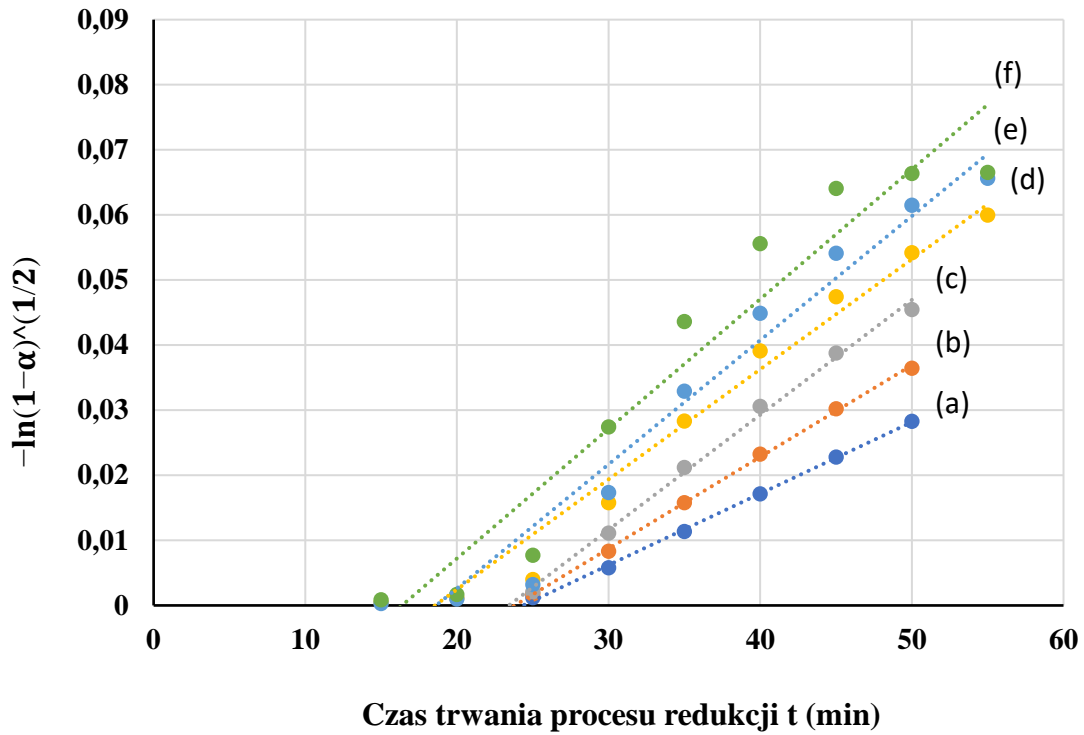
Rys. 90. Zależność funkcji $g(\alpha) = \alpha$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H4, (b) SnO/520/H4, (c) SnO/540/H4, (d) SnO/560/H4, (e) SnO/580/H4, (f) SnO/600/H4.



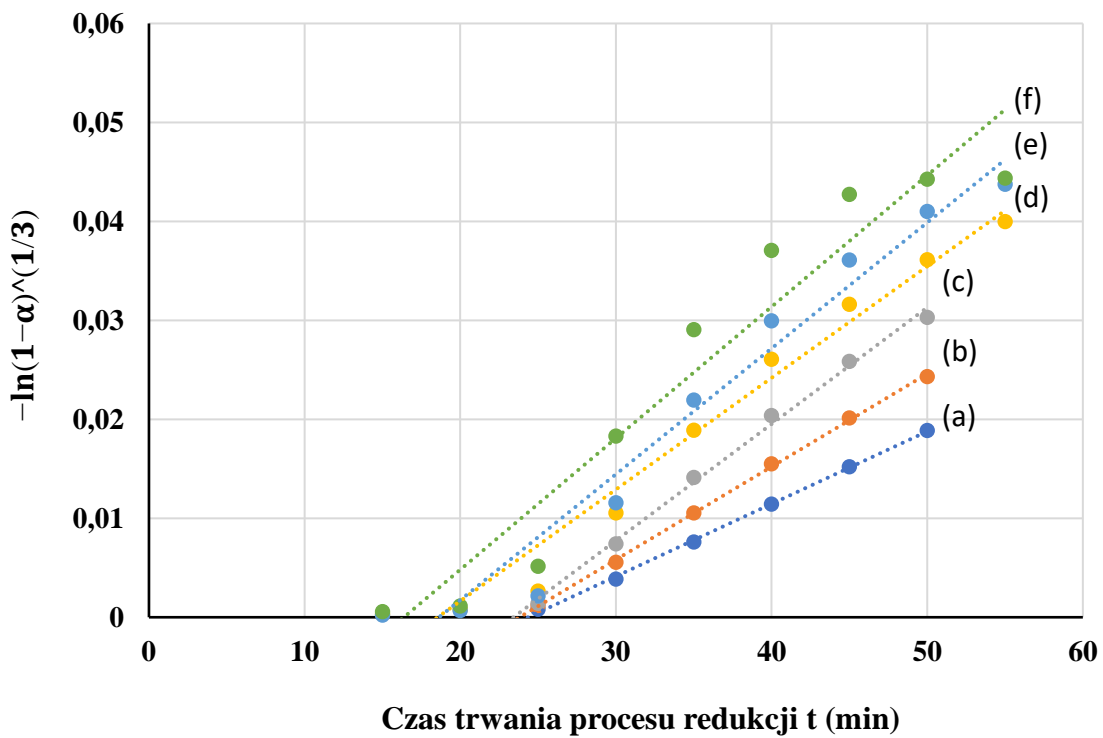
Rys. 91. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H4, (b) SnO/520/H4, (c) SnO/540/H4, (d) SnO/560/H4, (e) SnO/580/H4, (f) SnO/600/H4.



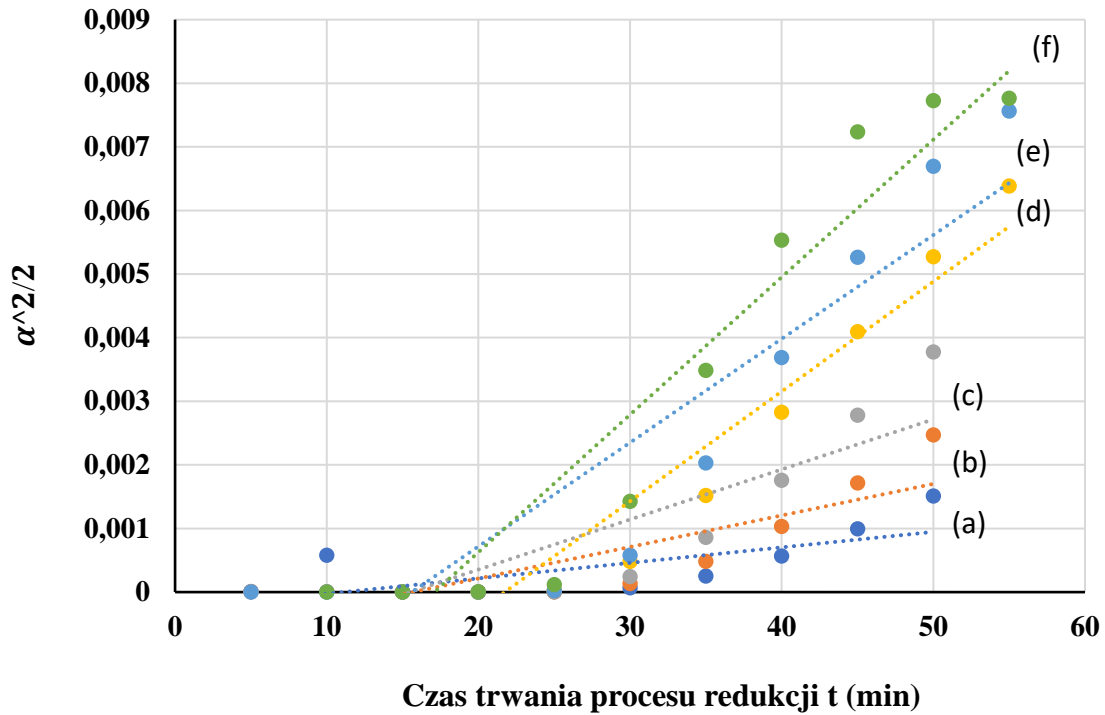
Rys. 92. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H4, (b) SnO/520/H4, (c) SnO/540/H4, (d) SnO/560/H4, (e) SnO/580/H4, (f) SnO/600/H4.



Rys. 93. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H4, (b) SnO/520/H4, (c) SnO/540/H4, (d) SnO/560/H4, (e) SnO/580/H4, (f) SnO/600/H4.

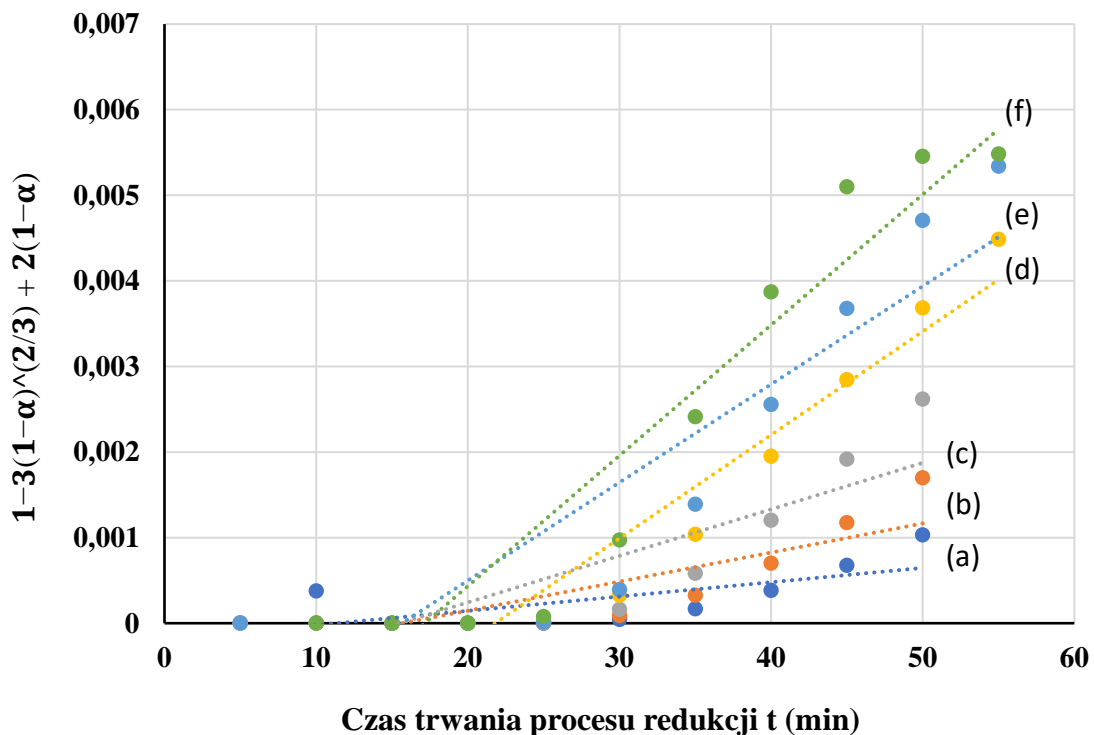


Rys. 94. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H4, (b) SnO/520/H4, (c) SnO/540/H4, (d) SnO/560/H4, (e) SnO/580/H4, (f) SnO/600/H4.



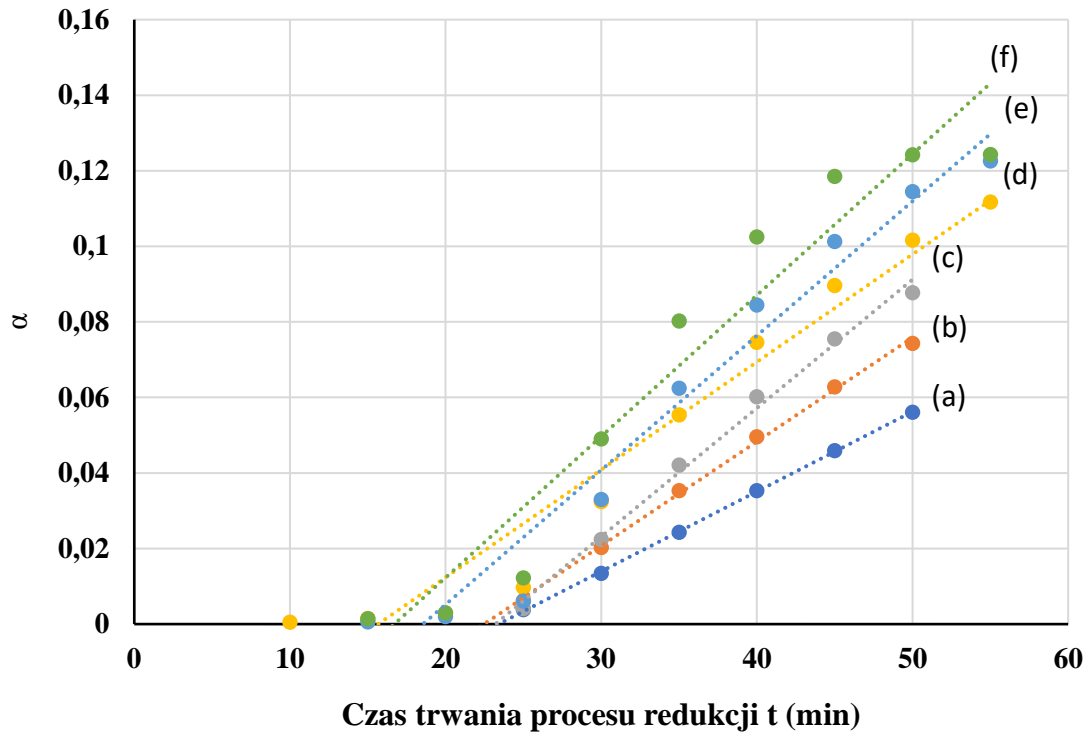
Rys. 95. Zależność funkcji $g(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek:

(a) SnO/500/H4, (b) SnO/520/H4, (c) SnO/540/H4, (d) SnO/560/H4, (e) SnO/580/H4, (f) SnO/600/H4.

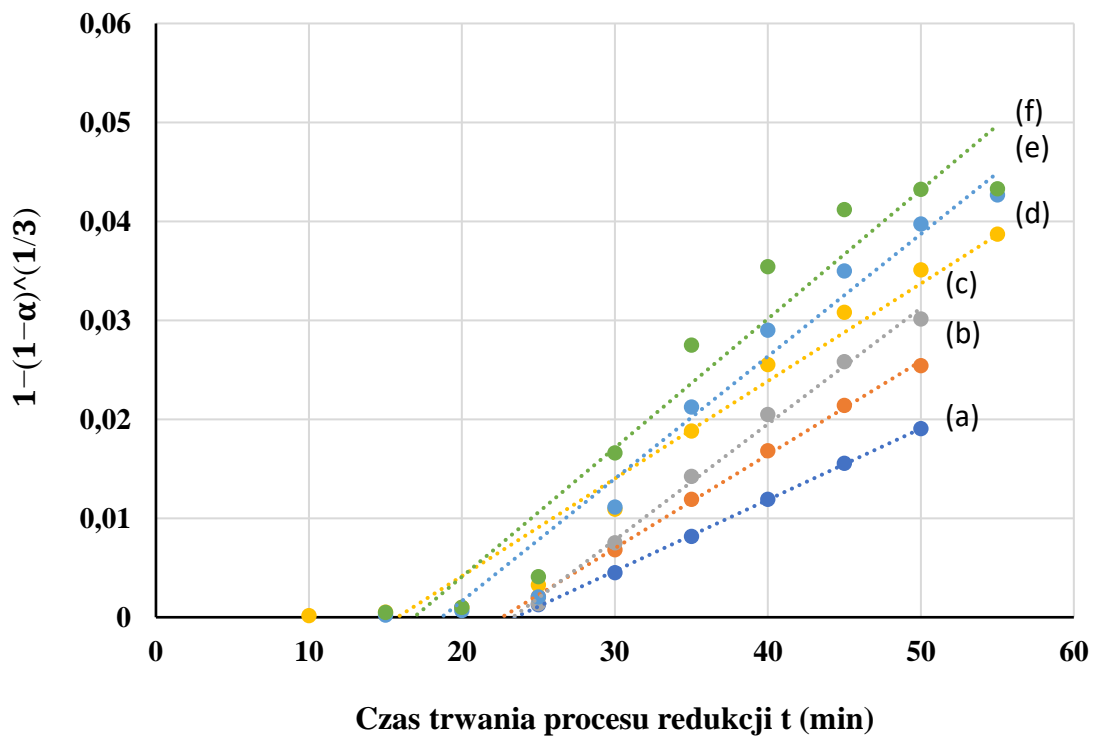


Rys. 96. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany

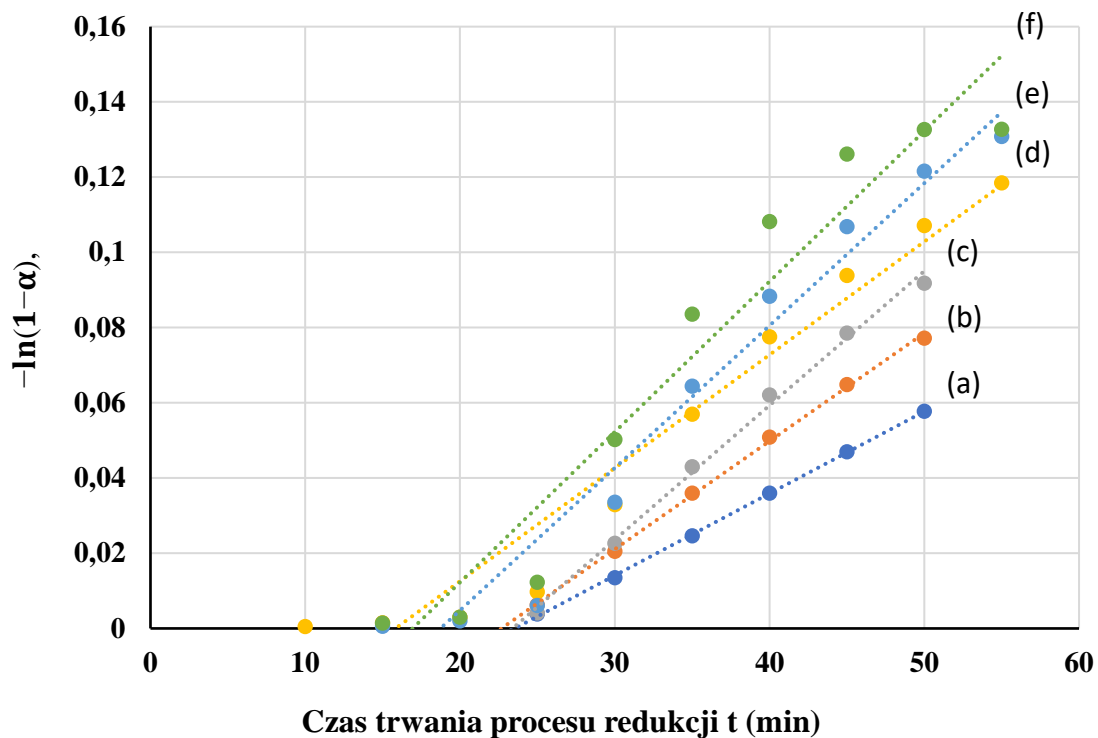
dla próbek: (a) SnO/500/H4, (b) SnO/520/H4, (c) SnO/540/H4, (d) SnO/560/H4, (e) SnO/580/H4, (f) SnO/600/H4.



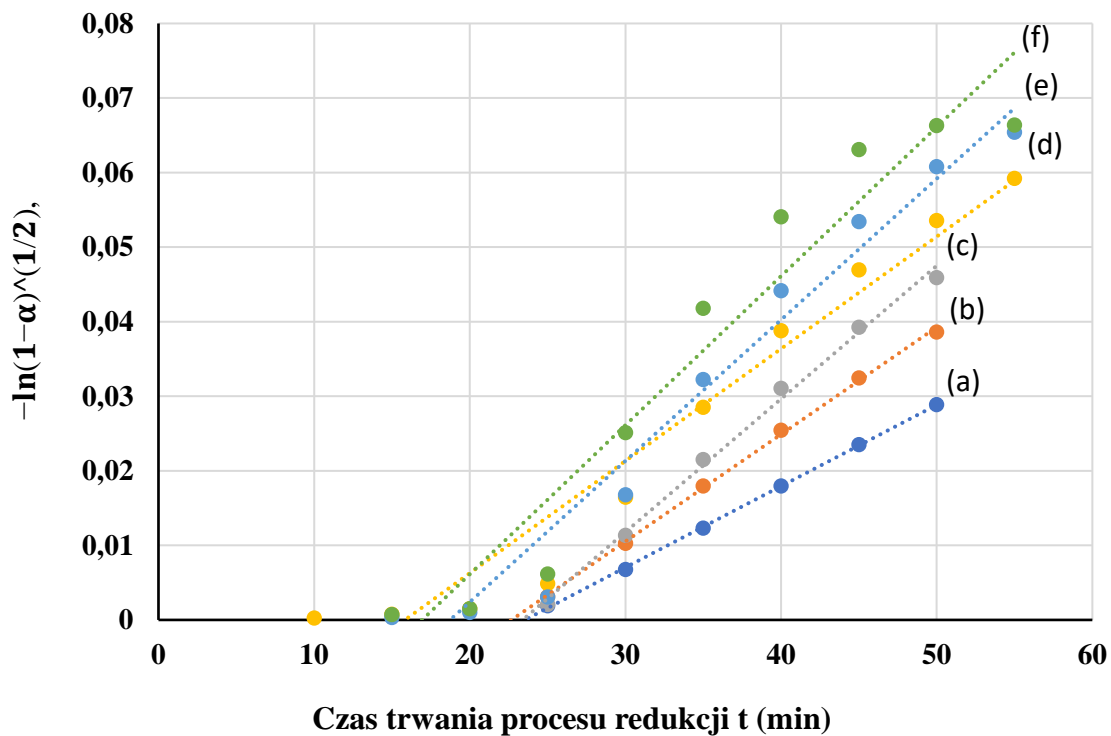
Rys. 97. Zależność funkcji $g(\alpha) = \alpha$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H5, (b) SnO/520/H5, (c) SnO/540/H5, (d) SnO/560/H5, (e) SnO/580/H5, (f) SnO/600/H5.



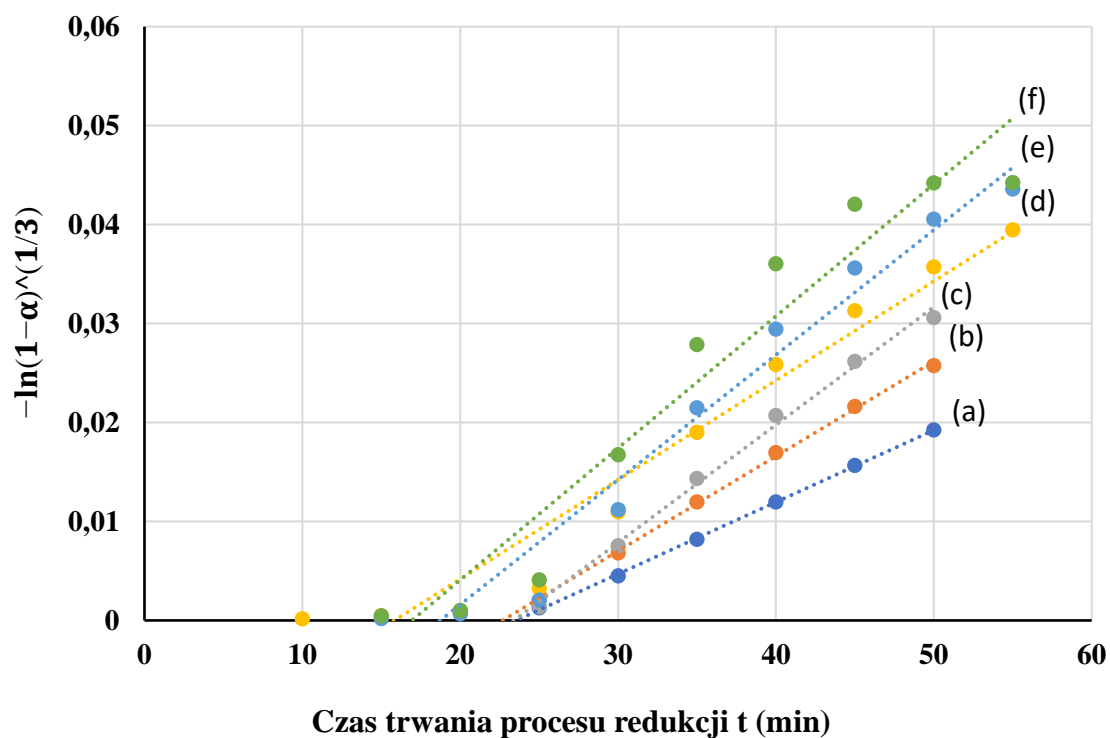
Rys. 98. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H5, (b) SnO/520/H5, (c) SnO/540/H5, (d) SnO/560/H5, (e) SnO/580/H5, (f) SnO/600/H5.



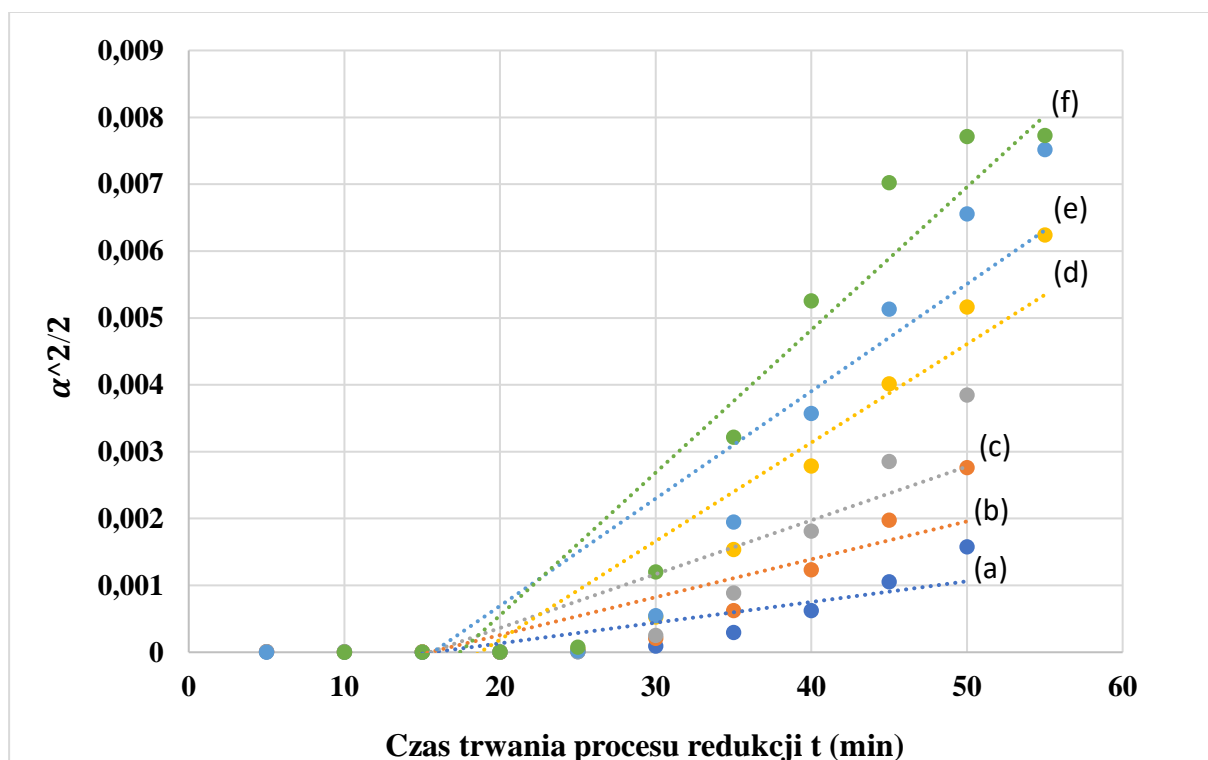
Rys. 99. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H5, (b) SnO/520/H5, (c) SnO/540/H5, (d) SnO/560/H5, (e) SnO/580/H5, (f) SnO/600/H5.



