

## Meranie kinetiky tepelného rozkladu uhličitanu vápenatého na špirálových termováhach s optickou registráciou

I. PROKS

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava

Venované prof. RNDr. PhMr. Stanislavovi Škramovskému, DrSc.,  
k 65. narodeninám

Na špirálových termováhach sa sledovala kinetika rozkladu malých návažkov (približne 6 mg)  $\text{CaCO}_3$  do evakuovaného okolia v teplotnom rozmedzí 654—756 °C. Vzorky boli pripravené rekarbonatizáciou  $\text{CaO}$  pri 650 °C a 50 torr  $\text{CO}_2$  tesne pred rozkladom. Stanovená hodnota formálneho poriadku rozkladu sa pri všetkých teplotách blíži 2/3, takže vypočítaná aktivačná energia ( $E = 42\,000 \pm 1100$  cal) prislúcha pochodu vo fázovom rozhraní. V práci sa výpočtom dokázalo, že nájdená hodnota  $E$  sa v rámci chýb rovná aktivačnej energii termickej disociácie  $\text{CaCO}_3$ , ak sa berie do úvahy pravdepodobný model priebehu všetkých predpokladaných reakcií vo fázovom rozhraní. Táto hodnota sa použila pri výpočte pomeru povrchových molárnych zlomkov  $\text{CaO}^*$  (aktívneho kyslíčnika vápenatého) a  $\text{CaCO}_3$  ( $\alpha \approx 10^{-5}$ ), hodnôt rýchlostných konštánt dielčích reakcií vo fázovom rozhraní a veľkosti efektívneho povrchu vzorky (približne  $700 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Hodnota povrchového molárneho zlomku  $\text{CaO}^*$  sa v rovnováhe sústavy  $\text{CaO}-\text{CO}_2$  v teplotnom rozsahu 650 až 850 °C len málo mení, pri konštantnej teplote je však závislá od parciálneho tlaku  $\text{CO}_2$ .

Značné kolísanie v literatúre uvádzaných hodnôt formálneho poriadku a aktivačnej energie tepelného rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vo vákuu, resp. do okolia s nulovým parciálnym tlakom  $\text{CO}_2$  sťažuje početné spracovanie výsledkov merania kinetiky týchto dejov. Rozborom nameraných hodnôt formálneho poriadku rozkladu možno stanoviť také podmienky štúdia priebehu tepelného rozkladu  $\text{CaCO}_3$ , pri ktorých stanovená aktivačná energia sa blíži hodnote, ktorá prináleží len pochodu vo fázovom rozhraní počas tepelného rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vo vákuu. Tieto podmienky sa dodržiavali pri meraní kinetiky tepelného rozkladu  $\text{CaCO}_3$ , opísanom v tejto práci.

### Prehľad údajov uvádzaných v literatúre

#### Formálny poriadok tepelného rozkladu uhličitanov

Priebeh tepelného rozkladu uhličitanov opisuje podľa G. F. Hüttiga [1] rovnica

$$-\frac{dn_r}{d\tau} = k_r \cdot n_r^a \quad \text{resp.} \quad -\frac{dn}{d\tau} = k \quad (1)$$

kde  $a$  je formálny poriadok rozkladu,  $\tau$  je čas,  $k_r$  a  $k$  sú rýchlostné konštanty

rozkladu,  $n_r$  je relatívne množstvo a  $n$  váhové množstvo nerozloženého uhličitanu (v tomto prípade je  $k$  ešte funkciou začiatočného návažku  $n_0$ ). Pod rozkladom sa rozumie súhrn všetkých dejov (difúzie, vedenia tepla a pod.), včítane všetkých reakcií vo fázovom rozhraní, prebiehajúcich počas zahrievania  $\text{CaCO}_3$  pod tlakom  $\text{CO}_2$ , ktorý nestačí na vytvorenie rovnovážneho stavu.

Hodnotu poriadku  $a$  možno meniť voľbou experimentálnych podmienok.

1. Ak rozklad uhličitanov prebieha pri konštantnej teplote konštantnou rýchlosťou, rovnajúcou sa tepelnému príkonu [2], je  $a$  rovné nule. K rovnakému výsledku dospeli [3] pri sledovaní rozkladu vnútornej časti hranola z lisovaného  $\text{CaCO}_3$ .

Nultého poriadku je aj rovnica, opisujúca rozklad tenkých doštičiek vápenca (E. P. Hyatt a spolupracovníci [4]), v ktorej rýchlosť rozkladu sa vzťahuje na plošnú jednotku.

2. J. Šplíchal, S. Škramovský a J. Goll [5] pri štúdiu kinetiky rozkladu  $\text{CaCO}_3$  na termováhach namerali hodnotu  $a$  rovnú  $1/3$ . Autori predpokladajú, že za podmienok merania je rýchlosť tepelného rozkladu určená difúziou  $\text{CO}_2$  v tenkej vrstve nehybného vzduchu pri povrchu vzorky. A. Wakefield a M. Tyner [6] odvodili z výsledkov merania kinetiky rozkladu prírodného vápenca (zrinitosť  $0,5 \div 2,0$  mm) v rozmedzí  $760\text{--}930$  °C vzťah, ktorý je formálne podobný rovniciam opisujúcim difúziu. Podľa [7] tieto rovnice opisujú uspokojivo závislosť medzi trvaním rozkladu a hrúbkou vrstvy vytvoreného kyslíčnika pre väčšie zrná rozkladajúceho sa uhličitanu.

3. Ak rozklad postupuje vo fázovom rozhraní do hĺbky uhličitanovej častice, ktorá má približne pravidelný tvar (gula, kocka, klencec a pod.), je hodnota poriadku  $a$  rovná  $2/3$ . Výsledky merania [8, 9, 10, 11] sú v súlade s uvedeným predpokladom. Poriadok  $2/3$  ostáva nezmenený za určitých podmienok aj vtedy, keď napr. rýchlosť rozkladu  $\text{CaCO}_3$  pod tlakom  $\text{CO}_2$  sa rovná rýchlosti narastania stabilnej kyslíčnikovej fázy; preň bola nameraná aktivačná energia približne  $20\,000$  cal [10].

