

# SLEDOVANIE PRIEBEHU REAKCIE $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ DIFERENČNOU TERMICKOU ANALÝZOU

I. PROKS, V. ŠIŠKE

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave  
Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Reakcia  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  sa mnohokrát sledovala z kinetického, ako aj termodynamického hľadiska. Pre kinetické merania sa použili metódy objemomerné, termogravimetrické, röntgenografické, mikroskopické, elektronomikroskopické, termická analýza a diferenčná termická analýza [1—8].

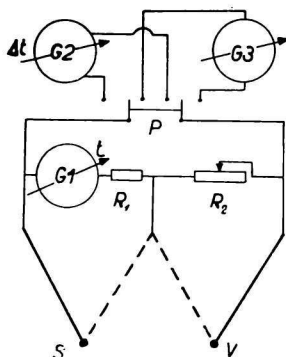
V tejto práci sa sledoval priebeh asociácie\*  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$  pri rôznych teplotách meraní a zaznamenávaním teplotného rozdielu  $\Delta t$  medzi vzorkou a štandardom v závislosti od času. Pretože  $\Delta t$  vznikajúci uvoľňovaním reakčného tepla závisí od reakčnej rýchlosti, získané krivky DTA poskytujú iba kvalitatívny, avšak bezprostredný obraz o priebehu asociácie.

V druhej časti tejto práce sa na krivkách merali a porovnávali teploty počiatkov výchylek, ktoré odpovedajú rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého asociáciou.

## Experimentálna časť

### Meracie zariadenie

Merania sa v podstate uskutočňovali na predtým opísanom zariadení [9]. Diferenciu  $\Delta t$  bolo možné merať jednak v závislosti od vzrastajúcej teploty [9], jednak v závislosti od času pri konštantnej teplote pomocou ďalšieho zrkadlového galvanometra, ktorý v priebehu asociácie zaznamenával rozdiel teploty medzi štandardom a vzorkou na fotografický papier v polarografickom bubne. Schéma zapojenia termočlánkov a meracích prístrojov je na obr. 1. S a V sú zvary termočlánkov v štandarde a vo vzorke,  $R_1$



Obr. 1. Schéma zapojenia meracieho zariadenia.

\* Termín asociácia používame v tejto práci vo význame rekarbonatizácia.

a  $R_2$  sú pomocné odpory, P je prepínač,  $G_1$  zrkadlový galvanometer, ktorý ukazuje teplotu pece,  $G_2$  a  $G_3$  zrkadlové galvanometre zaznamenávajúce  $\Delta t$  na krivkách DTA a na krivkách časovej závislosti asociácie kysličníka vápenatého s kysličníkom uhličitým pri konštantnej teplote.

#### Použité vzorky

Všetky merania sa uskutočňovali so vzorkou mramoru (tab. 1) o zrnitosti 0,10—0,15 mm. Vzorky sa riedili vyžíhaným  $Al_2O_3$  v pomere 1 : 2. Rýchlosť zahrievania i chladenia pri DTA bola  $10\text{ }^\circ\text{C}$  za jednu minútu. Doba asociácie pri konštantnej teplote bola 18 minút.

Tabuľka 1

Chemický rozbor mramoru	
Zložka	%
$SiO_2$ + nerozpustný podiel	0,21
$Al_2O_3$	0,06
$Fe_2O_3$	0,02
CaO	55,31
MgO	0,62
strata žíhaním	43,81

