

DIFERENČNÁ TERMICKÁ ANALÝZA UHLIČITANOV V PRÚDE  $\text{CO}_2$ 

V. ŠIŠKE, I. PROKS

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

Disociačné tlaky kyslíčnika uhličitého nad uhličitanmi pri rôznych teplotách, ako aj priebeh tepelného rozkladu uhličitanov sa mnohokrát sledoval rozličnými metódami [1—4], medzi nimi aj DTA v prostredí  $\text{CO}_2$  [5—7].

V tomto článku sú uvedené krivky DTA technicky dôležitých uhličitanov v prúde kyslíčnika uhličitého.

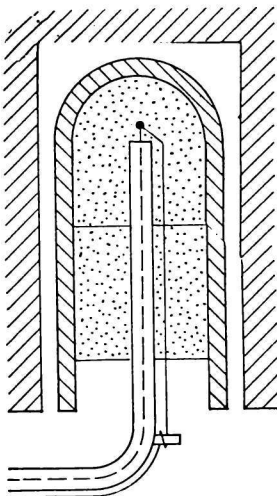
## Experimentálna časť

*Opis meracieho zariadenia*

Meranie sa uskutočňovalo na vhodne upravenom zariadení pre DTA, ktoré sa skladá z troch základných častí:

1. z elektrickej odporovej pece s regulačným transformátorom,
2. z optickej registrácie kriviek DTA,
3. z pomocného zariadenia.

V odporovej peci boli symetricky umiestené dve kremenné skúmavky so štandardom — vyžíhaným  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a vzorkou v kovovom bloku zo žiaruvzdornej ocele. Do obidvoch skúmaviek boli zhora zavedené termočlánky Pt—PtRh v kremenných trubičkách, ktorými sa súčasne privádzal kyslíčnik uhličitý do vzorky (obr. 1). Krivky DTA získané pri orientačných meraniach, pri ktorých sa  $\text{CO}_2$  privádzal do vzorky i do štandardu, nelíšili sa od kriviek získaných pri privádzaní  $\text{CO}_2$  len do vzorky, ak jeho prietoková rýchlosť neprekročila určitú hodnotu. Preto bol naďalej privádzaný  $\text{CO}_2$  len do vzorky.

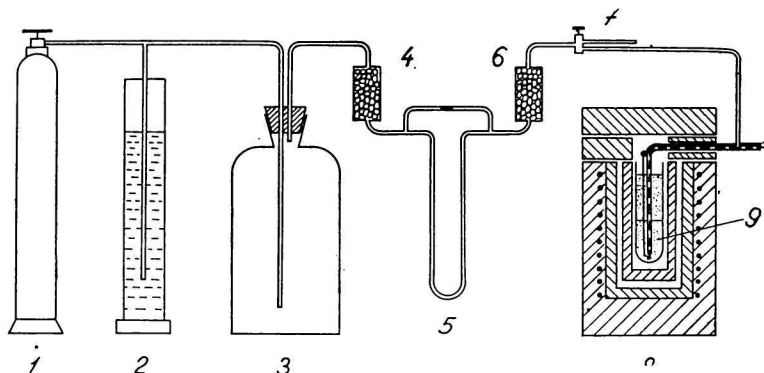


Obr. 1. Nádobka so vzorkou, termočlánkom a trubičkou, ktorou sa privádza  $\text{CO}_2$ .

Kyslíčník uhlíčitý, privádzaný kremennou trubičkou, bol zahrievaný v hornej časti pece a v asi 10 mm vysokej vrstvičke voľne nasýpaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nad vzorkou, aby sa zabránilo chybe vznikajúcej schladzovaním zvaru termočlánku privádzaným  $\text{CO}_2$ .

Krivky DTA v prúde kyslíčníka uhlíitého boli opticky registrované na fotografickom papieri zariadením, ktoré spočíva na princípe zaznamenávania rozdielov teplôt vo vzorke a v štandarde  $\Delta t$  v závislosti od teploty pomocou dvoch zrkadlových galvanometrov [8].

K pomocnému zariadeniu (obr. 2) patrila bomba s  $\text{CO}_2$  (1), z ktorej sa privádzal  $\text{CO}_2$  do vzorky (9), umiestenej v peci (8), cez manostat (2), vyrovnávaciu nádobu (3), vysúšacie



Obr. 2. Schéma aparatury na DTA v prúde  $\text{CO}_2$ .

