

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК  
НА КИНЕТИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНА  
С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ**

П. Г. УСОВ, Э. П. СОЛОМАТИНА

(Представлена научным семинаром неорганических кафедр ХТФ)

Изучению влияния различных добавок в процессе разложения циркона карбонатом кальция посвящено большое число исследований [1—4]. На основании анализа приведенной литературы нами поставлена задача исследовать влияние  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ , вводимых в количестве 1, 3, 5, 8% к весу шихты, на взаимодействие циркона с карбонатом кальция при соотношении в смеси  $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$ , что имеет наибольшее промышленное значение.

В работе использовались цирконовый концентрат с содержанием  $\text{ZrSiO}_4 = 97,5\%$  из песков Туганского месторождения и реактивы: углекислый кальций, углекислый натрий, хлористый кальций марки ч. д. а. Использование углекислого кальция обусловлено устойчивостью его при обычных условиях в атмосфере воздуха и тем, что получающаяся при диссоциации его окись кальция является наиболее реакционноспособной. Введение добавок в количестве 1, 3, 5, 8% к весу шихты объясняется тем, что, как установлено многими работами, для существенной интенсификации реакций в кристаллических смесях достаточным является содержание добавки в них 1—3%.

Большое значение при изучении влияния добавок имеет способ подготовки шихты, необходимо тщательное перемешивание составляющих компонентов для достижения тесного контакта добавки с кристаллической смесью. Учитывая это, смешивание компонентов шихты с добавками проводилось в шликерном состоянии электрической мешалкой в течение 30 минут. Затем шихты подсушивались на воздухе и на песчаной бане.

Оптимальное количество вводимой добавки, оказывающее эффективное влияние на взаимодействие циркона с окисью кальция при разных стехиометрических соотношениях компонентов в смеси, определялось дифференциально-термическим анализом. Термограммы снимались на пирометре Курнакова с использованием в качестве эталона корунда, обожженного при  $1200^\circ\text{C}$ . Условия съемки соблюдались постоянными и были следующими: скорость подъема температуры  $10^\circ$  в минуту, термомпары  $Pt/Pt, Rh$ , дополнительное сопротивление 500 ом. Полученные термограммы представлены на рис. 1.

На термограммах смесей циркона с карбонатом кальция наблюдается один эндотермический эффект при  $960^\circ\text{C}$ , соответствующий диссоциации углекислого кальция, причем площадь этого эффекта заметно увеличивается с увеличением содержания  $\text{CaCO}_3$  в смеси. При введении  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в качестве добавки к исходным смесям на термограммах

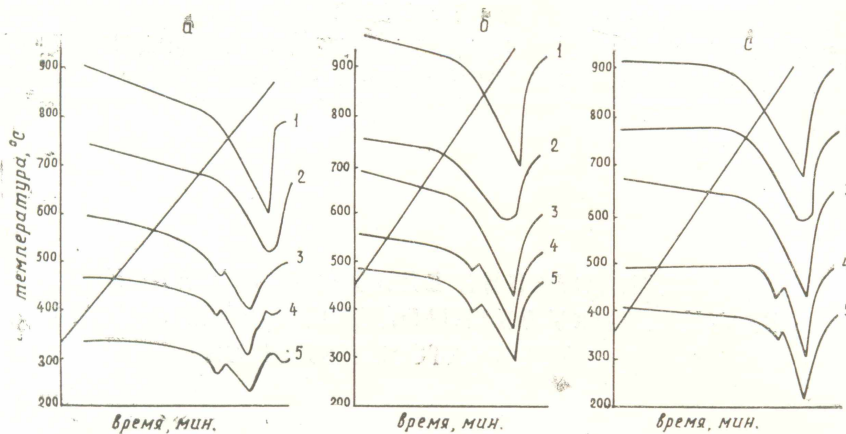


Рис. 1, а. Термограммы смесей циркона с карбонатом кальция.  
 1 а с добавками  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 1 б с добавками  $\text{CaCl}_2$