#### Diskusia

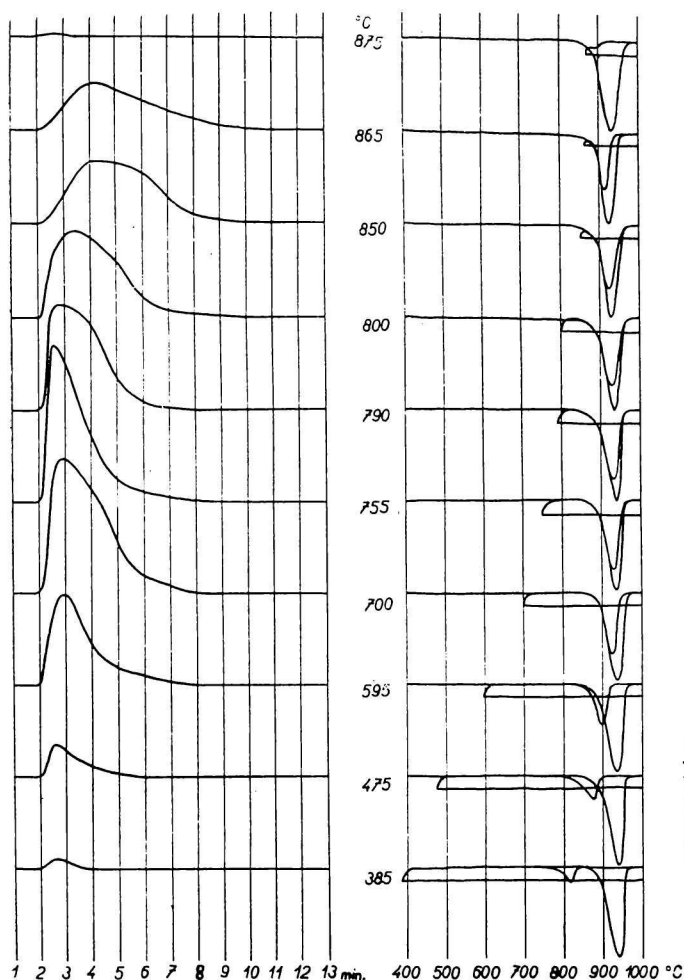
##### *Krivky časového priebehu asociácie CaO s $CO_2$ v prúde kysličníka uhličitého pri konštantnej teplote*

Sledovanie priebehu asociácie pri konštantnej teplote, ako aj stanovenie stupňa asociácie z rozkladných výchyliek kriviek DTA sa uskutočňovalo na tej istej vzorke tak, aby počas celého merania neklesla teplota vzorky pod teplotu asociácie. Tým sa zabránilo znateľnému skreslovaniu výsledku pri vyberaní vzorky z pece.

Pri meraní sa postupovalo takto: Vzorka mramoru sa v peči pre DTA rozložila zahriatím na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Potom sa pec so vzorkou ochladzovala rýchlosťou  $10\text{ }^\circ\text{C}$  za minútu až po určitú teplotu. Rozklad i chladenie sa registrovalo zariadením pre DTA, aby sa zaznamenala možná asociácia kysličníka vápenatého s kysličníkom uhličitým prípadne ostávajúcím po rozklade vo vzorke alebo v okolí skúmavky. Avšak ani v jednom prípade sa počas chladenia bez prívádzania kysličníka uhličitého nezistila na krivke chladnutia exotermická výchylka, ktorá by odpovedala asociácii CaO s  $CO_2$ .

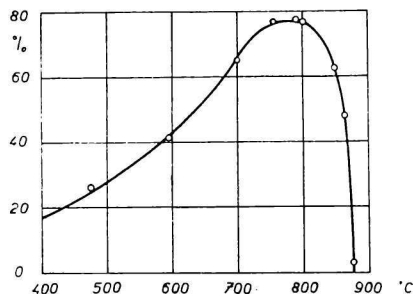
Už pri chladnutí pece sa vyreguloval prívod kysličníka uhličitého, ktorý sa zatiaľ vypúšťal do okolitej atmosféry. Po schladení a ustálení pece na určitú teplotu sa kladné konce obidvoch termočlánkov prepojili na galvanometer  $G_3$  (obr. 1) a zapojil sa motorček poháňajúci polarografický bubon s fotografickým papierom. O dve minúty po uvedení motorčeka do chodu sa začal dvojcestným kohútom privádzať do vzorky mierny prúd kysličníka uhličitého. Po 18 minútach sa prívod kysličníka uhličitého zastavil a po prepojení kladných koncov termočlánkov na galvanometer  $G_2$  (zariadenie pre DTA) sa registrovala krivka rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého pri asociácii. Takto sa sledovala asociácia  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$  pri desiatich rôznych teplotách.

