

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{CaCO}_3\text{—CaO—ZrSiO}_4$

П. Г. УСОВ, Э. П. СОЛОМАТИНА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

При изучении реакций в смесях твердых веществ для установления последовательности образования различных соединений имеет важное значение термодинамическое описание соответствующих реакций. Цель термодинамического анализа заключается в изучении закономерности изменения изобарного потенциала и составлении на основании этого рядов термодинамической последовательности образования соединений.

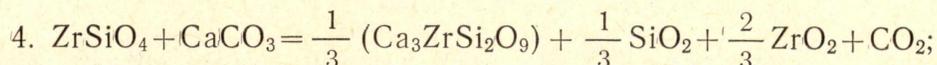
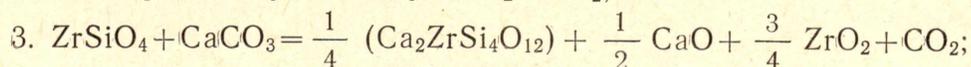
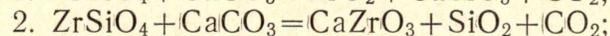
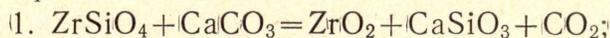
По литературным данным в системе $\text{CaCO}_3\text{—CaO—ZrSiO}_4$ наиболее вероятно образование следующих соединений: CaZrO_3 , ZrO_2 , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$. Для оценки термодинамической последовательности образования этих соединений нами рассмотрена зависимость ΔZ реакций от состава исходных смесей. Анализировались значения ΔZ для соотношения исходных смесей $\text{ZrSiO}_4:\text{CaO}=1:1, 1:2, 1:3$ в температурном интервале $500\text{—}1600^\circ\text{K}$.

Необходимые для расчета термодинамические данные взяты из литературных источников [3, 4]. Недостающие термодинамические константы рассчитаны приближенным методом: ΔH_{298} — модифицированным методом изоатом С. А. Щукарева [1, 2], $S_{298} = \sum S_{298}$ окислов, пригодными для определения термодинамических констант силикатов, цирконатов, титанатов.

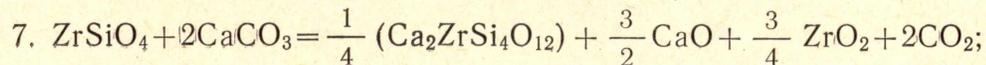
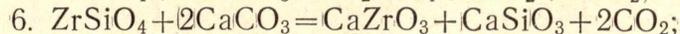
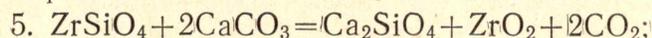
Применение приближенных методов расчета позволяет получить термодинамические константы с точностью 3—5%, что вполне приемлемо для практического использования. Расчет реакций, исходя из простых термодинамических данных, проводился по схеме, предложенной Мчедловым-Петросяном [3].

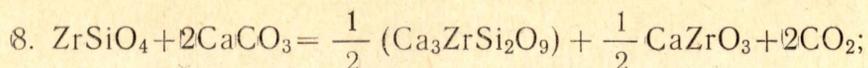
Были рассчитаны ΔZ следующих реакций:

I. При соотношении $\text{ZrSiO}_4:\text{CaO}=1:1$

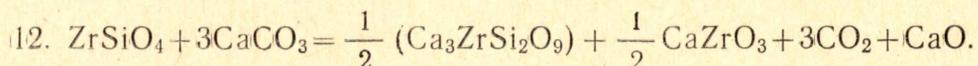
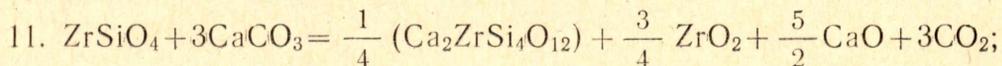
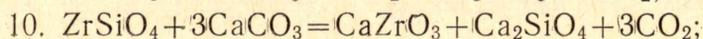
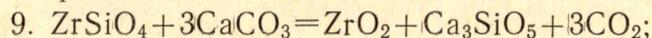


II. При соотношении $\text{ZrSiO}_4:\text{CaO}=1:2$





III. При соотношении $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 3$



Полученные результаты сведены в табл. 1 и представлены на рис. 1 а, б, в.