Pri vyšších teplotách však dochádza k slinovaniu vytvoreného kyslíčnika a teda k zabrzdeniu úniku  $\text{CO}_2$  z čiastočne rozložených častíc uhličitanu [12], takže hodnota poriadku sa odchyľuje od  $2/3$ . V. Haber, J. Rosický a S. Škramovský [13] sa domnievajú, že poriadok  $a$  nadobúda hodnoty medzi  $1/3$  a  $2/3$  podľa toho, do akej miery sa uplatňuje spätná reakcia.

Poriadok rozkladu sa odchyľuje od  $2/3$  aj vtedy, keď zárodky stabilného kyslíčnika sa tvoria a rastú nerovnomerne [10].

4. Najmenej pravdepodobná je jednotková hodnota poriadku  $a$ . Výsledky namerané radom autorov [14, 15, 16] vyhovujú tejto podmienke. O. A. Jesin a P. V. Ge'ld [17] predpokladajú, že v priebehu rozkladu vzrastie odpor vytvoreného kyslíčnika voči difúzii  $\text{CO}_2$ , natoľko, že celý dej prebieha zdanlivo ako reakcia prvého poriadku.

5. Pri väčších hodnotách parciálneho tlaku  $\text{CO}_2$  v okolí rozkladajúceho sa uhličitanu a pri nízkych teplotách udáva rýchlosť rozkladu (a tým aj hodnotu poriadku  $a$ ) tvorba zárodok stabilného kyslíčnika [8, 9, 10]. S. Bretsznajder [18] odvodil vzťah medzi rýchlosťou rozkladu uhličitanu a množstvom vytvorených zárodok. Pri rozklade  $\text{CaCO}_3$  do vákuu je podľa [19] tvorba zárodok taká rýchla, že rozklad prebieha bez indukčnej periódy.

6. V priebehu rozkladu sa môžu uvedené vplyvy na poriadok  $a$  prekrývať a takto plynule meniť jeho hodnotu.

### Aktivačná energia tepelného rozkladu $\text{CaCO}_3$

Teoretická hodnota aktivačnej energie termickej disociácie uhličitanov závisí od tvaru rovnice, ktorá má vystihovať jej priebeh.

1. Podľa [19] je rýchlostná konštanta termickej disociácie  $\text{CaCO}_3$  pre  $p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$  daná vzťahom

$$k_{1; p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0} = k_{1;0} \cdot p_{\text{CO}_2, \text{rovn.}} = k_{1;0} \cdot \exp(-\Delta G^\circ/RT), \quad (2)$$

kde  $k_1$  je rýchlostná konštanta termickej disociácie  $\text{CaCO}_3$ , ktorá sa vzťahuje na jednotku fázového rozhrania. Z rovnice (2) plynie pre hodnotu aktivačnej energie  $E$ :

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \Delta H_T^\circ \quad (3)$$

Podľa tohto predpokladu  $E$  rekarbonatizácie  $\text{CaO}$  rovná sa nule.

2. Ch. Slonim [16] upozornil na príbuznosť vzťahov, opisujúcich termickú disociáciu uhličitanov a vyparovanie kvapalín. Pre výpočet teoretickej rýchlosti tohto deja pri rôznych uhličitanoch použil rad autorov ([20] —  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , [21] —  $\text{CaCO}_3$ ) Frenkelovu, resp. Polanyiho—Wignerovu rovnicu pre „jednorozmernú premenu“ [22, 23]:

$$k_A = N_1 \cdot \nu \cdot \exp(-E'/RT), \quad (4)$$

$k_A$  je počet molekúl  $\text{CO}_2$ , uvoľňovaných z plošnej jednotky povrchu  $\text{CaCO}_3$  za jednotku času,  $N_1$  je počet aniónov  $\text{CO}_3^{2-}$  na jednotke povrchu a  $\nu$  je ich kmitočet. Pre hodnotu  $E'$  platí vzťah

$$E' \geq \Delta H_{T=0^\circ\text{K}}. \quad (5)$$

V práci [8] sa uvádza, že zhoda medzi nameranou a vypočítanou rýchlosťou termickej disociácie podľa rovnice (4) je len kvalitatívna.

Hodnoty  $E$  tepelného rozkladu  $\text{CaCO}_3$  pri parciálnom tlaku  $\text{CO}_2 \rightarrow 0$ , vypočítané rôznymi autormi, sú v tab. 1.

E. P. Hyatt a spolupracovníci [4] vyjadrili na základe predpokladu existencie aktívneho kyslíčnika vápenatého (označenie  $\text{CaO}^*$ ) rýchlostnú konštantu

$k_1$  ako funkciu niekoľkých rýchlostných konštánt čiastkových reakcií, takže podľa I. B. Cutlera [27] vypočítaná hodnota  $E$  nemusí mať fyzikálny zmysel.

Tabuľka 1

Aktivačná energia tepelného rozkladu  $\text{CaCO}_3$  ( $p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$ )

$E$ [cal]	Rozmedzie teplôt [°C]	Poznámka	Literatúra
31 000	730 — 950	zrážaný $\text{CaCO}_3$	[24]
35 500 ± 4 800	722 — 788	kusový vápenec	[8]
36 600	750 — 900		[25]
(18 800)	(900 — 1050)		[25]
39 400		kryštály vápenca	[21]
39 800 ± 2 700		vápenec, zrážaný $\text{CaCO}_3$ , $E$ určená metódou Carroll-Freemanovej	[13]
40 000 (autormi predpokladaná hodnota)	800 — 850	vápenec, rekarbonatizovaný $\text{CaCO}_3$	[10]
40 600		výlisky zo zrážaného $\text{CaCO}_3$ , rozdrvený vápenec	[11]
40 800 — 43 700	750 — 850	zrnitý vápenec	[16]
41 600 ± 2 900	720 — 773	rozdrvený vápenec	[8]
45 300 — 50 000	650 — 850	rozdrvený vápenec	[19]
48 400 ± 2 000			[26]
48 700	630 — 700	zrážaný $\text{CaCO}_3$ , vnútro vzorky	[3]
50 100	630 — 700	zrážaný $\text{CaCO}_3$ , povrch vzorky	[3]

### Experimentálna časť

Hodnota aktivačnej energie  $E$  pochodu vo fázovom rozhraní počas tepelného rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vo vákuu sa vypočítala z izotermických závislostí váhy vzorky od doby trvania tepelného rozkladu za nasledujúcich podmienok, ktoré vyplývajú z vyššie uvedeného prehľadu hodnôt formálneho poriadku rozkladu  $\alpha$ .