Každým meraním sa získali dve krivky — krivka DTA a krivka časového priebehu asociácie  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$  pri konštantnej teplote (obr. 2).



Obr. 2. Krivky DTA a krivky závislosti asociácie  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$  od času pre teploty 875 °C, 865 °C, 850 °C, 800 °C, 790 °C, 755 °C, 700 °C, 595 °C, 475 °C a 385 °C.

Plochy a výšky obidvoch rozkladných výchyliek na krivkách DTA sa zmerali a vypočítalo sa z nich aspoň približne percentuálne množstvo  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého asociáciou. Na obr. 3 sú nanesené primerané hodnoty stupňov asociácie z obidvoch približných spôsobov vyhodnotenia v závislosti od teploty asociácie.



Obr. 3. Krivka závislosti stupňa asociácie v percentách od teploty.

Pomocou normálneho Westonovho článku a za použitia tabuliek počtu  $\mu\text{V}/1^\circ\text{C}$  pre termočlánok Pt—Pt,Rh pre rôzne teploty [10] sa naciachovali výchylky na krivkách časovej závislosti asociácie v  $^\circ\text{C}$ . V tab. 2 sú uvedené jednak asociačné stupne v percentách, vypočítané z kriviek DTA, jednak najväčšie výchylky v  $^\circ\text{C}$  na krivkách časovej závislosti asociácie pre rôzne asociačné teploty.

Tabuľka 2

Teplota asociácie (°C)	Stupeň asociácie (%)	Najväčšia výchylka (°C)
875	3,0	0,3
865	48,0	6,3
850	62,5	8,5
803	77,0	11,0
790	77,5	13,6
755	77,0	19,8
700	65,0	17,4
595	41,0	11,7
475	26,0	4,1
385	15,0	1,4

Krivka závislosti asociačného stupňa od teploty na obr. 2 má ploché maximum pri teplote asi 800 °C.

Z kriviek časovej závislosti asociácie (obr. 2) vyplýva, že pri vyšších teplotách asociácia CaO s CO<sub>2</sub> prebiehala dlhší čas (napr. pri teplotách 800 °C 8 min., 850 °C 8 min. a 865 °C 9 min.). Pri nižších teplotách (pod 750 °C) sa zlučovanie CaO s CO<sub>2</sub> pomerne rýchlo zabrzdlilo.

Ak za mieru rýchlosti asociácie považujeme vzrast teploty vo vzorke za jednotku času, najväčšia počiatočná rýchlosť asociácie sa zistila pri teplote okolo 750 °C.

Pre približné zistenie kvantitatívneho časového priebehu asociácie CaO s CO<sub>2</sub> sa do vzorky pri teplote 750 °C privádzal kyslíčnik uhličitý po dobu 1/2, 1, 3, 6 a 13 minút. Po ochladení sa vo vzorkách stanovila strata žíhaním, z ktorej sa vypočítal stupeň asociácie (tab. 3).

Tabuľka 3

Čas v min.	Stupeň asociácie v % = $\frac{\text{asociovaný CaO}}{\text{celkový CaO}} \cdot 100$
1/2	3,8
1	10,0
3	40,3
6	72,2
13	75,8

*Počiatočné teploty výchyliet na krivkách DTA, odpovedajúce rozkladu CaCO<sub>3</sub> vzniknutého asociáciou*

Na krivkách DTA (obr. 2) vidieť, že CaCO<sub>3</sub> vzniknutý asociáciou sa začína rozkladať za podmienok DTA pri nižšej teplote, než bola teplota začiatku rozkladu pôvodnej vzorky. So znižujúcou sa teplotou asociácie posunuje sa začiatok rozkladu vzniknutého CaCO<sub>3</sub> k nižším teplotám.