(рис. 1, а) появляется второй эндотермический эффект при  $840^\circ\text{C}$ , соответствующий диссоциации соды. Отмечено, что наличие этого эффекта при увеличении содержания  $\text{CaCO}_3$  в шихте фиксируется при большем содержании вводимой добавки. Общим для всех исследуемых смесей является то, что с увеличением количества вводимой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  наблюдается уменьшение площади эндотермического эффекта диссоциации  $\text{CaCO}_3$  и смещение его в область низких температур, причем эти изменения наиболее существенны при молярном соотношении компонентов в смеси.

На термограммах смесей циркона с карбонатом кальция с добавками  $\text{CaCl}_2$  (рис. 1, б) также заметно резкое уменьшение площади эндотермического эффекта декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  и сдвиг его в сторону низких температур, примерно на  $40\text{--}100^\circ$  в зависимости от количества вводимой добавки. Кроме того, на термограммах при введении  $\text{CaCl}_2$  наблюдаются два эндотермических эффекта при  $560\text{--}580^\circ$  и  $600\text{--}620^\circ\text{C}$ . Для выявления характера этих пиков были сняты термограммы

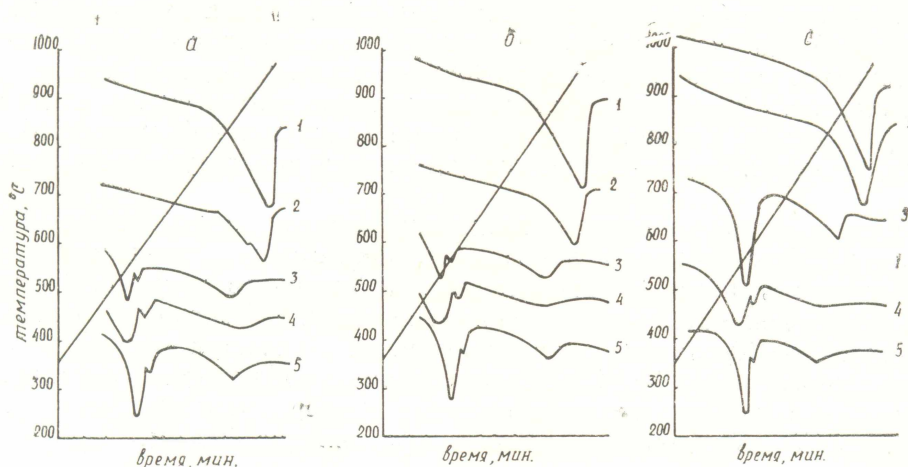


Рис. 1, в. Термограммы смесей циркона с карбонатом кальция.  
 Кривые а —  $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 1$ ,  
 б — « = 1 : 2,  
 с — « = 1 : 3.  
 1 — термограммы смесей без добавок  
 2 — 1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1%  $\text{CaCl}_2$   
 3 — 3% « 3% «  
 4 — 5% « 5% «  
 5 — 8% « 8% «

чистого  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , и смеси  $\text{CaCl}_2$  с карбонатом кальция. На первой отмечены два эндотермических эффекта при 40 и 220°С, соответствующие дегидратации, а на второй — эндотермические эффекты при 560—600°С. Можно предположить, что наличие этих эффектов на термограммах исследуемых смесей обусловлено образованием двойного соединения, дающего с добавкой легкоплавкую эвтектику, способствующую ускорению диссоциации  $\text{CaCO}_3$ , а этим самым и непосредственному взаимодействию циркона с окисью кальция.