1. Pri štúdiu kinetiky pochodu vo fázovom rozhraní treba používať malé návažky vzorky s veľkým efektívnym a vhodne aktivovaným povrchom. Pri splnení tejto podmienky sa potlačí vplyv difúzie  $\text{CO}_2$  vznikajúcou vrstvou  $\text{CaO}$ , vplyv vedenia tepla

a pomalého, resp. nerovnomerného rastu zárodkov CaO na kinetiku sledovaného deja. Hodnota poriadku  $a$  zostane konštantná prakticky počas celého merania a blízka 2/3.

2. Teplotné rozmedzie, v ktorom má byť  $E$  stanovené, musí spĺňať dve požiadavky:

a) V celom rozsahu teplôt musí byť rýchlosť študovaného deja značne vyššia než rýchlosť slinovania a rastu zrn  $\text{CaCO}_3$ , pretože týmito pochodmi sa dodatočne znižuje veľkosť fázového rozhrania a tým sa skresľuje výpočet  $a$  a teda aj  $E$ .

b) Rovnovážny tlak  $\text{CO}_2$  v sústave  $\text{CaO}-\text{CO}_2$  musí byť pri najnižšej použitej teplote značne vyšší, ako je tlak  $\text{CO}_2$  v okolí vzorky počas evakuovania reakčného priestoru. Iba v takom prípade nedochádza ku skresľovaniu výsledkov súčasťou rekarbonatizáciou.

3. Použitý  $\text{CaCO}_3$  nesmie obsahovať nečistoty, ktoré by mohli skresľovať vypočítanú hodnotu  $E$ .

4. Vzhľadom na značnú rýchlosť študovaného pochodu nesmú mať termováhy veľkú zotrvačnosť. Okolie vzorky musí sa dať v krátkej dobe vevakuovať. Pri zmenách váhy musí mať vzorka počas celého rozkladu konštantnú teplotu.

### Postup pri meraní

ad 1. Pri meraní sa používali návažky asi 6 mg zrážaného  $\text{CaCO}_3$ . Pretože počas záhrevu na žiadanú teplotu dochádza v týchto vzorkách k znateľnému slinovaniu a rastu zrn, boli všetky vzorky „aktivované“ rozložením pri 700 °C do vákuua a opätovnou rekarbonatizáciou pri teplote 650 °C a tlaku 50 torr  $\text{CO}_2$ . Rozklad takto pripraveného  $\text{CaCO}_3$  prebieha podľa rovnice (1) s poriadkom  $a$  rovným 2/3 [8, 10, 28]. Vzniknuté častice sú uvoľnené, takže nekladú odpor unikaniu  $\text{CO}_2$  a rozklad na ich povrchu s veľkým počtom aktívnych miest je rovnomerný a takmer bez indukčnej periódy.

Po krátkom zžehve (10 minút) pri 750 °C (t. j. najvyššej použivanej teplote) a pod tlakom 100 torr sa rýchlo nastavila požadovaná teplota a reakčný priestor sa vevakoval. Tlak  $\text{CO}_2$  poklesol veľmi rýchlo na 1 torr, potom však klesal v okolí rozkladajúcej sa vzorky pomalšie až na hodnotu asi 0,1 torr. Rýchlostné konštanty  $k_r$  a  $k$  sa vypočítali z hodnôt tej časti krivky, ktorá zodpovedala ustálenému najmenšiemu tlaku  $\text{CO}_2$ .

Opísaným spôsobom prípravy vzoriek  $\text{CaCO}_3$  sa zväčšila ich efektívna plocha asi o 60 % pôvodnej hodnoty.

ad 2. Kinetika študovaného deja sa sledovala pri týchto teplotách: 654 °C ( $p_{\text{CO}_2;\text{rovn.}} = 11$  torr), 677 °C ( $p_{\text{CO}_2;\text{rovn.}} = 19$  torr), 709 °C ( $p_{\text{CO}_2;\text{rovn.}} = 40$  torr), 728 °C ( $p_{\text{CO}_2;\text{rovn.}} = 55$  torr) a 756 °C ( $p_{\text{CO}_2;\text{rovn.}} = 94$  torr). Pre posúdenie možnosti chýb sa v zátvorke uvádzajú hodnoty rovnovážnych tlakov  $\text{CO}_2$  zodpovedajúcich príslušným teplotám podľa [29]. Počas pomalšieho poklesu tlaku pri evakuovaní sa teda ovplyvňuje počiatok priebehu rozkladu súčasne prebiehajúcou rekarbonatizáciou pri teplotách 654 °C a 677 °C.

ad 3. Koncentrácie prímiesí v pripravenom  $\text{CaCO}_3$ , zistené spektrálnou analýzou, sú v tab. 2.