Результаты расчетов ΔZ по составам позволили составить ряды термодинамической устойчивости соединений. Эти ряды представлены в виде соответствующей таблицы 2, в которой величина изобарного потенциала увеличивается слева направо, устойчивость, соответственно, уменьшается.

Таблица 2

Термодинамическая последовательность устойчивости соединений системы $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{ZrSiO}_4$

Соотношение $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO}$	Термодинамический ряд устойчивости, начиная с максимально устойчивого соединения в интервале 1100—1600°K
1:1	$\text{ZrO}_2, \text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}, \text{CaZrO}_3, \text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$
1:2	$\text{ZrO}_2, \text{CaZrO}_3, \text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}, \text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$
1:3	$\text{CaZrO}_3, \text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9, \text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$

Анализ полученных кривых позволяет сделать следующие общие выводы. Теоретически начало реакции между CaCO_3 и ZrSiO_4 оказывается возможным, начиная с 520°K.

При соотношении $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 1$, наибольшей термодинамической вероятностью образования обладает ZrO_2 , оно же является устойчивым соединением в области высоких температур.

При соотношении $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 2$, первичным продуктом образования является CaZrO_3 , но в интервале температур 1100—1600°K ZrO_2 и CaZrO_3 обладают равной термодинамической устойчивостью, поэтому существование CaZrO_3 и ZrO_2 в этом температурном интервале будет определяться кинетическими факторами. При соотношении $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 3$ первичными и устойчивыми в области высоких температур являются CaZrO_3 и $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$.

Следует заметить, что начальная температура образования цирконата кальция во всех исследуемых смесях ниже температуры образования других соединений. Поэтому можно предположить, что, независимо от соотношения исходных компонентов в смеси, первичным является образование CaZrO_3 , который впоследствии вступает во взаимодействие с избытками исходных компонентов с образованием других соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Глушкова. Сб. «Силикаты и окислы в химии высоких температур». Изд. АН СССР, 1963.
2. С. А. Щукарев. «Ученые записки ЛГУ, серия химическая». Вып. 7, № 79, 197, 1945.
3. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. Термодинамика силикатов. Стройиздат, М., 1965.
4. Под редакцией Глушко. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., изд. АН СССР, 1962, т. 1, 2.

Таблица 1

Изменение ΔZ с температурой для реакций в системе $\text{CaCO}_3\text{—CaO—ZrSiO}_4$

№ реакции	ΔZ кал/моль при температуре в °К											
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
1	2800	—2200	—5900	—9400	—12800	—16100	—19800	—23700	—23700	—23800	—23000	—23000
2	21900	16100	13560	9700	5900	1800	—2100	—5000	—5000	—6000	—6000	—6500
3	24400	20300	16300	13200	9000	5000	2700	—5700	—7500	—8300	—9000	—9700
4	25800	22700	19300	15700	12000	9200	6100	—1200	—1400	—1600	—1900	—2190
5	20700	16800	11700	8000	4000	—24500	—27300	—33450	—33600	—33900	—34500	—34500
6	24000	17000	9700	2100	—5200	—12300	—19500	—26300	—26600	—26900	—27100	—27700
7	48500	40700	33500	25000	19600	11400	4500	—2900	—3400	—3750	—4500	—4500
8	48500	40700	33500	25000	19600	11400	3600	—1100	—1260	—1400	—1550	—1700
9	42000	31000	20300	10000	—300	—11000	—21600	7000	8800	12700	15500	18350
10	—3500	16200	44600	64000	—85000	—16000	—27000	—36300	—36750	—37200	—37300	—38600
11	—	—	50600	37000	27200	16400	7900	6000	8000	10000	1300	14000
12	—	—	50600	37000	26200	11100	6500	—450	—250	—350	—300	—250

