

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕКИСЛОГО БАРИЯ С КОМПОНЕНТАМИ ШИХТЫ СТЕАТИТОВОЙ МАССЫ

П. Г. УСОВ, Э. П. СОЛОМАТИНА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Данное исследование выполнено в связи с тем, что при обжиге стеатитовых изделий имеет место образование пузырей как внутри, так и на поверхности изделий, в результате чего они становятся непригодными к использованию. Особенно интенсивно процесс пузырения протекает при небольших пережогах. Одной из причин пузырения массы при обжиге считают реакцию разложения карбоната бария. Например, Н. П. Богородицкий указывает (1), «что выделение  $\text{CO}_2$  при разложении карбоната бария часто является причиной образования внутренних полостей и прыщей на радиодеталях, вследствие трудности выделения  $\text{CO}_2$  при разложении  $\text{BaCO}_3$ ».

Исследование выполнено гравитермометрическим методом на смесях углекислого бария с компонентами шихты—каолином, тальком и кварцевым стеклом.

При изучении кинетики реакции углекислого бария с каолином и тальком мы исходили из предположения, что  $\text{BaCO}_3$  взаимодействует с кремнеземом, образующимся при термическом разложении талька и каолина. Данные изменения свободной энергии реакции  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ , вычисленные В. Б. Глушковой [3], допускают образование следующих соединений.

При температурах 700—750° в смесях  $\text{BaCO}_3$  с  $\text{SiO}_2$  любого состава большую вероятность имеет образование метасиликата бария. При температурах 750—800° термодинамическая вероятность образования мета- и ортосиликата бария является примерно одинаковой. И с температуры 800° и выше образование ортосиликата становится более вероятным. Практические исследования скорости реакции  $\text{BaCO}_3$  с компонентами шихты выполнены для диапазона температур 700—820° с допущением образования одного химического продукта реакции—метасиликата бария. Для такой схемы реакции выполнены все кинетические расчеты.

В работе была проверена применимость уравнения диффузии Яндера в форме

$$I(G) = 1 + (1 - G)^{2/3} - 2(1 - G)^{1/3} = K_{\text{я}} \cdot \tau, \quad (1)$$

полученное Гинстлингом преобразованием уравнения

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - y}{y}}\right)^2 = K \cdot \tau, \quad (2)$$

и уравнение Гинстлинга, учитывающее степень превращения от продолжительности процесса и радиуса частиц.

$$I(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = \frac{K \cdot \tau}{R^2} = K' \cdot \tau, \quad (3)$$

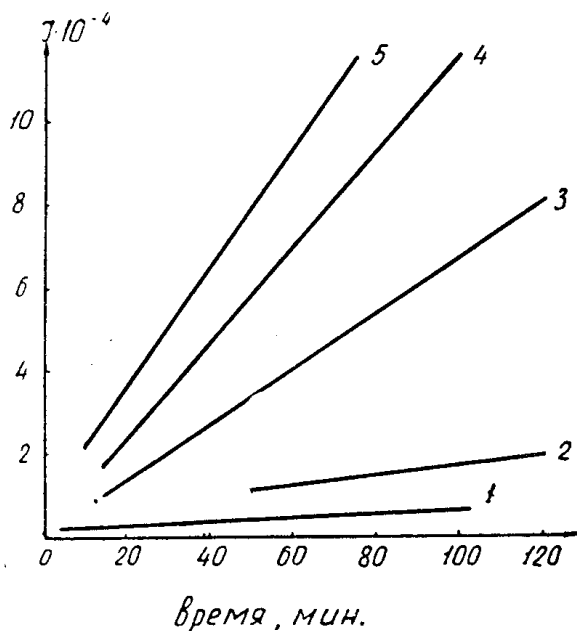


Рис. 1. Кинетика взаимодействия  $\text{BaCO}_3$  с  $\text{SiO}_2$  ( $\text{BaCO}_3 : \text{SiO}_2 = 1$ ). Кривые: 1 — при  $700^\circ\text{C}$ , 2 —  $740^\circ\text{C}$ , 3 —  $780^\circ\text{C}$ , 4 —  $800^\circ\text{C}$ , 5 —  $820^\circ\text{C}$