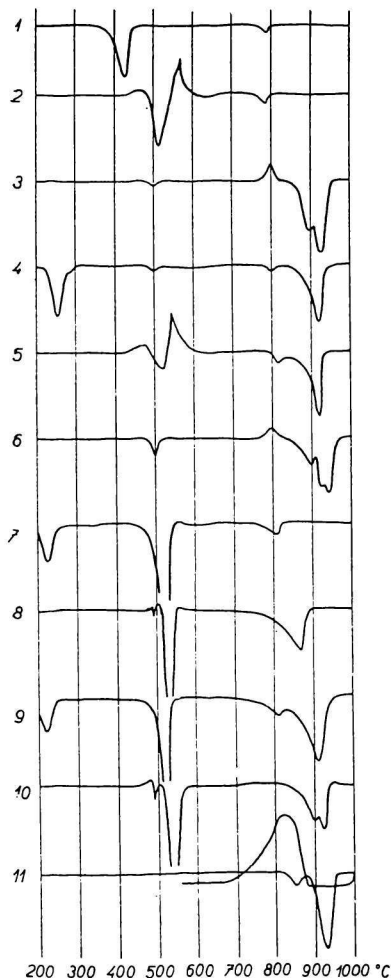
CaCO<sub>3</sub> vznikajúci asociáciou CaO s CO<sub>2</sub> sa pripravil dvoma spôsobmi:

1. Kyslíčnik uhličitý sa predtým opísaným spôsobom privádzal do CaO získaného rozkladom mramoru (krivky DTA na obr. 2).

2. Zmes CaO, prípadne Ca(OH)<sub>2</sub> sa zahrievala s uhličitými rozkladajúcimi sa pri nižších teplotách než CaCO<sub>3</sub> (krivky DTA na obr. 4).

Ad 1. Teplota začiatku rozkladu CaCO<sub>3</sub> vzniknutého asociáciou sa z teploty približne 880 °C (obr. 2, asociácia pri 875 °C) znížila až na teplotu asi 780 °C (obr. 2, asociácia pri 385 °C).

Krivka DTA *11* na obr. 4 odpovedá zmesi asociáciou vzniknutého  $\text{CaCO}_3$  (pri  $400^\circ\text{C}$ ) s mramorom a s  $\text{CaO}$ . Po dosiahnutí  $1000^\circ\text{C}$  sa vzorka ochladzovala v prúde  $\text{CO}_2$ . Rozklady obidvoch vzoriek  $\text{CaCO}_3$  prebiehali za sebou. Menšia endotermická výchylka začínajúca sa pri nižšej teplote odpovedá rozkladu  $\text{CaCO}_3$ , ktorý vznikol asociáciou. Exotermická výchylka krivky chlad-



Obr. 4. Postúvanie počiatku endotermickej výchylky  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého asociáciou na krivkách DTA zmesí  $\text{CaO}$ , resp.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  s rozličnými uhlíčanmi:

1 —  $\text{CaO} + \text{CdCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $\text{CaO} + \text{siderit} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{CaO} + \text{dolomit} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 —  $\text{CaO} + \text{ZnCO}_3 + \text{mramor} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5 —  $\text{CaO} + \text{siderit} + \text{mramor} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 6 —  $\text{CaO} + \text{dolomit} + \text{mramor} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7 —  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{ZnCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 8 —  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{siderit} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 9 —  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{ZnCO}_3 + \text{mramor} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10 —  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{siderit} + \text{mramor} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 11 —  $\text{CaO} + \text{CaCO}_3$  vzniknutý asociáciou pri  $400^\circ\text{C}$  + mramor (di-sociačná i asociačná krivka).

nutia, odpovedajúca asociácii kysličníka uhličitého s pôvodným kysličníkom vápenatým, s kysličníkom vápenatým z mramoru i s kysličníkom vápenatým z asociovaného  $\text{CaCO}_3$ , prebieha však plynule. Všetky tri druhy  $\text{CaO}$ , ktoré sú vo vzorke prítomné pri  $1000^\circ\text{C}$  a z ktorých každý vznikol za iných podmienok, pri zlučovaní s  $\text{CO}_2$  sa teda navzájom nelíšia.