1 — bomba s  $\text{CO}_2$ , 2 — manostat, 3 — vyrovnávací nádob, 4 a 6 — vysúšacie nádoby so silikagélom, 5 — prietokomer, 7 — dvojcestný kohút, 8 — elektrická pec, 9 — vzorka.

šacie nádoby so silikagélom (4 a 6), prietokomer pre malé prietoky plynu (5) a dvojcestný kohút (7). Týmto sa nastavený prietok  $\text{CO}_2$  vypúšťal do okolitej atmosféry vo fáze merania bez pridávania kyslíčníka uhlíitého.

#### Použitie vzorky

Chemické rozbory použitých vzoriek zachycuje tab. 1.

Krivky DTA uvedených vzoriek sú na obr. 3.

Tabuľka 1

Minerál	siderit	grécky magnezit	dolomit	mramor
$\text{SiO}_2 + \text{n. p.}$	5,13	0,18	0,31	0,21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,46	0,09	0,07	0,06
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	0,04	0,05	0,02
FeO	52,31	—	—	—
MnO	4,76	—	—	—
CaO	0,70	1,33	30,71	55,31
MgO	2,06	46,30	21,37	0,62
strata žíhaním	nestano- vovala sa	52,06	47,40	43,81

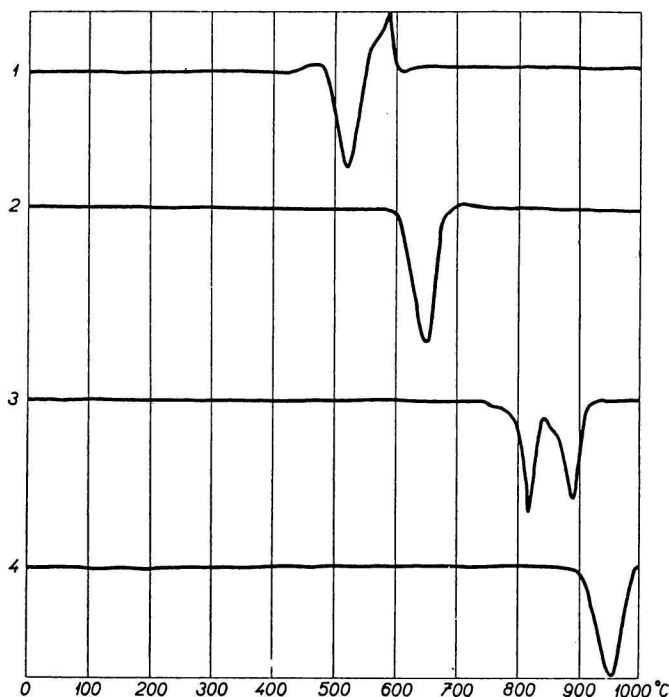
## Diskusia

DTA uhličitanov v prúde  $\text{CO}_2$ 

Všetky merania sa robili na vyššie opísanom zariadení za použitia frakcie 0,10—0,15 mm. Vzorky sa riedili vyžihávaným  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v pomere 1 : 2. V priebehu zahrievania aj chladenia sa do vzorky privádzal  $\text{CO}_2$ . Rýchlosť zahrievania i chladenia bola  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Krivky DTA v prúde  $\text{CO}_2$  sú na obr. 4.

Prítomnosť kyslíčnika uhličitého nemá vplyv ani na začiatok ani na priebeh rozkladu v zahrievacej časti krivky DTA sideritu (1) a magnezitu (2). Asociácia\* kysličníkov vzniknutých rozkladom nebola priebehom chladenia zaznamenaná.