Tabuľka 2

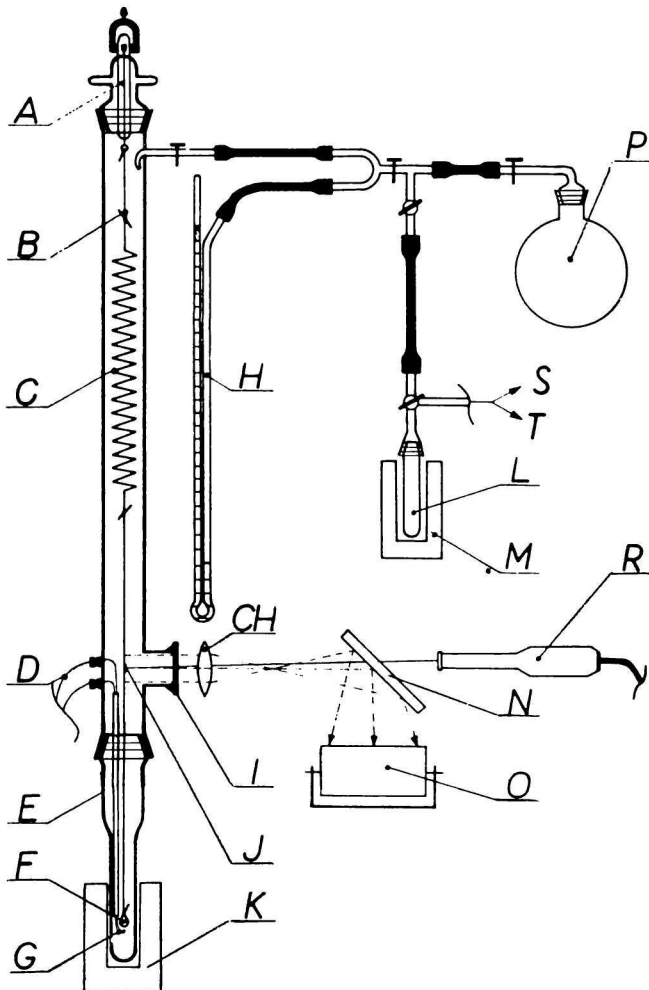
Obsah prímiesí v použítom  $\text{CaCO}_3$

Prvok	Na	Ba	Sr	Fe	Mn	Mg
váh. % (približne)	0,0001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,05

ad 4. Pre štúdium kinetiky pochodu vo fázovom rozhraní pri rozklade  $\text{CaCO}_3$  vo vákuu sa zostavili termováh s kremennou špirálou a optickou registráciou.

*Opis meracieho zariadenia (obr. 1)*

Hlavnou súčiastkou termováh je kremenná špirála *C* (dĺžka 35 cm,  $\varnothing$  závitů = 2,5 cm,  $\varnothing$  vlákna = 0,02 cm; DIOPTRA, Turnov), zavesená na háčik pomocného skleneného vlákna *B* (dĺžka 45 cm,  $\varnothing \pm 0,03$  cm), visiaceho v očku oceleového pásika výškovej regulácie *A* (podľa [30]). Touto reguláciou možno kremenné vlákno a s ním aj lodičku so vzorkou posúvať pomocou magnetu v zvislom smere podobným spôsobom, ako sa



Obr. 1. Schéma termováh s kremennou špirálou a optickou registráciou.

nastavuje teplota v kontaktnom teplomere. Výšková regulácia *A* je zatavená v zábrusovom jadre, ktorého otáčaním možno otáčať kremennú špirálu s lodičkou a vzorkou okolo jej osi.

Na kremennej špirále je zavesené kremenné vlákno (dĺžka 40 cm,  $\varnothing \pm 0,01$  cm), ktoré nesie miskú *F* z platinovej fólie ( $\varnothing = 0,6$  cm, váha misky so závesom 11,5 mg), visiacu nad zvarom *G* Pt–Pt, Rh termočlánku *D*. Záves lodičky tvorí háčik z platinového drôtu ( $\varnothing = 0,01$  cm). Do lodičky sa bezpečne vmestí návažok 6 mg zrážaného  $\text{CaCO}_3$ .

Celý vážiaci a teplomerný systém je v ochrannej sklenej trubici (dĺžka 110 cm,  $\varnothing 4,0$  cm) so zábrusom na oboch koncoch. Do spodného puzdra sa zasunie zábrusové jadro kremennej kyvety *E* (výška 35 cm,  $\varnothing = 2,0$  cm). Návažky možno odčítat z grafov s presnosťou  $\pm 25 \gamma$ .

Aparatúru možno evakuovať, resp. naplniť  $\text{CO}_2$  pod určitým tlakom.

Na kremennú kyvetu *E* sa nasúva malá laboratórna pec *K*, udržiavajúca vzorku na konštantnej teplote. Pec sa skladá z dvoch súosových kremenných trubíc (vonkajšia trubica: dĺžka 15 cm,  $\varnothing = 3,0$  cm; vnútorná trubica: dĺžka 23 cm,  $\varnothing = 2,5$  cm), z ktorých vonkajšia je ovinutá vyhrievacou špirálou. Maximálny príkon pece je 400 W. Vnútorná trubica je hore i dole upevnená v jadrách guľičkových ložísk a počas merania sa otáča okolo osi. Stojan, ktorý nesie guľičkové ložiská s vnútornou trubicou, sa počas merania dvíha otáčajúcim sa excentrom v pravidelných intervaloch tak, aby stred vnútornej trubice kmital s amplitúdou 0,5 cm okolo lodičky so vzorkou. Počas merania sa spodný koniec vnútornej trubice uzatvára alundovou zátkou a vrchný koniec sa odizoluje od vážiaceho a registračného systému radom azbestových prstencov navlečených na kremennej kyvete *E*.

Teplotu v peci možno pomerne ľahko udržiavať na konštantnej hodnote. Príkon pece sa reguluje autotransformátorom (hrubá regulácia) a do série zapojeným pomocným odporom (jemná regulácia). Vyhrievací prúd, meraný ampérmetrom, sa odoberá zo stabilizovaného zdroja. Pec je upevnená na podstavci posunovateľnom pomocou ozubeného kolesa a hrebeňa po zvislom masívnom stojane.

Najdôležitejšou časťou registračného systému je malé sklené zrkadielko *J* (dĺžka 0,5 cm, výška 0,1 cm, hrúbka 0,01 cm) z pohlinikovaného krycieho sklíčka, nalepené na kremennom vlákne nesúcom lodičku so vzorkou. Zrkadlo je pokryté tušom okrem vlasovej zrkadliacej štrbiny (šírka asi 0,003 cm). Vo výške zrkadielka je na ochrannej trubici natavený tubus, na ktorom je nalepená planparalelná kruhová platnička *I*.

