

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЛЬМЕНИТА
С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ**

Э. П. СОЛОМАТИНА, П. Г. УСОВ

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов,
неорганических веществ и электрохимических производств)

Изучение взаимодействия окиси кальция с двуокисью титана проводилось с различными целями.

Лошкарев [1] изучил влияние двуокиси титана на спекание извести. Им был сделан вывод, что наиболее сильное спекающее действие наблюдается при добавке 3—3,5% двуокиси титана и наряду с этим значительно снижается температура спекания извести.

При проведении исследований по получению титановых цементов Ершов [2] изучил составы и свойства титанатов кальция. Диаграмма состояния системы CaO—TiO_2 в настоящее время изучена недостаточно. Бесспорно установленными и хорошо изученными соединениями в этой системе являются CaTiO_3 — перовскит и $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [3]. Эти соединения и кинетику их образования изучили Мамыкин и Лошкарев [4], подтвердившие наличие только двух соединений. Ими был сделан вывод, что скорость реакции образования монотитаната кальция примерно в 1,5—2 раза больше скорости образования $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, поэтому в смесях $\text{FeTiO}_3\text{—CaO}$ вначале будет происходить образование монотитаната кальция с последующим его насыщением CaO и образованием $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, способного существовать в равновесии с CaO .

Соединения Ca_2TiO_4 и Ca_3TiO_5 , приведенные на диаграмме Бережного [5], в настоящее время являются спорными.

Кроме соединений CaTiO_3 и $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, Рот [10] описывает соединения $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, плавящееся инконгруентно, образуя CaTiO_3 и жидкость.

Нами поставлена задача изучения процесса взаимодействия ильменита с карбонатом кальция с целью разработки технологии для использования местного сырья.

Исследование проводилось на смесях FeTiO_3 с CaO , взятых в стехиометрических соотношениях 1:1, 1:2, 1:3. Окись кальция вводилась в виде химически чистого карбоната кальция. Из смесей прессовались таблетки диаметром 14 мм и высотой 2 мм и обжигались в электрической печи с карборундовыми нагревательными элементами.

Течение реакций образования титанатов кальция контролировалось определением свободной окиси кальция в образцах после обжига методом обработки пробы раствором хлористого аммония [6].

Результаты опытов, выясняющих влияние времени и температуры на течение реакций, приведены в табл. 1 и изображены графически на рис. 1, 2.

Из табл. 1 видно, что полное связывание CaO достигнуто в шихте 1 ($\text{FeTiO}_3:\text{CaCO}_3=1:1$) после обжига при 1300° и выдержки 2 часа, в

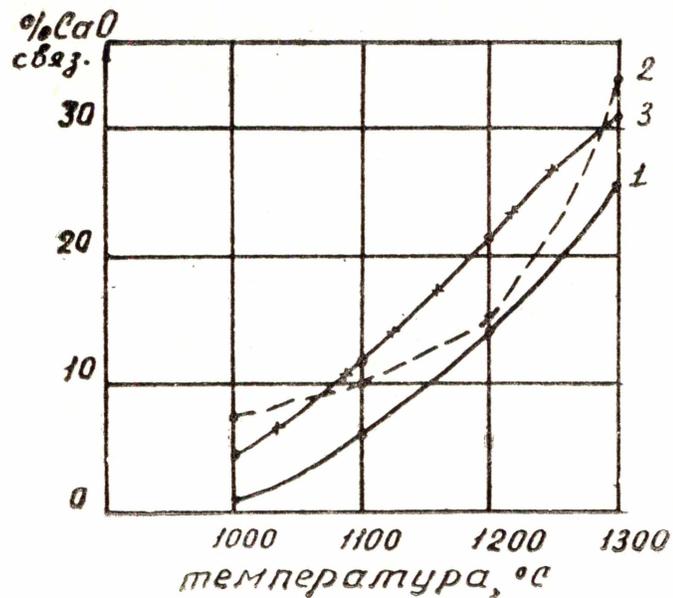


Рис. 1. Связывание CaO ильменитом в зависимости от температуры (выдержка 20 мин): — шихта FeTiO₃:CaO=1:1, -.-.- шихта FeTiO₃:CaO=1:2, —x—x— шихта FeTiO₃:CaO=1:3