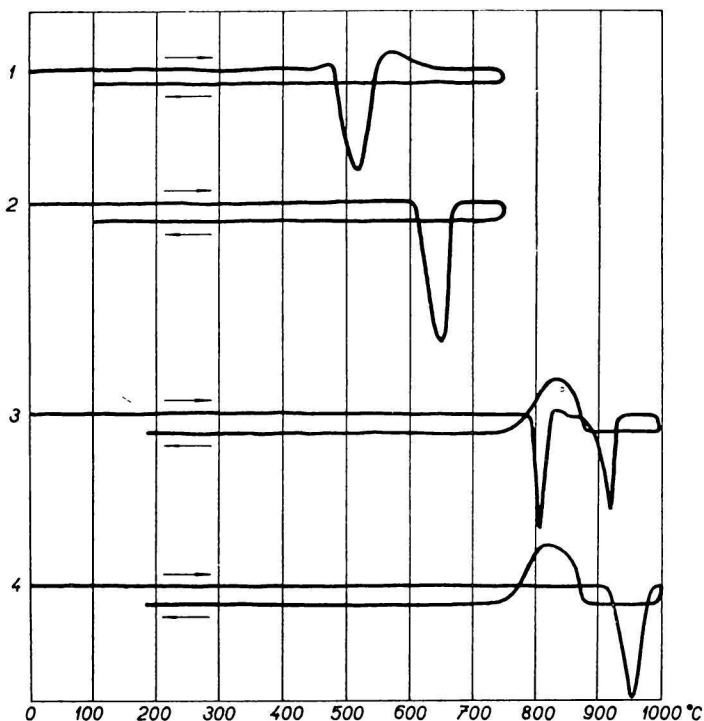
Obr. 3. Krivky DTA použitých uhličitanov.  
1 — siderit, 2 — grécky magnezit, 3 — dolomit, 4 — mramor.

Prvá výchylka na krivke DTA dolomitu (3), odpovedajúca prvému stupňu tepelného rozkladu dolomitu, zostala za týchto podmienok tak isto bezo zmeny. Začiatok druhej výchylky (rozklad vzniknutého  $\text{CaCO}_3$ ) bol v prostredí

\* V literatúre sa začal používať aj výstižnejší termín *rekarbonatizácia*.

CO<sub>2</sub> posunutý k vyššej teplote. Na chladiacej časti krivky je dobre viditeľná exotermická asociačná výchylka začínajúca sa pri teplote 880 °C.

Krivka DTA mramoru (4) má pri zahrievaní i pri chladení rovnaký charakter ako krivka druhého stupňa tepelného rozkladu dolomitu, odpovedajúca reakcii  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ . V asociačnej časti krivky možno pomerne presne odčítať teplotu, pri ktorej sa disociačný tlak CO<sub>2</sub> nad CaCO<sub>3</sub> rovná atmosferickému tlaku (začiatok asociačnej výchylky).



Obr. 4. Krivky DTA uhličitanov v prúde CO<sub>2</sub>.  
1 — siderit, 2 — grécky magnezit, 3 — dolomit, 4 — mramor.

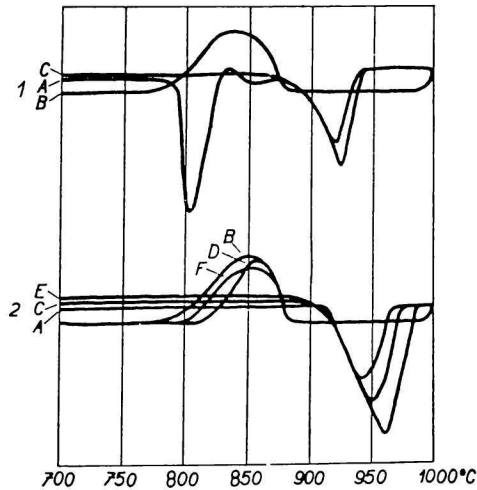
#### *Sledovanie opakovanej disociácie a asociácie pomocou DTA*

S kyslíčnikom uhličitým sa spätne zlučoval len CaO vzniknutý rozkladom mramoru a dolomitu. V ďalšej časti práce sa preto sledovali opakované disociácie a asociácie len týchto dvoch vzoriek. Krivka 1 na obr. 5 odpovedá dolomitu, kde sa CaCO<sub>3</sub> vzniknutý asociáciou znovu rozloží. Krivka 2 odpovedá DTA mramoru, podrobenému trojnásobnej po sebe idúcej disociácii a asociácii.