Zrkadliaca štrbina je v rovine skutočného obrazu ( $\varnothing = 3,0$  cm) kruhovej clony premietanej objektívom lampy *R*. Skutočný obraz zrkadliacej štrbiny sa premieta šošovkou *CH* a pomocným zrkadlom *N* na štrbinu registračného bubna kymografu *O* a zaznamenáva sa ako „bod“ na fotografickom papieri.

Takto možno nielen zaznamenať zvislý pohyb lodičky pri klesajúcej váhe vzorky, ale aj dosiahnuť asi 15 násobné prakticky lineárne zväčšenie. Celkovému posunu lodičky asi 0,4 cm zodpovedá 6 cm vysoká výchylka na krivke VTA. Lodička sa pohybuje v blízkosti zvaru termočlánku v tej časti kremennej kyvety, v ktorej sa udržiava konštantná teplota.

Tlakomer *H*, nádrž  $\text{CO}_2$  *P* (10 l) a kremennú kyvetu *L* na prípravu  $\text{CO}_2$  spája sústava kohútov. Aby nedochádzalo k rozkmitaniu kremennej špirály počas vpúšťania plynu do vyevakuovaných termováh, je prívod plynu do ochrannej trubice zakončený hubicou, stočenou k vnútornej stene ochrannej trubice. Pomocou kohútov možno jednotlivé časti hlavného aj pomocného zariadenia vzájomne spájať alebo uzatvárať, naregulovať potrebný tlak  $\text{CO}_2$ , evakuovať alebo zavzdušniť (*S*, *T*) termováhy a doplňovať  $\text{CO}_2$  do rezervára *P* rozkladom  $\text{CaCO}_3$  p. a. v kremennej kyvete *L*, umiestnenej v peci *M*.

### Výsledky merania

Na obr. 2 sú prekreslené pod sebou niektoré krivky izotermických závislostí váhy rozkladajúceho sa  $\text{CaCO}_3$  od doby trvania rozkladu. Z kriviek sa zrkadlovou metódou odčítala časová zmena váhy počas rozkladu. Hodnota poriadku  $a$  sa určila zo smernice priamky, ktorej rovnica je logaritmovaný vzťah (1). Pre  $a$  vyplynula približná hodnota rovná  $2/3$ .

V tab. 3 sa uvádzajú tri druhy rýchlostných konštánt  $k_r$ , vypočítaných z upravenej integrovanej rovnice (1):

$$k_r = 3 \frac{\left(\frac{n_1}{n_0}\right)^{1/3} - \left(\frac{n_2}{n_0}\right)^{1/3}}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (6)$$

kde  $n_0$ ,  $n_1$  a  $n_2$  sú váhy vzorky na začiatku merania, v čase  $\tau_1$  a  $\tau_2$ .

Tabuľka 3

Hodnoty  $k_r$  a  $E$

Teplota [°C]	$k_r \cdot 10^3$ [s <sup>-1</sup> ]	$k'_r \cdot 10^3$ [s <sup>-1</sup> ]	$k''_r \cdot 10^3$ [s <sup>-1</sup> ]
654	2,719 ± 0,053	1,894 ± 0,073	2,277 ± 0,055
677	4,61 ± 0,14	3,054 ± 0,091	3,741 ± 0,089
709	9,47 ± 0,21	6,84 ± 0,14	8,04 ± 0,10
728	15,44 ± 0,74	8,95 ± 0,31	11,58 ± 0,39
756	27,9 ± 1,3	17,76 ± 0,47	22,10 ± 0,63
$E$ [cal]	43 000 ± 1200	41 500 ± 1200	42 000 ± 1100

V poslednom riadku sú zaokrúhlené hodnoty  $E$ , vypočítané vyrovnaním priamkovej závislosti z priemerných hodnôt príslušného druhu konštanty  $k_r$ . Chyby  $E$  sa vypočítali zo stredných chýb aritmetického priemeru hodnôt  $k_r$  a z predpokladanej chyby v meraní teploty ± 1,5 °C. Na obr. 3 sú grafické závislosti  $\log k_r$  od  $1/T$ .

Nekorigované hodnoty  $k_r$ , ktorým zodpovedá krivka 3 na obr. 3, mierne stúpajú s dobou trvania izotermického záhrevu pri všetkých teplotách. Táto zmena  $k_r$  súvisí s odklonom  $a$  od hodnoty  $2/3$ , spôsobeným tým, že počas prípravy vzorky sa zrekarbonatizovalo len asi 80 % pôvodného CaO. Stred častíc v týchto vzorkách teda tvorí ky-



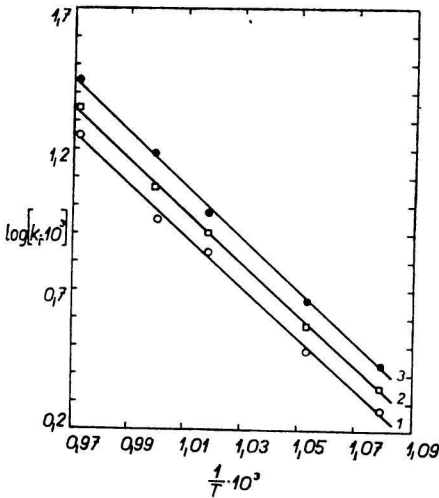
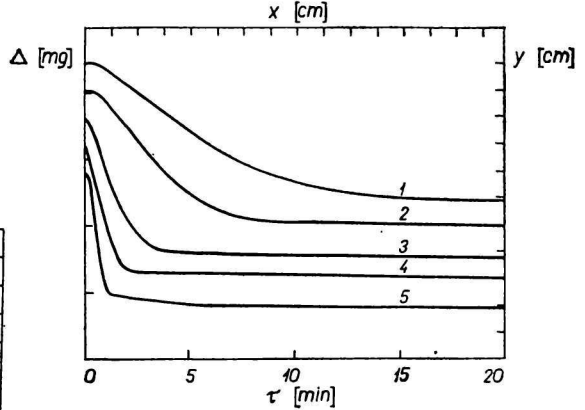
sličník a nie uhličitán vápenatý. Aby sme zahrnuli do výpočtu rýchlostnej konštanty  $k_r$  aj vplyv nezreagovaného jadra častíc, treba korigovať hodnoty návažkov  $n$  v rovnici (6) týmito vzťahmi:

$$n' = n + 1, \quad (7)$$

Obr. 2. Izotermické krivky VTA

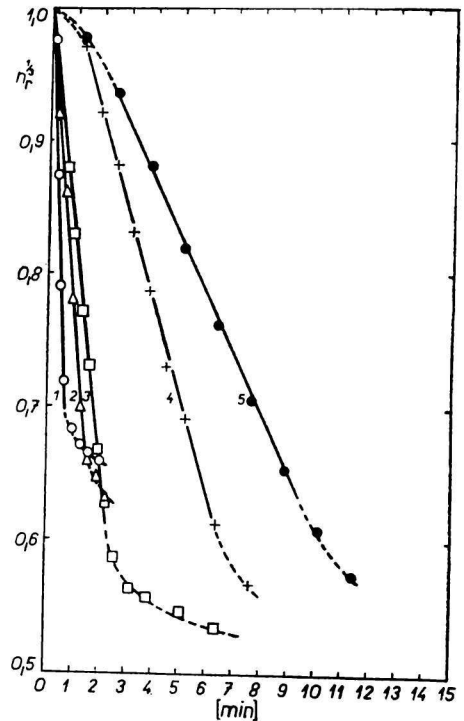


1. 654 °C; 2. 677 °C; 3. 709 °C;
4. 728 °C; 5. 756 °C.



Obr. 3. Grafická závislosť  $\log k_r$  od  $1/T$ .

1. korigované  $k_r$  podľa (7); 2. korigované  $k_r$  podľa (8); 3. nekorigované  $k_r$ .



Obr. 4. Grafická závislosť tretej odmocniny hodnôt pomerných návažkov od doby trvania rozkladu.

1. 756 °C; 2. 728 °C; 3. 709 °C; 4. 677 °C;
5. 654 °C.

$$n'' = n + \Delta 0,56 \frac{\varrho_{\text{CaCO}_3}}{\varrho_{\text{CaO}}} = n + \Delta 0,45, \quad (8)$$

kde  $\Delta$  je rozdiel medzi váhovým množstvom  $\text{CaCO}_3$  v pôvodnej a v rekarbonatizovanej vzorke, súčiniteľ 0,56 je váhový zlomok  $\text{CaO}$  v  $\text{CaCO}_3$ , a  $\varrho_{\text{CaCO}_3}$ , resp.  $\varrho_{\text{CaO}}$  sú merné váhy  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$ . Rovnica (7) platí za predpokladu, že  $\text{CaO}$  v jadre častíc neslinuje a zaberá objem pôvodného  $\text{CaCO}_3$ . Pomocou tohto vzťahu a rovnice (6) sa vypočítali hodnoty  $k'_r$  (krivka 1 na obr. 3). Rovnicou (8) treba korigovať návažky rekarbonatizovaných vzoriek, ak je oprávnený predpoklad, že jadrá častíc tvorí kyslíčnik vápenatý, ktorého objemová váha sa blíži k teoretickej hodnote mernej váhy  $\text{CaO}$ . Pomocou tohto vzťahu a rovnice (6) sa vypočítali hodnoty  $k''_r$ , ktoré sú najpravdepodobnejšie (krivka 2 na obr. 3). Ako vidieť z grafickej závislosti tretej odmocniny hodnôt pomerných návažkov, korigovaných podľa (8), od doby trvania rozkladu (obr. 4), prebieha väčšia časť rozkladu v priamkovej oblasti s poriadkom a rovným 2/3.

### Diskusia

V poslednej dobe boli navrhnuté tri rovnice, ktoré majú opísať priebeh tepelného rozkladu  $\text{CaCO}_3$  a ktoré možno písať v tvare

$$k_1 = \text{const}(p_{\text{CO}_2, \text{rovn.}} - p_{\text{CO}_2}), \quad [11] \quad (9)$$

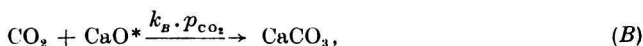
$$k_1 = \text{const} \left( \frac{1}{p_{\text{CO}_2}} - \frac{1}{p_{\text{CO}_2, \text{rovn.}}} \right) \quad [10] \quad (10)$$

$$k_1 = \frac{1 - \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2, \text{rovn.}}}}{B p_{\text{CO}_2} + D}. \quad [4] \quad (11)$$

Vzťah (9), ktorý pre  $p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$  prechádza na rovnicu (2), bol odvodený z merania kinetiky rozkladu výliskov z  $\text{CaCO}_3$  v tvare gúľ, valcov a kociek. Pretože v tomto prípade nie je v určitom okamihu fázové rozhranie vo všetkých rozkladajúcich sa časticiach rovnako veľké, nemožno tento model porovnávať s ďalšími dvomi a nebude sa preto uvažovať.

Rovnica (10) bola odvodená na základe predpokladu, že pri tlakoch  $\text{CO}_2$ , blízkych rovnovážnemu tlaku, rovná sa rýchlosť rozkladu  $\text{CaCO}_3$  rýchlosti narastania stabilného  $\text{CaO}$ . Ako sa ďalej ukáže, možno rovnicu (10) odvodiť z rovnice (11).