Ad 2. Pri druhom spôsobe prípravy  $\text{CaCO}_3$  asociáciou sa postupovalo takto: Kysličník vápenatý získaný vyžíhaním zrážaného  $\text{CaCO}_3$  na  $1000^\circ\text{C}$  sa zmiešal s vhodne voleným uhličitanom a s vyžíhaným  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v pomere 2 : 1 : 2 (obr. 4, krivky 1—3). K niektorým takto pripraveným vzorkám sa pridal ešte mramor (v pomere 10 : 1), aby sa dalo lepšie pozorovať zníženie teploty začiatku rozkladnej výchylky  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého asociáciou na krivkách DTA (obr. 4, krivky 4—6). Uhličitaný rozkladajúce sa za podmienok DTA pod  $500^\circ\text{C}$  sa zmiešali s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v pomere 1 : 2 : 2 (obr. 4, krivky 7—10).

Na krivkách DTA samotných použitých uhličitanov (napospol chemikálie p. a.) sa s výnimkou dolomitu nezistili výchylky odpovedajúce rozkladu  $\text{CaCO}_3$ .

Krivky DTA 1—3 (obr. 4) majú dve endotermické výchylky. Prvá odpovedá rozkladu primiešaného uhličitanu a je na krivkách skreslená alebo aj prekrytá exotermickou výchylkou asociácie  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$ . Druhá výchylka odpovedá rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého asociáciou.

Pri krivkách DTA 4—6 odpovedajúcich zmesiam s mramorom pristupuje k týmto dvom základným výchylkám ešte endotermická výchylka rozkladu mramoru asi pri  $900^\circ\text{C}$  a pri vzorkách s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (krivky 7—10) endotermická výchylka rozkladu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pri teplote približne  $500^\circ\text{C}$ .

Krivka DTA 3 (obr. 4) odpovedá zmesi dolomitu a  $\text{CaO}$ . Endotermická výchylka I. stupňa tepelného rozkladu asi pri  $800^\circ\text{C}$  je úplne prekrytá exotermickou výchylkou asociácie  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$ . Tri po sebe idúce endotermické výchylky na krivke 6 patria asociáciou vzniknutému  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  z I. stupňa rozkladu dolomitu a mramoru.

Na všetkých krivkách DTA (obr. 2 a 4) vidieť, že s klesajúcou teplotou asociácie sa teplota začiatku rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého asociáciou znižuje. Opakovanými pokusmi so vzorkami  $\text{CaCO}_3$  vznikajúceho asociáciou za rovnakých podmienok sa zistilo, že teploty začiatku jeho rozkladu kolísajú v určitých medziach. Nebolo preto možné stanoviť presnú závislosť medzi teplotou asociácie a teplotou začiatku rozkladu  $\text{CaCO}_3$ , ktorý vznikol asociáciou.

## Súhrn

Na reakcii  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  sa vyskúšala metodika sledovania asociácie pomocou DTA, aby sa mohla použiť pre reakcie podobného typu.

Upravené zariadenie pre DTA umožnilo zaznamenávať zmeny teplotného rozdielu medzi vzorkou a štandardom v závislosti od meniacej sa teploty alebo od času pri konštantnej teplote. Toto zariadenie je teda vhodné i pre plynulé kvalitatívne sledovanie časového priebehu asociácie  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$  alebo iných rýchlejšie prebiehajúcich reakcií.

Počiatočná rýchlosť asociácie  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$  je najväčšia pri teplote približne

750 °C. Krivka závislosti asociačného stupňa od teploty má ploché maximum asi pri 800 °C. Pri vyšších teplotách trvá asociácia dlhšie než pri nižších teplotách.

Zistilo sa, že so znižujúcou sa teplotou asociácie CaO s CO<sub>2</sub> za podmienok DTA sa teploty začiatku rozkladu CaCO<sub>3</sub> vznikajúceho pri asociácii posunujú k nižším hodnotám.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХОДА РЕАКЦИИ $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ

И. ПРОКС, В. ШИШКЕ

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии  
Наук в Братиславе

Кафедра неорганической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Братиславе

### Выводы

На реакции  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  была испытана методика исследования ассоциации при помощи ДТА, которая бы могла быть применена при реакции подобного типа.