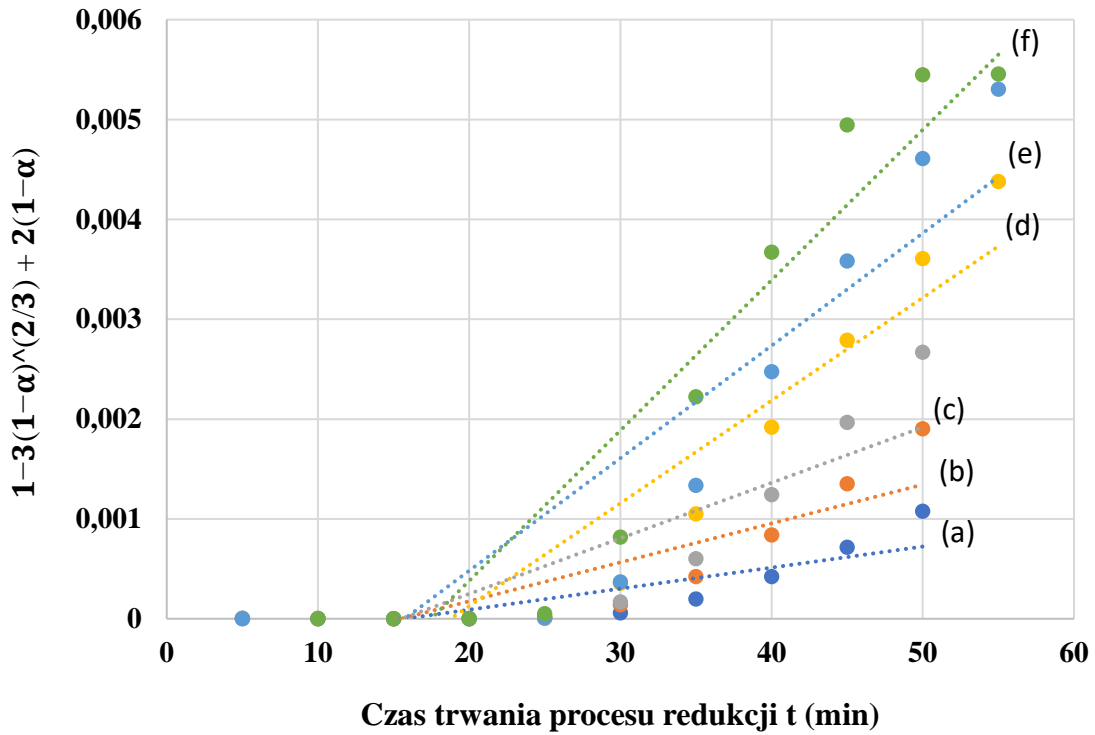
Rys. 100. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H5, (b) SnO/520/H5, (c) SnO/540/H5, (d) SnO/560/H5, (e) SnO/580/H5, (f) SnO/600/H5.



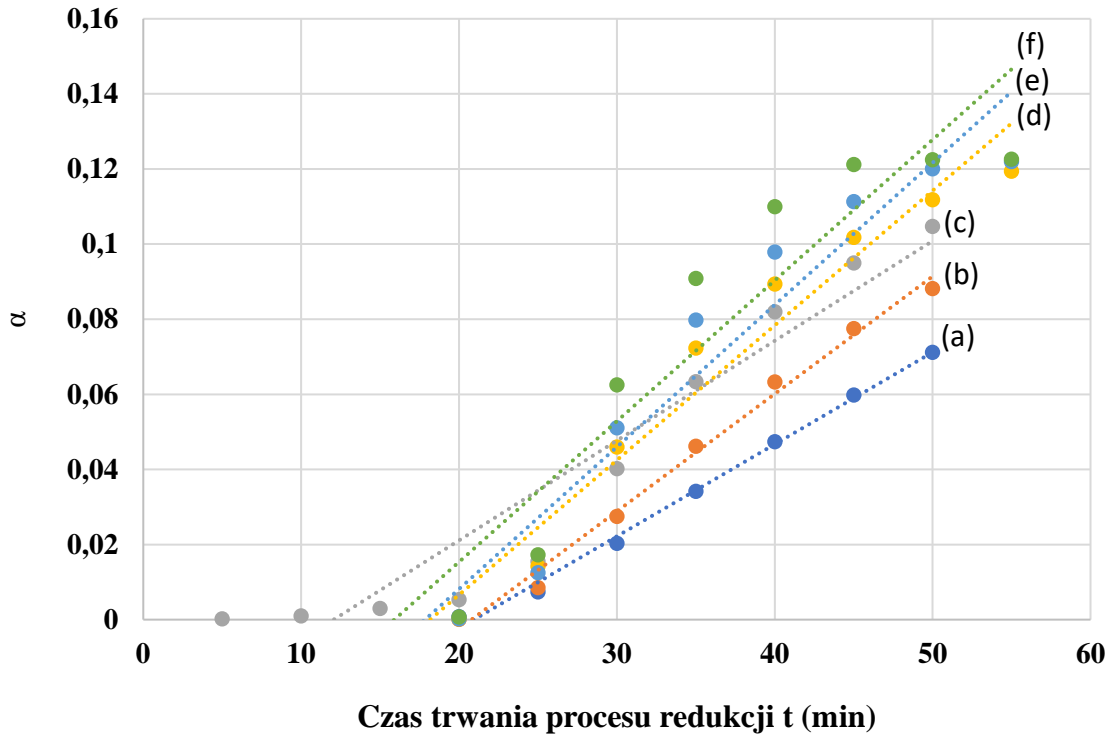
Rys. 101. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H5, (b) SnO/520/H5, (c) SnO/540/H5, (d) SnO/560/H5, (e) SnO/580/H5, (f) SnO/600/H5.



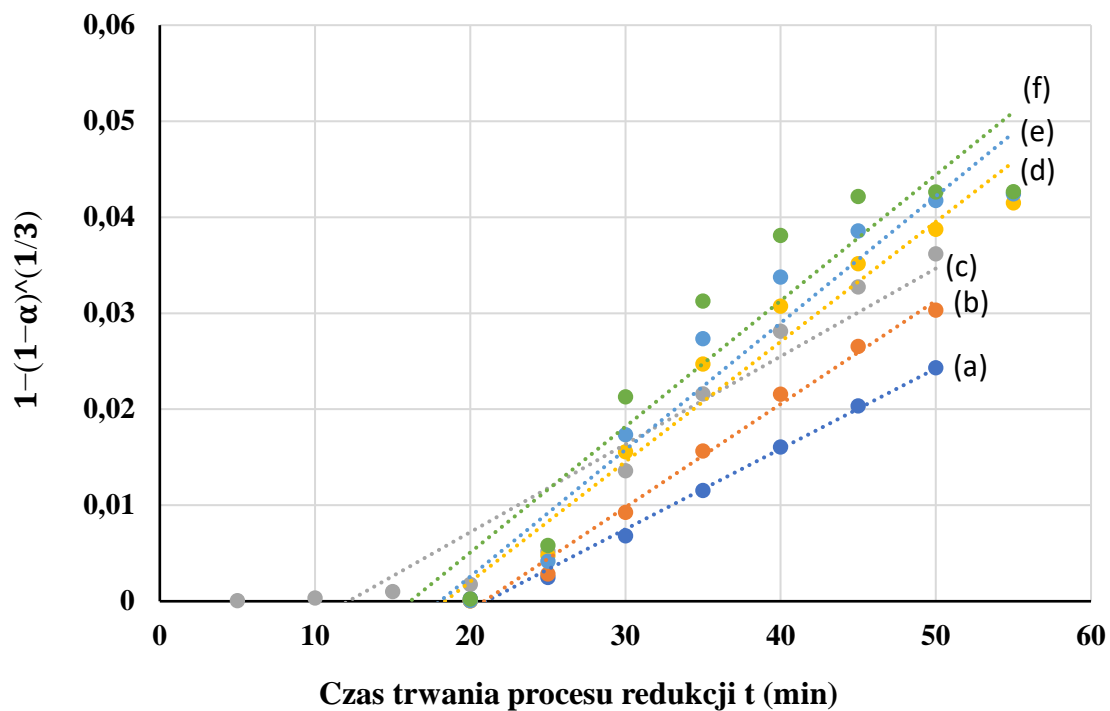
Rys. 102. Zależność funkcji $g(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H5, (b) SnO/520/H5, (c) SnO/540/H5, (d) SnO/560/H5, (e) SnO/580/H5, (f) SnO/600/H5.



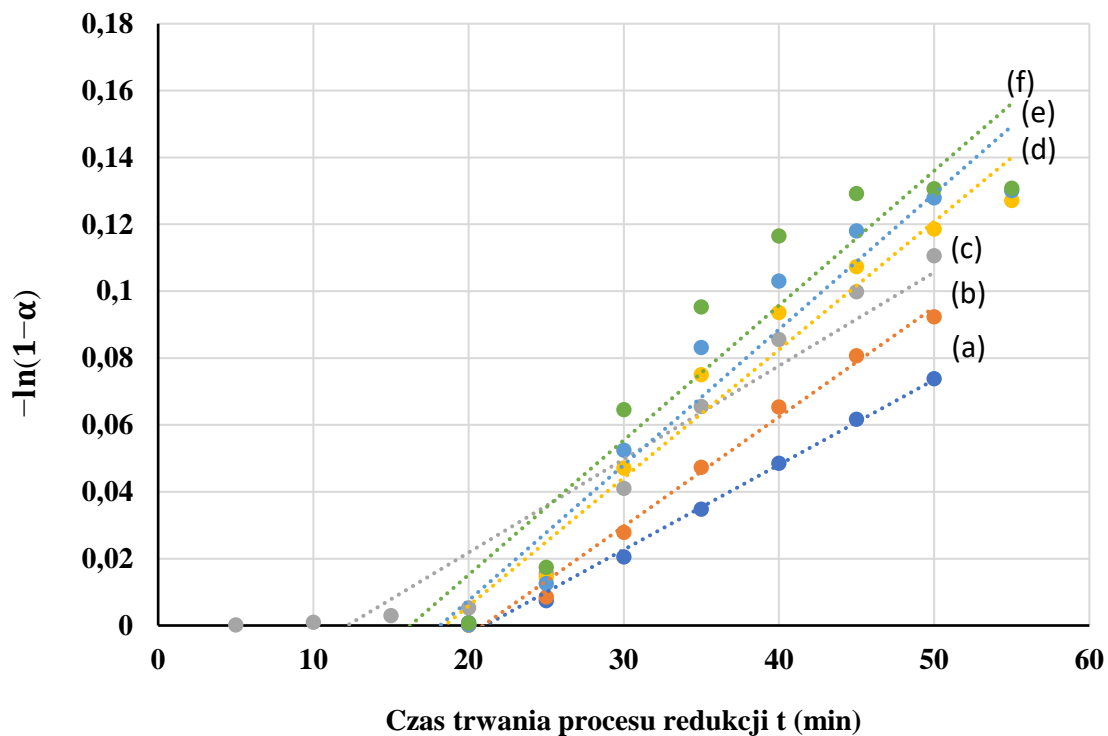
Rys. 103. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H5, (b) SnO/520/H5, (c) SnO/540/H5, (d) SnO/560/H5, (e) SnO/580/H5, (f) SnO/600/H5.



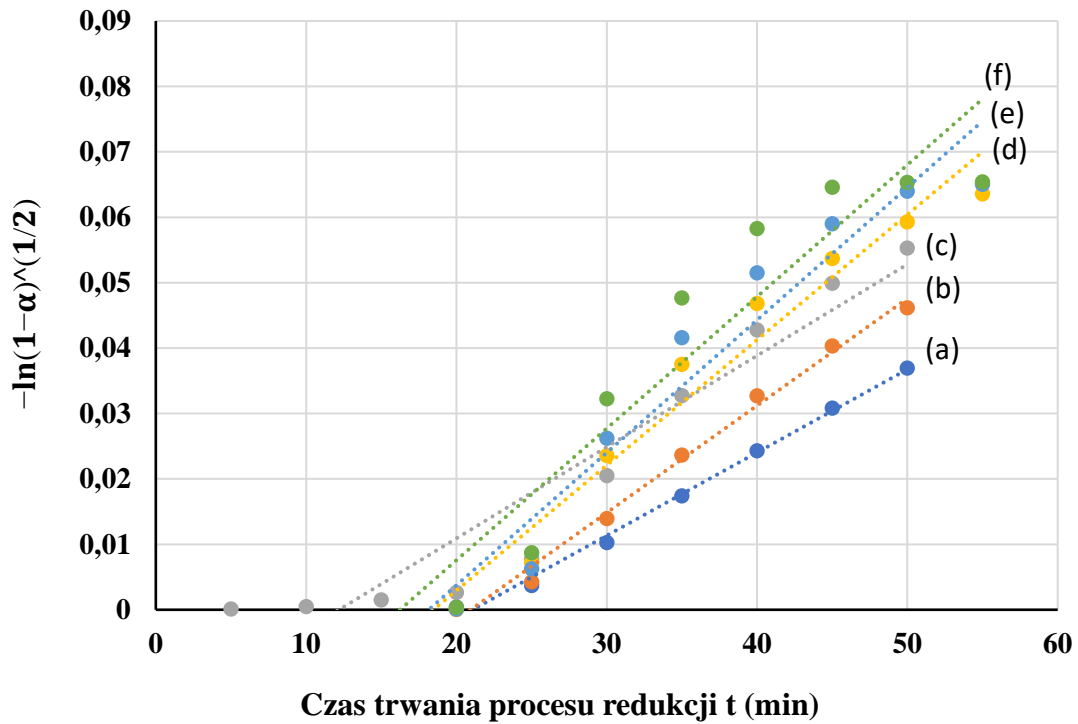
Rys. 104. Zależność funkcji $g(\alpha) = \alpha$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H10, (b) SnO/520/H10, (c) SnO/540/H10, (d) SnO/560/H10, (e) SnO/580/H10, (f) SnO/600/H10.



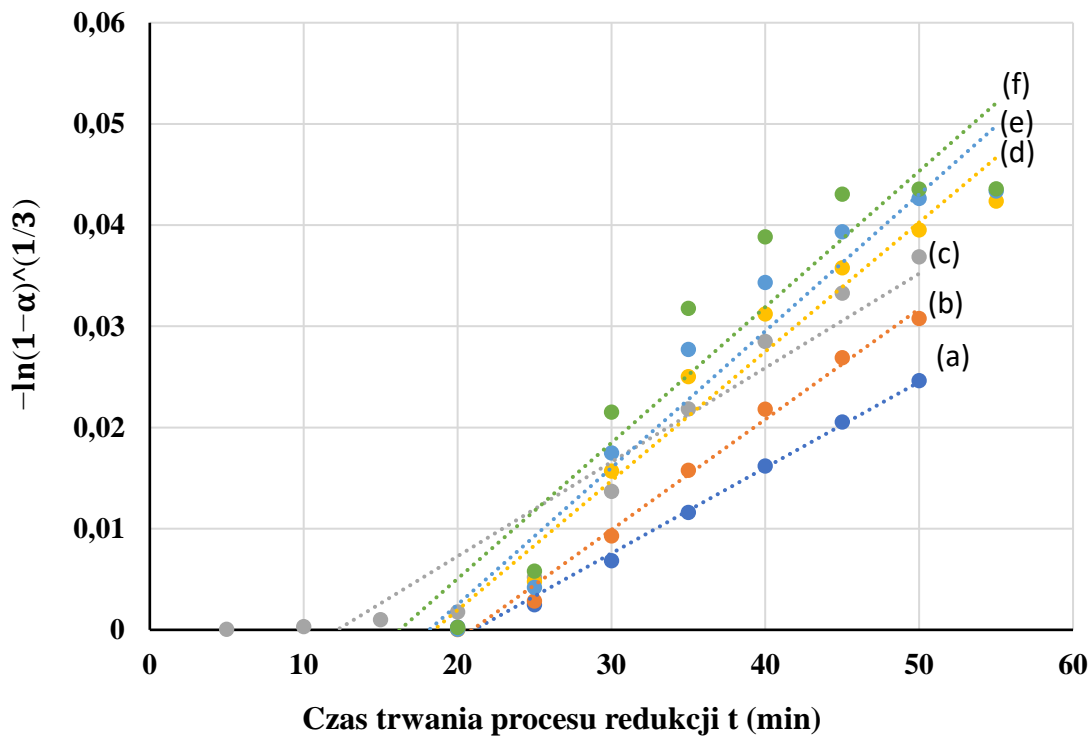
Rys. 105. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek:
 (a) SnO/500/H10, (b) SnO/520/H10, (c) SnO/540/H10, (d) SnO/560/H10, (e) SnO/580/H10,
 (f) SnO/600/H10.



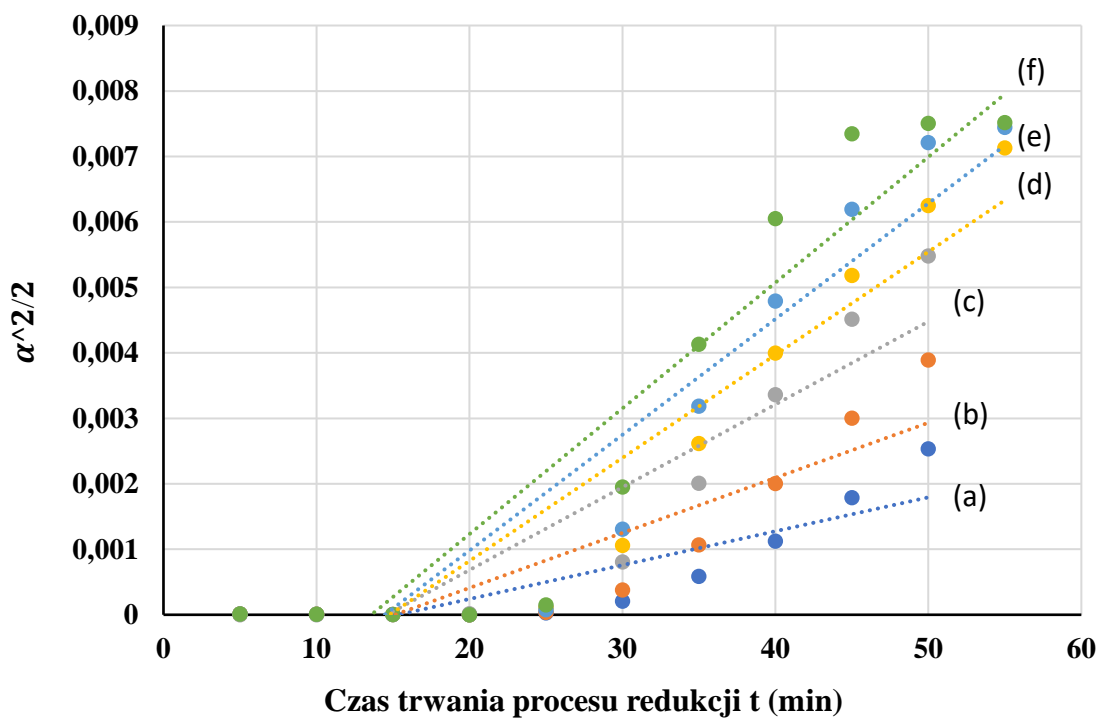
Rys. 106. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek:
 (a) SnO/500/H10, (b) SnO/520/H10, (c) SnO/540/H10, (d) SnO/560/H10, (e) SnO/580/H10,
 (f) SnO/600/H10.



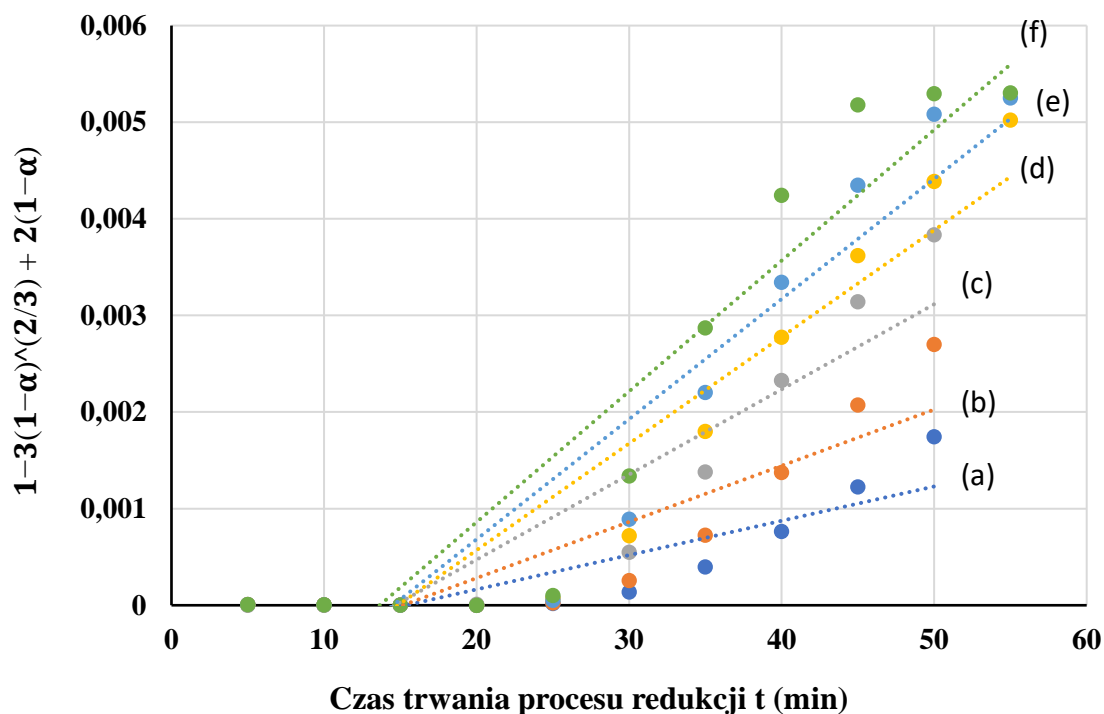
Rys. 107. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H10, (b) SnO/520/H10, (c) SnO/540/H10, (d) SnO/560/H10, (e) SnO/580/H10, (f) SnO/600/H10.



Rys. 108. Zależność funkcji $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)^{1/3}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H10, (b) SnO/520/H10, (c) SnO/540/H10, (d) SnO/560/H10, (e) SnO/580/H10, (f) SnO/600/H10.



Rys. 109. Zależność funkcji $g(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2}$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H10, (b) SnO/520/H10, (c) SnO/540/H10, (d) SnO/560/H10, (e) SnO/580/H10, (f) SnO/600/H10.



Rys. 110. Zależność funkcji $g(\alpha) = 1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$ od czasu t procesu redukcji SnO uzyskany dla próbek: (a) SnO/500/H10, (b) SnO/520/H10, (c) SnO/540/H10, (d) SnO/560/H10, (e) SnO/580/H10, (f) SnO/600/H10

Tabela 28. Wartości współczynników a i b równania regresji liniowej oraz współczynnik korelacji (R^2) dla próbek SnO zredukowanych mieszkanką gazów zawierającą 1%obj. H₂.

Funkcja kinetyczna		Seria					
		SnO/500/H1	SnO/520/H1	SnO/540/H1	SnO/560/H1	SnO/580/H1	SnO/600/H1
α	a	0,0021	0,0028	0,0033	0,0028	0,0029	0,0035
	b	-0,0495	-0,0614	-0,0726	-0,0456	-0,0378	-0,052
	R ²	0,9993	0,9978	0,9914	0,9457	0,9228	0,9317
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,001	0,0011	0,001	0,001	0,0012
	b	-0,0169	-0,0212	-0,0252	-0,0158	-0,0132	-0,0182
	R ²	0,9992	0,9983	0,9928	0,9449	0,9219	0,9321
$-\ln(1 - \alpha)$	a	0,0021	0,0029	0,0035	0,003	0,0031	0,0037
	b	-0,0512	-0,0649	-0,0773	-0,0485	-0,0405	-0,0561
	R ²	0,9991	0,9986	0,9934	0,9444	0,9215	0,9323
$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	a	0,0011	0,0015	0,0017	0,0015	0,0016	0,0018
	b	-0,0256	-0,0324	-0,0387	-0,0243	-0,0203	-0,0281
	R ²	0,9991	0,9986	0,9934	0,9444	0,9215	0,9323
$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,001	0,0012	0,001	0,001	0,0012
	b	-0,0171	-0,0216	-0,0258	-0,0162	-0,0135	-0,0187
	R ²	0,9991	0,9986	0,9934	0,9444	0,9215	0,9323
$\frac{1}{2} \cdot \alpha^2$	a	0,00003	0,00006	0,00009	0,0001	0,0002	0,0002
	b	-0,0004	-0,0009	-0,0013	-0,0027	-0,0026	-0,0037
	R ²	0,7115	0,7622	0,7780	0,8673	0,8541	0,8990
$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$	a	0,00002	0,00004	0,00006	0,0001	0,0001	0,0001
	b	-0,0003	-0,0006	-0,0009	-0,0019	-0,0018	-0,0026
	R ²	0,7094	0,7593	0,7750	0,8643	0,8513	0,8974

Tabela 29. Wartości współczynników a i b równania regresji liniowej oraz współczynnik korelacji (R^2) dla próbek SnO zredukowanych mieszkanką gazów zawierającą 2%obj. H₂.

Funkcja kinetyczna		Seria					
		SnO/500/H2	SnO/520/H2	SnO/540/H2	SnO/560/H2	SnO/580/H2	SnO/600/H2
α	a	0,0021	0,0028	0,0033	0,0028	0,0029	0,0034
	b	-0,048	-0,0668	-0,0726	-0,0459	-0,0382	-0,0533
	R ²	0,9997	0,9988	0,9914	0,9454	0,9223	0,9308
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,001	0,0011	0,001	0,001	0,0012
	b	-0,0164	-0,023	-0,0252	-0,0159	-0,0134	-0,0187
	R ²	0,9998	0,9991	0,9928	0,9445	0,9215	0,9310
$-\ln(1 - \alpha)$	a	0,0022	0,003	0,0035	0,003	0,0031	0,0037
	b	-0,0499	-0,0701	-0,0773	-0,0488	-0,041	-0,0574
	R ²	0,9997	0,9992	0,9934	0,9440	0,9211	0,9311
$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	a	0,0011	0,0015	0,0017	0,0015	0,0016	0,0018
	b	-0,0249	-0,035	-0,0387	-0,0244	-0,0205	-0,0287
	R ²	0,9997	0,9992	0,9934	0,9440	0,9211	0,9311
$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,001	0,0012	0,001	0,001	0,0012
	b	-0,0166	-0,0234	-0,0258	-0,0163	-0,0137	-0,0191
	R ²	0,9997	0,9992	0,9934	0,9440	0,9211	0,9311
$\frac{1}{2} \cdot \alpha^2$	a	0,00003	0,00006	0,00009	0,0001	0,0002	0,0002
	b	-0,0005	-0,0009	-0,0013	-0,0027	-0,0025	-0,0037
	R ²	0,7357	0,7339	0,7780	0,8661	0,8542	0,8923
$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$	a	0,00002	0,00004	0,00006	0,0001	0,0001	0,0001
	b	-0,0003	-0,0006	-0,0009	-0,0018	-0,0018	-0,0026
	R ²	0,7334	0,7311	0,7750	0,8631	0,8514	0,8906

Tabela 30. Wartości współczynników a i b równania regresji liniowej oraz współczynnik korelacji (R^2) dla próbek SnO zredukowanych mieszkanką gazów zawierającą 3%obj. H₂.

Funkcja kinetyczna		Seria					
		SnO/500/H3	SnO/520/H3	SnO/540/H3	SnO/560/H3	SnO/580/H3	SnO/600/H3
α	a	0,0022	0,0028	0,0033	0,0029	0,0036	0,0038
	b	-0,0523	-0,0643	-0,0682	-0,0467	-0,0649	-0,067
	R ²	0,9992	0,9984	0,9897	0,9500	0,9631	0,9388
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,001	0,0011	0,001	0,0012	0,0013
	b	-0,0178	-0,0222	-0,0238	-0,0162	-0,0227	-0,0235
	R ²	0,999	0,9988	0,9912	0,9493	0,9641	0,9402
$-\ln(1 - \alpha)$	a	0,0022	0,003	0,0035	0,0031	0,0038	0,0040
	b	-0,0541	-0,0677	-0,0732	-0,0498	-0,0699	-0,0724
	R ²	0,9989	0,9990	0,9919	0,9489	0,9645	0,9408
$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	a	0,0011	0,0015	0,0017	0,0015	0,0019	0,0020
	b	-0,0271	-0,0338	-0,0366	-0,0249	-0,0350	-0,0362
	R ²	0,9989	0,9990	0,9919	0,9489	0,9645	0,9408
$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,001	0,0012	0,001	0,0013	0,0013
	b	-0,018	-0,0226	-0,0244	-0,0166	-0,0233	-0,0241
	R ²	0,9989	0,9990	0,9919	0,9489	0,9645	0,9408
$\frac{1}{2} \cdot \alpha^2$	a	0,00003	0,00006	0,00009	0,0002	0,0002	0,0002
	b	-0,0005	-0,0009	-0,0014	-0,0029	-0,0026	-0,0038
	R ²	0,7026	0,7487	0,7949	0,8768	0,8484	0,8912
$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$	a	0,00002	0,00004	0,00006	0,0001	0,0001	0,0001
	b	-0,0003	-0,0006	-0,001	-0,002	-0,0018	-0,0027
	R ²	0,7004	0,7458	0,7919	0,8738	0,8457	0,8896

Tabela 31. Wartości współczynników a i b równania regresji liniowej oraz współczynnik korelacji (R^2) dla próbek SnO zredukowanych mieszkanką gazów zawierającą 4%obj. H₂.