E. P. Hyatt, I. B. Cutler a M. E. Wadsworth [4] predpokladajú, že počas rozkladu prebiehajú súčasne vo fázovom rozhraní tieto reakcie:





Hodnota  $k_A$  ( $k_B \cdot p_{\text{CO}_2}$ ) značí počet „molekúl“  $\text{CaCO}_3$ , ktoré sa rozkladajú (tvoria) za časovú jednotku na plošnej jednotke povrchu  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{CaO}$ ). Hodnota  $k_C$  ( $k_D$ ) rovná sa počtu „molekúl“  $\text{CaO}$ , ktoré za časovú jednotku opúšťajú (prichádzajú) plošnú jednotku povrchu  $\text{CaO}^*$  (z plošnej jednotky stabilného  $\text{CaO}$ ). Autori [4] experimentálne dokázali, že rýchlosť deja, spojeného s úbytkom váhy vzorky  $\text{CaCO}_3$ , je za konštantného tlaku a teploty konštantná. Platí teda rovnica:

$$k_1 = k^+ \cdot k_A(1 - \varphi) - k^+ k_B \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot \varphi = \text{const};$$

v  $k^+$  je okrem prepočítavacieho súčiniteľa na váhu zahrnutý i vplyv nerovnosti a počtu aktívnych miest vo fázovom rozhraní.  $\varphi$  je zlomok jednotkovej plochy povrchu uhličitanovej fázy, ktorý tvorí  $\text{CaO}^*$ . Z predchádzajúcej rovnice vyplýva vzťah

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = 0$$

Za predpokladu, že povrch stabilného  $\text{CaO}$  sa vo fázovom rozhraní rovná povrchu  $\text{CaCO}_3$  v uhličitanovej fáze, odvodili autori [4] spojením oboch posledných vzťahov rovnicu (11)<sup>1</sup>.

I. B. Cutler [27] sa domnieva, že nemožno oddelene zmerať aktivačné energie jednotlivých reakcií ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  a  $D$ ), ktoré prebiehajú súčasne počas rozkladu uhličitanov, a že teda nie je isté, či nameraná hodnota aktivačnej energie rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vo fázovom rozhraní ( $E$ ), blízka  $\Delta H_T^\circ$ , zodpovedá aktivačnej energii  $E_A$  reakcie ( $A$ ).

Z doterajších meraní, pravda, nemožno presne vypočítať  $k_A$ ,  $k_C$ ,  $k_D$  a  $k_B \cdot p_{\text{CO}_2}$ . Za zjednodušujúcich predpokladov však z upravenej rovnice (11) možno jednak vypočítať rozdiel  $\delta$ :

$$\delta = E_A - E, \quad (12)$$

jednak stanoviť aj približné hodnoty uvažovaných rýchlostných konštánt. Za  $E$  sa dosadzuje hodnota 42 000 cal, nameraná v tejto práci.

<sup>1</sup>K podobnej rovnici, avšak na základe iného modelu rozkladu dospeli K. G. Chomjakov, S. F. Javorská a V. A. Arbuzov [17].

Výpočet hodnoty  $\delta$ 

Konštanty  $B$  a  $D$  sa viažu s  $k^+$ ,  $k_A$ ,  $k_C$ ,  $k_D$  a  $k_B \cdot p_{\text{CO}_2}$  vzťahmi [4]:

$$B = \frac{k_B}{k^+ \cdot k_A \cdot k_C} \quad D = \frac{k_A + k_C + k_D}{k^+ \cdot k_A \cdot k_C},$$

takže rovnicu (11) možno upraviť na vzťah

$$k_1 = \text{const} \frac{\frac{1}{p_{\text{CO}_2}}}{\frac{1}{p_{\text{CO}_2; \text{rovn.}}} + \frac{1}{\frac{L}{p_{\text{CO}_2}}}} \quad (13)$$

kde

$$\text{const} = \frac{k^+ \cdot k_A \cdot k_C}{k_B \cdot p_{\text{CO}_2; \text{rovn.}}} \quad L = \frac{k_A + k_C + k_D}{k_B \cdot p_{\text{CO}_2; \text{rovn.}}} \quad (14)$$

Konštantu  $L$  neobsahuje ťažko stanoviteľný súčiniteľ  $k^+$ . Možno ju vypočítať pomocou (13) z izotermických meraní  $k_1$  pri rôznych parciálnych tlakoch  $\text{CO}_2$ . Ak použijeme pre tento výpočet výsledky merania [4], dostaneme pre  $L$  pri 850 °C približnú hodnotu 0,1 (príslušná formálna aktivačná energia v rozmedzí 800—950 °C  $E_L = -20\,000 \pm 5000$  cal).

Pre veľké hodnoty  $p_{\text{CO}_2}$  a vysoké teploty prejde (13) na vzťah (10).

Pre  $p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$  prechádza (13) po dosadení z (12) na rovnicu

$$\begin{aligned} k_1 &= k_{1;0} \exp(-E/RT) = \frac{\text{const}}{L} = \frac{1}{D} = \\ &= \frac{1}{\frac{k_A}{k_C} + 1 + \frac{k_D}{k_C}} \cdot k^+ \cdot k_{A;0} \exp[-(E + \delta)/RT] = \\ &= \psi \cdot k^+ \cdot k_{A;0} \exp[-(E + \delta)/RT]. \end{aligned}$$

Pomer hodnôt  $k_1$  pri dvoch teplotách udáva vzťah

$$\frac{k_{1;T_1}}{k_{1;T_2}} = \frac{\exp(-E/RT_1)}{\exp(-E/RT_2)} = \frac{\psi_{T_1} \exp[-(E + \delta)/RT_1]}{\psi_{T_2} \exp[-(E + \delta)/RT_2]} = \omega \frac{\exp[-(E + \delta)/RT_1]}{\exp[-(E + \delta)/RT_2]}. \quad (15)$$

Ak do  $\omega$  vo vzťahu (15) dosadíme za všetky konštanty výrazy, v ktorých  $\delta$  je jedinou neznámou veličinou, prejde (15) na rovnicu, z ktorej možno  $\delta$  vypočítať:

1. Za konštantu  $k_A$  možno do (15) dosadiť z nasledujúcich predpokladaných opisov reakcie (A):

1.1. Polanyiho—Wignerova rovnica pre „trojrozmerné premeny“ [23]:

$$k_A = k_{A;0} \exp(-E_A/RT) = N_1 \frac{2 \nu E'}{RT} \exp(-E'/RT) \quad (16)$$

$N_1$  je počet aniónov  $\text{CO}_3^{2-}$  na povrchu  $1 \text{ cm}^2$   $\text{CaCO}_3$ ,  $\nu$  je ich kmitočet a  $E'$  aktivačná energia.