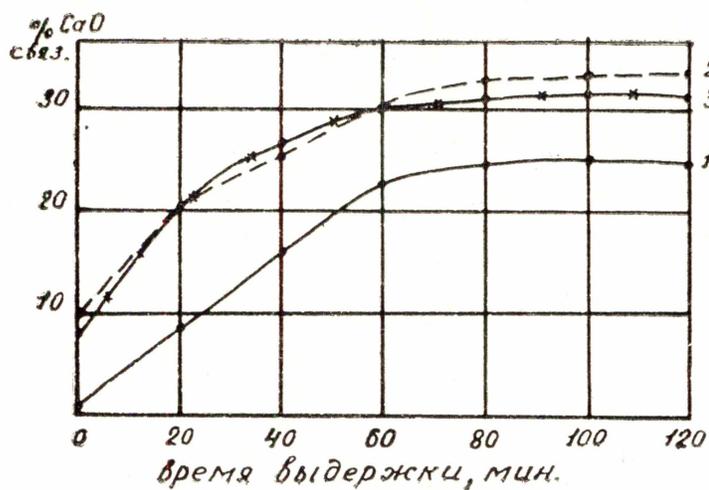


Рис. 2. Связывание CaO ильменитом в зависимости от продолжительности выдержки (1300°): — шихта FeTiO₃:CaO=1:1, -.-.- шихта FeTiO₃:CaO=1:2, —x—x— шихта FeTiO₃:CaO=1:3

