

Н. А. ТОРОПОВ, А. М. ГИНСТЛИНГ и И. Г. ЛУГИНИНА

О КИНЕТИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 13 III 1952)

Кинетика образования двухкальциевого силиката, несмотря на большую практическую важность этого процесса, изучена недостаточно. Большинство исследований, касающихся скорости реакции между CaO и SiO_2 , ограничивается описанием влияния на нее состава исходной смеси (в частности, содержания в ней разного рода так называемых минерализаторов), температуры и других условий процесса и не пытается установить количественную связь между степенью превращения реагентов в силикат и скоростью этой реакции.

Попытки установления такой связи предприняты лишь Яндером⁽¹⁾ и П. С. Мамыкиным и С. Г. Златкиным⁽²⁾. Яндер изучал скорость силикатообразования при 800° , Мамыкин и Златкин — при 800 , 1200 и 1400° .

Авторы обеих работ на основании полученных ими экспериментальных данных пришли к выводу о справедливости уравнения:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2 = K_{\text{Я}}\tau \quad (1)$$

(где x — относительное количество прореагировавшего вещества в %, и τ — время), выведенного Яндером.

В этих работах была допущена, однако, погрешность в методике обработки и оценке опытных данных. Дело в том, что, по смыслу вывода уравнения (1), x выражает в нем прореагировавшую долю вещества, «покрываемого» слоем продукта, которая может значительно отличаться от прореагировавшей доли диффундирующего реагента. При взаимодействии CaO с SiO_2 диффундирующим является, как известно⁽³⁻⁷⁾, первый из этих окислов.

В опытах Яндера молярное соотношение между кремнеземом и окисью кальция составляло 10, в использованных для заключения о кинетике рассматриваемого процесса опытах Мамыкина и Златкина оно было равно 25. Таким образом, в обоих случаях относительное количество прореагировавшей окиси кальция было во много раз больше прореагировавшей доли покрываемого реагента SiO_2 ; последняя в тех и других опытах, послуживших материалом для выводов о кинетике процесса силикатообразования, находилась в пределах 3% .

Между тем, в обеих работах при вычислении значений $K_{\text{Я}}$ по уравнению (1) использованы величины прореагировавшей доли окиси кальция, достигавшие $20-40\%$. Это, естественно, лишало авторов упомянутых работ возможности прийти к правильным выводам.

В связи с изложенным и опубликованными недавно⁽⁸⁾ теоретическими соображениями об ограниченной справедливости уравнения Яндера представляло интерес более обстоятельно изучить кинетику взаимодействия окиси кальция с кремнеземом.

В настоящей работе авторы исследовали кинетику образования двухкальциевого силиката при 1350° в смеси, содержащей 2 моля CaCO₃ на 1 моль SiO₂ (при указанной температуре взаимодействие CaO с SiO₂ приводит, как установлено Н. А. Тороповым⁽⁹⁾ и др., к образованию лишь одного соединения — двухкальциевого силиката).

Работа проведена на смесях узких фракций сухих реагентов, состоявших из зерен размером 70—88 μ и содержавших по ~98% основного вещества. Навески смеси по ~0,9 г в форме кубиков с длиной ребра 7 мм (полученных прессованием исходной слегка увлажненной смеси под давлением 250 кг/см²) помещались в силитовую печь при температуре опыта. Колебания температуры в процессе опытов не превышали $\pm 8 \div 10^\circ$.

В продуктах реакции после их резкого охлаждения определялась свободная известь фенольным методом⁽¹⁰⁾. Результаты анализов проверяли определением несвязанного кремнезема.