Приспособленное оборудование для ДТА позволило отметить изменение температурной разницы между пробой и стандартом в зависимости от изменяющейся температуры или от времени при постоянной температуре. Это оборудование поэтому является пригодным для непрерывного качественного исследования хода ассоциации CaO и CO<sub>2</sub> или иных, быстрее проходящих реакций.

Начальная скорость ассоциации CaO и CO<sub>2</sub> бывает самой большой при температуре приблизительно 750 °C. Кривая зависимости степени ассоциации на температуре имеет плоский максимум приблизительно при 800 °C. При высших температурах ассоциация продолжается дольше, чем при температурах низших.

Было обнаружено, что с понижающейся температурой ассоциации CaO и CO<sub>2</sub> при условиях ДТА температуры начала разложения CaCO<sub>3</sub>, получающегося при ассоциации, перемещаются к низшим значениям.

Поступило в редакцию 14. 8. 1957 г.

## UNTERSUCHUNG DES VERLAUFES DER REAKTION $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ DURCH DIE DIFFERENTIALTHERMOANALYSE

I. PROKS, V. ŠIŠKE

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Institutes an der Slowakischen  
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

### Zusammenfassung

Es wurde bei der Reaktion  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  die Methodik der Untersuchung der Assoziation mittels der DTA geprüft, um diese Methodik gegebenenfalls für Reaktionen des ähnlichen Types anwenden zu können.



Eine modifizierte Vorrichtung für die Durchführung der DTA ermöglichte es, Änderungen des Temperaturunterschiedes zwischen der Probe und dem Standard in Abhängigkeit von der sich ändernden Temperatur oder von der Zeit bei konstanter Temperatur registrieren zu können. Diese Vorrichtung ist also auch für eine kontinuierliche qualitative Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Assoziation von  $\text{CaO}$  mit  $\text{CO}_2$  oder anderer rascher sich abspielenden Reaktionen geeignet.

Die grösste Anfangsgeschwindigkeit der Assoziation des  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  ist bei einer Temperatur von annähernd  $750^\circ\text{C}$ . Die Kurve der Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Temperatur weist bei etwa  $800^\circ\text{C}$  ein flaches Maximum auf. Bei höheren Temperaturen dauert die Assoziation länger als bei niedrigeren Temperaturen.

Es wurde festgestellt, dass sich mit sinkender Temperatur der Assoziation von  $\text{CaO}$  mit  $\text{CO}_2$  unter den Bedingungen der DTA die Temperaturen des Zerfallsbeginnes des  $\text{CaCO}_3$ , welches bei der Assoziation entsteht, zu niedrigeren Werten verschieben.

In die Redaktion eingelangt den 14. 8. 1957

#### LITERATÚRA

1. Andrussow L., Z. physik. Chem. 116, 81—96 (1925). — 2. Ljuban A. P., Mančinskij V. G., Ž. prikl. chim. 25, 808—817 (1952). — 3. Šplíchal J., Škramovský S., Goll J., Collection czechoslov. chem. Commun. 9, 302—314 (1937). — 4. Schwobe Y., Révue Matériaux Constr. 411, 412—415 (1949—1950). — 5. Wuhrer J., Zement-Kalk-Gips 6, 354—368 (1953). — 6. Hedin R., Thorén P. A., Meddelanden (Bull.), Nr 16, Stockholm 1949. — 7. Hedin R., Report on Lime Research, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm 1954, 1—18. — 8. Jesin O. A., Geld P. V., Fizičeskaja chimija pirometallurgičeskich processov I, Sverdlovsk—Moskva 1950, 336—359. — 9. Šiške V., Proks I., Chem. zvesti 12, 201 (1958). — 10. Šindelář V., Měření teploty, Praha 1951, 193—194.

Došlo do redakcie 14. 8. 1957