DTA sa opäť uskutočňovala normálnou rýchlosťou záhrevu 10 °C za 1 minútu. Po doiahnutí teploty 1000 °C bola vzorka ochladzovaná v prúde kyslíčnika uhličitého približne rovnakou rýchlosťou chladnutia, ako bola rýchlosť

záhrevu. Zistilo sa, že za týchto podmienok asociácia  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$  je prakticky skončená asi za 10 minút. Preto sa prietok privádzaného  $\text{CO}_2$  zvolil tak, aby celkové množstvo kyslíčnika uhličitého, ktoré sa za túto dobu dodalo do vzorky, bolo rovné asi dvojnásobku teoretickej spotreby pre stopercentnú asociáciu.

Pec so vzorkou sa schladila na  $500^\circ\text{C}$ , načo sa  $\text{CaCO}_3$  vzniknutý asociáciou podrobil novému tepelnému rozkladu, aby sa približne zistil stupeň asociácie,



Obr. 5. Krivky DTA opakovanej disociácie a asociácie uhličitanov.

- 1 — dolomit: A — rozklad pôvodnej vzorky, B — asociácia  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ,  
C — rozklad  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého asociáciou.
- 2 — mramor: A — rozklad pôvodnej vzorky, C, E — rozklad  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého pri  
prvej a druhej asociácii, B, D, F — prvá, druhá a tretia asociácia  
 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ .

t. j. percento  $\text{CaCO}_3$  vzniknutého asociáciou z celkového množstva  $\text{CaCO}_3$  pred rozkladom. Rozklad s nasledujúcou asociáciou sa trikrát opakoval. Stupeň asociácie, vypočítaný z pomeru plôch a výšok výchyliek rozkladu pôvodného a asociáciou vzniknutého  $\text{CaCO}_3$ , je uvedený v tab. 2.

Z priemerných hodnôt pomerov plôch a výšok výchyliek vyplýva, že za daných podmienok sa s  $\text{CO}_2$  spätne zlúčia asi  $3/4$  celkového  $\text{CaO}$ . V priebehu druhej asociácie sa s  $\text{CO}_2$  zlúči oniečo viac  $\text{CaO}$  ako v prvom prípade. Toto súhlasí s výsledkami pokusov L. Andrussowa [9], ktorý uvádza, že opakovanou disociáciou a asociáciou možno získať citlivejšiu vzorku, na ktorej priebehu rozklad i spätné zlučovanie  $\text{CaO}$  s  $\text{CO}_2$  pomerne veľkými rýchlosťami.

Tabuľka 2

Vzorka	Asociácia	Stupeň asociácie
dolomit	I	76
mramor	I	74
	II	77

Z kriviek ďalej vidieť, že teplota 880 °C, pri ktorej nastáva spätné zlučovanie CaO s CO<sub>2</sub>, je asi o 30 °C nižšia než teplota začiatku endotermickej výchylky a dobre odpovedá teplote zistenej Andrussowom, pri ktorej sa disociačný tlak CO<sub>2</sub> nad CaCO<sub>3</sub> rovná jednej atmosfére (882 °C). Koniec asociácie je za týchto podmienok medzi teplotami 780—820 °C.

L. Andrussow [9] zistil diferenčnou metódou, že najväčšia rýchlosť asociácie je tesne pod teplotou 880 °C. Krivka závislosti asociáčnej rýchlosti od teploty podľa tohto autora má zhruba rovnaký tvar ako krivky na obr. 5, len jej pokles s teplotou je oveľa väčší. Možno to vysvetliť oveľa pomalším chladením pece (0,2—0,3 °C/min. oproti 10 °C/min. pri DTA), takže v jeho usporiadaní nastáva spätné zlučovanie CaO s CO<sub>2</sub> do značnej miery už pri vyšších teplotách.

### Súhrn

Použilo sa pokusné zariadenie pre DTA s privádzaním kyslíčnika uhličitého ku zvaru termočlánku vo vzorke.

Asociácia CO<sub>2</sub> s kyslíčnikmi vzniknutými rozkladom sideritu a magnezitu, ako aj s kyslíčnikom horečnatým vznikajúcim v prvom stupni tepelného rozkladu dolomitu sa nezistila.

Z kriviek priebehu asociácie CaO a CO<sub>2</sub> bolo možné pomerne presne stanoviť začiatok asociácie a tým aj teplotu, pri ktorej sa disociačný tlak CO<sub>2</sub> rovná atmosferickému tlaku.