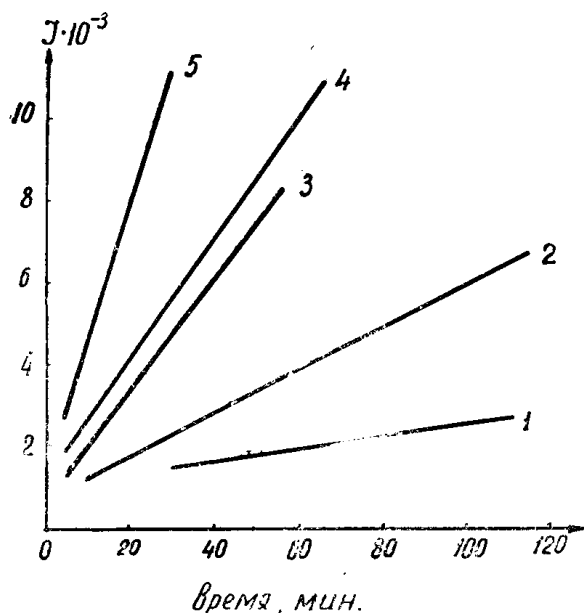


Рис. 2. Кинетика взаимодействия  $\text{BaCO}_3$  с тальком, прокаленным при  $1000^\circ\text{C}$  (при соотношении 1:1). Кривые: 1 — при  $700^\circ\text{C}$ , 2 —  $740^\circ\text{C}$ , 3 —  $780^\circ\text{C}$ , 4 —  $800^\circ\text{C}$ , 5 —  $820^\circ\text{C}$

где  $G$  — степень превращения исходного вещества в продукт, в долях единицы;  
 $I(G)$  — зависимость степени превращения „покрываемого“ реагента от продолжительности процесса;  
 $K$  — константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса;  
 $\tau$  — время протекания процесса в минутах;  
 $R$  — радиус частиц.

Реакция  $\text{BaCO}_3$  с кремнеземом в форме кварцевого стекла одинаково хорошо описывается уравнением Яндера и уравнением Гинстлинга. Результаты нашего исследования приведены графически на рис. 1.

Кинетические данные по взаимодействию  $\text{BaCO}_3$  с прокаленным при  $1000^\circ\text{C}$  тальком при разных температурах приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Данные по взаимодействию углекислого бария с каолином, прокаленным при температуре  $800^\circ\text{C}$ , приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Кинетические уравнения Гинстлинга и Яндера (1 и 3) — в одинаковой степени применимы и для описания реакций углекислого бария с прокаленным тальком и прокаленным при  $800^\circ\text{C}$  каолином.

Константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению Яндера, всегда имеют немного большую аб-

солютную величину по сравнению с константами, полученными по уравнению Гинстлинга.

Таблица 1

700		720		780		800		820	
Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>	Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>	Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>	Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>	Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>
0,6	0,8	1,2	1,2	2,6	2,6	3,8	3,8	5,4	6,2
0,4	0,6	1,2	1,2	2,0	2,0	2,6	2,6	5,4	5,4
0,33	0,6	1,07	1,07	1,8	2,06	2,54	2,54	4,5	4,95
0,45	0,45	0,90	1,0	1,9	2,1	2,20	2,30	4,45	4,75
0,40	0,48	0,88	0,88	1,84	1,92	2,28	2,36	4,0	4,24
0,46	0,5	0,80	0,80	1,80	1,80	2,14	2,34	3,67	3,86
0,42	0,42	0,80	0,80	1,69	1,86	1,94	2,12		
0,34	0,34	0,75	0,75	1,55	1,70	2,05	2,12		
0,33	0,33	0,75	0,71	1,51	1,65	1,87	2,0		
0,314	0,314	0,72	0,76	1,46	1,62	1,78	1,90		
		0,690	0,690	1,47	1,55	1,71	1,82		
		0,634	0,634			1,65	1,75		
		0,645	0,710			1,62	1,68		
		0,628	0,655						
		0,680	0,706						
		0,645	0,670						
		0,600	0,62						
		0,60	0,62						
0,38	0,44	0,73	0,74	1,70	1,82	2,03	2,12	4,57	4,64

Таблица 2

700		740		780		800		820	
Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>	Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>	Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>	Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>	Kg·10 <sup>3</sup>	K <sub>я</sub> ·10 <sup>3</sup>
0,40	0,40	1,20	0,40	3,4	3,4	4,4	4,4	6,2	6,2
0,20	0,40	0,60	0,60	3,2	3,3	3,8	4,2	5,6	6,2
0,13	0,26	0,66	0,66	3,0	3,0	4,0	4,0	5,1	5,1
0,20	0,20	0,60	0,70	2,7	2,8	3,0	3,2	4,4	4,8
0,24	0,32	0,48	0,56	2,4	2,5	3,0	3,0	4,2	4,3
0,26	0,26	0,53	0,60	2,3	2,4	2,8	3,0	4,0	4,0
0,20	0,30	0,51	0,57	2,2	2,3	2,7	2,9		
0,22	0,31	0,50	0,55	2,0	2,1	2,5	2,6		
0,24	0,28	0,49	0,53	1,9	2,0	2,3	2,4		
0,22	0,25	0,48	0,48	1,8	1,9	2,2	2,3		
0,20	0,23	0,50	0,50	0,8	1,9	2,0	2,2		
0,21	0,21	0,50	0,50						
0,20	0,20	0,49	0,55						
0,21	0,21	0,45	0,45						
0,20	0,20	0,45	0,45						
		0,42	0,42						
0,203	0,246	0,485	0,534	2,14	2,35	2,8	3,0	4,8	5,1