Funkcja kinetyczna		Seria					
		SnO/500/H4	SnO/520/H4	SnO/540/H4	SnO/560/H4	SnO/580/H4	SnO/600/H4
α	a	0,0021	0,0027	0,0034	0,0032	0,0036	0,0037
	b	-0,0518	-0,0641	-0,0782	-0,0587	-0,0661	-0,06
	R ²	0,9992	0,9989	0,9945	0,9717	0,9627	0,9331
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,0009	0,0012	0,0011	0,0012	0,0013
	b	-0,0176	-0,022	-0,0271	-0,0205	-0,0231	-0,0212
	R ²	0,9991	0,9991	0,9955	0,9719	0,9635	0,9351
$-\ln(1 - \alpha)$	a	0,0022	0,0028	0,0035	0,0034	0,0038	0,004
	b	-0,0535	-0,0671	-0,0827	-0,0627	-0,0711	-0,0653
	R ²	0,9990	0,9992	0,9959	0,9720	0,9638	0,9361
$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	a	0,0011	0,0014	0,0018	0,0017	0,0019	0,002
	b	-0,0268	-0,0335	-0,0414	-0,0314	-0,0355	-0,0326
	R ²	0,9990	0,9992	0,9959	0,9720	0,9638	0,9361
$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,0009	0,0012	0,0011	0,0013	0,0013
	b	-0,0178	-0,0224	-0,0276	-0,0209	-0,0237	-0,0218
	R ²	0,9990	0,9992	0,9959	0,9720	0,9638	0,9361
$\frac{1}{2} \cdot \alpha^2$	a	0,00002	0,00005	0,00008	0,0002	0,0002	0,0002
	b	-0,0003	-0,0008	-0,0012	-0,0038	-0,0025	-0,0037
	R ²	0,5076	0,7303	0,7534	0,9200	0,8413	0,9074
$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$	a	0,00002	0,00003	0,00005	0,0001	0,0001	0,0002
	b	-0,0002	-0,0005	-0,0008	-0,002	-0,0018	-0,0027
	R ²	0,5148	0,7276	0,7504	0,9174	0,8385	0,9063

Tabela 32. Wartości współczynników a i b równania regresji liniowej oraz współczynnik korelacji (R^2) dla próbek SnO zredukowanych mieszkanką gazów zawierającą 5%obj. H₂.

Funkcja kinetyczna		Seria					
		SnO/500/H5	SnO/520/H5	SnO/540/H5	SnO/560/H5	SnO/580/H5	SnO/600/H5
α	a	0,0021	0,0028	0,0034	0,0029	0,0036	0,0037
	b	-0,0495	-0,0619	-0,0789	-0,0447	-0,066	-0,0625
	R ²	0,9997	0,9982	0,9938	0,9539	0,9635	0,9375
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,001	0,0011	0,001	0,0012	0,0013
	b	-0,0169	-0,0214	-0,0273	-0,0155	-0,0231	-0,022
	R ²	0,9996	0,9986	0,9949	0,9532	0,9642	0,9393
$-\ln(1 - \alpha)$	a	0,0022	0,0029	0,0036	0,003	0,0038	0,004
	b	-0,0513	-0,0652	-0,0836	-0,0476	-0,0709	-0,0677
	R ²	0,9996	0,9988	0,9954	0,9528	0,9644	0,9401
$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	a	0,0011	0,0014	0,0018	0,0015	0,0019	0,002
	b	-0,0257	-0,0326	-0,0418	-0,0238	-0,0355	-0,0339
	R ²	0,9996	0,9988	0,9954	0,9528	0,9644	0,9401
$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0007	0,001	0,0012	0,001	0,0013	0,0013
	b	-0,0171	-0,0217	-0,0279	-0,0159	-0,0236	-0,0226
	R ²	0,9996	0,9988	0,9954	0,9528	0,9644	0,9401
$\frac{1}{2} \cdot \alpha^2$	a	0,00003	0,00006	0,00008	0,0001	0,0002	0,0002
	b	-0,0005	-0,0009	-0,0012	-0,0028	-0,0025	-0,0037
	R ²	0,7219	0,7532	0,7552	0,8810	0,8380	0,9031
$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$	a	0,00002	0,00004	0,00006	0,0001	0,0001	0,0002
	b	-0,0003	-0,0006	-0,0009	-0,0019	-0,0018	-0,00276
	R ²	0,7197	0,7504	0,7522	0,8781	0,8350	0,9018

Tabela 33. Wartości współczynników a i b równania regresji liniowej oraz współczynnik korelacji (R^2) dla próbek SnO zredukowanych mieszkanką gazów zawierającą 10%obj. H₂.

Funkcja kinetyczna		Seria					
		SnO/500/H10	SnO/520/H10	SnO/540/H10	SnO/560/H10	SnO/580/H10	SnO/600/H10
α	a	0,0025	0,0031	0,0027	0,0036	0,0038	0,0037
	b	-0,0513	-0,0651	-0,0321	-0,0587	-0,0661	-0,06
	R ²	0,9950	0,9918	0,9225	0,9560	0,9294	0,8754
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0008	0,0011	0,0009	0,0012	0,0013	0,0013
	b	-0,0176	-0,0225	-0,0111	-0,0229	-0,0238	-0,0211
	R ²	0,9947	0,9922	0,9209	0,9597	0,9335	0,8798
$-\ln(1 - \alpha)$	a	0,0025	0,0033	0,0028	0,0038	0,0041	0,004
	b	-0,0536	-0,0686	-0,034	-0,0708	-0,0736	-0,0654
	R ²	0,9945	0,9923	0,9201	0,9614	0,9355	0,8819
$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	a	0,0013	0,0016	0,0014	0,0019	0,002	0,002
	b	-0,0268	-0,0343	-0,017	-0,0354	-0,0368	-0,0327
	R ²	0,9945	0,9923	0,9201	0,9614	0,9355	0,8819
$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	a	0,0008	0,0011	0,0009	0,0013	0,0014	0,0013
	b	-0,0179	-0,0229	-0,0113	-0,0236	-0,0245	-0,0218
	R ²	0,9945	0,9923	0,9201	0,9614	0,9355	0,8819
$\frac{1}{2} \cdot \alpha^2$	a	0,00005	0,00006	0,00008	0,0001	0,0002	0,0002
	b	-0,0008	-0,0013	-0,0018	-0,0023	-0,0026	-0,0026
	R ²	0,7553	0,7835	0,8294	0,8792	0,8815	0,8820
$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$	a	0,00002	0,00004	0,00006	0,0001	0,0001	0,0002
	b	-0,0005	-0,0009	-0,0013	-0,0016	-0,0018	-0,0018
	R ²	0,7525	0,7807	0,8266	0,8770	0,8799	0,8811

Z zestawionych w tabeli 28 – 33 danych wynika, że najwyższe wartości współczynnika R^2 uzyskuje się dla równań opisujących kontrolę procesu poprzez reakcje chemiczną na granicy faz oraz tworzenie się i wzrost zarodków. Najniższe wartości otrzymano dla kontroli dyfuzyjnej. Tym samym dalsze obliczenia prowadzono z wyłączeniem równań (6) oraz (7) (tabela 27).

Istotnym parametrem charakteryzującym kinetykę procesu jest energia aktywacji (E_a) wyznacza się ją na podstawie równania Archeniusa [200]:

$$k = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (43)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (44)$$

Równanie (44) jest zależnością liniową $y = ax + b$. Z otrzymanej funkcji $\ln k = f(1/T)$ możliwe jest wyliczenie wartości E_a oraz A . W tym celu wykorzystuje się współczynnik kierunkowy a oraz wyraz wolny b :

$$E_a = -(a \cdot R) \quad (45)$$

$$A = e^b \quad (46)$$

W tabelach 34 – 40 zebrano oszacowane na podstawie danych doświadczalnych wartości energii aktywacji (E_a), współczynnika częstości (A), zlogarytmowaną wartość stałej szybkości ($\ln k$) oraz jej wartość średnią ($\ln k_{sr}$).

Z uzyskanych wyników można wnioskować, że różna zawartości wodoru w mieszaninie redukujących nie ma wpływu na stałą szybkości reakcji. Stała uzależniona jest od zmiany temperatury. Wyciągnięto wartości średnie stałej k .

Wykreślono również zależności $\ln k = f(1/T)$ dla przyjętych modeli kinetycznych w przyjętym zakresie temperatur (rys. 111 – 115). Tabele 34 – 40 przedstawiają użyte dane oraz otrzymane wyniki podanych wartości.

Tabela 34. Zestawienie obliczonych wartości lnk , średnich wartości lnk_{sr} oraz błędów wartości średnich (S) dla modelowej funkcji kinetycznej α , w zakresie temperatur 500 - 600°C oraz dla zawartości H_2 od 1 – 10%obj.

T (K)		773	793	813	833	853	873
$1/T \cdot 10^3$		1,294	1,261	1,230	1,200	1,172	1,145
lnk	1% obj. H_2	-10,923	-10,574	-10,421	-10,307	-10,192	-10,186
	2% obj. H_2	-10,866	-10,609	-10,421	-10,309	-10,195	-10,188
	3% obj. H_2	-10,901	-10,586	-10,391	-10,271	-10,196	-10,190
	4% obj. H_2	-10,907	-10,661	-10,449	-10,282	-10,197	-10,184
	5% obj. H_2	-10,887	-10,606	-10,440	-10,294	-10,201	-10,187
	10% obj. H_2	-10,649	-10,435	-10,263	-10,227	-10,205	-10,201
lnk_{sr}		-10,856	-10,579	-10,398	-10,282	-10,198	-10,189
S		$\pm 0,042$	$\pm 0,031$	$\pm 0,028$	$\pm 0,012$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$

Tabela 35. Zestawienie obliczonych wartości lnk , średnich wartości lnk_{sr} oraz błędów wartości średnich (S) dla modelowej funkcji kinetycznej $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, w zakresie temperatur 500 - 600°C oraz dla zawartości H_2 od 1 – 10%obj

T (K)		773	793	813	833	853	873
$1/T \cdot 10^3$		1,294	1,261	1,230	1,200	1,172	1,145
lnk	1% obj. H_2	-12,003	-11,646	-11,489	-11,367	-11,248	-11,241
	2% obj. H_2	-11,945	-11,682	-11,489	-11,369	-11,25	-11,243
	3% obj. H_2	-11,981	-11,659	-11,458	-11,329	-11,252	-11,245
	4% obj. H_2	-11,987	-11,736	-11,518	-11,341	-11,253	-11,239
	5% obj. H_2	-11,966	-11,679	-11,509	-11,353	-11,256	-11,242
	10% obj. H_2	-11,723	-11,503	-11,325	-11,284	-11,261	-11,256
lnk_{sr}		-11,934	-11,651	-11,465	-11,341	-11,253	-11,244
S		$\pm 0,043$	$\pm 0,032$	$\pm 0,029$	$\pm 0,013$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$

Tabela 36. Zestawienie obliczonych wartości lnk , średnich wartości lnk_{sr} oraz błędów wartości średnich (S) dla modelowej funkcji kinetycznej $-\ln(1-\alpha)$, w zakresie temperatur 500 - 600°C, oraz dla zawartości H_2 od 1 – 10%obj.

T (K)		773	793	813	833	853	873
$1/T \cdot 10^3$		1,294	1,261	1,230	1,200	1,172	1,145
lnk	1% obj. H_2	-10,896	-10,535	-10,375	-10,249	-10,127	-10,12
	2% obj. H_2	-10,836	-10,57	-10,375	-10,251	-10,13	-10,123
	3% obj. H_2	-10,873	-10,547	-10,343	-10,211	-10,131	-10,125
	4% obj. H_2	-10,879	-10,625	-10,404	-10,223	-10,132	-10,119
	5% obj. H_2	-10,858	-10,568	-10,395	-10,235	-10,136	-10,121
	10% obj. H_2	-10,612	-10,389	-10,208	-10,164	-10,141	-10,136
lnk_{sr}		-10,826	-10,539	-10,350	-10,222	-10,133	-10,124
S		$\pm 0,044$	$\pm 0,033$	$\pm 0,030$	$\pm 0,013$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$

Tabela 37. Zestawienie obliczonych wartości lnk , średnich wartości lnk_{sr} oraz błędów wartości średnich (S) dla modelowej funkcji kinetycznej $-\ln(1-\alpha)^{1/2}$, w zakresie temperatur 500 - 600°C, oraz dla zawartości H_2 od 1 – 10%obj.

T (K)		773	793	813	833	853	873
$1/T \cdot 10^3$		1,294	1,261	1,230	1,200	1,172	1,145
lnk	1% obj. H_2	-11,589	-11,228	-11,068	-10,942	-10,82	-10,813
	2% obj. H_2	-11,53	-11,264	-11,068	-10,944	-10,823	-10,816
	3% obj. H_2	-11,566	-11,24	-11,036	-10,904	-10,825	-10,818
	4% obj. H_2	-11,572	-11,318	-11,097	-10,916	-10,825	-10,812
	5% obj. H_2	-11,551	-11,261	-11,088	-10,928	-10,829	-10,814
	10% obj. H_2	-11,305	-11,082	-10,901	-10,857	-10,834	-10,829
lnk_{sr}		-11,519	-11,232	-11,043	-10,915	-10,826	-10,817
S		$\pm 0,044$	$\pm 0,033$	$\pm 0,030$	$\pm 0,013$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$

Tabela 38. Zestawienie obliczonych wartości lnk , średnich wartości lnk_{sr} oraz błędów wartości średnich (S) dla modelowej funkcji kinetycznej $-\ln(1-\alpha)^{1/3}$, w zakresie temperatur 500 - 600°C, oraz dla zawartości H_2 od 1 – 10%obj.

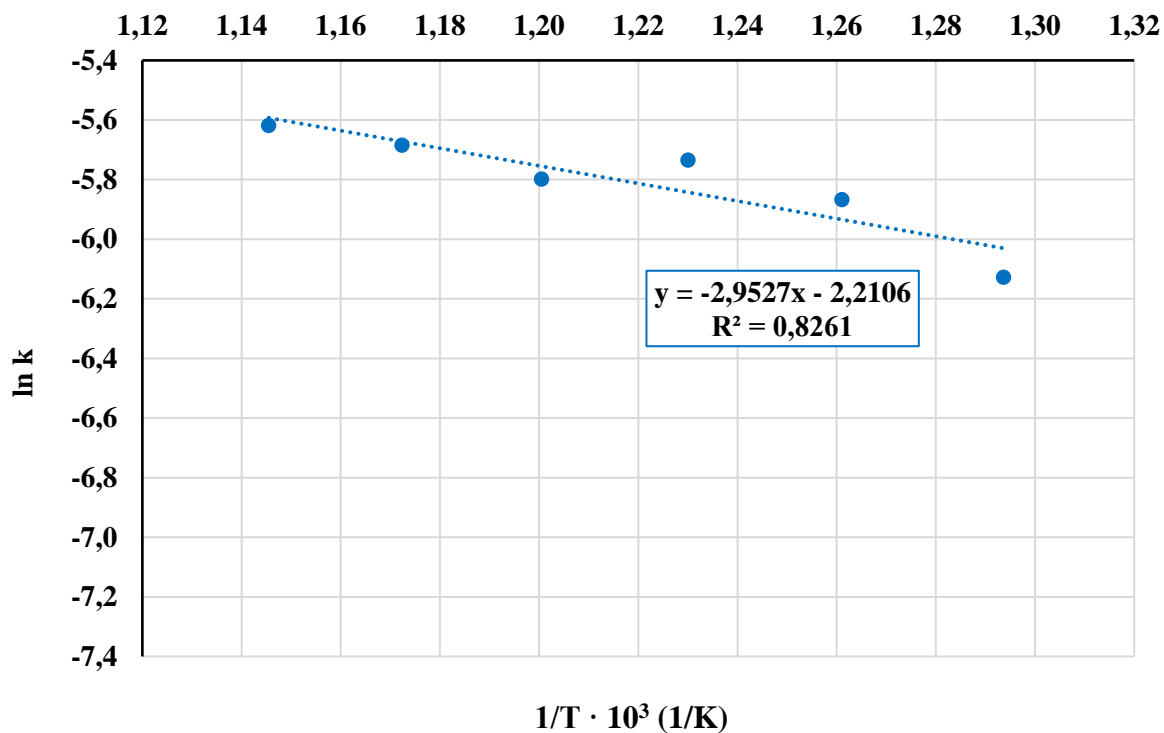
T (K)		773	793	813	833	853	873
1/T · 10 ³		1,294	1,261	1,230	1,200	1,172	1,145
lnk	1% obj. H ₂	-11,994	-11,633	-11,473	-11,348	-11,226	-11,219
	2% obj. H ₂	-11,935	-11,669	-11,473	-11,35	-11,228	-11,221
	3% obj. H ₂	-11,972	-11,645	-11,442	-11,309	-11,23	-11,223
	4% obj. H ₂	-11,977	-11,724	-11,503	-11,321	-11,231	-11,217
	5% obj. H ₂	-11,957	-11,666	-11,493	-11,334	-11,234	-11,22
	10% obj. H ₂	-11,711	-11,487	-11,307	-11,263	-11,24	-11,234
lnk_{sr}		-11,924	-11,637	-11,449	-11,321	-11,232	-11,222
S		± 0,043	± 0,033	± 0,030	± 0,013	± 0,002	± 0,002

Tabela 39. Zestawienie obliczonych wartości lnk , średnich wartości lnk_{sr} oraz błędów wartości średnich (S) dla modelowej funkcji kinetycznej $\frac{1}{2}\alpha^2$, w zakresie temperatur 500 - 600°C, oraz dla zawartości H_2 od 1 – 10%obj.

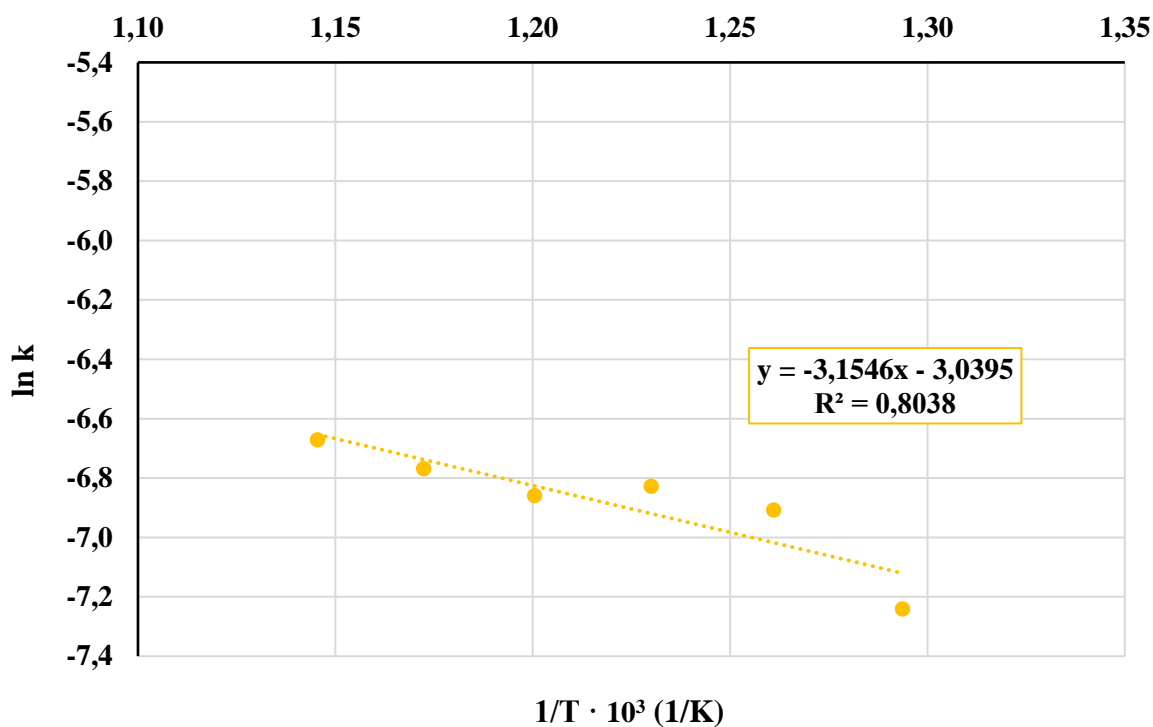
T (K)		773	793	813	833	853	873
1/T · 10 ³		1,294	1,261	1,230	1,200	1,172	1,145
lnk	1% obj. H ₂	-14,533	-13,835	-13,529	-13,206	-12,976	-12,963
	2% obj. H ₂	-14,418	-13,904	-13,529	-13,209	-12,981	-12,968
	3% obj. H ₂	-14,489	-13,859	-13,469	-13,133	-12,984	-12,971
	4% obj. H ₂	-14,5	-14,009	-13,586	-13,156	-12,986	-12,96
	5% obj. H ₂	-14,461	-13,899	-13,567	-13,179	-12,992	-12,965
	10% obj. H ₂	-13,984	-13,556	-13,213	-13,045	-13,002	-12,992
lnk_{sr}		-14,398	-13,844	-13,482	-13,155	-12,987	-12,970
S		± 0,084	± 0,062	± 0,056	± 0,025	± 0,004	± 0,005

Tabela 40. Zestawienie obliczonych wartości $\ln k$, średnich wartości $\ln k_{\text{sr}}$ oraz błędów wartości średnich (S) dla modelowej funkcji kinetycznej $1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)$, w zakresie temperatur 500 - 600°C, oraz dla zawartości H₂ od 1 – 10%obj.

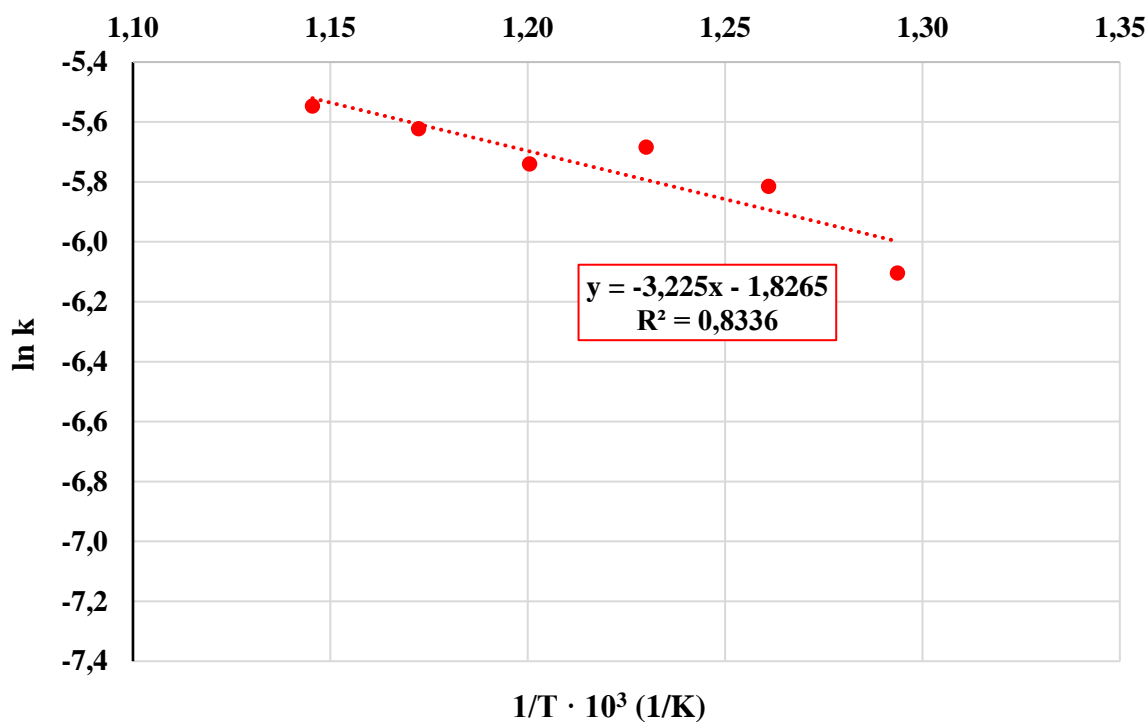
T (K)		773	793	813	833	853	873
$1/T \cdot 10^3$		1,294	1,261	1,230	1,200	1,172	1,145
ln k	1% obj. H ₂	-6,908	-6,199	-5,887	-5,458	-5,222	-5,209
	2% obj. H ₂	-6,792	-6,269	-5,887	-5,462	-5,227	-5,214
	3% obj. H ₂	-6,863	-6,223	-5,826	-5,383	-5,231	-5,217
	4% obj. H ₂	-6,875	-6,377	-5,945	-5,407	-5,232	-5,206
	5% obj. H ₂	-6,834	-6,264	-5,926	-5,431	-5,239	-5,211
	10% obj. H ₂	-6,351	-5,914	-5,564	-5,294	-5,249	-5,239
ln k_{sr}		-6,771	-6,208	-5,839	-5,406	-5,233	-5,216
S		± 0,085	± 0,064	± 0,058	± 0,026	± 0,004	± 0,005



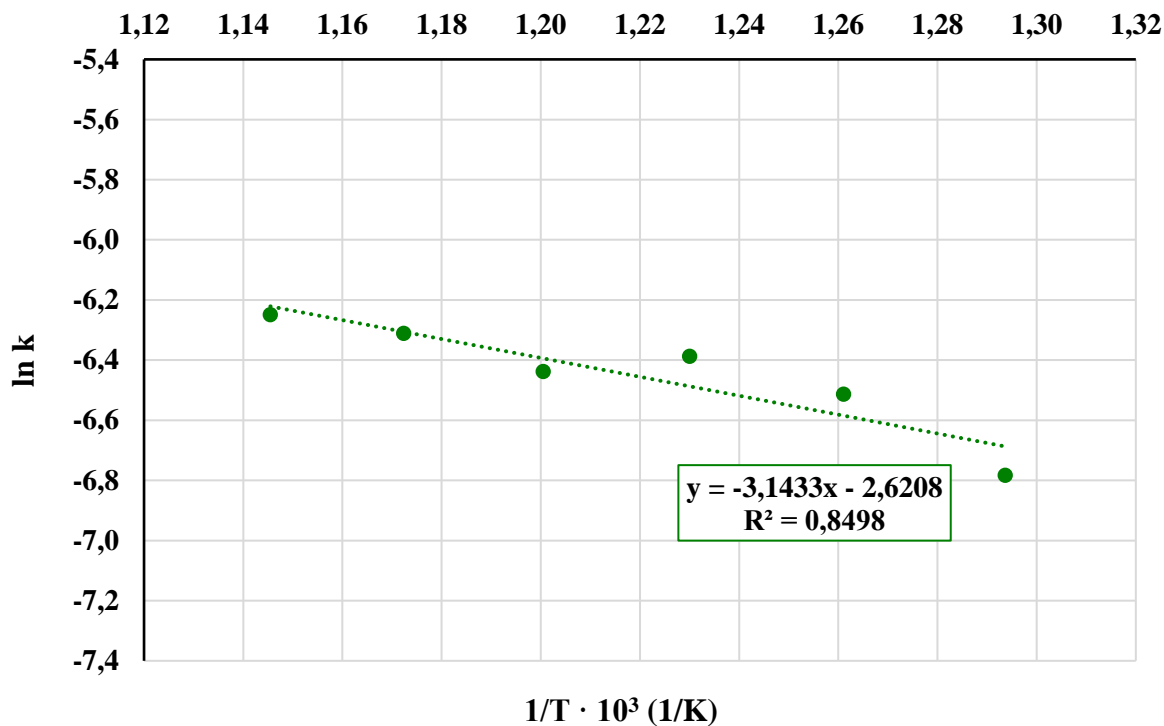
Rys. 111. Zmiana wartości $\ln k$ dla poszczególnych prób procesu redukcji SnO w zależności od temperatury, dla modelu kinetycznego $\alpha = kt$.



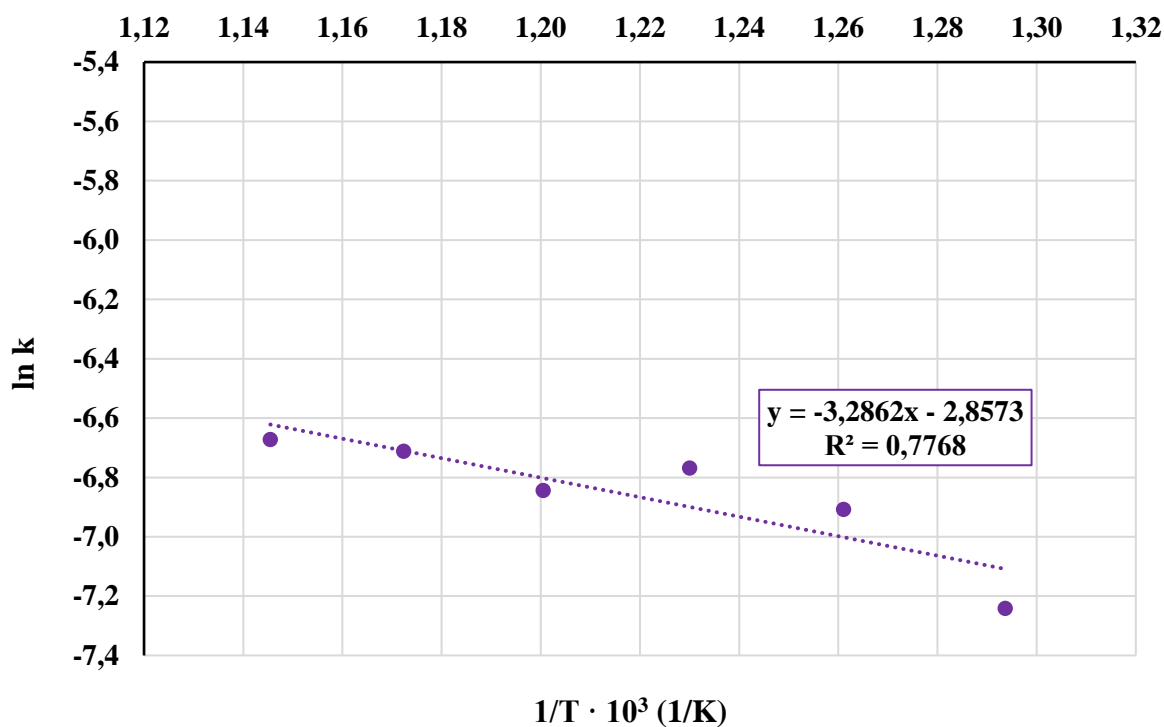
Rys. 112. Zmiana wartości $\ln k$ dla poszczególnych prób procesu redukcji SnO w zależności od temperatury, dla modelu kinetycznego $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$.