Krivky priebehu disociácie i asociácie CaCO<sub>3</sub> ⇌ CaO + CO<sub>2</sub> získané pomocou DTA sú ovplyvnené rýchlosťou zahrievania a chladenia. Za daných podmienok vzniká asociáciou asi 75 % CaCO<sub>3</sub> z celkového množstva CaCO<sub>3</sub> pred rozkladom.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕКИСЛЫХ СОЛЕЙ В СТРУЕ CO<sub>2</sub>

В. ШИШКЕ, П. ПРОКС

Кафедра неорганической технологии Словацкого ВУТЗ-а в Братиславе

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

## Выводы

Применялось опытное оборудование для ДТА с приведением углекислого газа к сварному шову термоэлемента в образце.

Ассоциация CO<sub>2</sub> с окисями, возникшими разложением сидерита и магнезита, как и с окисью магния, возникшей в первой степени термического разложения доломита, не обнаружена.

Из кривых хода ассоциации CaO и CO<sub>2</sub> довольно точно определено начало ассоциации, тем самым и температура, при которой давление диссоциации CO<sub>2</sub> равняется атмосферному давлению.

На кривые хода диссоциации и ассоциации CaCO<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$  CaO + CO<sub>2</sub> приобретенных с помощью ДТА, оказывает влияние скорость нагревания и охлаждения. При данных условиях возникает ассоциация приблизительно 75 % CaCO<sub>3</sub> из всего количества CaCO<sub>3</sub> перед разложением.

Поступило в редакцию 18. 7. 1957 г.

DIFFERENTIALTHERMOANALYSE VON CARBONATEN  
IM CO<sub>2</sub>-STROM

V. ŠIŠKE, I. PROKS

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

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

## Zusammenfassung

Es wurde eine Versuchsvorrichtung für die Durchführung der DTA mit Zuführung von Kohlendioxyd zur Hauptlötstelle des Thermoelements in der Probe verwendet.

Eine Assoziation von CO<sub>2</sub> mit den durch Zersetzung des Siderits und Magnesits entstandenen Oxyden und auch mit Magnesiumoxyd, welches in der ersten Stufe des Wärmerzerfalls des Dolorits entstanden ist, konnte nicht festgestellt werden.

Aus den Kurven des Verlaufes der Assoziation von CaO und CO<sub>2</sub> konnte man verhältnismässig genau den Beginn der Assoziation und damit auch jene Temperatur bestimmen, bei welcher der Dissoziationsdruck des CO<sub>2</sub> gleich dem atmosphärischen Druck ist.

Die mittels der DTA erhaltenen Kurven des Verlaufes der Dissoziation und Assoziation von CaCO<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$  CaO + CO<sub>2</sub> werden durch die Geschwindigkeit des Erhitzens und Abkühlens beeinflusst. Unter den gegebenen Bedingungen entstehen durch Assoziation etwa 75 % CaCO<sub>3</sub> aus der vor der Zersetzung vorhandenen Gesamtmenge an CaCO<sub>3</sub>.

In die Redaktion eingelangt den 18. 7. 1957

## LITERATÚRA

1. Andrussow L., Z. physik. Chem. *115*, 273—288 (1925). — 2. Centnerszwer M., Falk G., Awerbuch A., Z. physik. Chem. *115*, 29—53 (1925). — 3. Cremer E., Allgeuer K., Radex Rundschau *2*, 54—57 (1953). — 4. Ljuban A. P., Mančinskij V. G., Ž. prikl. Chim. *25*, 808—817 (1952). — 5. Stone R. L., J. Am. Ceram. Soc. *2*, 46—47 (1954). — 6. Haul A. W., Heystek H., Am. Miner. *37*, 166—179 (1952). — 7. Jessin O. A., Geld P. V., *Fizičeskaja chimija pirometallurgičeskich processov*, Sverdlovsk—Moskva 1950, 256—273. — 8. Proks I., Chem. zvesti *10*, 78—80 (1956). — 9. Andrussow L., Z. physik. Chem. *116*, 81—96 (1925).

Došlo do redakcie 18. 7. 1957