Для реакции  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$  — Яндер установил линейную зависимость логарифма константы скорости реакции от обратного значения абсолютной температуры. Эта зависимость сохраняется при взаимодей-

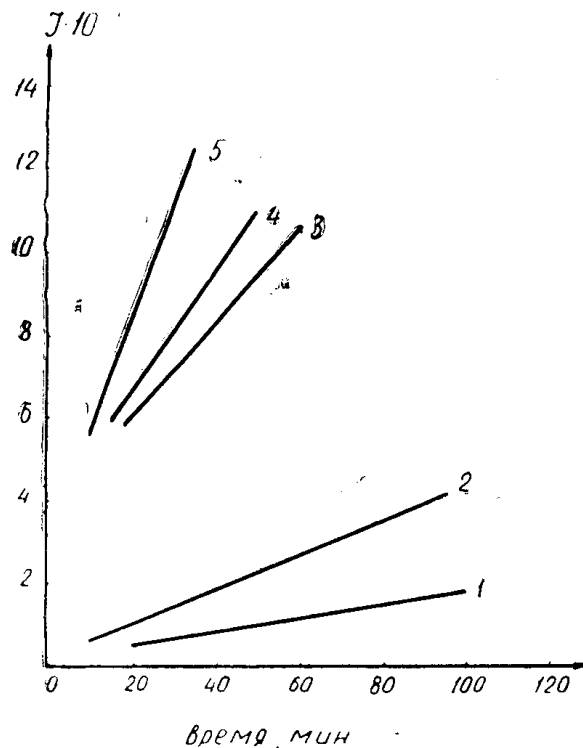


Рис. 3. Кинетика взаимодействия  $\text{BaCO}_3$  с каолином, прокаленным при  $800^\circ\text{C}$  (при соотношении 1 : 1). Кривые: 1 — при  $700^\circ\text{C}$ , 2— $740^\circ\text{C}$ , 3— $780^\circ\text{C}$ , 4— $800^\circ\text{C}$ , 5— $820^\circ\text{C}$

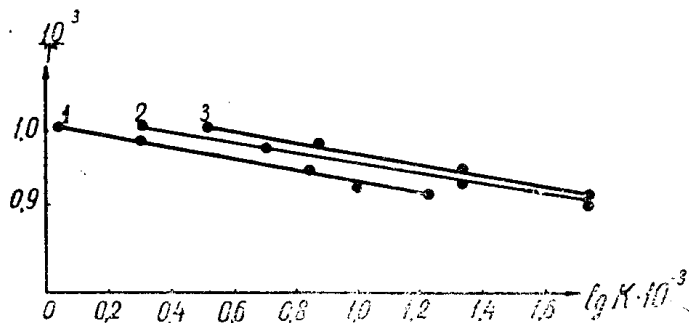


Рис. 4. К кинетике взаимодействия  $\text{BaCO}_3$  с  $\text{SiO}_2$ , с каолином и тальком. Зависимость  $\lg K$  от обратного значения абсолютной температуры. 1 —  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ ; 2 —  $\text{BaCO}_3 +$  тальк, прокаленный при  $1000^\circ\text{C}$ ; 3 —  $\text{BaCO}_3 +$  каолин, прокаленный при  $800^\circ\text{C}$

ствии углекислого бария с тальком и каолином. Результаты обработки опытных данных приведены в табл. 3 и на рис. 4.

В реакциях, идущих в диффузионной области, скорость реакции определяется величиной коэффициента диффузии. Диффузионный процесс характеризуется обычно малой энергией активации и скорость его

сравнительно медленно изменяется с температурой. В случаях, когда температуры резко увеличивает скорость реакции в три—четыре раза на процесс лимитируется самой химической реакцией, то повышение тем-

Таблица 3

TK°		973	1013	1053	1073	1093
$\frac{10^3}{T}$		1,025	0,98	0,95	0,93	0,91
$K_{\text{ср}} \cdot 10^2$	Кварцевое стекло	1,0	2,0	7,0	12,2	16,2
	Тальк 1000°	3,83	7,3	17,0	20,3	45,7
	Каолин 800°	2,03	4,84	21,4	28,4	48,0
$\lg K_{\text{ср}} \cdot 10^2$	Кварцевое стекло	0,043	0,30	0,84	1,08	1,22
	Тальк 1000°	0,53	0,86	1,23	1,30	1,66
	Каолин 800°	0,30	0,68	1,33	1,45	1,68

каждые 10°. Температурная зависимость изменения скорости реакции в исследованных смесях выражена слабее. Увеличение скорости реакции в них при повышении температуры на 10° составляет около 40—50%.