Rys. 113. Zmiana wartości $\ln k$ dla poszczególnych prób procesu redukcji SnO w zależności od temperatury, dla modelu kinetycznego $-\ln(1 - \alpha) = kt$.



Rys. 114. Zmiana wartości $\ln k$ dla poszczególnych prób procesu redukcji SnO w zależności od temperatury, dla modelu kinetycznego $-\ln(1 - \alpha)^{1/2} = kt$.



Rys. 115. Zmiana wartości $\ln k$ dla poszczególnych prób procesu redukcji SnO w zależności od temperatury, dla modelu kinetycznego $-\ln(1 - \alpha)^{1/3} = kt$.

Dla obliczonych wartości, wyznaczono linię trendu, jej dopasowanie oraz równanie regresji liniowej. Z danych charakteryzujących nachylenie obliczono E_a oraz A . Otrzymane wyniki zaprezentowano w tabeli 41.

Niestety trudno jest porównać otrzymane wyniki z wiedzą literaturową. Większość prac badawczych skupiona jest na procesach związanych z SnO_2 , tlenkami mieszanymi lub innymi postaciami chemicznymi tych tlenków [56, 76, 201 – 204]. Procesy opisane w tych pracach odnoszą się przede wszystkim do charakterystyki kinetycznej procesów hydrolizy cyny lub jej związków [46, 204 – 207], procesów dysproporcjonowania [72, 73, 208] lub skupiających się na innego typu redukcji, przykładowo redukcji elektrolitycznej [209, 210] oraz na reakcjach innych niż redukcja wodorem (np. CO lub CH_4) [87, 211 – 215].

Tabela 41. Parametry kinetyczne dla poszczególnych modeli kinetycznych kontroli procesu redukcji SnO .

Parametry kinetyczne					
Forma zintegrowana równania kinetycznego	Równanie regresji liniowej ($y = ax + b$)	Parametr „a” regresji ($-E_a/R$)	Energia aktywacji „ E_a ” ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Parametr „b” regresji ($\text{Ln } A$)	Współczynnik częstotliwości „ A ” (min^{-1})
$\alpha = kt$	$y = -2,9527x - 2,2106$	-2,9527	24,55	-2,2106	0,1096
$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$	$y = -3,1546x - 3,0395$	-3,1546	26,23	-3,0395	0,0479
$-\ln(1 - \alpha) = kt$	$y = -3,2250x - 1,8265$	-3,2250	26,81	-1,8265	0,1610
$-\ln(1 - \alpha)^{1/2} = kt$	$y = -3,1433x - 2,6208$	-3,1433	26,13	-2,6208	0,0727
$-\ln(1 - \alpha)^{1/3} = kt$	$y = -3,2862x - 2,8573$	-3,2862	27,32	-2,8573	0,0574

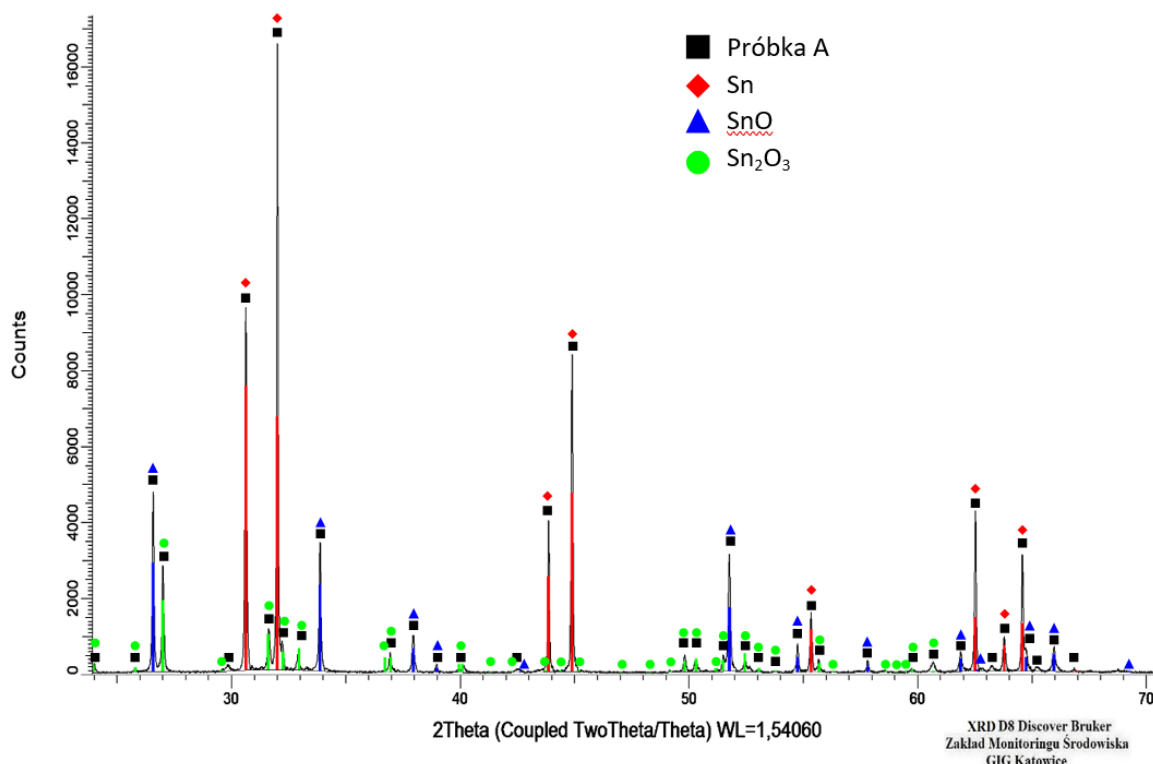
5.3. Identyfikacja faz oraz zachodzących zmian w redukowanym materiale

5.3.1. Wyniki badań XRD

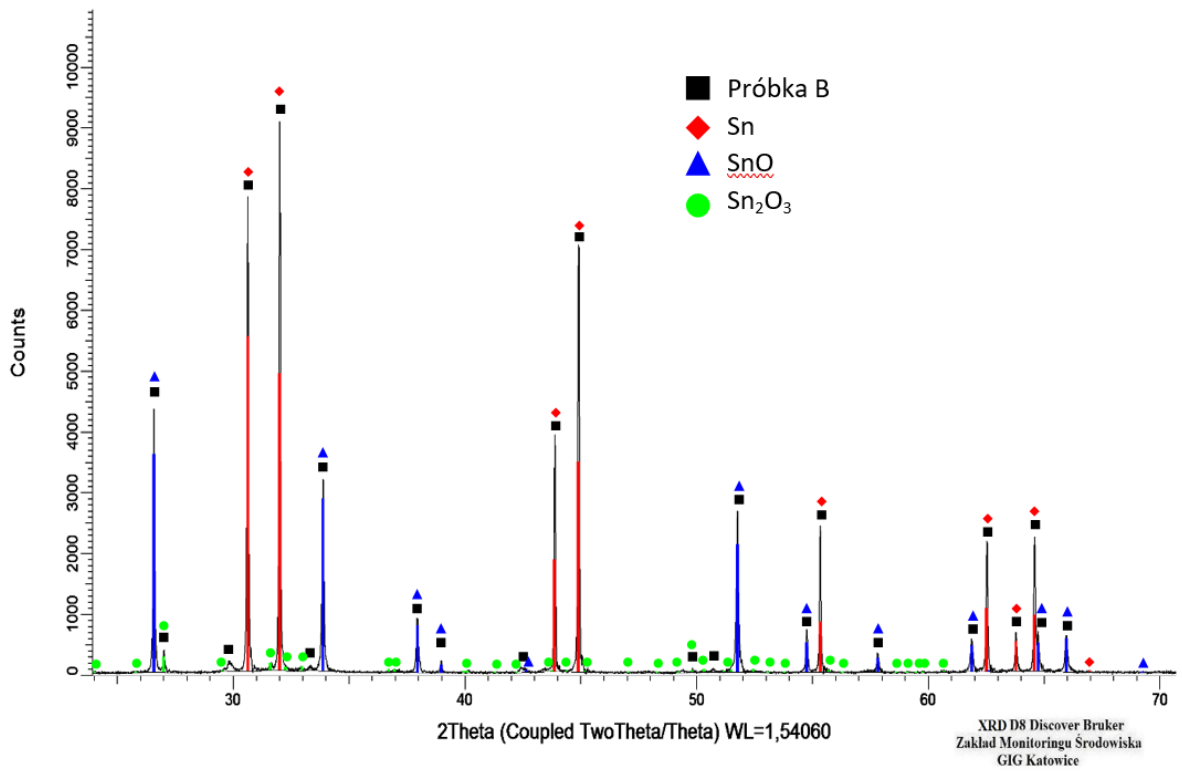
Badania zostały wykonane w celu identyfikacji form cyny występujących w próbkach, po zakończonym procesie redukcji wodorem.

Wyniki jakie uzyskano z badań XRD przedstawiono za pomocą wykresów intensywności zliczeń od kąta odbicia promieniowania (2θ). Wykresy dla poszczególnych próbek przedstawiono na rys. 116 – 121, zaś wyniki w postaci zbiorczej przedstawiono na rys. 122 – 129. W celu lepszego zobrazowania różnic pomiędzy próbkami, wykres zbiorczy rozłożono na mniejsze zakresy analityczne

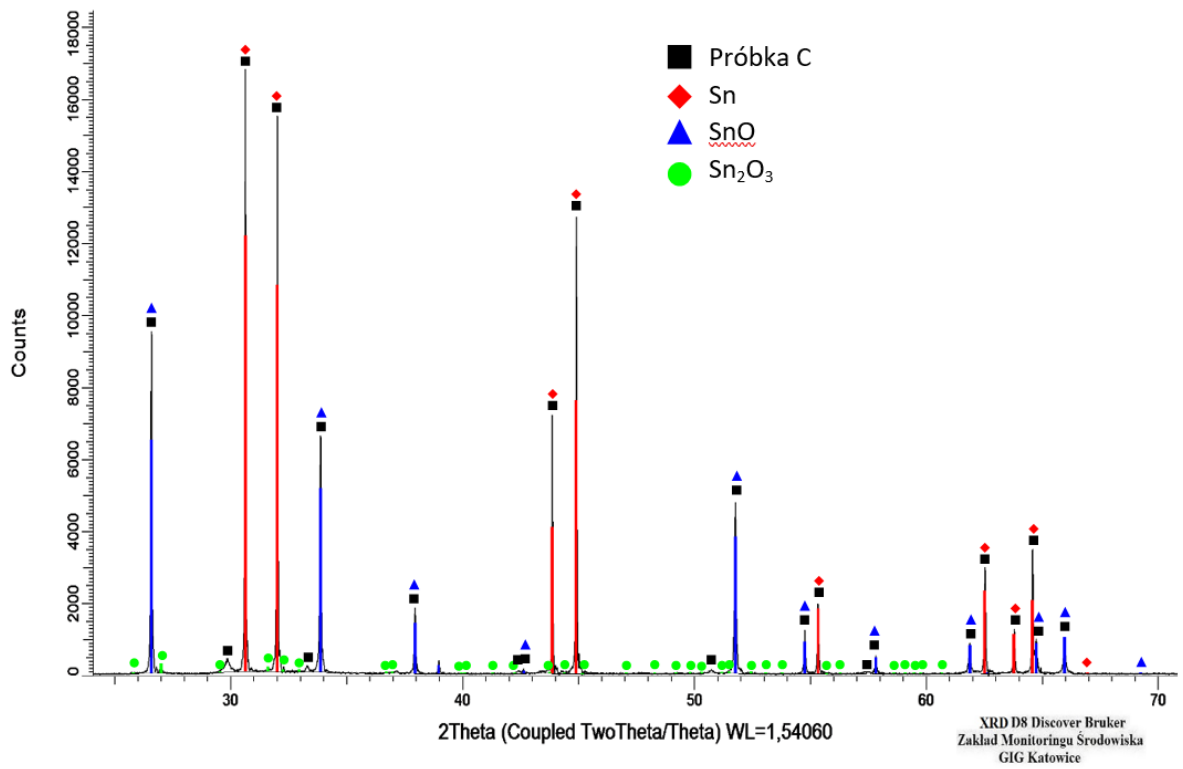
Otrzymane wyniki wskazują, iż w próbkach zredukowanych wodorem, w niższych temperaturach (500 – 560°C) nadal występują formy utlenione cyny (rys. 116 – 119, rys. 122 – 129). Przy stosowaniu temperatury 580°C (rys. 120, rys. 122 – 129) oraz 600°C (rys. 121, rys. 126 – 129) nie obserwuje się pików występujących od forma tlenkowych, co potwierdza całkowitej redukcji SnO do Sn.



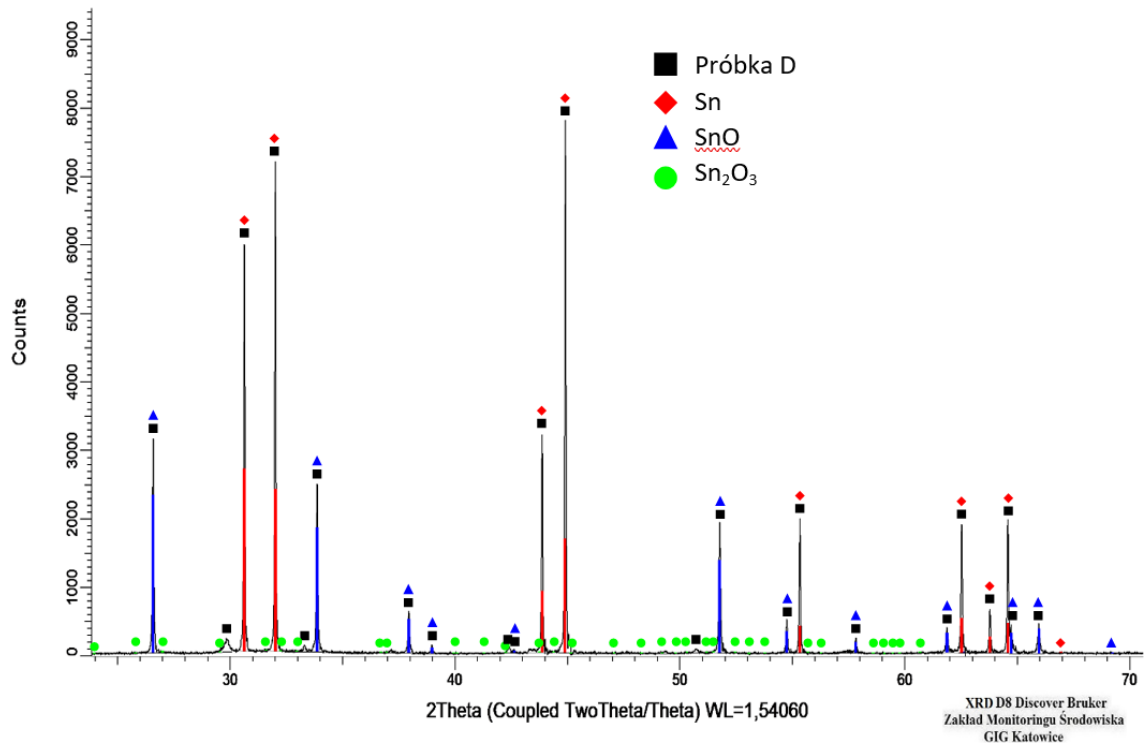
Rys. 116. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbki A.



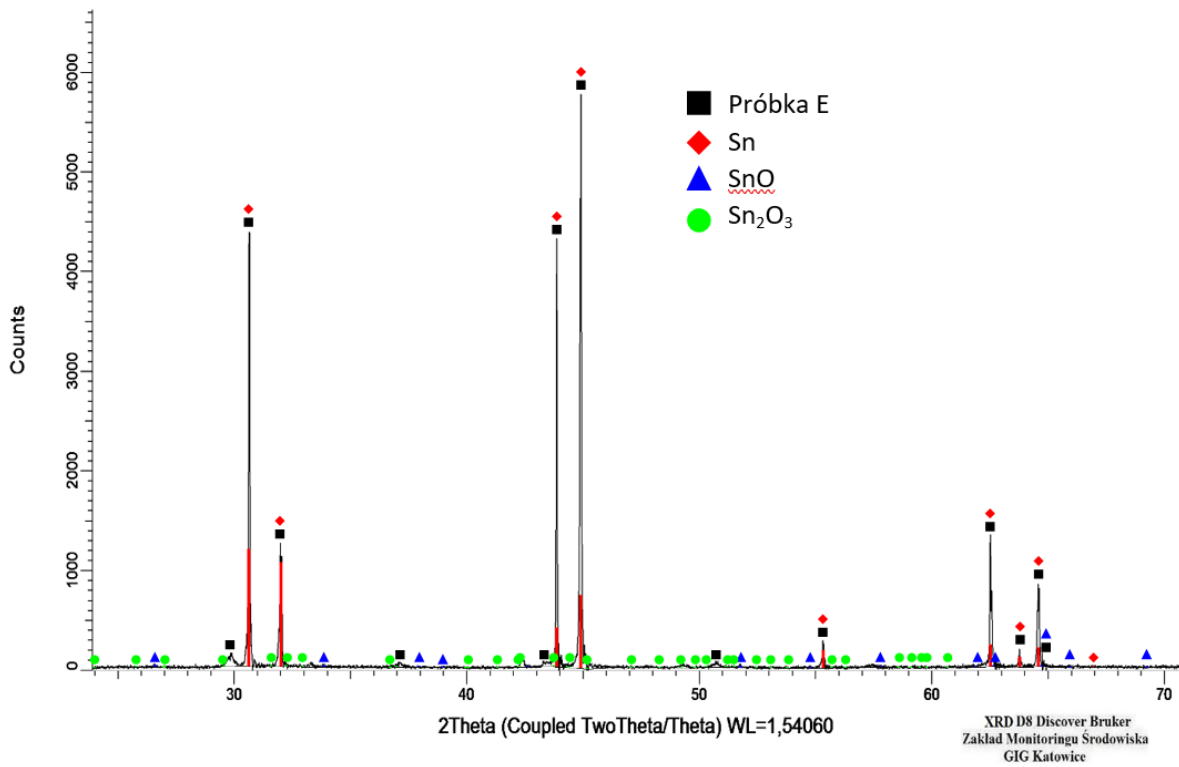
Rys. 117. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbki B.



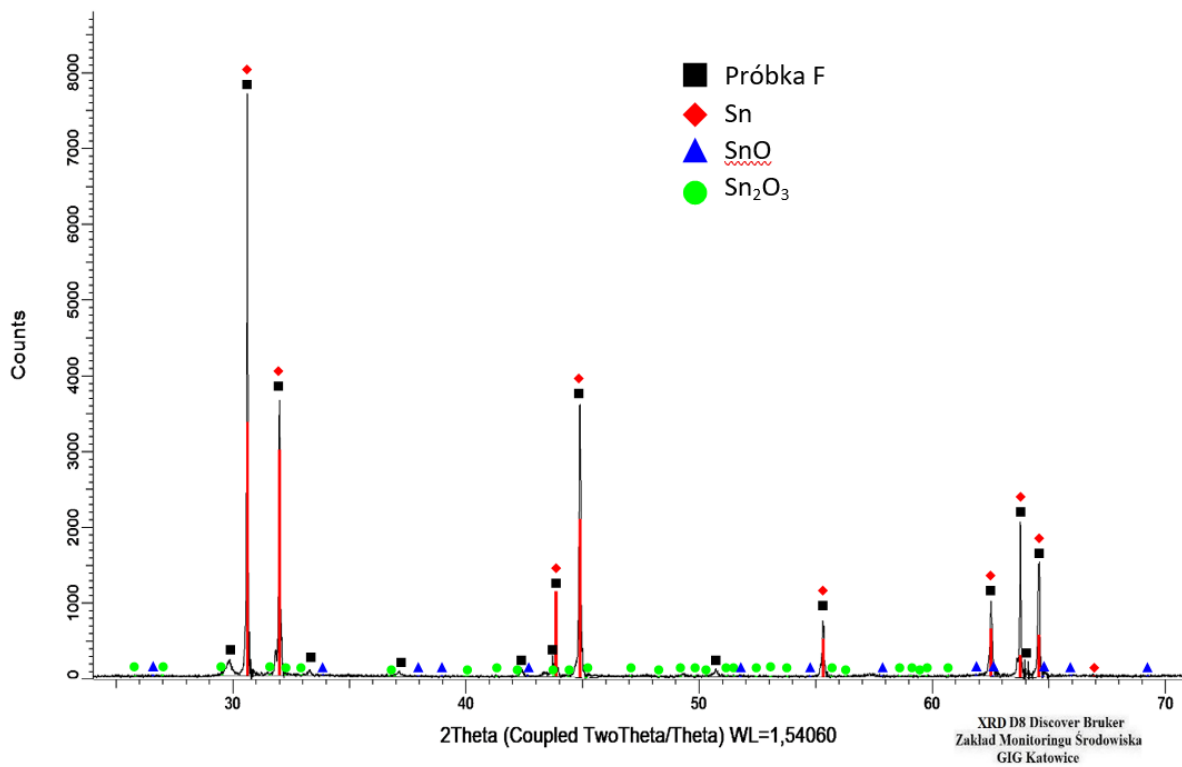
Rys. 118. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbki C.



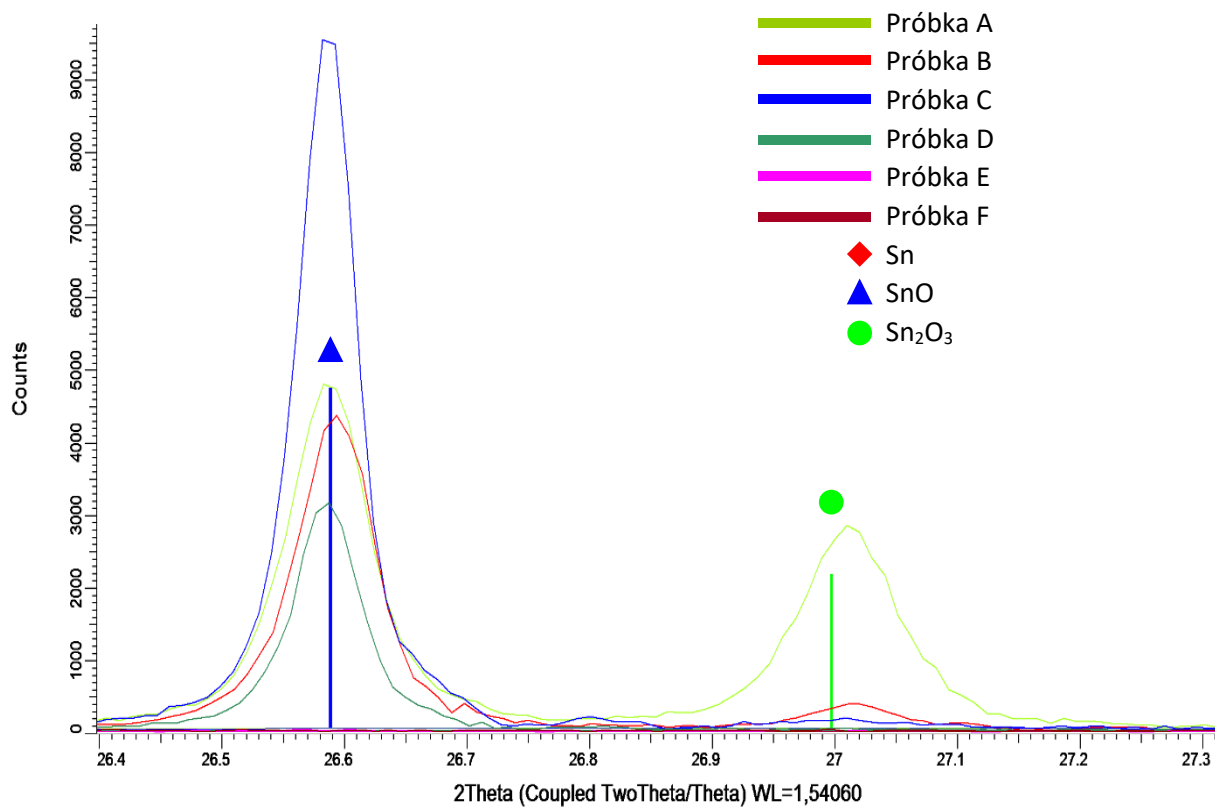
Rys. 119. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbki D.



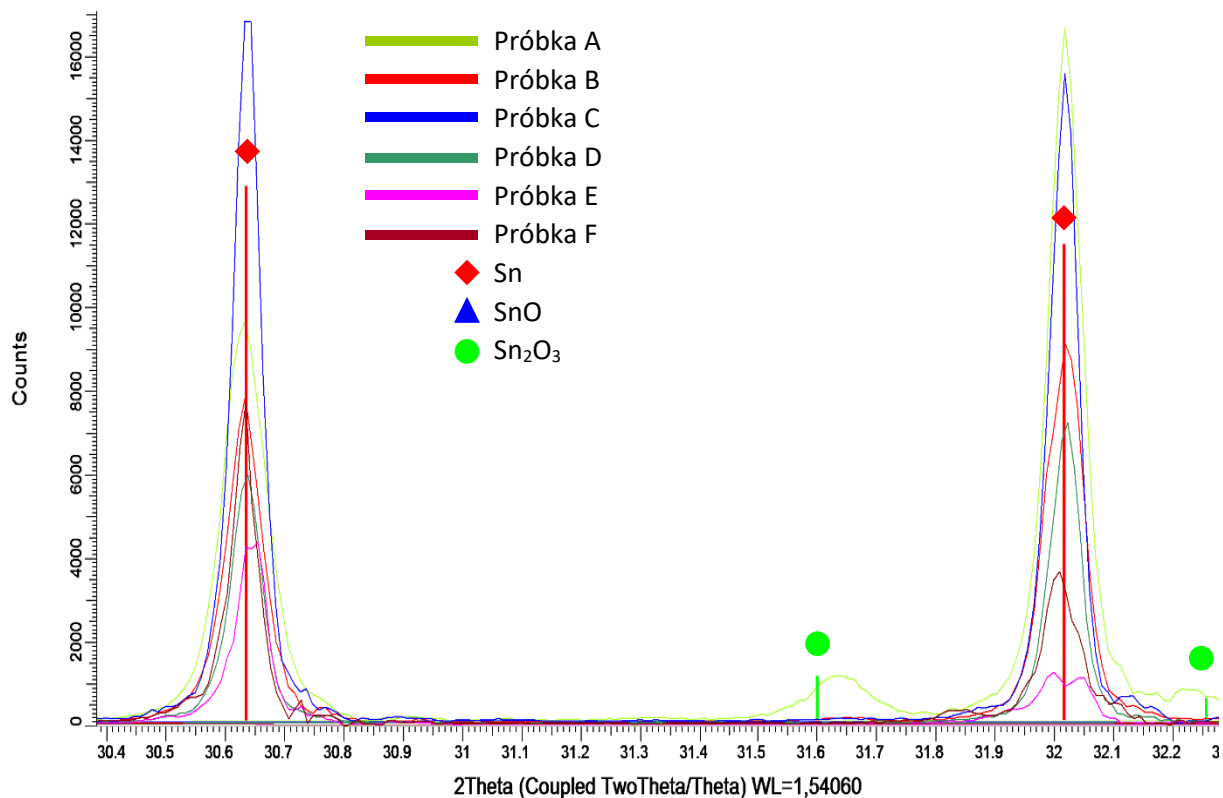
Rys. 120. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbki E.