Уменьшение эндотермического эффекта (960°) при введении добавок в смеси можно объяснить следующим образом. Взаимодействие циркона с  $\text{CaO}$  начинается в интервале температур 900—1000°С и сопровождается поглощением тепла. При наличии добавок в смеси, ускоряющих это взаимодействие, этот процесс совпадает с процессом диссоциации  $\text{CaCO}_3$ , сопровождающимся выделением тепла. Таким образом происходит наложение экзотермического эффекта с эндотермическим с уменьшением площади последнего и смещением его в область низких температур. Следовательно, по степени уменьшения площади эндотермического эффекта при 960°С можно судить о протекании взаимодействия циркона с окисью кальция и об эффективности вводимой добавки. Наличие минимальных точек при 8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 5%  $\text{CaCl}_2$  на кривых изменения площади эндотермического эффекта с изменением процентного содержания добавки в смеси (рис. 2) указывает на эффективность действия определенного количества добавки в данных условиях протекания процесса.

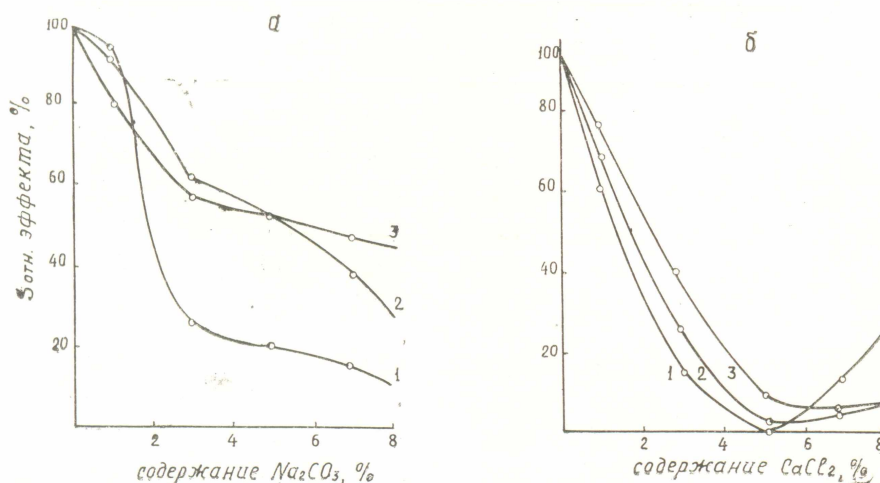


Рис. 2. Изменение относительной площади эндотермического эффекта диссоциации  $\text{CaCO}_3$  при введении добавок.

2 а —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2 б —  $\text{CaCl}_2$  для смесей  
1 —  $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 1$ ; 2 —  $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 2$ ; 3 —  $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 3$

Кинетика взаимодействия циркона с окисью кальция при соотношении  $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaO} = 1 : 2$  в присутствии 1%  $\text{CaCl}_2$  в качестве добавки изучалась на образцах диаметром 14 мм и высотой 2 мм. Образцы прессовались на гидравлическом прессе под давлением 750 кГ/см<sup>2</sup> и затем обжигались в электрической печи с карборундовыми нагревателями при температуре 1200, 1250, 1300, 1350°С с выдержкой от 0 до 2 часов с 20-минутным интервалом. Температура обжига контролировалась  $\text{Pt/Pt}$ ,  $\text{Rh}$  термопарой. Обожженные образцы охлаждались в эксикаторе

над безводным хлористым кальцием во избежание карбонизации свободной окиси кальция. Контролировалось содержание свободной CaO в образцах после термической обработки, на основании чего определяли кривые зависимости количества связанной цирконом CaO от времени. Для описания экспериментальных данных удовлетворительным оказалось степенное уравнение вида

$$l^{\frac{a}{a-x}} = B \cdot Z^n.$$

Скорость связывания CaO в любой момент можно выразить:

$$\frac{dx}{dz} = \frac{n(a-x)^2}{a \cdot Z \cdot 2,3}, \quad \text{где}$$

$a$  — количество связанной CaO к моменту начала выдержки в %,  
 $x$  — количество связанной CaO за определенный промежуток времени  $Z$  в %,

$n$  — определяется как тангенс угла наклона прямой  $\frac{d}{a-x} - Z$  к оси абсцисс.