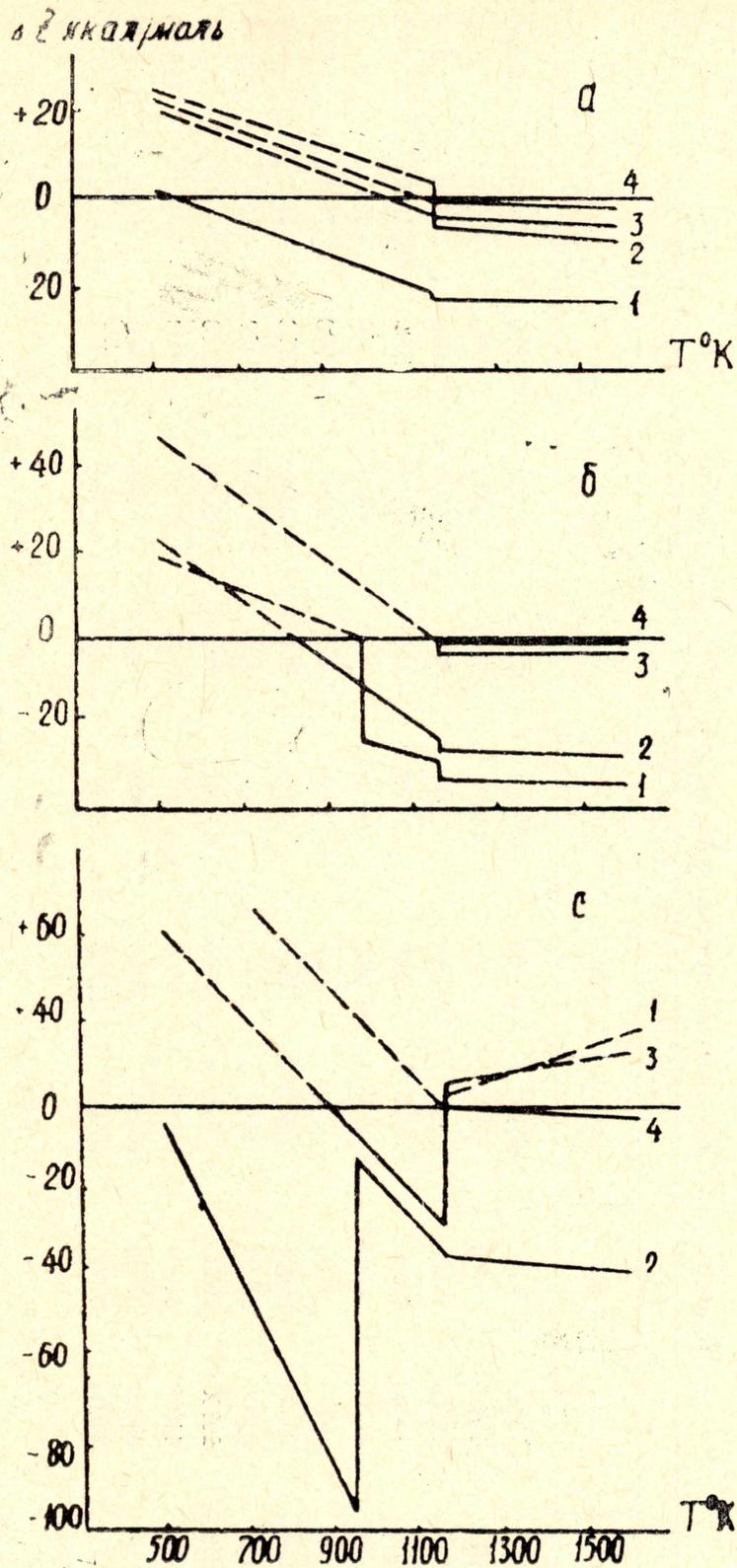


Рис. 1. Зависимость ΔZ реакций в системе $\text{CaCO}_3\text{—CaO—ZrSiO}_4$ от температуры в интервале $500\text{—}1600^\circ\text{K}$ для соотношений:

- а) $\text{ZrSiO}_4\text{:CaO}=1\text{:}1$;
- б) $\text{ZrSiO}_4\text{:CaO}=1\text{:}2$;
- в) $\text{ZrSiO}_4\text{:CaO}=1\text{:}3$.