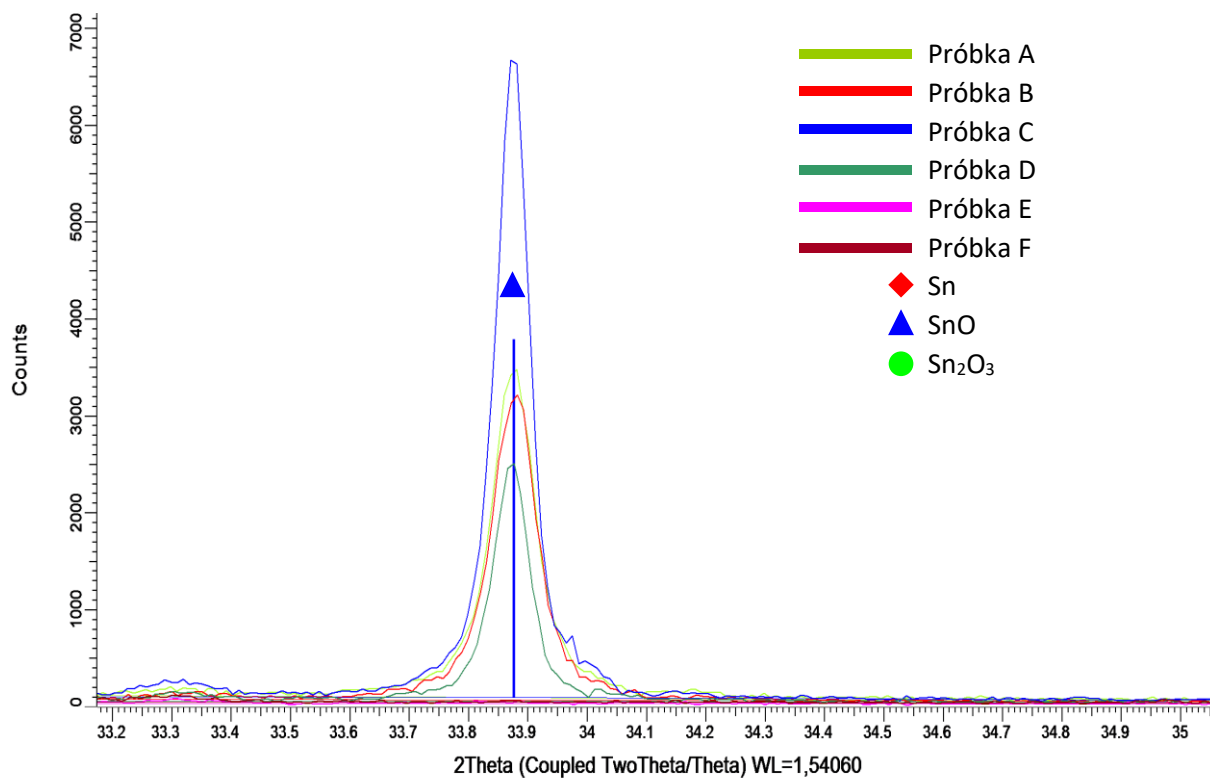
Rys. 121. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbki F



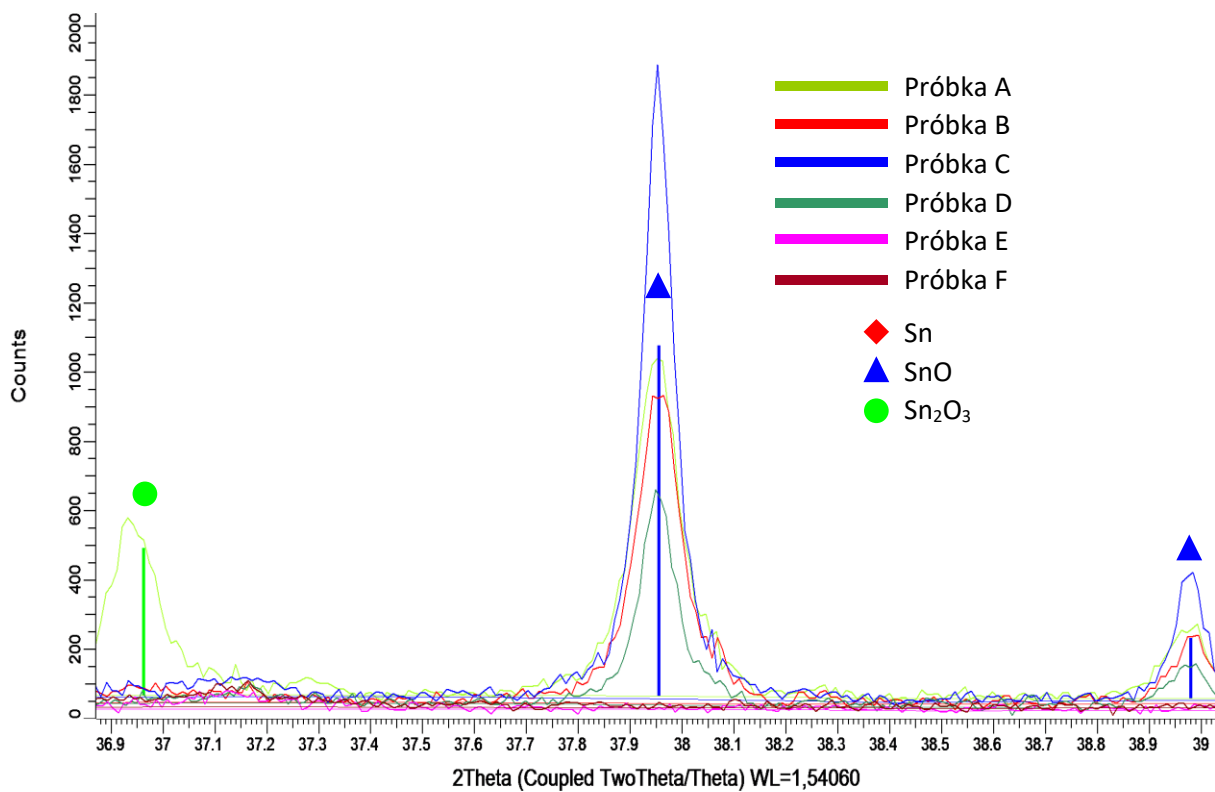
Rys. 122. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbek A – F, zakres 2 θ : 26,4- 27,3.



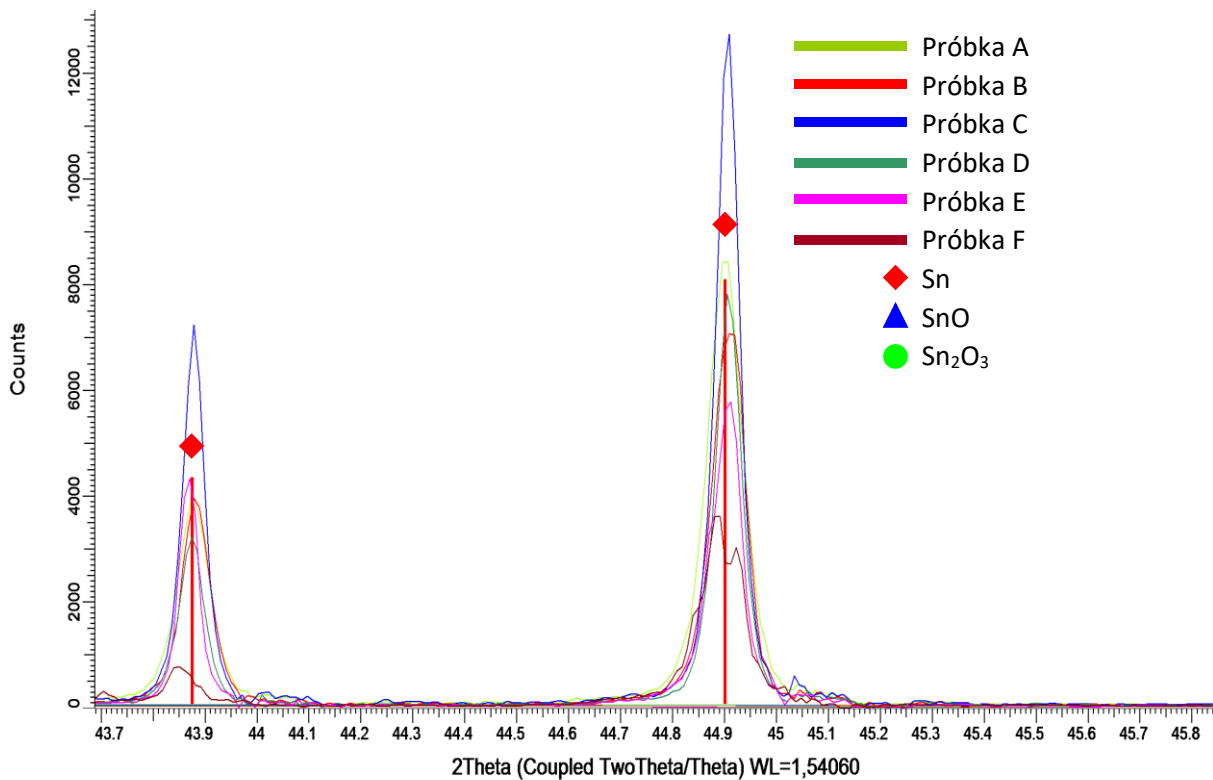
Rys. 123. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbek A – F, zakres 2θ: 30,4- 32,3.



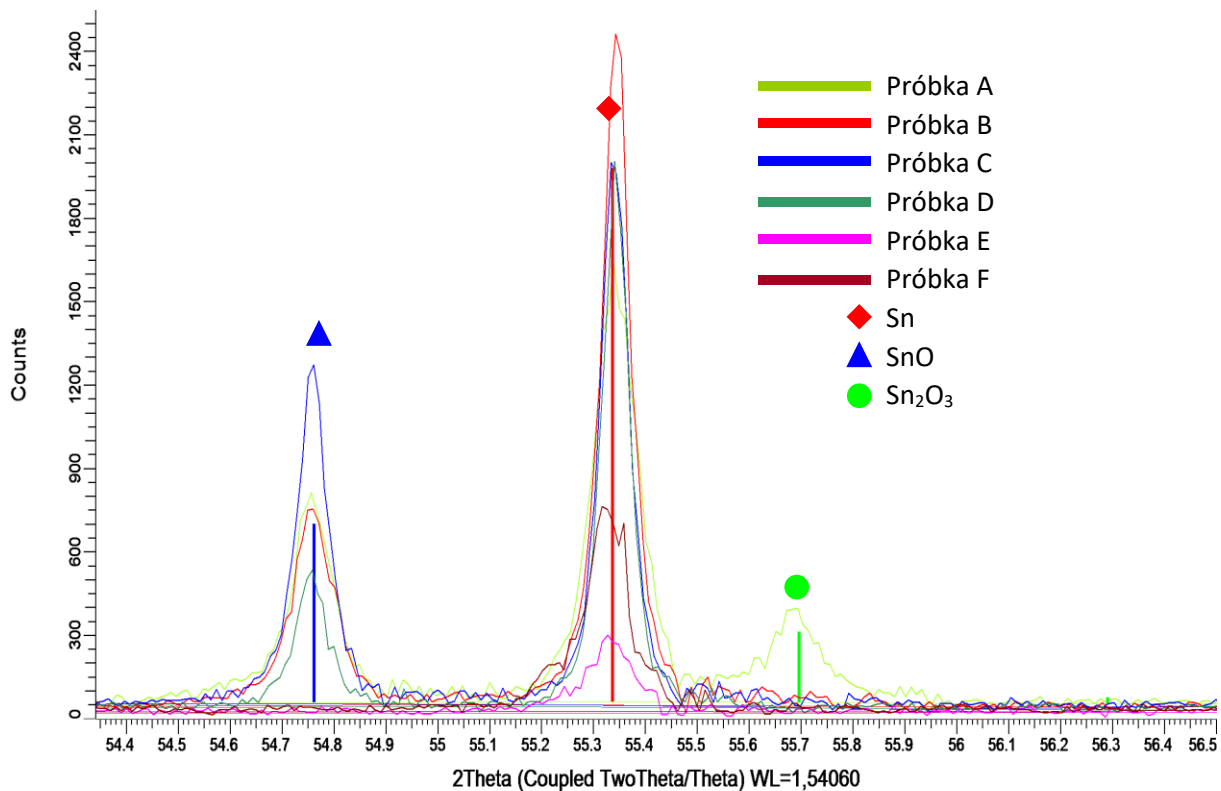
Rys. 124. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbek A – F, zakres 2θ: 33,2- 35,0.



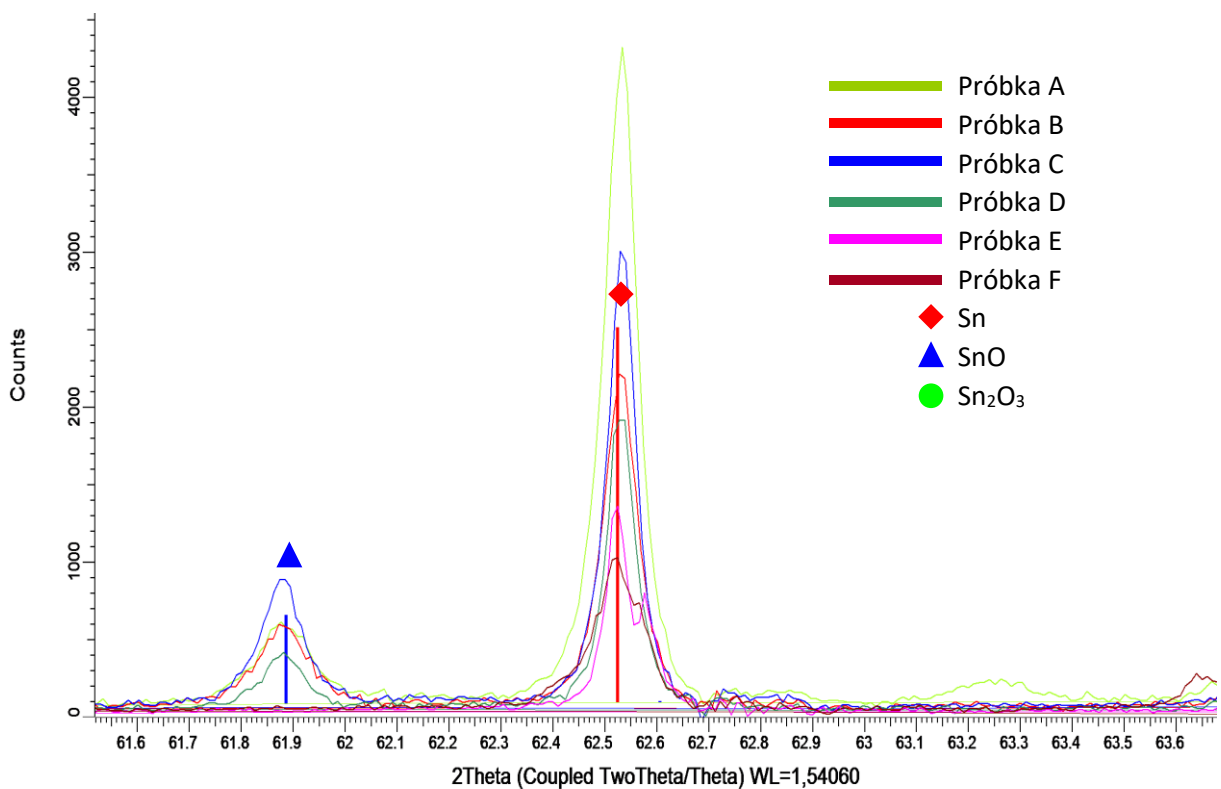
Rys. 125. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbek A – F, zakres 2 Θ : 36,9- 39,0.



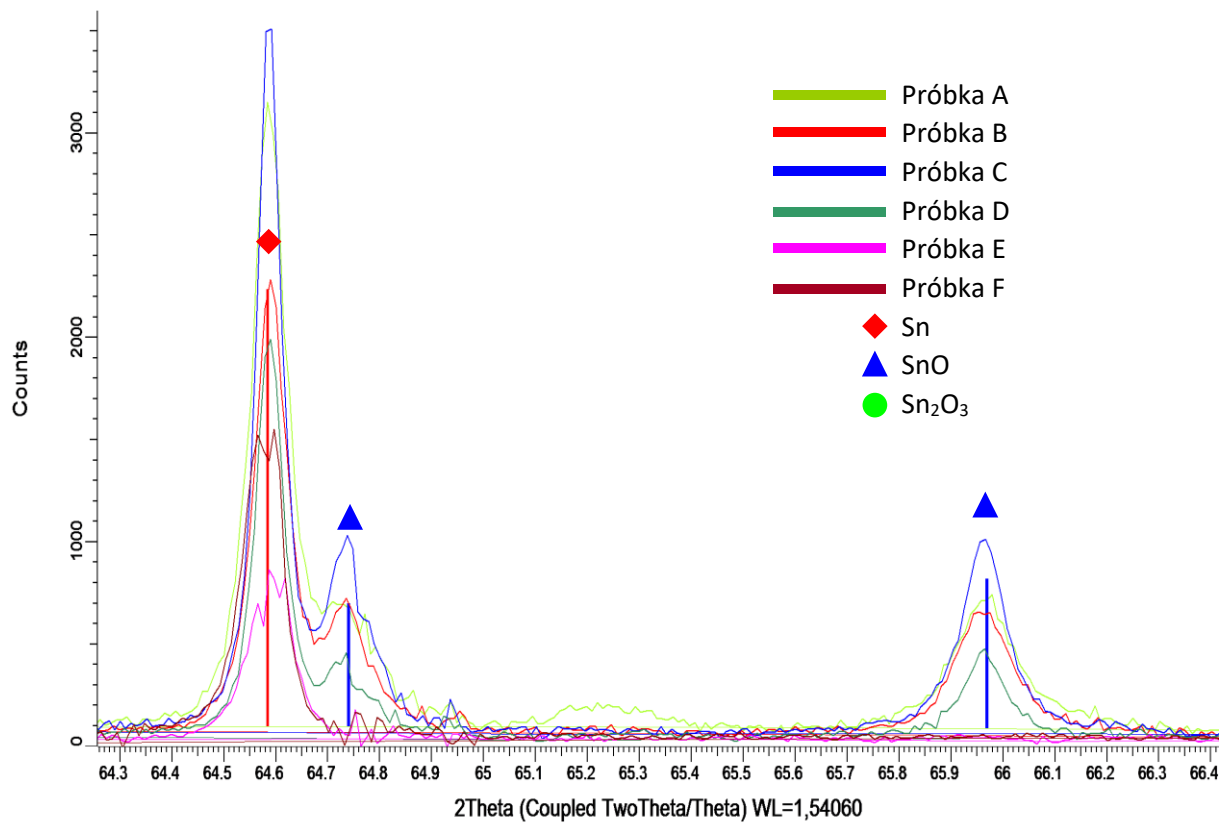
Rys. 126. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbek A – F, zakres 2 Θ : 43,7- 45,8.



Rys. 127. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbek A – F, zakres 2 θ : 54,4- 56,5.



Rys. 128. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbek A – F, zakres 2 θ : 61,6- 63,6.



Rys. 129. Wynik analizy XRD uzyskany dla próbek A – F, zakres 2θ: 64,3- 66,4.

5.3.2. Wyniki badań SEM – EDS

W celu sprawdzenia składu chemicznego oraz form w jakich występują składniki próbki po zakończonym procesie redukcji wodorem, wykonano badania SEM – EDS.

Uzyskane wyniki z analizy EDS przedstawiono w tabelach 42 – 47. Obszary naświetlane promieniowaniem rentgenowskim, z których następnie odczytano prezentowane wyniki składu pierwiastkowego próbek przedstawiono na rys. 130 (próbka A), rys. 131 (próbka B), rys. 132 (próbka C), rys. 133 (próbka D), rys. 134 (próbka E), rys. 135 (próbka F).

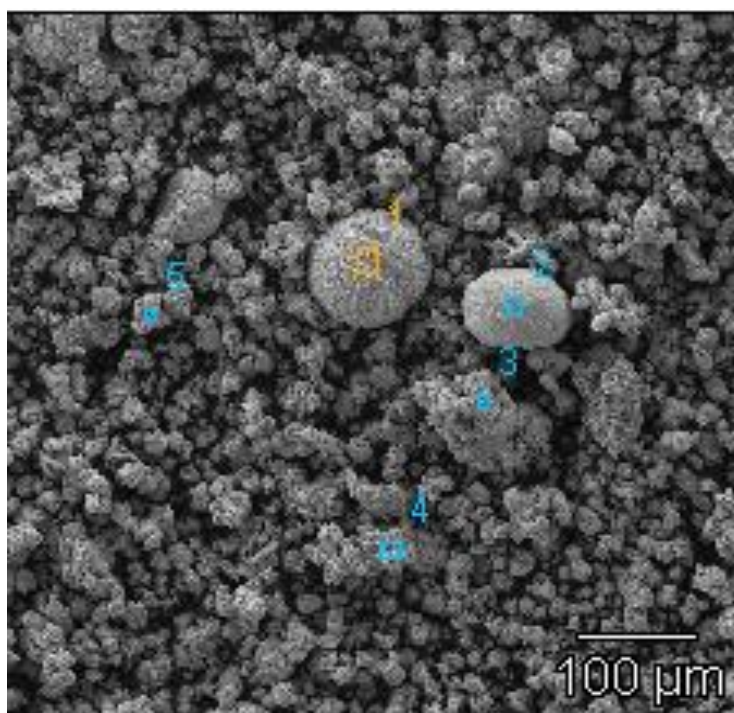
Dodatkowo w pracy umieszczono fotografie SEM dla próbek A – F w celu zaprezentowania zmian struktury powierzchni redukowanego SnO (rys. 140 – 163).

Dla porównania fotografie SEM wykonano również dla materiału wyjściowy jakim był zakupiony, syntetyczny SnO (rys. 136 – 139).

Fotografie SEM dla poszczególnych próbek wykonano w różnym powiększeniu, aby lepiej przedstawić zmiany struktury materiału badanego, zachodzące przy procesach redukcji prowadzonych w różnych temperaturach.

Zgodnie z uzyskanymi wynikami EDS, trudno jednoznacznie stwierdzić jakie formy cyny występują w próbkach i w jakim kierunku przebiega proces redukcji SnO.

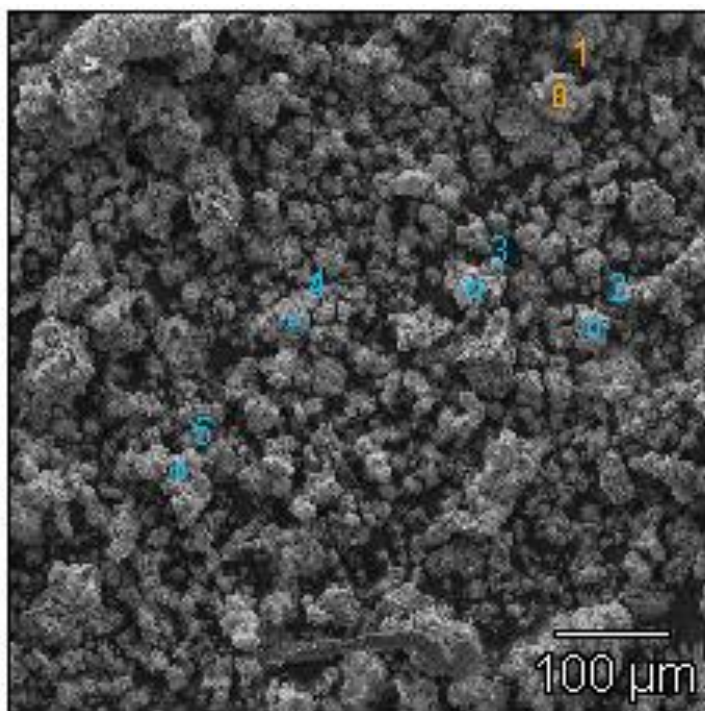
Wykonane zdjęcia mikroskopowe SEM wskazują na zmiany postaci badanego materiału, który początkowo amorficzny, nieregularny, przybiera formę sferyczną, regularną. Widoczna jest również różnica w ilości obserwowanych sferycznych obiektów w próbkach zgodnie ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu. To może świadczyć o większym wpływie temperatury na proces redukcji SnO niż sama ilość zastosowanego wodoru, w użytej gazowej mieszance redukującej.



Rys. 130. Obraz SEM uzyskany dla próbki A, wraz z oznaczonym obszarem pomiarów EDS. Powiększenie x200.

Tabela 42. Wyniki analizy EDS dla próbki A.

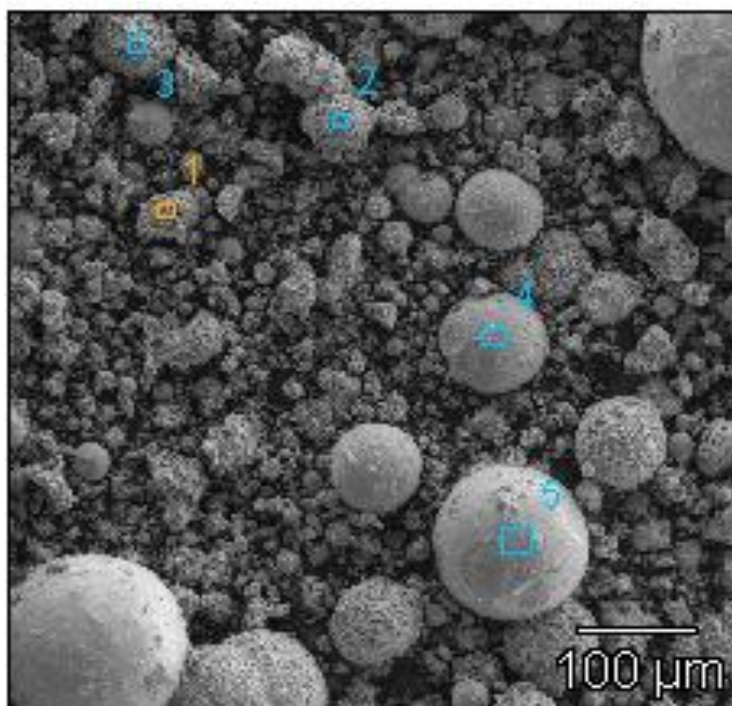
Nazwa próbki	Punkt pomiarowy	Odczyt	Oznaczona zawartość
			Sn ± 1σ (%mas.)
SnO/500	(1)	1	100,0 ± 1,3
		2	100,0 ± 1,3
	(2)	1	99,6 ± 1,3
		2	98,7 ± 1,3
	(3)	1	100,0 ± 1,3
		2	100,0 ± 1,3
	(4)	1	100,0 ± 1,4
		2	100,0 ± 1,4
	(5)	1	100,0 ± 1,1
		2	100,0 ± 1,1



Rys. 131. Obraz SEM uzyskany dla próbki B, wraz z oznaczonym obszarem pomiarów EDS. Powiększenie x200.

Tabela 43. Wyniki analizy EDS dla próbki B.

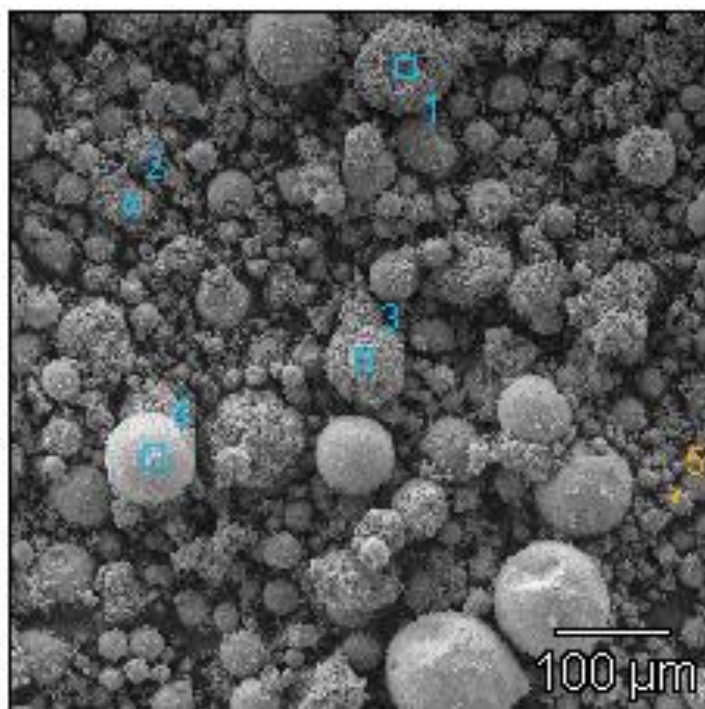
Nazwa próbki	Punkt pomiarowy	Odczyt	Oznaczona zawartość
			Sn ± 1σ (%mas.)
SnO/520	(1)	1	100,0 ± 1,0
		2	100,0 ± 1,0
	(2)	1	100,0 ± 1,0
		2	100,0 ± 1,0
	(3)	1	100,0 ± 1,5
		2	100,0 ± 1,5
	(4)	1	100,0 ± 1,5
		2	100,0 ± 1,5
	(5)	1	100,0 ± 1,0
		2	100,0 ± 1,0



Rys. 132. Obraz SEM uzyskany dla próbki C, wraz z oznaczonym obszarem pomiarów EDS. Powiększenie x200.

Tabela 44. Wyniki analizy EDS dla próbki C.

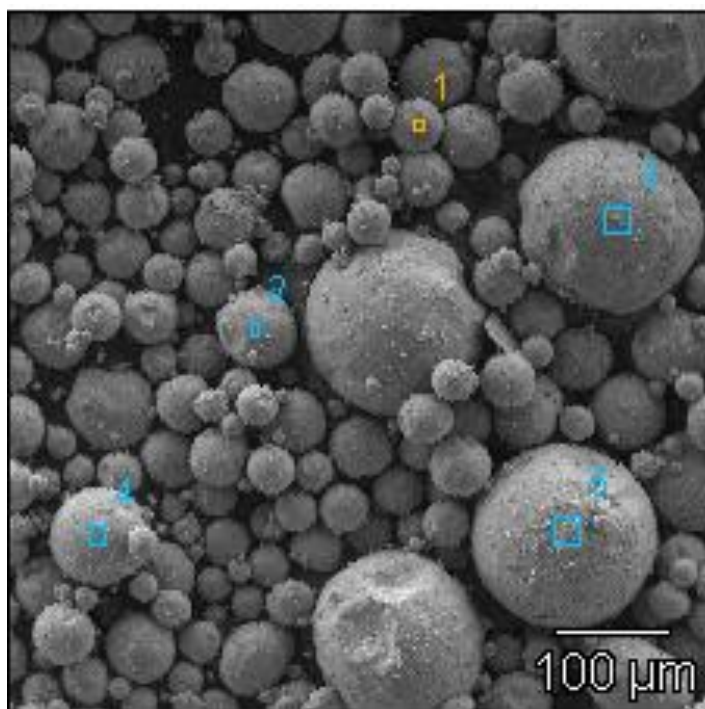
Nazwa próbki	Punkt pomiarowy	Odczyt	Oznaczona zawartość
			Sn ± 1σ (%mas.)
SnO/540	(1)	1	99,8 ± 1,3
		2	99,0 ± 1,3
	(2)	1	99,8 ± 1,3
		2	99,1 ± 1,3
	(3)	1	100,0 ± 1,3
		2	100,0 ± 1,3
	(4)	1	100,0 ± 1,3
		2	100,0 ± 1,3
	(5)	1	100,0 ± 1,3
		2	100,0 ± 1,3



Rys. 133. Obraz SEM uzyskany dla próbki D, wraz z oznaczonym obszarem pomiarów EDS. Powiększenie x200.