Для получения ясной экспериментальной характеристики кинетики процесса силикатообразования мы достигали в опытах значительно большей степени превращения кре-

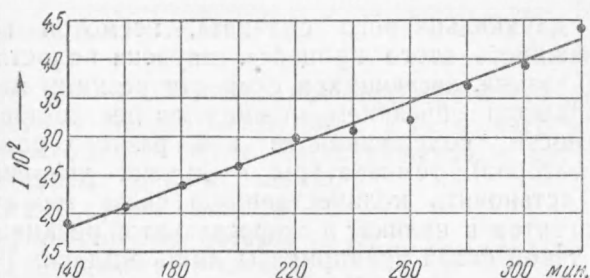


Рис. 1. Кинетика образования двухкальциевого силиката при 1350°

мнезема в силикат, чем это имело место в предыдущих аналогичных исследованиях. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Кинетика взаимодействия углекислого кальция с кремнеземом при 1350°

Продолжительность реакции, мин.	Содержание свободной окиси кальция в продукте, %	Прореагировавшая доля исходных веществ, %	$I \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$
60	52,31	19,39	0,45	0,75
80	49,73	23,36	0,71	0,89
100	46,78	27,91	1,00	1,00
120	44,30	31,90	1,32	1,10
140	41,58	35,93	1,73	1,24
160	39,25	39,52	2,13	1,33
180	38,06	41,35	2,36	1,32
200	36,78	43,32	2,63	1,31
220	35,14	45,86	3,00	1,36
240	34,79	46,38	3,09	1,29
260	34,26	47,21	3,21	1,24
280	32,51	49,90	3,66	1,31
300	31,43	51,57	3,95	1,31
320	29,73	54,19	4,44	1,39

По этим данным рассчитаны экспериментальные величины коэффициента K в уравнении диффузионной кинетики реакций в сферических частицах:

$$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{-2/3} = K\tau; \quad (2)$$

здесь G — прореагировавшая часть «покрываемого» реагента в долях единицы и τ — время.

При этом установлено, что величина K для изученной реакции при $G \geq 0,36$ имеет практически постоянное значение. Зависимость функции I степени превращения кремнезема от времени на значительном пути протекания реакции, как показывает рис. 1, прямолинейна. Отклонения от прямой не превышают относительной величины погрешности опытов.

Таким образом, скорость процесса образования двухкальциевого силиката из окиси кальция и кремнезема при указанной температуре и достаточно больших степенях превращения SiO_2 в продукт ($\geq 36\%$) ограничивается диффузией окиси кальция через слой продукта к частицам двуокиси кремния; при этом кинетика процесса выражается уравнением (2).

Что касается уравнения (1) Яндера, то обработка полученных данных по этому уравнению указывает на его неточность; экспериментальные значения коэффициента $K_{\text{Я}}$ меняются с изменением степени превращения реагентов. Так, при $G_{\text{SiO}_2} = 0,36$ коэффициент $K_{\text{Я}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$, при $G_{\text{SiO}_2} = 0,54$ он равен $1,65 \cdot 10^{-4}$.

Поступило
10 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Jander, Zs. anorg. Chem., **163**, 1 (1927). ² П. С. Мамыкин и С. Г. Златкин, ЖФХ, **9**, № 3, 393 (1937). ³ С. Д. Макашев и К. К. Хазанович, Сборн. работ ВНИЦ, в. 18, 36 (1937). ⁴ Т. М. Дюко, Диссертация, Сборн. тезисов диссертаций, защищенных в ЛХТИ в 1935—1940 гг., 1941, стр. 166. ⁵ W. Jander, Zs. anorg. Chem., **214**, 55 (1933). ⁶ W. Jander u. E. Hoffmann, *ibid.*, **218**, 211 (1934). ⁷ I. Weyer, *ibid.*, **209**, 409 (1932). ⁸ А. М. Гинстлинг и Б. И. Броунштейн, ЖПХ, **23**, 1249 (1950). ⁹ Н. А. Торопов, Г. П. Дмитриев и Л. Д. Мерков, Тр. Петрограф. ин-та АН СССР, № 10, 169 (1937). ¹⁰ С. Д. Окороков, С. Л. Вольфсон и Т. Н. Буракова, Тр. ЛТИ им. В. М. Молотова, в. 3, 91 (1940).