Константа скорости реакции определялась из выражения  $K = \frac{dx}{dz} \cdot Z$ , рассчитанные значения приведены в табл. 1. Как видно из рис. 3, гра-

Таблица 1  
 Значения констант скоростей реакций взаимодействия циркона с карбонатом кальция

	$Z$ мин	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
$ZrSiO_4 : CaO = 1 : 2$	20	2,28	3,52	6,12	8,0
	40	1,94	2,94	5,68	6,6
	60	2,04	2,82	5,40	6,16
	80	1,94	2,82	4,90	6,0
	100	1,91	2,92	5,0	5,76
	120	1,90	2,70	4,30	4,88
$ZrSiO_4 : CaO = 1 : 2,$ 1% $CaCl_2$	20	3,24	4,20	3,70	5,24
	40	3,0	3,44	3,64	4,88
	60	2,98	3,36	3,48	4,00
	80	2,80	3,04	3,26	3,80
	100	2,66	2,80	3,10	3,74
	120	2,48	2,86	3,04	3,44

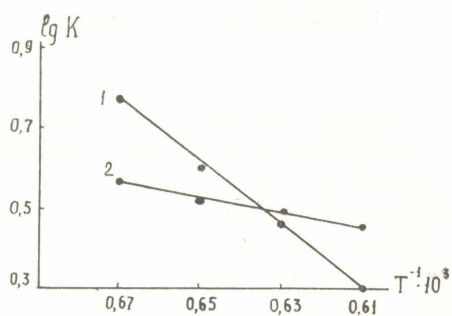


Рис. 3. Зависимость  $lgK$  от  $1/T \cdot K$ .  
 1 — смесь  $ZrSiO_4 : CaO = 1 : 2$  без добавок,  
 2 — то же, но с 1%  $CaCl_2$

фики зависимости  $\lg K$  от  $1/T^\circ$  для шихт без добавки и с добавкой имеют вид прямых линий во всем интервале температур, в котором исследовались реакции.

На основании полученных значений констант скоростей реакций при различных температурах были рассчитаны значения энергии активации процесса связывания CaO цирконом по уравнению Аррениуса. Рассчитанные значения  $E$  ккал/моль приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения  $E$  ккал/моль

$T^\circ K$	1473—1523	1523—1573	1573—1623
$E$ ккал/моль			
ZrSiO <sub>4</sub> : CaO=1 : 2	34,2	46,6	21,4
ZrSiO <sub>4</sub> : CaO=1 : 2 1% CaCl <sub>2</sub>	7,6	8,1	10,5

### Выводы

1. Из исследованных количеств вводимых добавок Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CaCl<sub>2</sub> наиболее эффективное влияние оказывает введение 8% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 5% CaCl<sub>2</sub> к весу шихты.

2. С кинетической точки зрения присутствие в шихте 1% CaCl<sub>2</sub> увеличивает скорость реакции взаимодействия циркона с окисью кальция до температуры 1250° С.

3. С энергетической точки зрения введение в шихту 1% CaCl<sub>2</sub> значительно понижает энергию активации, чем обуславливает ускорение протекания процесса вскрытия цирконового концентрата при спекании его с мелом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Е. Каплан, Г. Д. Успенская, Т. В. Прянишникова. Цветные металлы, 6, 59, (1961).
2. И. К. Кулешов, Г. И. Шманенкова. Журнал прикладной химии, XXXV, 8, (1962).
3. Э. К. Келер, Н. А. Година, А. К. Кузнецов. Журнал прикладной химии, XXX, 5, 682, (1957).
4. А. И. Вакс, Е. А. Пепеляева. Сборник научных трудов Гиредмет, Технология, I, 546, (1959).
5. П. С. Мамыкин, Б. А. Лошкарев. Огнеупоры, 5, 215, (1950).