Tabela 45. Wyniki analizy EDS dla próbki D.

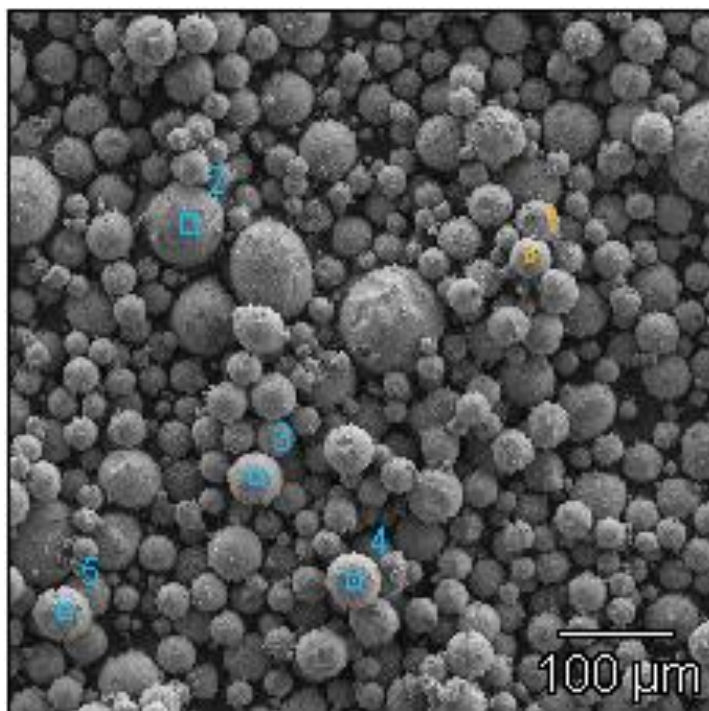
Nazwa próbki	Punkt pomiarowy	Odczyt	Oznaczona zawartość
			Sn ± 1σ (%mas.)
SnO/560	(1)	1	100,0 ± 1,8
		2	100,0 ± 1,8
	(2)	1	100,0 ± 1,7
		2	100,0 ± 1,7
	(3)	1	100,0 ± 1,7
		2	100,0 ± 1,7
	(4)	1	100,0 ± 1,5
		2	100,0 ± 1,5
	(5)	1	99,1 ± 1,5
		2	96,9 ± 1,5



Rys. 134. Obraz SEM uzyskany dla próbki E, wraz z oznaczonym obszarem pomiarów EDS. Powiększenie x200.

Tabela 46. Wyniki analizy EDS dla próbki E.

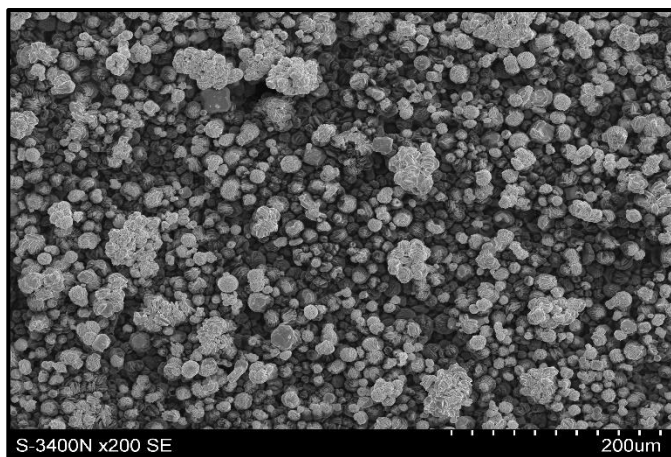
Nazwa próbki	Punkt pomiarowy	Odczyt	Oznaczona zawartość
			Sn ± 1σ (%mas.)
SnO/580	(1)	1	99,3 ± 1,7
		2	96,8 ± 1,6
	(2)	1	100,0 ± 1,6
		2	100,0 ± 1,6
	(3)	1	99,4 ± 1,7
		2	97,9 ± 1,7
	(4)	1	99,5 ± 1,5
		2	97,3 ± 1,5
	(5)	1	97,3 ± 1,6
		2	89,3 ± 1,5



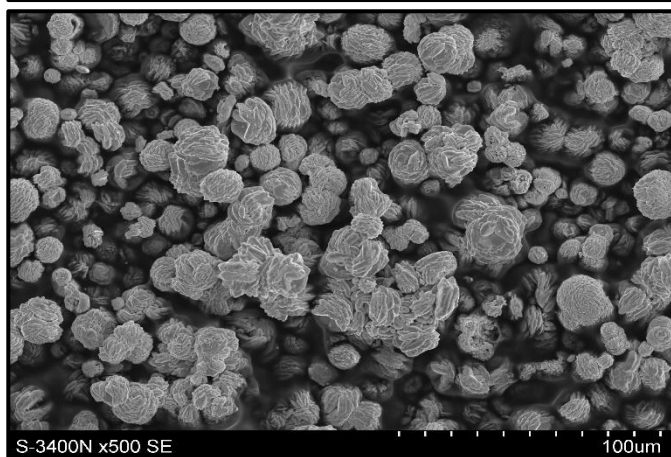
Rys. 135. Obraz SEM uzyskany dla próbki F, wraz z oznaczonym obszarem pomiarów EDS. Powiększenie x200.

Tabela 47. Wyniki analizy EDS dla próbki F.

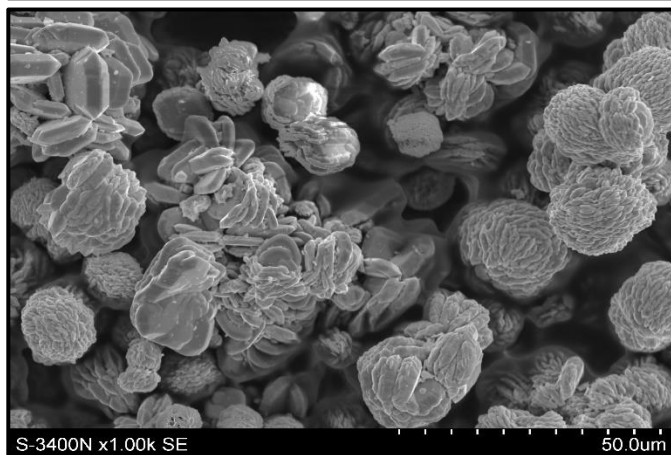
Nazwa próbki	Punkt pomiarowy	Odczyt	Oznaczona zawartość
			Sn ± 1σ (%mas.)
SnO/600	(1)	1	100,0 ± 1,5
		2	100,0 ± 1,5
	(2)	1	99,6 ± 1,6
		2	98,2 ± 1,6
	(3)	1	99,6 ± 1,6
		2	98,2 ± 1,5
	(4)	1	99,6 ± 1,8
		2	97,8 ± 1,7
	(5)	1	99,3 ± 1,6
		2	96,7 ± 1,6



Rys. 136. Obraz SEM uzyskany dla próbki materialu wyjściowego (SnO cz.d.a.). Powiększenie x200.



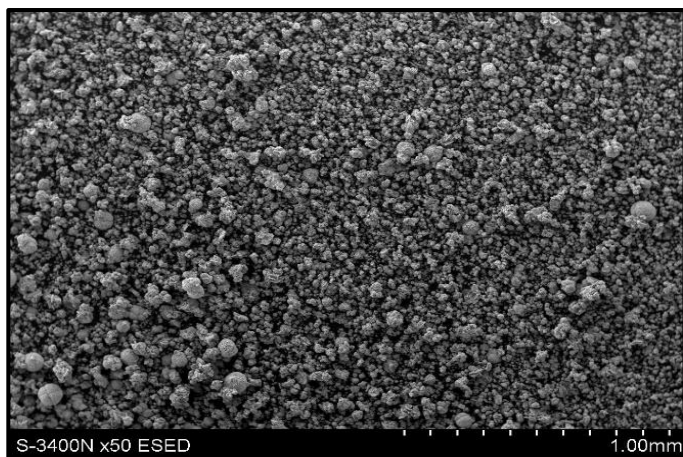
Rys. 137. Obraz SEM uzyskany dla próbki materialu wyjściowego (SnO cz.d.a.). Powiększenie x500.



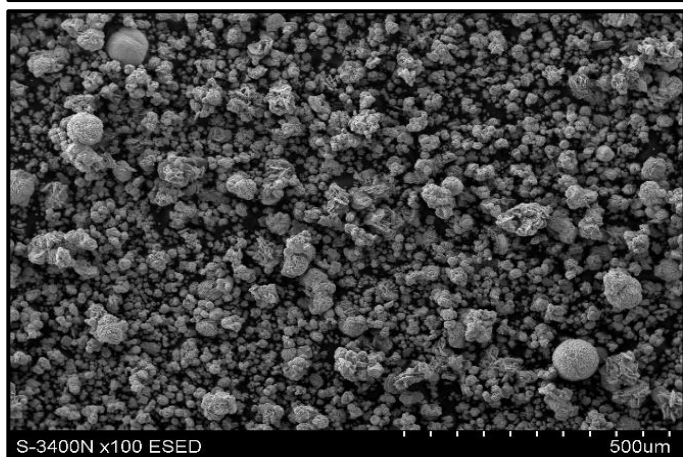
Rys. 138. Obraz SEM uzyskany dla próbki materialu wyjściowego (SnO cz.d.a.). Powiększenie x1000.



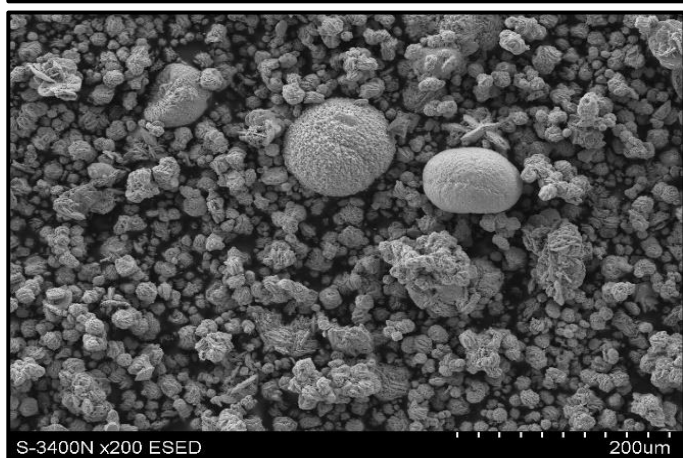
Rys. 139. Obraz SEM uzyskany dla próbki materialu wyjściowego (SnO cz.d.a.). Powiększenie x2000.



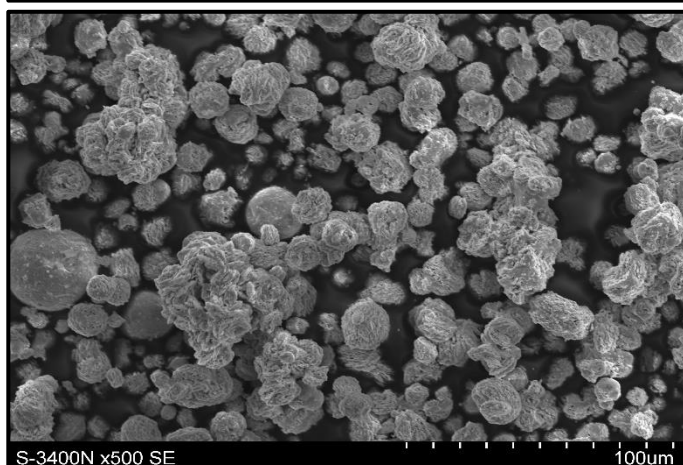
Rys. 140. Obraz SEM uzyskany dla próbki A. Powiększenie x50.



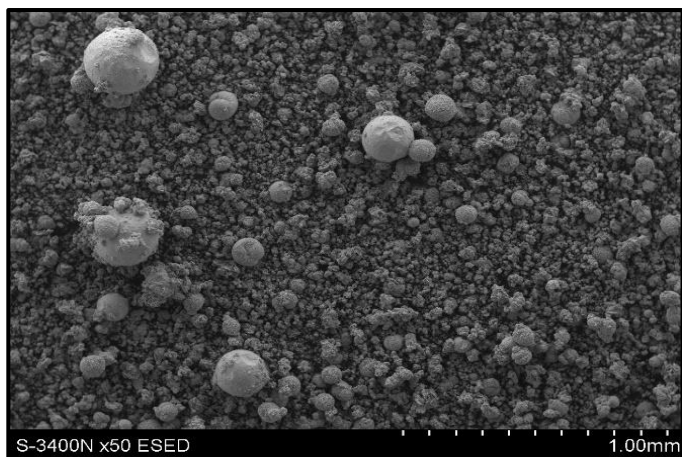
Rys. 141. Obraz SEM uzyskany dla próbki A. Powiększenie x100.



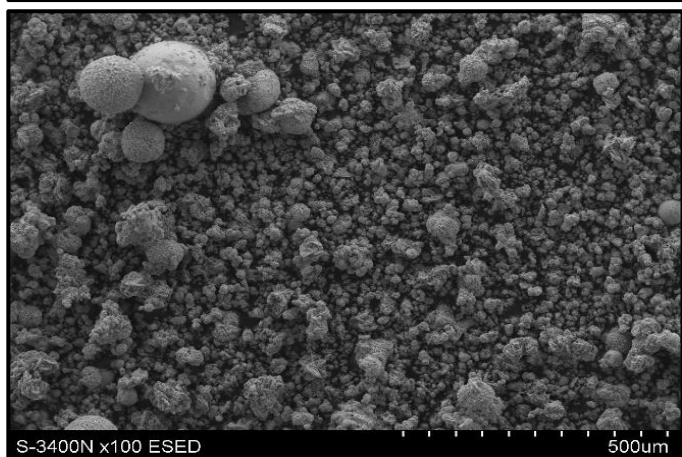
Rys. 142. Obraz SEM uzyskany dla próbki A. Powiększenie x200.



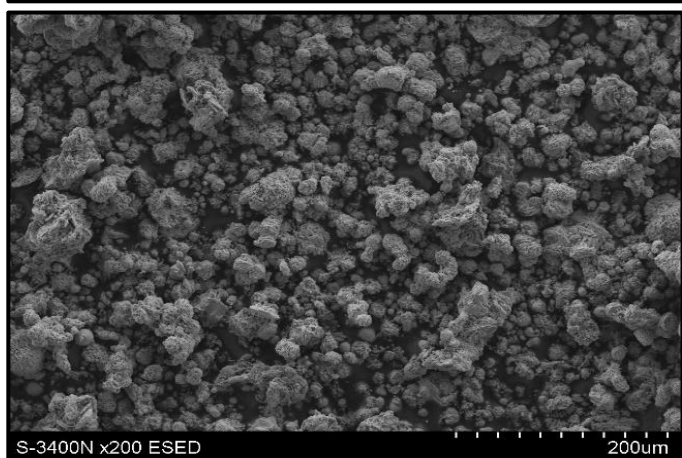
Rys. 143. Obraz SEM uzyskany dla próbki A. Powiększenie x500.



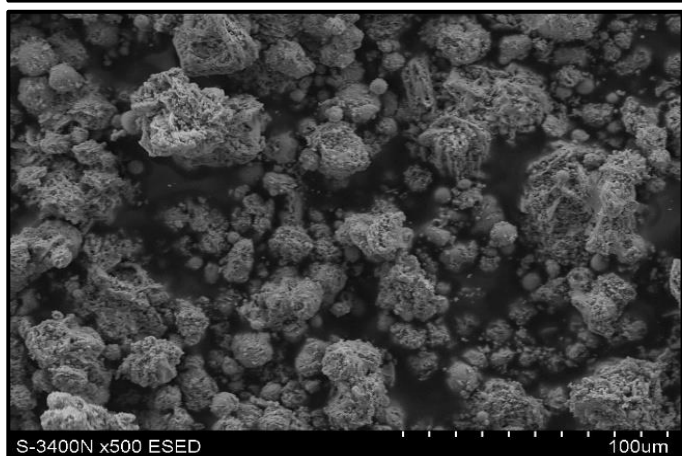
Rys. 144. Obraz SEM uzyskany dla próbki B. Powiększenie x50.



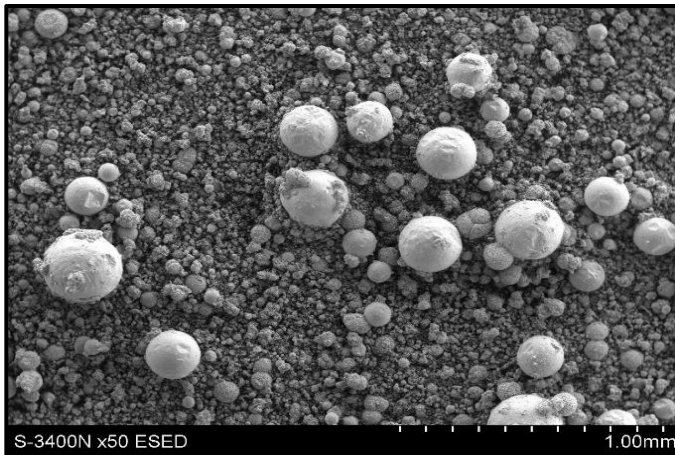
Rys. 145. Obraz SEM uzyskany dla próbki B. Powiększenie x100.



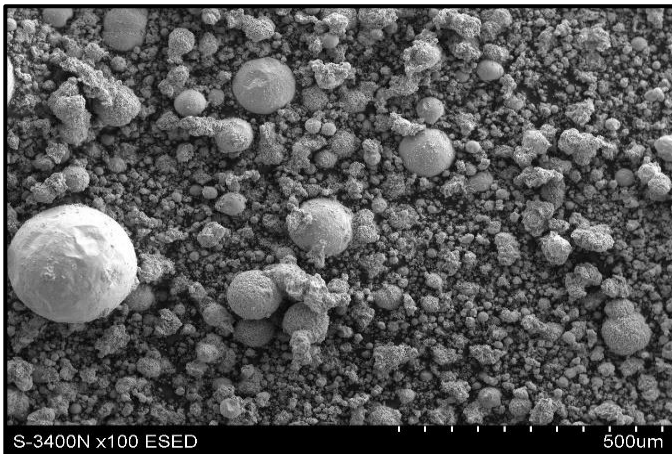
Rys. 146. Obraz SEM uzyskany dla próbki B. Powiększenie x200.



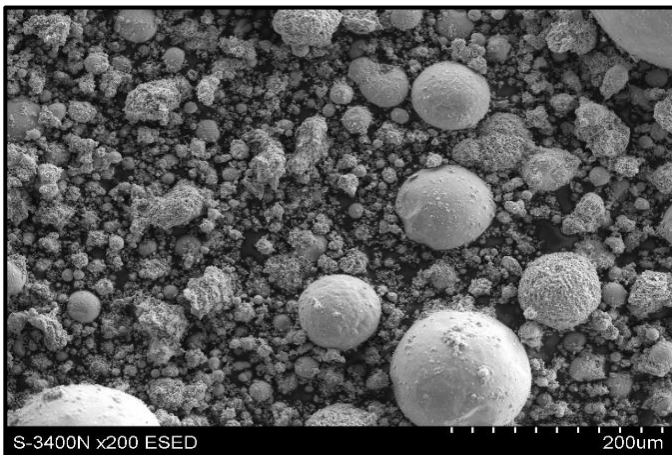
Rys. 147. Obraz SEM uzyskany dla próbki B. Powiększenie x500.



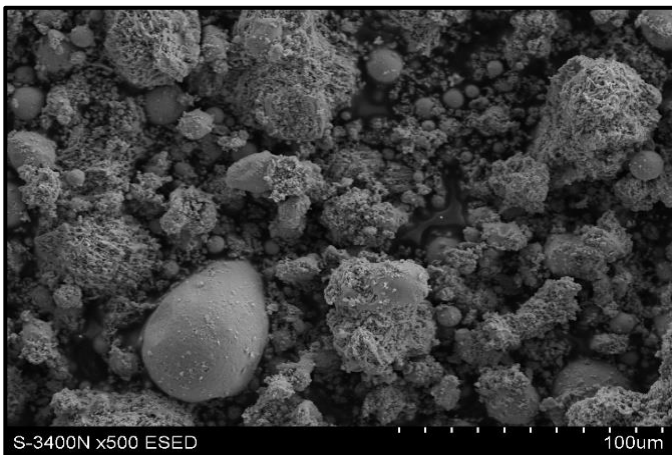
Rys. 148. Obraz SEM uzyskany dla próbki C. Powiększenie x50.



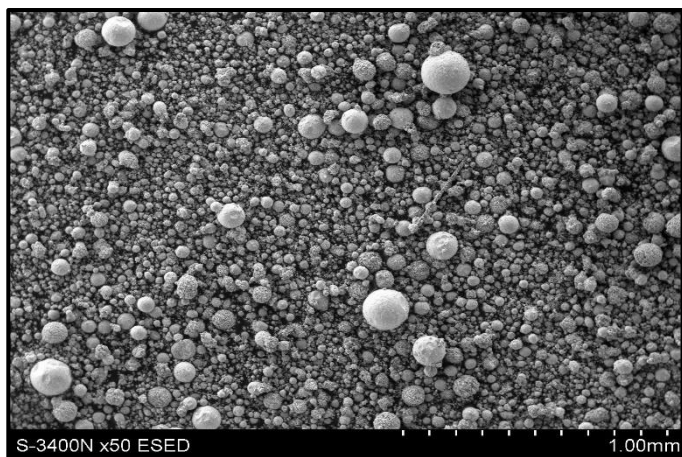
Rys. 149. Obraz SEM uzyskany dla próbki C. Powiększenie x100.



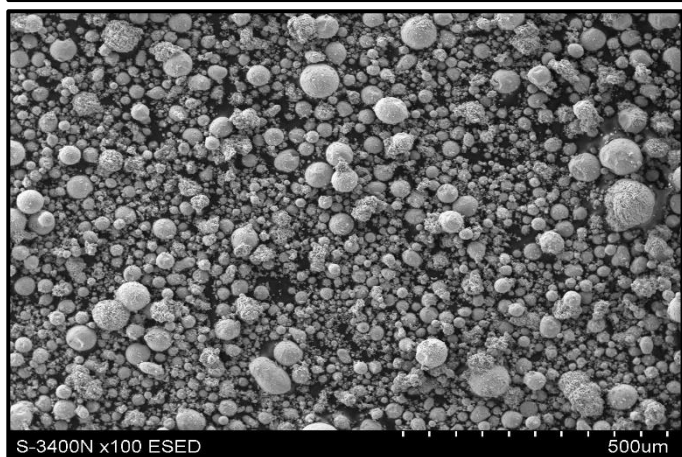
Rys. 150. Obraz SEM uzyskany dla próbki C. Powiększenie x200.



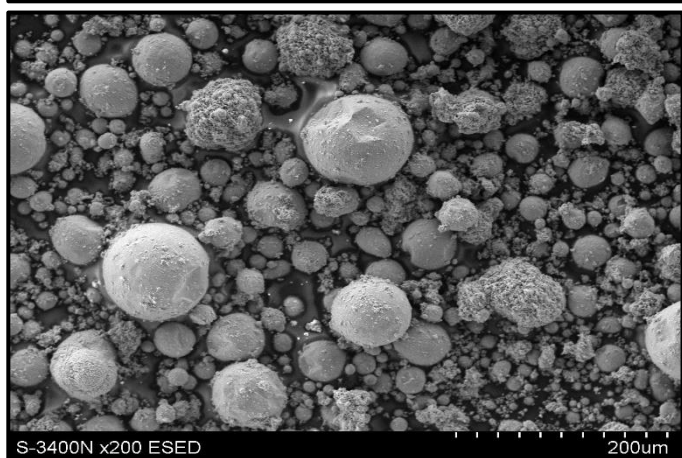
Rys. 151. Obraz SEM uzyskany dla próbki C. Powiększenie x500.



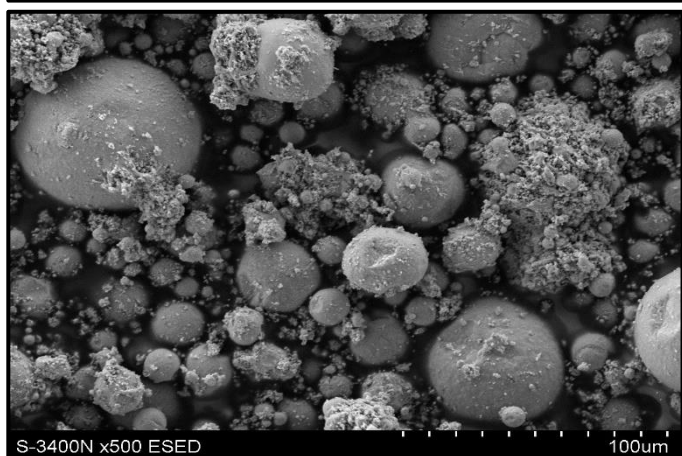
Rys. 152. Obraz SEM uzyskany dla próbki D. Powiększenie x50.



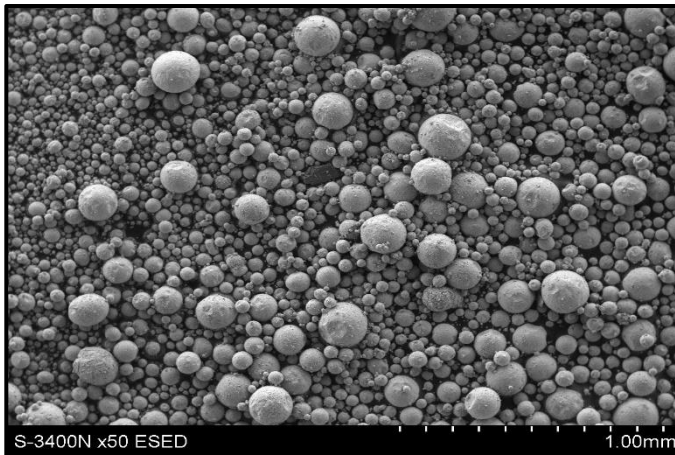
Rys. 153. Obraz SEM uzyskany dla próbki D. Powiększenie x100.



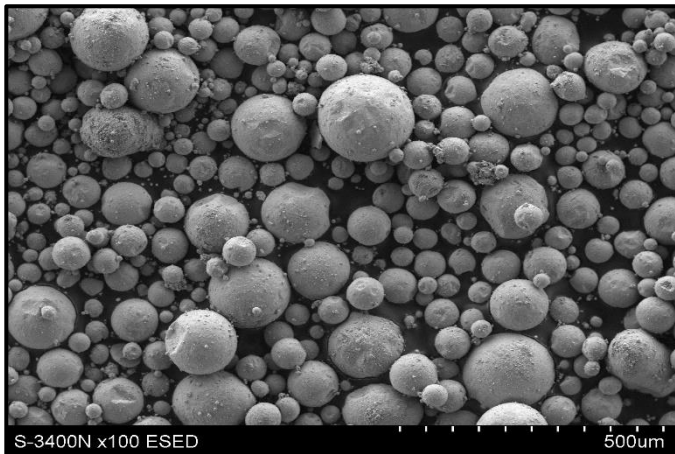
Rys. 154. Obraz SEM uzyskany dla próbki D. Powiększenie x200.



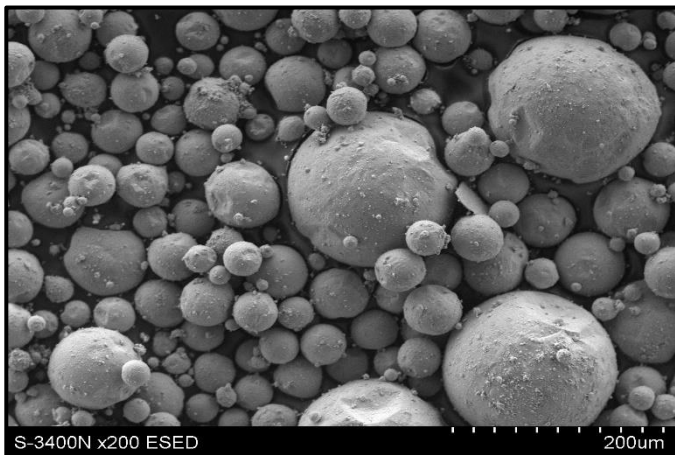
Rys. 155. Obraz SEM uzyskany dla próbki D. Powiększenie x500.



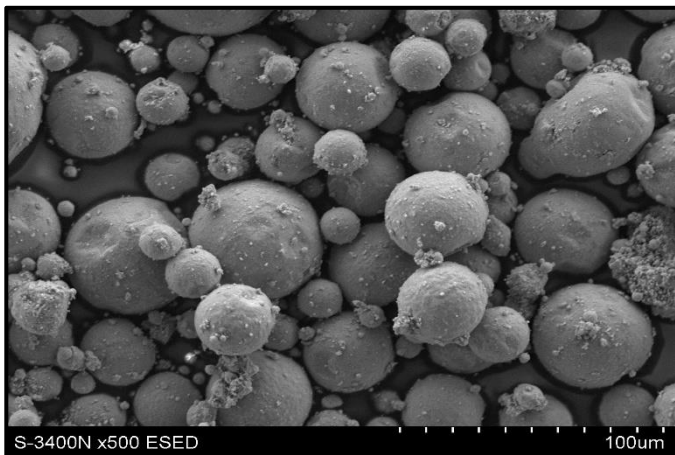
Rys. 156. Obraz SEM uzyskany dla próbki E. Powiększenie x50.