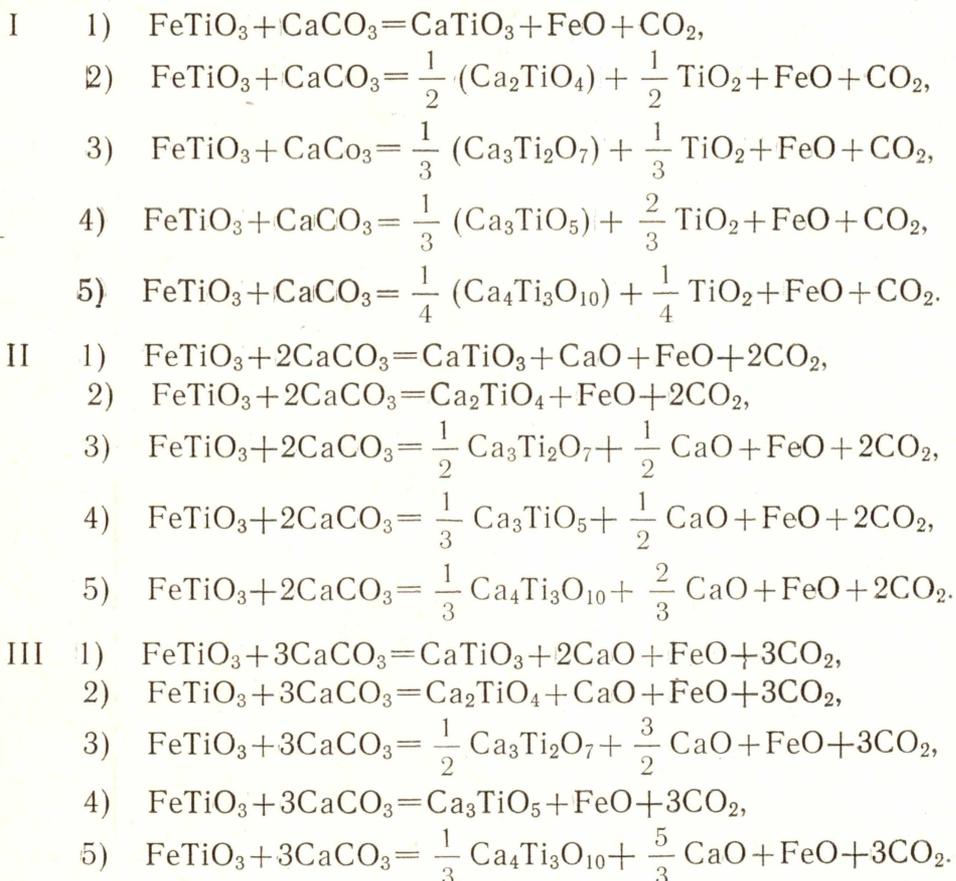
Таблица 1

Температура, °C	Выдержка, мин	Смесь 1:1		Шихта 1:2		Шихта 1:3	
		% CaO своб.	% CaO связ.	% CaO своб.	% CaO связ.	% CaO своб.	% CaO связ.
1000	120	25,9	0,5	34,6	7,8	47,9	4,6
1100	120	20,2	6,2	34,2	10,0	41,4	11,1
1200	120	13,8	12,6	27,0	15,0	30,2	22,3
1300	0	25,2	1,2	32,5	9,9	44,5	8,0
	20	17,8	9,0	22,2	20,8	32,6	19,9
	40	11,4	15,0	17,4	25,0	26,1	26,4
	60	2,3	24,1	11,6	30,8	22,5	30,0
	80	1,1	25,3	10,5	31,9	22,3	30,1
	100	0,94	25,4	—	—	—	—
1300	120	0,4	26,0	8,5	33,9	21,2	31,3
	180	—	—	2,8	39,6	20,2	32,3

шихте 2 ($\text{FeTiO}_3:\text{CaCO}_3=1:2$) связанная CaO составляет 80% и в шихте 3 ($\text{FeTiO}_3:\text{CaCO}_3=1:3$) — 60% от теоретически вводимого количества окиси кальция.

Нами был проведен термодинамический анализ твердофазовых реакций в исследуемых системах с образованием титанатов кальция по составам.

Были рассмотрены следующие реакции:



Известные термодинамические данные, необходимые для расчета, были взяты из справочных таблиц [7], недостающие величины были рассчитаны по методу, предложенному Жарковой [8]. Значения ΔZ_T в интервале температур 1200—1600°K рассчитывались по следующим уравнениям:

I

- 1) $\Delta Z_T = -14240 - 3,31T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} + 0,36T^{-1} \cdot 10^5 + 20,7T$;
- 2) $\Delta Z_T = -4290 - 2T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} + 13,5T$;
- 3) $\Delta Z_T = -6780 - 2,48T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} + 14,7T$;
- 4—5) $\Delta Z_T = 5750 - 2,48T \ln T + 1,28T^2 \cdot 10^{-3} + 15,8T$;

II

- 1) $\Delta Z_{TT} = -14240 - 3,31T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} + 0,36T^{-1} \cdot 10^5 + 20,7T$;
- 2) $\Delta Z_T = -14330 - 1,48T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} + 7T$;
- 3) $\Delta Z_T = -12920 - 2,48T \ln T + 1,53T^2 \cdot 10^{-3} + 13,3T$;
- 4) $\Delta Z_T = -4200 - 2,89T \ln T + 1,80T^2 \cdot 10^{-3} + 18T$;
- 5) $\Delta Z_T = 5820 - 2,48T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} + 15,8T$;

III

- 1) $\Delta Z_T = -14240 - 3,31T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} + 0,36T^{-1} \cdot 10^5 + 20,7T$;
- 2) $\Delta Z_T = -14330 - 1,48T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} + 7T$;
- 3) $\Delta Z_T = 117145 + 7,25T \ln T + 1,68T^2 \cdot 10^{-3} - 0,81T^{-1} \cdot 10^5 - 73,5T$;
- 4) $\Delta Z_T = 5730 - 2,48T \ln T + 1,36T^2 \cdot 10^{-3} + 21T$;
- 5) $\Delta Z_T = 9000 + 7,52T \ln T + 1,23T^2 \cdot 10^{-3} - 52,1T$.

Результаты термодинамического анализа сведены в табл. 2 и представлены графически на рис. 3.

Таблица 2

№ смеси	№ реакции	— ΔZ_T кал/моль при температуре °K										
		700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	
I	1	+860	2030	5860	9670	13420	15840	15960	16220	16700	16700	
	2	+10480	+6520	+2640	1220	4900	3320	3300	3200	30000	3000	
	3	+15200	+13000	+11000	+9000	+7000	8400	8800	8900	9200	9200	
	4—5	+22300	+18700	+15000	+11300	+8000	+5600	+5300	+5300	+5100	+5100	
II	1	+18000	+10600	+3300	4000	5800	15840	16000	16200	16700	16700	
	3—2	+16400	+9000	+1600	6000	13500	16800	17000	17100	17300	17400	
	4	+29500	+22600	+15300	+8200	+4300	4600	4600	4800	4800	4800	
	5	+38500	+31400	+24000	+17000	+9900	+5600	+5500	+5400	+5200	+5200	
III	1	+34100	+23400	+12500	+1700	8400	15800	16000	16200	17300	16700	
	2—3	+30200	+17800	+7600	+300	15300	16800	17000	17000	16700	17300	
	4	+54400	+43800	+33000	+22600	+12000	+12300	+12300	+12300	+15700	+17300	+18600
	5	+54400	+43800	+33000	+22600	+12000	+12000	+12300	+12300	+12700	+13000	+13000