Энергия активации, рассчитанная по уравнению

$$E = 4,57 \cdot \frac{\lg \frac{K_2 \cdot T_1 \cdot T_2}{K_1}}{T_2 - T_1}, \quad (4)$$

где  $K_1$  и  $K_2$ — константы скорости реакции соответственно при абсолютных температурах  $T_1$  и  $T_2$ ,  
 $E$ — энергия активации.

Для интервалов температур 700—740° и 800—820° значения энергии активации приведены в табл. 4.

Из данных таблицы видно, что скорость реакции углекислого бария с каолином и тальком сильнее изменяется с температурой в сравнении с реакцией  $\text{BaCO}_3$  с кварцевым стеклом.

При взаимодействии углекислого бария с кварцевым стеклом энергия активации с температурой изменяется незначительно. Это указыва-

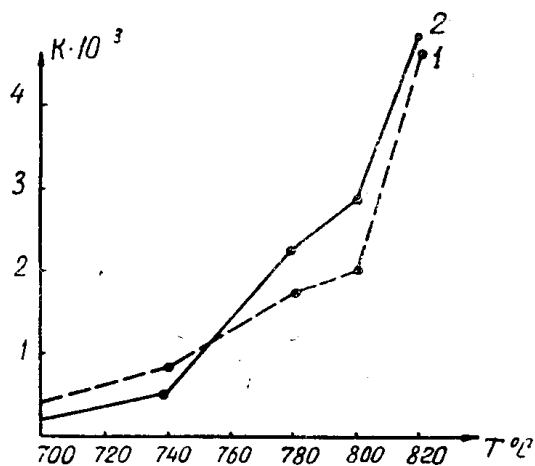


Рис. 5. К кинетике взаимодействия  $\text{BaCO}_3$  с тальком и каолином. Характер связи между скоростью реакции и температурой.  
1—  $\text{BaCO}_3$  + тальк, прокаленный при 1000°C;  
2—  $\text{BaCO}_3$  + каолин, прокаленный при 800°C

ет на то, что в интервале температур 700—820° эта реакция находится в диффузионной области. При взаимодействии углекислого бария с као-

Таблица 4

Состав смеси	Энергия активации для интервалов температур, кал	
	700—740°	800—820°
BaCO <sub>3</sub> + кварцевое стекло	32772,8	37529,2
BaCO <sub>3</sub> + тальк	31540,7	93323,1
BaCO <sub>3</sub> + каолин	41393,6	61571,4

лином и тальком возможен переход из одной кинетической области в другую, из диффузионной в химическую. Это видно и на кривых изменения

характера связи константы скорости реакции с температурой (рис. 5, 6).

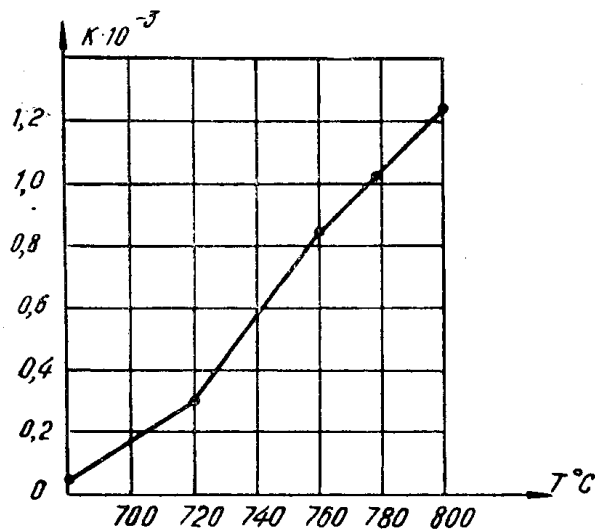


Рис. 6. К кинетике взаимодействия BaCO<sub>3</sub> с кварцевым стеклом. Характер связи между скоростью реакции и температурой

### Выводы

Лимитирующей стадией реакции углекислого бария с кварцевым стеклом, тальком и каолином является диффузия BaCO<sub>3</sub> к зоне реакции через слой продукта реакции. Кинетика этого процесса описывается уравнением Яндера и уравнением Гинстлинга с использованием степени превращения «покрываемого», а не диффундирующего реагента, в исследуемых смесях — SiO<sub>2</sub>.

При взаимодействии BaCO<sub>3</sub> с каолином и тальком при повышении температуры возможен переход из диффузионной в химическую стадию взаимодействия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Под редакцией Н. П. Богородицкого. Радиокерамика. Госэнергониздат. Москва, 1963.
2. В. Б. Глушкова. ЖНХ, т. 2, вып. 10, 1957.
3. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ, Госстройиздат, Москва, 1961.