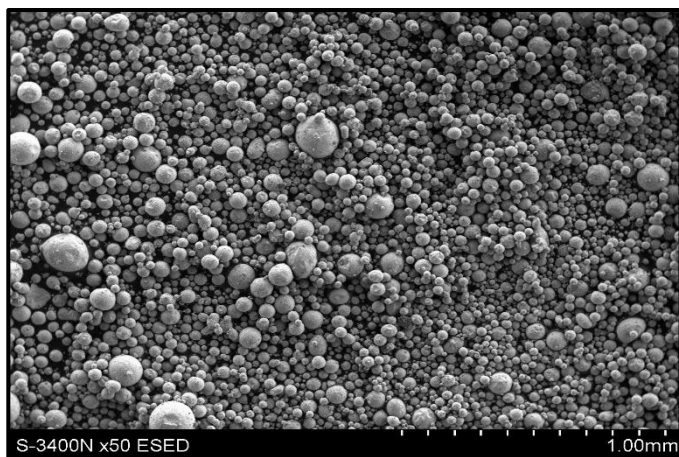
Rys. 157. Obraz SEM uzyskany dla próbki E. Powiększenie x100.



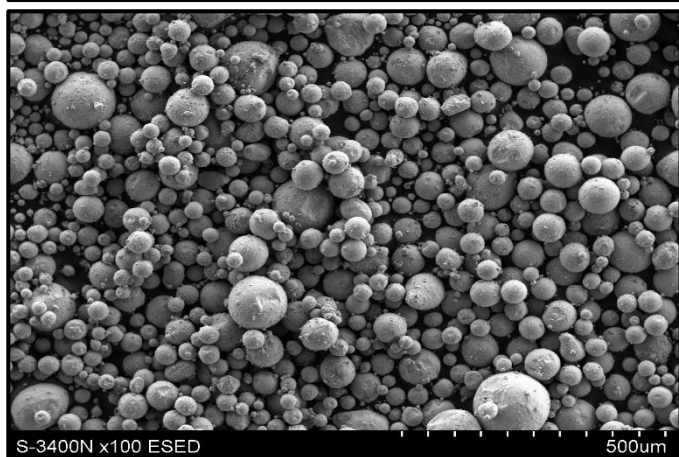
Rys. 158. Obraz SEM uzyskany dla próbki E. Powiększenie x200.



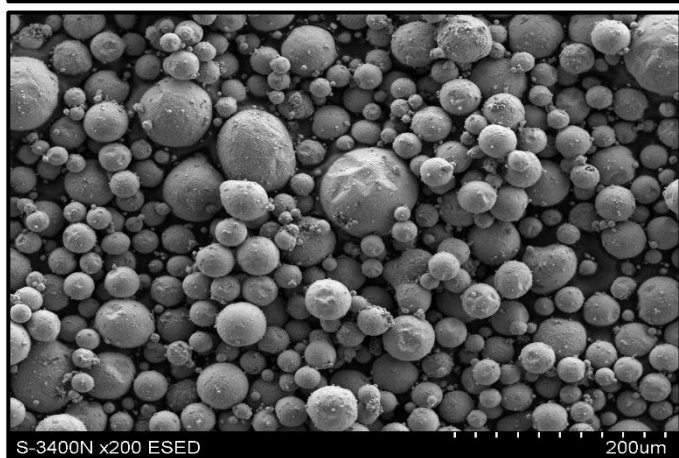
Rys. 159. Obraz SEM uzyskany dla próbki E. Powiększenie x500.



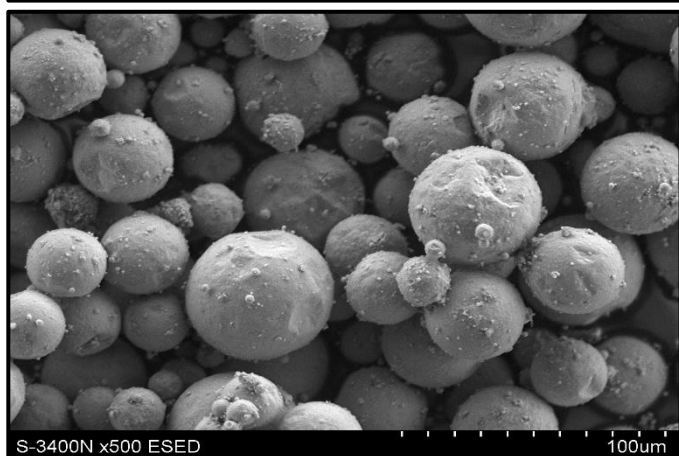
Rys. 160. Obraz SEM uzyskany dla próbki F. Powiększenie x50.



Rys. 161. Obraz SEM uzyskany dla próbki F. Powiększenie x100.



Rys. 162. Obraz SEM uzyskany dla próbki F. Powiększenie x200.



Rys. 163. Obraz SEM uzyskany dla próbki F. Powiększenie x500.

III. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Podsumowanie

Zrealizowane w ramach pracy badania dla procesu redukcji tlenku SnO z wykorzystaniem wodoru jako dodatku do gazu obojętnego wprowadzanego do przestrzeni roboczej termowagi, zostały przeprowadzone z wykorzystaniem syntetycznego tlenku cyny o zawartości 99,9% SnO gatunku cz.d.a., w atmosferze mieszaniny wodoru ($\geq 99,8\%$) i argonu ($\geq 99,996\%$). Udział wodoru w mieszaninie przyjmował wartości od 1 do 10%obj.H₂.

Głównym stanowiskiem stosowanym w pomiarach było urządzenie firmy NETZSCH (typ STA 449 F3) wyposażone w układ składający się z termowagi, system dozujący mieszanek gazową do przestrzeni roboczej, mechaniczną pompę próżniową oraz komputer rejestrujący uzyskane wyniki. Zastosowany system dozujący gaz umożliwiał mieszanie stosowanych składników w zadanych proporcjach objętościowych.

Do badań, na podstawie analizy termodynamicznej, wytypowano zakres temperatur, który został przyjęty od 500°C do 600°C.

Uzyskane wyniki zmiany masy próbki w czasie, w zależności od temperatury oraz zawartości wodoru w mieszance gazowej, posłużyły do opisu kinetycznego realizowanego procesu redukcji i wyznaczenia szybkości procesu. Dodatkowo, w celu określenia zmian w składzie fazowym i chemicznym badanych próbek, przeprowadzono analizę z wykorzystaniem technik XRD oraz SEM-EDS.

Wyniki przeprowadzonych badań termogravimetrycznych potwierdziły wpływ temperatury oraz zawartości wodoru w mieszance gazowej na proces redukcji tlenku SnO.

Dla oceny efektywności przeprowadzonych prób wyznaczono stopień redukcji α . W przypadku prób realizowanych w temperaturze 500°C, w atmosferze mieszanki gazowej z dodatkiem 1%obj.H₂, stopień redukcji wyniósł 0,054, natomiast przy zwiększeniu zawartości wodoru do 10%obj.H₂ stopień redukcji wyniósł 0,0712. W przypadku eksperymentów prowadzonych w temperaturze 600°C stopień redukcji α przyjmował adekwatnie do zawartości wodoru 1%obj. i 10%obj. odpowiednio 0,124 i 0,123.

Uzyskane wyniki dla prób prowadzonych powyżej 580°C, wskazują, że badany materiał ulega redukcji praktycznie w 100% już po 45 minutach, potwierdza to zaobserwowana stabilizacja masy próbki (TG) w tym zakresie temperaturowym. W badaniach prowadzonych w niższym zakresie temperatur (500 – 560°C) czas redukcji potrzebny do stabilizacji zmiany masy próbki wymagał 55 minut. W przypadku redukcji SnO, prowadzonym w temp. 600°C, w atmosferze gazu zawierającego 10%obj. H₂ stabilizacja zmiany masy próbki następuje w czasie 45 min trwania procesu, natomiast w przypadku mieszanki gazowej zawierającej

1%obj.H₂, stabilizacja masy próbki następuje w 47 minucie pomiaru. Dla obydwu przypadków stosowanych parametrów badań, redukcja tlenku cyny kształtuje się na poziomie 100%.

Wzrost udziału wodoru w mieszaninie redukującej, w przyjętym do badań zakresie temperatur, przekładała się na wzrost redukcji tlenku SnO. W przypadku prób prowadzonych w temperaturze 500°C dodatek H₂ do mieszaniny redukcyjnej w ilości 10%obj. pozwalał na uzyskanie redukcji SnO na poziomie 59,91%, gdzie w przy dodatku 1% obj.H₂ wyniósł 45,51%.

W przypadku procesu prowadzonego w temperaturze 600°C zarówno przy zastosowaniu dodatku 1%obj.H₂ jak i 10%obj.H₂ uzyskuje się redukcję tlenku cyny na poziomie 100%.

W trakcie realizacji eksperymentów zaobserwowano, na początkowym etapie nagrzewania próbki, wzrost masy. Jest to znane zjawisko i opisywane w literaturze [45, 71 – 77] jako częściowe utlenianie materiału w reakcji dekompozycji SnO poprzez częściowo zredukowaną metaliczną cynę.

W celu zidentyfikowania faz w uzyskanych próbkach przeprowadzono analizę XRD, która wykazała występowanie form utlenionych cyny, głównie w niższych temperaturach procesu. Potwierdzają to uzyskane na dyfraktogramie intensywności pików, które pokrywają się również z teoretycznymi liniami analitycznymi Sn, SnO oraz Sn₂O₃, zaczerpniętymi z bazy danych oprogramowania pomiarowego XRD (rys. 116 – 119). Znacząco wyższy stopień redukcji SnO do metalicznej cyny występuje w temperaturach powyżej 580°C prowadzonego procesu (rys. 120 – 121). Różnice w efektywności procesu redukcji SnO wodorem można również zaobserwować na widmie zbiorczym (rys. 122 – 129). Przedstawione wyniki w postaci bazowych pików pochodzących z form utlenionych (niebieskie i zielone znaczniki) nakładają się wyłącznie na piki pochodzące z próbek redukowanych w temperaturach 500 – 560°C (czarne znaczniki).

Dodatkowo, w przypadku analizowanych próbek, badanych w temperaturze 500°C lub 520°C, pojawiają się szerokie, rozmyte piki, występujące przy zielonych lub niebieskich znacznikach faz. Może to sugerować występowanie fazy amorficznej w badanym materiale.

W stosowanych, w badaniach, temperaturach powyżej 560°C, niezależnie od zawartości wodoru w zastosowanej mieszance redukcyjnej, proces redukcji tlenku cyny zachodził praktycznie w całości. W przypadku próbek uzyskanych w tych warunkach nie zidentyfikowano faz tlenkowych Sn.

Przeprowadzona analiza SEM – EDS uzyskanych próbek potwierdza wyraźny wpływ temperatury na końcową postać oraz na zawartość cyny w zredukowanym materiale.

Otrzymane widma EDS poszczególnych próbek, potwierdzają zawartość Sn w zakresie od 89,3 – 100% wag..

Przeprowadzone badania z wykorzystaniem techniki SEM dla próbek redukowanych wodorem w temperaturach od 500 – 540°C (rys. 140 – 151) charakteryzują się nieregularnym kształtem. W przypadku próbek, dla których proces redukcji był prowadzony w temperaturach od 560 – 600°C na uzyskanych obrazach (rys. 152 – 163) występują cząstki o regularnych kształtach sferycznych, różniących się rozmiarem.

Na podstawie uzyskanych wyników zmiany masy próbki w badaniach termogravimetrycznych przeprowadzono analizę kinetyczną, która miała za zadanie wytypowanie najlepiej dopasowanego modelu, czy to kinetycznego, czy dyfuzyjnego opisującego proces redukcji.

W tym celu wyznaczono współczynnik korelacji R^2 , który w przypadku modeli stosowanych przy kontroli kinetycznej procesu kształtował się na poziomie od 0,8754 do 0,9998. Natomiast w przypadku modeli stosowanych przy kontroli dyfuzyjnej procesu parametr ten kształtował się na poziomie od 0,5076 do 0,9200. Uzyskane wartości współczynnika korelacji nie dają jednoznacznej odpowiedzi wskazującej etap determinujący proces.

W celu potwierdzenia rodzaju kontroli procesu wyznaczono energię aktywacji w oparciu o równanie Arrheniusa, której uzyskane wartości kształtowały się od 24,55 do 27,32 kJ/mol. Wartość energii aktywacji jest powszechnie wykorzystywana do opisu mechanizmów kontrolujących proces redukcji. Dane literaturowe wskazują, że efektywna energia aktywacji w zakresie od 8 do 27 kJ/mol definiuje mechanizm kontroli dyfuzyjnej, natomiast w zakresie od 28 do 39 kJ/mol może to być mechanizm mieszanej kontroli (kinetyczno – dyfuzyjny). Zaś dla zakresu od 40 do 300 kJ/mol może to być mechanizm kontroli kinetycznej (np. reakcja na granicy faz) [181, 216, 217].

Ten sposób określania typu kontroli nie zawsze odnosi się do warunków rzeczywistych tak jak w przypadku procesu redukcji tlenkowych związków żelaza, gdzie niezależnie od wartości energii aktywacji, autorzy prac wskazują kontrolę kinetyczną lub mieszaną [179, 180]. Jest więc możliwe, że proces redukcji SnO również jest przypadkiem, w którym redukcja wodorem, pomimo niższych wartości E_a , lepiej opisywana jest przy zastosowaniu modeli kinetycznych lub z kontrolą mieszaną

2. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań wysnuto następujące wnioski:

1. Uzyskane wyniki procesu redukcji syntetycznego SnO z wykorzystaniem wodoru w postaci mieszaniny Ar – H₂ o zawartości od 1 – 10%obj.H₂ w zakresie temperatur 500 – 600°C, wskazują na możliwość usunięcia tlenu i uzyskania cyny metalicznej.
2. Realizacja procesu w temp. 500°C w atmosferze mieszaniny gazu z udziałem 1%obj.H₂ pozwala na redukcję tlenku cyny na poziomie 45,51%, natomiast przy realizacji procesu w temp. 600°C, przy tej samej zawartości wodoru w mieszaninie, pozwala na zredukowanie tlenku cyny praktycznie w 100%.
3. Prowadzenie procesu redukcji w zakresie temperatur 500 – 560°C wymagało 55 minut do osiągnięcia stabilizacji masy próbki natomiast dla temperatur powyżej 580°C czas ten skracał się do 45 minut.
4. Podstawowymi wskaźnikami stosowanymi do opisu kinetyki procesu był stopień redukcji α oraz stopień przereagowania η , na podstawie których wyznaczono stałą szybkości k , dla przyjętych parametrów badań. W przypadku opisu procesu za pomocą modelu z kontrolą kinetyczną wartość stałej szybkości k wyniosła od $66 \cdot 10^{-7}$ do $401 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ natomiast dla modelu z kontrolą dyfuzyjną wartość ta wynosiła od $6 \cdot 10^{-7}$ do $54 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.
5. Stała szybkości reakcji k pozwoliła na przyjęcie modelu kinetycznego determinującego proces redukcji SnO mieszaniną gazową z dodatkiem wodoru. W tym przypadku dwa modele kinetyczne opisane równaniami: $kt = \alpha$ oraz $kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, charakteryzują się najwyższym współczynnikiem korelacji (R^2), gdzie dla pierwszego modelu wynosiły od 0,8754 do 0,9998 natomiast dla drugiego modelu wynosiły od 0,8798 do 0,9996.
6. Dla potwierdzenia mechanizmu kontrolującego reakcję redukcji SnO wodorem wyznaczono energię aktywacji procesu wykorzystując równie Arrheniusa. Uzyskane wartości E_a kształtowały się od 24,55 kJ/mol, do 27,32 kJ/mol. Dane literaturowe dotyczące energii aktywacji mogą wskazywać na kontrolę mieszaną procesu redukcji.

7. Równania opisujące proces redukcji SnO na bazie modeli wskazanych w punktach 5 i 6 modeli prezentują się następująco:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,0479 \cdot e^{(-26,23/8,314 \cdot T)} \cdot t \quad (47)$$

$$\alpha = 0,1096 \cdot e^{(-24,55/8,314 \cdot T)} \cdot t \quad (48)$$

8. Próbki z wszystkich serii badawczych poddano analizie z wykorzystaniem metod XRD i SEM – EDS. Uzyskane wyniki potwierdzają występowanie faz tlenkowych cyny w próbkach po procesie prowadzonym w temperaturach 500 – 560°C. Natomiast dla prób prowadzonych w temperaturach powyżej 580°C na uzyskanych dyfraktogramach nie został zidentyfikowany tlen. Przeprowadzona analiza metodą SEM – EDS wskazuje, że uzyskane próbki z procesu prowadzonego w temperaturach powyżej 580°C zawierają jedynie Sn.

IV. LITERATURA

1. J. A. Okolie, B. R. Patra, A. Mukherjee, S. Nanda, A. K. Dalai, J.A. Kozinski: *Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy*; International Journal of Hydrogen Energy, 46 (2021) 13, 8885–8905
2. S. A. Sherif, F. Barbir, T. N. Veziroglu: *Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology*; Solar Energy, 78 (2005) 5, 647–660.
3. V. Goltsova. T. Veziroglu, L. Goltsova: *Hydrogen civilization of the future—A new conception of the IAHE*; International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006) 2, 153–159
4. J. L. Aprea, J. C. Bolcich: *The energy transition towards hydrogen utilization for green life and sustainable human development in Patagonia*; International Journal of Hydrogen Energy. (2020)
5. K. Mamro: *Metalurgia wodorowa – składowa cywilizacji wodorowej*; Prace IMŻ 4 (2009); 1 – 10
6. S. Nanda, R. Rana, Y. Zheng, J. A. Kozinski, A. K. Dalai: *Insights on pathways for hydrogen generation from ethanol*; Sustain. Energy Fuels 1 (2017), 1232 – 1245
7. S. Nanda, K. Li, N. Abatzoglou, A.K. Dalai, J. A. Kozinski: *Advancements and confinements in hydrogen production technologies*; Woodhead Publishing, Elsevier; 2017, 373 – 418
8. A. Akhoondi, A. Sharma, D. Pathak, M. Yusuf, T. B. Demissie, R.-tang Guo, A. Ali: *Hydrogen evolution via noble metals based photocatalysts: A review*; Synthesis and Sintering, 1 (2021) 4, 223 – 241
9. J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, O. M. Popoola: *Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*; International Journal of Hydrogen Energy, 44 (2019) 29, 15072 - 15086
10. R. Kothari, D. Buddhi, R. L. Sawhney: *Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods*; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12 (2008) 2, 553 – 563
11. J. Bilika, P. Pustejovskab, S. Brozovac, S. Jursovaa: *Efficiency of hydrogen utilization in reduction processes in ferrous metallurgy*; Scientia Iranica 20 (2013) 2, 337 – 342
12. P. Polverino, F. D’Aniello, I. Arsie, C. Pianese: *Study of the energetic needs for the on-board production of Oxy-Hydrogen as fuel additive in internal combustion engines*; Energy Conversion and Management 179 (2019) 1, 114 – 131
13. A. Agrawal, V. Kumar, B. D. Pandey, K. K. Sahu: *A comprehensive review on the hydro metallurgical process for the production of nickel and copper powders by hydrogen reduction*; Materials Research Bulletin, 41 (2006) 4, 879 - 892
14. I. Pietkun - Greber, R. M. Janka: *Oddziaływanie wodoru na metale i stopy*; Proceedings of ECOpole, 4 (2010) 2, 471 – 476

15. J. Tang, M. Chu, F. Li, C. Feng, Z. Liu, Y. Zhou: *Development and progress on hydrogen metallurgy*; International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 27 (2020) 6, 713 – 723
16. Y. Chen, H. Zuo: *Review of hydrogen-rich ironmaking technology in blast furnace*; Ironmaking & Steelmaking, 48 (2021) 6, 749 – 768.
17. C. Zhang, L. Vladislav, R. Xu, G. Sergey, K. Jiao, J. Zhang, T. Li, T. Aleksei, C. Wang, G. Wang: *Blast furnace hydrogen-rich metallurgy-research on efficiency injection of natural gas and pulverized coal*; Fuel, 311 (2022), 122412
18. A. S. Akhmetov, J. V. Ereemeeva: *PROSPECTS FOR THE EXTENSIVE APPLICATION OF HYDROGEN IN POWDER METALLURGY*; Metallurgist, 65 (2021) 3-4, 314 – 319
19. P. Cavaliere: *Hydrogen in Reduction Processes. In: Hydrogen Assisted Direct Reduction of Iron Oxides*; Springer, Cham., 2022, 47 – 75
20. S. Luidold, H. Antrekowitsch: *Hydrogen as a reducing agent: Thermodynamic possibilities*; JOM, 59 (2007), 58 – 62
21. A. S. Akhmetov, J. V. Ereemeeva: *Prospects for the Extensive Application of Hydrogen in Powder Metallurgy*; Metallurgist, 65 (2021) 3-4, 314 – 319
22. S. Luidold, H. Antrekowitsch: *Hydrogen as a reducing agent: State-of-the-art science and technology*; JOM, 59 (2007), 20 – 26
23. A. Rukini, M. A. Rhamdhani, G. A. Brooks, A. Van den Bulck: *Metals Production and Metal Oxides Reduction Using Hydrogen: A Review*; J. Sustain. Metall. 8 (2022), 1 – 24
24. H. Sohn, S. PalDey: *Synthesis of ultrafine particles and thin films of Ni₄Mo by the vapor-phase hydrogen coreduction of the constituent metal chlorides*; Materials Science and Engineering: A, 247 (1998) 1 - 2, 165 – 172
25. Y. J. Suh, H. D. Jang, H. Chang, W. B. Kim, H. C. Kim: *Size-controlled synthesis of Fe–Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides*; Powder Technology, 161 (2006) 3, 196 – 201
26. T. Tanaka, R. Shibayama, H. Kiuehi: *Hydrogen economy from the viewpoint of nonferrous extractive metallurgy*; JOM, 27 (1975) 12, 6 – 15
27. S. S. Javaherian, H. Aghajani, H. Tavakoli: *Investigation on ammonium perrhenate behaviour in nitrogen, argon and hydrogen atmosphere as a part of rhenium extraction process*; Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 127 (2017) 3, 182 – 188
28. A. Bielański: *Podstawy chemii nieorganicznej*; tom 2; Wydawnictwo PWN, Warszawa 2013
29. <https://femoni.pl/cyna-pierwiastek-ktory-zrewolucjonizowal-swiat> (20.07.2022 r.)
30. H. Teterycz: *Grubowarstwowe chemiczne czujniki gazów na bazie dwutlenku cyny*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005
31. World Health Organization: *Tin and inorganic tin compounds*; Geneva 2005
32. M. Wague, *Roczniki Nauk Rolniczych, Seria G*, 98 (2011) 1, 112

33. S. Z. Mikulski, R. Małek: 2020 - Rudy cyny (*tin ores*). W: *Bilans perspektywicznych zasobów kopalin Polski wg stanu na 31.12.2018 r.* (red. Szamałek K., Szuflicki M., Mizerski W.): 162 – 167. PIG-PIB, Warszawa
34. T. Mikoś: *Dzieje kopalnictwa i przeróbki cyny w Europie*; *Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury*, pod red. P.P. Zagożdżona i M. Madziarza, Wrocław 2008
35. S. J. Skrzypek, K. Przybyłowicz: *Inżynieria metali i technologie materiałowe*, wyd. II, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2020
36. J. Challoner: *Pierwiastki, czyli z czego zbudowany jest wszechświat*; Wydawnictwo Publicat; Poznań 2016
37. N. Sung-Ho, P. Chul-Hong: *First-Principles Study of the Structural Phase Transition in Sn*; *Journal of the Korean Physical Society*, 56 (2010) 1, 494 – 497
38. R. Pottgen: *Stannides and Intermetallic Tin Compounds – Fundamentals and Applications*; *Zeitschrift für Naturforschung B*, 61b (2006), 677 – 698
39. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec: *Krystalografia*, wyd. III, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2014
40. M. Becker, F. Michel, A. Polity, P.J. Klar: *Assessing the growth window of stannous oxide by ion beam sputter deposition (IBSD)*; *Journal of Crystal Growth* (2018)
41. M. Batzill, U. Diebold: *The surface and materials science of tin oxide*; *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47 – 154
42. J. P. Allen, D. O. Scanlon, S. C. Parker, G. W. Watson: *Tin Monoxide: Structural Prediction from First Principles Calculations with van der Waals Corrections*; *J. Phys. Chem. C* (2011), 115, 19916 – 19924
43. D. Bresser, E. Paillard, S. Passerini: *Lithium-ion batteries (LIBs) for medium- and large-scale energy storage: current cell materials and components*. W: C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, L. T. Mariana, *Advances in Batteries for Medium and Large Scale Energy Storage*, Elsevier (2015)
44. J. H. Shin, J. Y. Song: *Electrochemical properties of Sn-decorated SnO nanobranched as an anode of Li-ion battery*. *Nano Convergence* 3, 9 (2016)
45. C. M. Campo, J. E. Rodríguez, A. E. Ramírez: *Thermal behaviour of romarchite phase SnO in different atmospheres: a hypothesis about the phase transformation*; *Heliyon* 2 (2016)
46. P. Charvin, S. Abanades: *Experimental Study of SnO₂/SnO/Sn Thermochemical Systems for Solar Production of Hydrogen*; *AIChE Journal*, 54 (2008) 10, 2759 – 2767
47. M. R. Herrera – Loya, L. M. Cervantes – Herrera, S. Gutierrez – Vallejo, J.G. Ibanez: *Leaded or unleaded? Homemade microscale tin electroplating*; *Chemistry Teacher International*, 4 (2022) 1, 97 – 102

48. A. N. Serov, V. S. Makhina, T. A. Vagramyan, V. E. Kasatkin, N. A. Asnis: *The possible use of tin ion discharge inhibition in bronze electroplating from an electrolyte based on nitrilotrimethylphosphonic acid*; Int. J. Corros. Scale Inhib., 11 (2022) 2, 594 – 605
49. I. Z. Awan, A. Q. Khan: *Corrosion – Occurrence & Prevention*; J.Chem.Soc.Pak., 40 (2018) 4, 602 – 655
50. M. S. Choi, J. Ahn, M. Y. Kim, A. Mirzaei, S. Choi, D. W. Chun, C. Jin, K. H. Lee: *Changes in the crystal structure of SnO₂ nanoparticles and improved H₂S gas-sensing characteristics by Al doping*; Applied Surface Science 565 (2021) 150493, 1 - 10
51. J. Zhao, R. Tan, W. Shen, Y. Yang, Y. Guo, J. Li, Z. Zhou, J. Jian, W. Song: *Highly selective Sn₂O₃-based sensors for NO detection*; Mater. Lett., 84 (2012), 94 - 96
52. T. Yin, J. Lee, E. Moosavi – Khoonsari, I. Jung: *Critical evaluation and the thermodynamic optimization of the Sn-O system*; Ceramics International 47 (2021) 29267–29276
53. H. Okamoto: *O-Sn (Oxygen-Tin)*; Journal of Phase Equilibria and Diffusion; Materials Park 27 (2006) 2, 202
54. T. Jantzen, K. Hack, E. Yazhenskikh, M. Müller: *Thermodynamic assessment of oxide system In₂O₃-SnO₂-ZnO*; Chimica Techno Acta, 5 (2018) 4, 166 - 188
55. S.Cahen, N.David, J.M.Fiorani, A.Maître, M.Vilasi: *Thermodynamic modelling of the O–Sn system*; Thermochimica Acta, 403 (2003) 2, 275-285
56. I. Isomaki, M. Hamalainen, W. Gierlotka, B. Onderka, K. Fitzner: *Thermodynamic evaluation of the In-Sn-O system*; Jurnal of Alloy and Compounds, 422 (2006), 173 - 177
57. K. Govaerts, B. Partoens, D. Lamoen: *Extended homologous series of Sn-O layered systems: a first-principles study*; Solid State Communications, 243 (2016), 36-43
58. K. Koike, T. Otomo, N. Taguchi: *Fundamental study on the phase diagram of SnO-SiO₂ system (SnO-SiO₂ kei joutaizu ni kansuru kisoteki kenkyu)*; Shigen Sozai 113 (1997), 39–44
59. M. Drabek, M. Stempok: *The system Sn-S-O and its geological application*; Neues Jahrbuch Mineral. Abhand. 122 (1974), 90–118
60. F. Lawson: *Tin oxide-Sn₃O₄*; Nature 215 (1967), 955–956
61. H. Spandau, E. J. Kohleymer: *Das system Zinn-Sauerstoff*; Zietschrift Met. 40 (1949), 374–396
62. U. Kuxmann, R. Dobner: *Study of the tin-tin(IV) oxide system in the miscibility temperature region*; Metall, 34 (1980), 821–827
63. J. Carb’o N’over, F.D. Richardson: *Stannous oxide and the solubility of oxygen in tin*; Trans. IMM. 81 (1972), 63–68
64. Y. Takeda, A. Yazawa, P.P. Chit, H. Ujiie: *Equilibria between liquid tin and FeO_{ebe}-CaO-SiO₂ slag*; Mater. Trans., JIM 31 (1990), 793–801
65. J.C. Platteeuw, G. Meyer: *The system tin + oxygen*; Trans. Faraday Soc. 52 (1956), 1066–1073