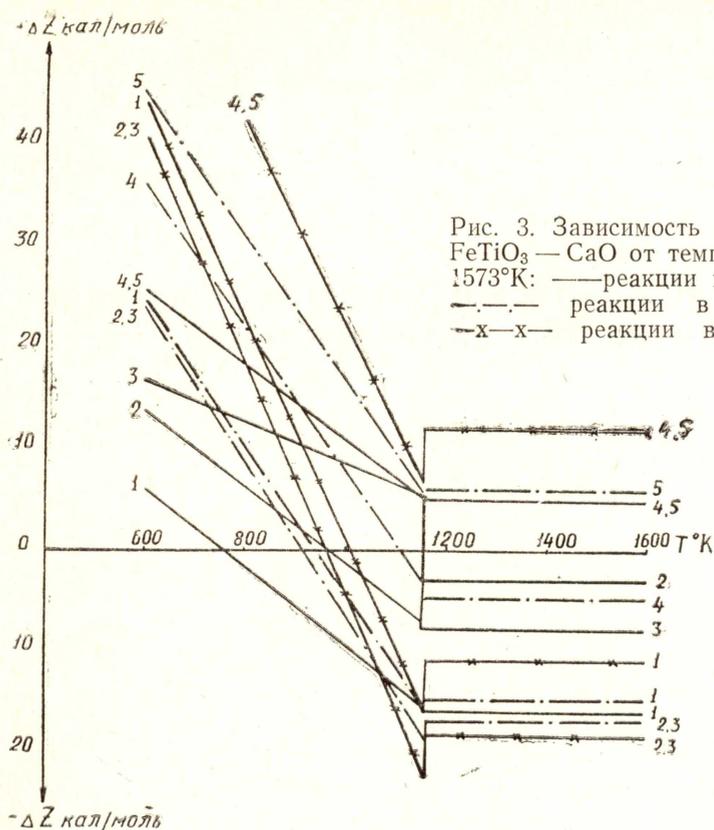


Рис. 3. Зависимость ΔZ_T реакций в системе FeTiO_3 — CaO от температуры в интервале 1073—1573°K: —реакции в шихте FeTiO_3 : CaO =1:1, - - - реакции в шихте FeTiO_3 : CaO =1:2, —x—x— реакции в шихте FeTiO_3 : CaO =1:3.

Рассмотрение полученных данных показывает, что при всех соотношениях исходных веществ с 1100°С термодинамически вероятным становится образование всех титанатов кальция.

При всех соотношениях FeTiO_3 : CaO более термодинамически вероятным является образование монотитаната кальция, а при соотношении FeTiO_3 : CaO =1:2 и 1:3 наряду с CaTiO_3 —образование $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Последовательность образования титанатов кальция не может быть определена из одних только термодинамических данных, поскольку осуществление той или иной реакции будет зависеть не только от величины ΔZ_T , но также и от факторов кинетического порядка, главным из которых является скорость осуществления данного процесса [9].

Изучение кинетики взаимодействия ильменита с карбонатом кальция является целью дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Лошкарёв. Огнеупоры, № 7, стр. 310, 1950.
2. Е. Д. Ершов. Труды Гипроцемента, вып. 1, стр. 5, Л., 1940.
3. А. С. Бережной. Огнеупоры, № 8, стр. 350, 1950.
4. П. С. Мамыкин, Б. А. Лошкарёв. Огнеупоры, № 5, стр. 215, 1950.
5. Н. А. Торопов и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Изд. «Наука», М.—Л., 1965.
6. Э. А. Губер. Диссертация, Томск, 1965.
7. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян. Термодинамика силикатов. Изд. литературы по строительству, М., 1965.
8. Л. А. Жаркова. Журнал физической химии, т. 36, 8, 1962.
9. Силикаты и окислы в химии высоких температур, под ред. М. А. Матвеева, М., 1963.
10. Coughanour L. W. R. S. Roth, V. A. de Prose Jour. Res. Nat. Bur. Stand, 52, № 1, 37, 1954.