66. X. Xu, P.C. Hayes, E. Jak: *Experimental study of phase equilibria in the "SnO"–CaO–SiO₂ system in equilibrium with tin metal*; Int. J. Mater. Res. 104 (2013), 235–243
67. H. Spandau, T. Ullrich: *Über zinnmonoxyd und sein verhalten bei hohen temperature II (About tin monoxide and its behavior at high temperatures II)*; Z. Anorg. Allg. Chem. 274 (1953), 271–280
68. G. Paparoni: *Tin in Silicate Melts*; Columbia University, (2000)
69. O. Ruff; *Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen I. Über das Schmelzen und Verdampfen unserer feuerbeständigsten Oxyde im elektrischen Vakuumofen*; Z. Anorg. Chem. 82 (1913), 373–400
70. V.J. Barczak, R.H. Insley: *Phase equilibria in the system Al₂O₃-SnO₂*; J. Am. Ceram.Soc. 45 (1962), 144
71. M. O. Orlandi: *Tin oxide materials*. Tin Oxide Materials – Synthesis, Properties, and Applications; A volume 1 in Metal Oxides, 2020, 1–9
72. H. Giefersa, F. Porschb, G. Wortmanna: *Kinetics of the disproportionation of SnO*; Solid State Ionics 176 (2005), 199–207
73. M. S. Moreno, G. Punte, G. Rigotti, R. C. Mercader, A. D. Weisz, M. A. Blesa: *Kinetic study of the disproportionation of tin monoxide*; Solid State Ionics 144 (2001), 81–86
74. M. Budde, P. Mazzolini, J. Feldl, C. Golz, T. Nagata, S. Ueda, G. Hoffmann, F. Hatami, W. T. Masselink, M. Ramsteiner, O. Bierwagen: *Plasma-assisted molecular beam epitaxy of SnO(001) films: Metastability, hole transport propertie, Seebeck coefficient, and effective hole mass*; Physical Review Materials, 4 (2020) 124602, 1 - 15
75. W. Zeng, Y. Liu, J. Mei, C. Tang, K. Luo, S. Li, H. Zhan, Z. He: *Hierarchical SnO₂-Sn₃O₄ heterostructural gas sensor with high sensitivity and selectivity to NO₂*; Sensors & Actuators: B. Chemical 301 (2019) 127010, 1 - 9
76. S. Abanades: *CO₂ and H₂O reduction by solar thermochemical looping using SnO₂/SnO redox reactions: Thermogravimetric analysis*; International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), 8223 - 8231
77. Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang: *Growth and Structure Evolution of Novel Tin Oxide Diskettes*; J. AM. CHEM. SOC., 124 (2002) 29, 8673 – 8680
78. H. Deng, F.K. Lamelas, J. Hossenlopp: *Synthesis of Tin Oxide Nanocrystalline Phases Via Use of Tin (II) Halide Precursors*; Chemistry Faculty Research and Publications, 258 (2003), 1 – 16
79. A. Seko, A. Togo, F. Oba, I.Tanaka: *Structure and Stability of a Homologous Series of Tin Oxides*; PRL 100; 045702 (2008), 1 – 4
80. J. Szarawara, J. Piotrowski: *Podstawy teoretyczne technologii chemicznej*; Wydawnictwo WNT, Warszawa 2010

81. K. Pigoń, Z. Różewicz: *Chemia Fizyczna. Tom 1: Podstawy fenomenologiczne*; Wydawnictwo PWN, Warszawa 2007
82. M. Holtzer: *Procesy metalurgiczne i odlewnicze stopów żelaza. Podstawy fizykochemiczne*; Wydawnictwo PWN, Warszawa 2013
83. L. Jones, P. Atkins: *Chemia Ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje*; Wydawnictwo PWN, Warszawa 2018
84. J. Botor: *Podstawy metalurgicznej inżynierii procesowej*; Wyd. Pol. Śl.; Gliwice 1999
85. T. Turányi, A. S. Tomlin: *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*; 1st Ed. Wydawnictwo Springer; Berlin, Heidelberg 2015
86. K. Schmidt – Szałowski, M Szafran, E. Bobryk, J. Sentek: *Technologia chemiczna – Przemysł nieorganiczny*; Wydawnictwo PWN, Warszawa 2013
87. E. N. Lysenko, A. P. Surzhikov, E. V. Nikolaev, V. A. Vlasov, S. P. Zhuravkov: *The oxidation kinetic study of mechanically milled ultrafine iron powder by thermogravimetric analysis*; *Jur. Of Ther. Anal. And Calo.*(2018), 1 - 6
88. N. Saadatkah, A. C. Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. S. Patience, J. Chaouki: *Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA*; *Can J Chem Eng.*, 98 (2020), 34 –43.
89. K. Słopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi: *Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis*; *Applied Energy*, 97 (2012), 491 - 497
90. G. Leveque, S. Abanades: *Thermodynamic and Kinetic Study of the Carbothermal Reduction of SnO₂ for Solar Thermochemical Fuel Generation*; *Energy Fuels*, 28 (2013), 1396 – 1405
91. L. Hong, H. Y. Sohn, M. Sano: *Kinetics of carbothermic reduction of magnesia and zinc oxide by thermogravimetric analysis technique*; *Scandi. Jur. Of Met.*, 32 (2003), 171 – 176
92. J. D. Menczel, R. B. Prime: *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*; John Wiley and Sons Inc., New Jersey 2009
93. K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach: *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials: Thermogravimetric analysis*; CRC Press, Boca Raton 2016
94. J. Hillier, T. Bezzant, T. H. Fletcher: *Improved Method for the Determination of Kinetic Parameters from Non-isothermal Thermogravimetric Analysis (TGA) Data*; *Energy Fuels*, 24 (2010), 2841 – 2847
95. G. Żak: *Zastosowanie metod termograwimetrycznych do oceny stabilności termicznej dodatków detergentowych do oleju napędowego*; *Nafta-Gaz* (2011), 209 - 214
96. P. Szpulak: *Analiza termograwimetryczna – metoda prowadzenia badań*; Faculty of Electrical Engineering, Automatic Control and Computer Science (2018), 450 - 451
97. P. Atkins, J. de Paula: *Chemia Fizyczna*; Wydawnictwo PWN, wyd. 2, Warszawa 2016
98. O. Levenspiel: *Chemical Reaction Engineering*; 3rd ed.; John Wiley & Sons Inc.; 1999; ISBN 0-471-25424-X

99. P. J. Haines: *Thermal Methods of Analysis. Principles, Applications and Problems*; Springer Science, 1st ed., 1995
100. J. Plewa: *Synteza i badania właściwości nadprzewodników ceramicznych metodami analizy termicznej*; Politechnika Śląska, Zeszyty Naukowe, 1641 (2004)
101. S. Vyazovkin: *Thermogravimetric Analysis*; in *Characterization of Materials*; 1st ed., Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc.; Ohio 2012
102. H. Y. Sohn, M. E. Wardsworth: *Rate Processes of Extractive Metallurgy*; Wydawnictwo Plenum Press, New York 1979
103. J. Plewa, J. Norwicz, N. Hajduk, M. Romański; *Termochimica Acta*, 46 (1981), 217
104. S. R. Hem, R. Saradindukumar: *Kinetics of Metallurgical Processes*; Wydawnictwo Springer, ed. I, 2018
105. W. Ptak, J. Plewa: *Archiwum Hutnictwa* 26 (1981), 651
106. A. Abad, F. Garcia-Labiano, L. F. deDiego, P. Gayan, J. Adanez: *Reduction Kinetics of Cu-, Ni- and Fe- Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for Chemical-Looping Combustion*; *Energy and Fuels* 21 (2007), 1843 – 1853
107. J. A. Bustnes, D. U. Sichen, S. Seetharaman: *Application of a nonisothermal thermogravimetric method to the kinetic study of the reduction of metallic oxides: Part II. A theoretical treatment of powder bed reduction and its application to the reduction of tungsten oxide by hydrogen*; *Metallurgical and Materials Transactions B*, 24 (1993), 475 – 480
108. K. S. Go, S. R. Son, S. D. Kim: *Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production*. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008), 5986 – 5995
109. J. Riley, R. Siriwardane, H. Tian, W. Benincosa, J. Postona: *Experimental and kinetic analysis for particle scale modeling of a CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ oxygen carrier during reduction with H₂ in chemical looping combustion applications*; *Applied Energy*, 228 (2018), 1515 – 1530
110. D. Jelić, B. Tomić-Tucaković, S. Mentus: *A kinetic study of copper(II) oxide powder reduction with hydrogen, based on thermogravimetry*; *Thermochimica Acta*, 521 (2011), 211 – 217
111. P. Barret: *Kinetyka chemiczna w układach heterogenicznych*; Wydawnictwo PWN, Warszawa 1979
112. J. Steindor, J. Plewa, M. Babczyński: *Kinetyka reakcji metalurgicznych. Część I: Metoda opracowania danych doświadczalnych*; *Zeszyty Naukowe POLSL, Hutnictwo* 35 (1991) 997, 183 – 196
113. H. J. Flammersheim, J. Opfermann; *Therm. Acta*, 337 (1999). 141 – 148
114. M. Bełtowska-Brzezinska: *Podstawy kinetyki chemicznej - skrypt do wykładów*; Wydział Chemii UAM, Poznań 2009
115. M. Mortimer, P. Taylor: *The Molecular World - Chemical Kinetics and Mechanism*; Royal Society of Chemistry, 2002

116. M. E. Davis, R. J. Davis: *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*; Dover Publications, Inc., New York, 2012
117. J. Plewa: *Synteza i badania właściwości nadprzewodników ceramicznych metodami analizy termicznej*; Zeszyty Naukowe POLSL, 1641 (2004), 109 – 115
118. F. J. Gotor, J. M. Criado, J. Malek, N. Koga: *Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments*; J. Phys. Chem. A, 104 (2000), 10777 – 10782
119. O. J. Wimmers, P. Arnoldy, J. A. Moulijn: *Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small Fe₂O₃ particles*; J. Phys. Chem., 90 (1986), 1331 – 1337
120. A. K. Galwey: *Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal*; Thermochemica Acta, 413 (2004), 139 – 183
121. D. Spreitzer, J. Schenk: *Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review*; Steel Research International, 90 (2019) 10, 1 – 17
122. A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah: *Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part I: Low temperature reduction of hematite*; Thermochemica Acta, 447 (2006), 89 – 100
123. M. Hu, Z. Chen, S. Wang, D. Guo, C. Ma, Y. Zhou, J. Chen, M. Laghari, S. Fazal, B. Xiao, B. Zhang, S. Ma: *Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method*; Energy Conversion and Management 118 (2016), 1 – 11
124. H. Grenman, T. Salmi, D. Y. Murzin: *Solid-liquid reaction kinetics –experimental aspects and model development*; Rev Chem Eng 27 (2011), 53 – 77
125. D.T.Y. Chen, P. H. Fong: *Evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric curves: Part I. Combined numerical method*; Thermochemica Acta 18 (1977) 2, 161 – 170
126. E. Zangooui, M. R. Talaghat: *Conversion of Gas-Solid Reactions of the Flat Plate Particles with Unchanged Size Using the Shrinking Core Model*; Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 55 (2021) 1, 33 – 51
127. S. P. Wong, D. T. Y. Chen, P. H. Fong, M. K. Leung, H. C. Ng: *Evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric curves. Part III. Modifications of the differential correction method*; Thermochemica Acta 84 (1985), 263 – 271
128. H. Ahn, S. Choi: *A comparison of the shrinking core model and the grain model for the iron ore pellet indurator simulation*; Computers & Chemical Engineering, 97 (2017), 13 – 26
129. http://solidmechanics.org/Text/Chapter4_2/Chapter4_2.php (02.03.2023r.)
130. M. Tian, J. Wang, W. Ning, T. E. Mallouk, M. H. W. Chan: *Surface Superconductivity in Thin Cylindrical Bi Nanowire*. Nano Letters, 15 (2015) 3, 1487 – 1492
131. A. D. Bordoloi, E. Variano: *Rotational kinematics of large cylindrical particles in turbulence*; Journal of Fluid Mechanics, 815 (2017), 199 – 222

132. R. Sadegh-Vaziri, H. Winberg-Wang, M. U. Babler: *1D Finite Volume Scheme for Simulating Gas–Solid Reactions in Porous Spherical Particles with Application to Biomass Pyrolysis*; Ind. Eng. Chem. Res. 60 (2021) 29, 10603–10614
133. V. Nedeff, E. Moşneguţu, M. Panainte, M. Ristea, G. Lazăr, D. Scurtu, B. Ciobanu, A. Timofte, Ş. Toma, M. Agop: *Dynamics in the boundary layer of a flat particle*; Powder Technology, 221 (2012), 312 – 317
134. https://www.wikiwand.com/pl/Granica_faz (03.03.2023r.)
135. M. Hayek: *An exact solution for a nonlinear diffusion equation in a radially symmetric inhomogeneous medium*; Computers & Mathematics with Applications, 68 (2014) 12, 1751 – 1757
136. C. Ma, E. Gerhard, Q. Lin, S. Xia, A. D. Armstrong, J. Yang: *In vitro cytocompatibility evaluation of poly(octamethylene citrate) monomers toward their use in orthopedic regenerative engineering*; Bioactive Materials, 3 (2018) 1, 19 – 27
137. R. A. Gardner: *The kinetics of silica reduction in hydrogen*; J Solid State. Chem., 9 (1974), 336 – 344
138. A. Rotaru, M. Gosa: *COMPUTATIONAL THERMAL AND KINETIC ANALYSIS. Complete standard procedure to evaluate the kinetic triplet from non-isothermal data*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 97 (2009) 2, 421 – 426
139. L. Hernan, J. Morales, A. Ortega, J. L. Tirado: *Kinetic study of the thermal decomposition of cobalt(III) oxyhydroxide II. Thermogravimetric, textural and structural data*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 29 (1984) 3, 491 - 501
140. T. Izaki, S. Toriyama: J. Min. Met. Inst. Japan, 1055 (1976) 33
141. W. W. Wendlandt: *Thermal Method of Analysis*; John Wiley and Sons Inc., New York 1974
142. J. Sestak, J. Satava, W. W. Wendlandt; *Thermochimica Acta*, 7 (1973) 333
143. T. Kemeny, J. Sestak: *Comparison of crystallization kinetics determined by isothermal and non-isothermal methods*; *Thermochimica Acta*, 110 (1987), 113 - 129
144. J. Sestak, G. Berggren: *Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures*; *Thermochimica Acta*, 3 (1971) 1, 1 – 12
145. L. A. Perez-Maqueda, J. M. Criado, P. E. Sanchez-Jimenez: *Combined Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: A Powerful Tool for the Simultaneous Determination of Kinetic Parameters and the Kinetic Model without Previous Assumptions on the Reaction Mechanism*; The Journal of Physical Chemistry A, 110 (2006) 45, 12456 – 12462
146. B. Gamisch, L. Huber, M. Gaderer, B. Dawoud: *On the Kinetic Mechanisms of the Reduction and Oxidation Reactions of Iron Oxide/Iron Pellets for a Hydrogen Storage Process*; Energies, 15 (2022) 8322, 1 – 29
147. J. Szarawara: *Termodynamika chemiczna stosowana*; ed. 4; Wydawnictwo NT; Warszawa 2007

148. J. Šesták: *Šesták–Berggren equation: now questioned but formerly celebrated — what is right*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127(2015) 1, 1117 – 1123
149. R. L. Gibson, M. J. H. Simmons, S. E. Hugh, J. West, S. K. Wilkinson, R. W. Gallen: *Kinetic modelling of thermal processes using a modified Sestak-Berggren equation*; Chemical Engineering Journal, (2020) 127318.
150. L. Fedunik-Hofman, A. Bayon, S. W. Donne: *Kinetics of Solid-Gas Reactions and Their Application to Carbonate Looping Systems*; Energies, 12 (2019) 15, 1 – 35
151. R. Pelka: *Badania kinetyki procesu otrzymywania nanokrystalicznych związków żelaza Fe_xO , Fe_xN* ; Praca doktorska; Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie; 2009
152. T. Melchiori, P. Canu: *Improving the Quantitative Description of Reacting Porous Solids: Critical Analysis of the Shrinking Core Model by Comparison to the Generalized Grain Model*; Industrial & Engineering Chemistry Research, 53 (2013) 22, 8980 – 8995
153. F. Faraji, A. Alizadeh, F. Rashchi, N. Mostoufi: *Kinetics of leaching: a review*; Reviews in Chemical Engineering, 38 (2020) 2, 1 - 36
154. A. A. Ebrahimi, H. A. Ebrahim, M. Hatam, E. Jamshidi: *Finite element solution for gas–solid reactions: Application to the moving boundary problems*; Chemical Engineering Journal, 144 (2008) 1, 110 – 118
155. S. A. Salaudeen, B. Acharya, A. Dutta: *CaO-based CO_2 sorbents: A review*; on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling. Journal of CO_2 Utilization, 23 (2018), 179 – 199
156. C. Y. Wen: *Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models*; Industrial and Engineering Chemistry 60 (8) 1968, 34
157. S. Yagi, D. Kunii: *Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds*; Symposium (International) on Combustion, 5 (1955) 1, 231–244
158. B. Zhang, T. Zhang, C. Zheng: *Reduction Kinetics of Copper Slag by H_2* ; Minerals, 12 (2022) 548, 1 – 15
159. Y. Chen, H. Zuo: *Review of hydrogen-rich ironmaking technology in blast furnace*; Ironmaking & Steelmaking, 48 (2021) 6, 749 – 768
160. M. N. Seftejani, J. Schenk: *Kinetics of molten iron oxides reduction using hydrogen*; La Metallurgia Italiana; 7 (2018) 8, 1 - 14
161. Q. Tang, Y. Ma, K. Huang: *Fe_3O_4/ZrO_2 Composite as a Robust Chemical Looping Oxygen Carrier: A Kinetics Study on the Reduction Process*; ACS Applied Energy Materials, 4 (2021) 7, 7091 – 7100
162. M. Sethurajan, D. Huguenot, R. Jain, P. N. L. Lens, H. A. Horn, L. H. A. Figueiredo, E. D. van Hullebusch: *Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues*; Journal of Hazardous Materials, 324 (2017), 71–82

163. J. Szekely, J. W. Evans: *A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II*; Chemical Engineering Science, 26 (1971) 11, 1901 – 1913
164. S. Homma, S. Ogata, J. Koga, S. Matsumoto: *Gas–solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core*; Chemical Engineering Science, 60 (18) 2005, 4971–4980
165. A. Burghardt, G. Bartelmus: *Inżynieria reaktorów chemicznych*; Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001
166. A. Dulcka – Wehr, J. Senkara: *Analiza termodynamiczna utleniania metali trudno topliwych i redukcji ich tlenków*; Zeszyt 32; Wydawnictwa Przemysłowe WEMA; Warszawa 1990
167. S. Michałkowski, K. Wańkowski: *Termodynamika procesowa*; Wydawnictwo WNT, Warszawa 1999
168. J. Dang, K. C. Chou, X. J. Hu, G. H. Zhang: *Reduction Kinetics of Metal Oxides by Hydrogen*; Steel Research International, 84 (2012) 6, 526 – 533
169. D. R. Gaskell, D. E. Laughlin: *Introduction to the Thermodynamics of Materials*; 6th Ed., CRC Press, Boca Raton 2017
170. Chen, G., Tu, X., Himm, G. et al. Plasma pyrolysis for a sustainable hydrogen economy. *Nat Rev Mater* 7, 333–334 (2022)
171. L. Hae-Geon: *Chemical thermodynamics for metals and materials*; Imperial College Press and World Scientific Publishing Co.; London 2000
172. M. Shamsuddin: *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*; 2nd Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, 2021
173. Y. K. Rao: *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes*; Cambridge University Press, New York 1985
174. B. Tomic-Tucakovi, D. Majstorovic, D. Jelic, S. Mentus: *Thermogravimetric study of the kinetics of Co₃O₄ reduction by hydrogen*; Thermochemica Acta, 541 (2012), 15 – 24V. P. Vassiliev, A. F. Taldrik: *Description of the heat capacity of solid phases by a multiparameter family of functions*; Journal of Alloys and Compounds, 872 (2021) 159682, 1 – 14
175. D. Yu, M. Zhu, T. A. Utigard, M. Barati: *TGA kinetic study on the hydrogen reduction of an iron nickel oxide*; Minerals Engineering, 54 (2013), 32 – 38
176. D. Jelic, B. Tomic-Tucakovi, S. Mentus: *A kinetic study of copper(II) oxide powder reduction with hydrogen, based on thermogravimetry*; Thermochemica Acta, 521 (2011), 211 – 217
177. D. Jelic, J. Penavin-Skundri, D. Majstorovic, S. Mentus: *The thermogravimetric study of silver(I) oxide reduction by hydrogen*; Thermochemica Acta, 526 (2011), 252 – 256
178. H. Y. Lin, Y. W. Chen: *The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen*; Materials Chemistry and Physics, 85 (2004) 1, 171 – 175

179. Q. Tang, Y. Ma, K. Huang: *Fe₃O₄/ZrO₂ Composite as a Robust Chemical Looping Oxygen Carrier: A Kinetics Study on the Reduction Process*; ACS Appl. Energy Mater., 4 (2021), 7091 – 7100
180. A. A. Barde, J. F. Klausner, R. Mei: *Solid state reaction kinetics of iron oxide reduction using hydrogen as a reducing agent*; International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 24, 10103–10119
181. J. He, K. Li, J. Zhang, A. N. Conejo: *Reduction Kinetics of Compact Hematite with Hydrogen from 600 to 1050 °C*; Metals, 13 (2023) 3, 464
182. H. Y. Lin, Y. W. Chen, C. Li: *The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen*; Thermochemica Acta, 400 (2003), 61 – 67
183. J. Dang, G. H. Zhang, K.C. Chou: *Study on kinetics of hydrogen reduction of MoO₂*; International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 41 (2013), 356 – 362
184. B. S. Kim, J. Lee, H. S. Yoon, S. K. Kim: *Reduction of SnO₂ with Hydrogen*; MATERIALS TRANSACTIONS, 52 (2011) 9, 1814 – 1817
185. J. Richardson: *X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen*; Applied Catalysis A: General, 246 (2003) 1, 137 – 150
186. S. Sridhar, D. U. Sichen, S. Seetharaman: *Investigation of the kinetics of reduction of nickel tungstate by hydrogen*; Metallurgical and Materials Transactions B, 25 (1994) 3, 391 – 396
187. E. Junca, J. R. de Oliveira, T. A. G. Restivo, D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenório: *Synthetic zinc ferrite reduction by means of mixtures containing hydrogen and carbon monoxide*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 123 (2015) 1, 631 – 641
188. K. C. Sabat, P. Rajput, R. K. Paramguru, B. Bhoi, B. K. Mishra: *Reduction of Oxide Minerals by Hydrogen Plasma: An Overview*; Plasma Chem Plasma Process, 34 (2014), 1 – 23
189. S. Seetharaman: *Treatise on Process Metallurgy, Volume 1: Process Fundamentals*; Elsevier Ltd. 2014
190. W. Szczepaniak: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*; WNT, Warszawa, 1997
191. G. Żak: *Zastosowanie metod termograwimetrycznych do oceny stabilności termicznej dodatków detergentowych do oleju napędowego*; Nafta-Gaz; 3 (2011), 209 – 214
192. P. Gabbott: *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Blackwell Publishing Ltd, 2008
193. M. Labus: *Zastosowanie metod termicznych TG/DSC do celów prospekcji naftowej*; Nafta-Gaz nr 1 (2019), 3 – 9
194. M. Szumera, G. Grabowski, P. Rutkowski: *Metody analizy termicznej jako uniwersalne narzędzie w przemyśle*; Laboratorium - Przegląd Ogólnopolski, 3-4 (2013), 64 - 66
195. M. Nowak, B. Cichy: *Szerokie spektrum możliwości analizy termicznej w badaniach i przemyśle*; CHEMIK 68 (2014) 3, 216 – 223. J. Stecko, P. Różański; *Przykłady wykorzystania analizy termicznej w badaniach Instytutu Metalurgii Żelaza: Prace IMŻ*, 1 (2011), 32 – 39

196. M. Szumera: *Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz.1)*; TECHNIKI I METODY; LAB rok 17, nr 6, 24 – 33
197. K. Kaczmarek: Analiza krzywej termograwimetrycznej i termograwimetrycznej krzywej różniczkowej; Inż. Mat.: wybrane metody i procesy, 1 - 2, Kraków
198. Operating Instructions Simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus STA 449 F3 Jupiter®
199. M. Ali, F. Sultan, M. Shahzad, W. A. Khan: *Influence of homogeneous-heterogeneous reaction model for 3D Cross fluid flow: a comparative study*; Indian Journal of Physics, 95 (2021), 315 – 323
200. <https://pl.khanacademy.org/science/ap-chemistry/kinetics-ap/arrhenius-equation-mechanisms-ap/v/using-the-arrhenius-equation> (14.05.2023 r.)
201. J. Kim, S. Shrestha, M. Souri, J. G. Connell, S. Park, A. Seo; *High-temperature optical properties of indium tin oxide thin-films*; Scientific Reports, 10 (2020) 1
202. Y. Xiao, Q. Yang, Z. Wang, R. Zhang, Y. Gao, P. Sun, G. Lu: *Improvement of NO₂ gas sensing performance based on discoid tin oxide modified by reduced graphene oxide*; Sensors and Actuators B: Chemical, 227 (2016), 419 – 426
203. L. Gao, C. Gu, H. Ren, X. Song, J. Huang: *Synthesis of tin(IV) oxide@reduced graphene oxide nanocomposites with superior electrochemical behaviors for lithium-ions batteries*; Electrochimica Acta, 290 (2018), 72-81
204. A. Elci, O. Demirtas, I. M. Ozturk, A. Bek, E. N. Esenturk: *Synthesis of tin oxide-coated gold nanostars and evaluation of their surface-enhanced Raman scattering activities*; Journal of Materials Science, 53 (2018) 24, 16345-16356
205. B. Peters, N. Lichtenberger, E. Dornsiepen, S. Dehnen: Current advances in tin cluster chemistry; Chem. Sci., 11 (2020), 16-26
206. S. Kim, Y. J. Yun, T. Kim, C. Lee, Y. Ko, Y. Jun: *Hydrolysis-Regulated Chemical Bath Deposition of Tin-Oxide-Based Electron Transport Layers for Efficient Perovskite Solar Cells with a Reduced Potential Loss*; Chem. Mater., 33 (2021) 21, 8194–8204
207. J. Liu, W. Xue, G. Jin, Z. Zhai, J. Lv, W. Hong, Y. Chen: *Preparation of Tin Oxide Quantum Dots in Aqueous Solution and Applications in Semiconductor Gas Sensors*; Nanomaterials, 9 (2019) 2, 1 - 10
208. Y. Zang, T. Liu, H. Li, P. Wei, Y. Song, C. Cheng, D. Gao, Y. Song, G. Wang, X. Bao: *In situ reconstruction of defect-rich SnO₂ through an analogous disproportionation process for CO₂ electroreduction*; Chemical Engineering Journal, 446 (2022) 5, 137444
209. P. Y. Le, B. J. Murdoch, A. J. Barlow, A. S. Holland, D. G. McCulloch, C. F. McConville, J. G. Partridge; *Electroformed, Self-Connected Tin Oxide Nanoparticle Networks for Electronic Reservoir Computing*; Advanced Electronic Materials, 6 (2020) 2000081, 1 – 7
210. P. Ciocci, J. F. Lemineur, J. M. Noël, C. Combella, F. Kanoufi; *Differentiating electrochemically active regions of indium tin oxide electrodes for hydrogen evolution and*

- reductive decomposition reactions. An in situ optical microscopy approach*; *Electrochimica Acta*; 386 (2021) 138498
211. M. Choudhary, V. N. Mishra, R. Dwivedi; *Solid-state reaction synthesized Pd-doped tin oxide thick film sensor for detection of H₂, CO, LPG and CH₄*; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24 (2013) 8
212. Z. Su, Y. Zhang, B. Liu, J. Chen, G. Li, T. Jiang; *Effect of CaCO₃ on the Gaseous Reduction of Tin Oxide Under CO-CO₂ Atmosphere*; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37 (2016) 3, 179 – 186
213. V. V. Krivetskiy, M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov; *Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors*; *Russian Chemical Reviews*, 82 (2013) 10, 917 – 941
214. E. P. Nascimento, H. C.T. Firmino, G. A. Neves, R. R. Menezes; *A review of recent developments in tin dioxide nanostructured materials for gas sensors*; *Ceramics International*, 48 (2022) 6, 7405 – 7440
215. P.M. Desimone, F. Schipani, R. Procaccini, D. A. Mirabella, C. M. Aldao; *Evaluating the power-law response for tin dioxide nanostructured sensors in the presence of oxygen and reducing gases*; *Sensors and Actuators B: Chemical*, 370 (2022), 132387
216. L. Li, L. Niu, H. J. Guo, S. C. Duan, Y. Q. Li, X. L. Meng; *Experimental research and kinetics analysis on hydrogen reduction of limonite*; *Gongcheng Kexue Xuebao/Chin. J. Eng.* 37 (2015), 13 – 19
217. J. Liu, J. Zhang, T. Zhou; *Assessment of Apparent Activation Energies for Reduction Reactions of Iron Oxides by Hydrogen*; *J. Iron Steel Res. Int.*, 11 (1999), 9 – 13