Ťažko posúdiť, ktorá z asi 170 rôznych kryštálových plôch vápenca (t. j. stálej modifikácie v uvažovanom rozmedzí teplôt a tlakov) bude sa vo fázovom rozhraní najčastejšie vyskytovať. Vo všetkých výpočtoch sa dosadzuje za  $N_1$  hodnota  $4,98 \cdot 10^{14}$  pre štiepnu a v prírodnom vápenci najpočetnejšiu plochu 1011 [31], ktorá je iónmi huste obsadená a ktorej povrchová voľná entalpia je preto relatívne malá.

Za  $\nu$  sa do (16) a teda aj do (15) dosadí priemer oboch nameraných hodnôt vyšších kmitočtov ( $\bar{\nu} = 1,05 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) [32]. Hodnota  $E'$  bola vypočítaná z rovnice

$$E' = E_A + RT = E + \delta + RT = 42\,000 + \delta + RT,$$

vyplývajúcej z (12) a (16).

1.2. Rovnica Frenkelova, resp. Polanyiho—Wignerova pre „jednorozmerné premeny“ (4).

Ako vyplýva zo vzťahu (4), rovná sa  $E'$  v tomto prípade  $E_A = 42\,000 + \delta$ . Za ostatné veličiny v rovnici (4) sa dosadia hodnoty, uvedené v predošlom odseku.

1.3. Eyringova rovnica.

Podľa R. D. Shannona [32] nemožno aplikovať rovnice (4, 16) na termickú disociáciu  $\text{CaCO}_3$  (A), pretože sa v nich neberie ohľad na rotačný, torzný a rad vibračných stupňov voľnosti. Na základe merania [33], podľa ktorého prekonáva značný počet aniónov  $\text{CO}_3^{2-}$  už pri laboratórnej teplote rotačnú bariéru, navrhol [32] model aktivovaného komplexu, vznikajúceho pri reakcii (A), a vypočítal pomer partičných funkcií aktivovaného komplexu a aniónu  $\text{CO}_3^{2-}$  pri teplote  $1100 \text{ }^\circ\text{K}$ :

$$\beta = \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{(q_1^3 \cdot q_2^2 \cdot q_3 \cdot q_4 \cdot q_5^4)^\ddagger}{(q_6^3 \cdot q_4^3 \cdot q_5^6)_{\text{CO}_3^{2-}}} = 0,46 \cdot 10^{-2} \quad (\text{pre } \nu_3^\ddagger = 60 \text{ cm}^{-1}).$$

Jednotlivé indexy označujú:

- 1 mriežková vibrácia Ca      O,
- 2 mriežková vibrácia O       $\text{CO}_2$ ,
- 3 torzný kmit,
- 4 rotácia,
- 5 vnútorná vibrácia,
- 6 mriežková vibrácia  $\text{CO}_3^{2-}$

Do  $Q^\ddagger$  sa nezahrnuje partičná funkcia kmitočtu pozdĺž reakčnej súradnice. Pre výpočet  $k_A$  z Eyringovej rovnice

$$k_A = N_1 \cdot \kappa \cdot \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{CO}_2}} \exp(-E_0/RT) \quad (17)$$

za predpokladu, že transmisný koeficient  $\kappa$  rovná sa približne 1, treba poznať ešte hodnotu  $E_0$ . Nakoľko tvorba uvažovaného aktivovaného komplexu nie je spojená s objemovou zmenou, viažu sa  $E_A$  a  $E_0$  rovnicou

$$E_A = RT + RT^2 \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = RT + E_0 + 1/2 RT - 3/2 RT + \\ + R \left[ \sum \frac{h\nu_i^\ddagger}{k} \frac{1}{\exp(h\nu_i^\ddagger/kT) - 1} - \sum \frac{h\nu_i}{k} \frac{1}{\exp(h\nu_i/kT) - 1} \right].$$

Ak dosadíme do tejto rovnice rovnaké hodnoty kmitočtov vibrácií a torzií ako [32] a získanú hodnotu  $E$ , dostaneme

$$E_{0;873 \text{ } ^\circ\text{K}} = E_A - 2200 = 39\,800 + \delta.$$

Z poslednej rovnice vyplýva ( $RT \doteq 2200$  cal), že  $\beta$  sa len málo mení v uvažovanom teplotnom rozmedzí, a preto sa zaň pri výpočte  $\delta$  dosadzuje hodnota podľa [32].

2. Pre výpočet  $k_C$  treba poznať aj hodnotu  $k_B$ . Pri nízkych tlakoch platí pre  $\text{CO}_2$  stavová rovnica ideálneho plynu s dostatočnou presnosťou, takže za predpokladu nulovej aktivačnej energie reakcie ( $B$ ) je:

$$k_B = \sqrt{\frac{1}{2 \pi m k T}}, \quad (18)$$

kde  $m$  je hmota molekuly  $\text{CO}_2$ .

3. Zvýšením tlaku  $\text{CO}_2$  na rovnovážnu hodnotu pri danej teplote sa rozklad vo fázovom rozhraní zastaví a v sústave nastane rovnováha medzi všetkými fázami, ktorú možno opísať rovnicami:

$$k_A(1 - \varphi) = k_B \cdot p_{\text{CO}_2;\text{rovn.}} \varphi,$$

$$k_D(1 - \varphi) = k_C \varphi$$

resp.

$$\frac{k_A}{k_B \cdot p_{\text{CO}_2;\text{rovn.}}} = \frac{k_D}{k_C} = \left( \frac{\varphi}{1 - \varphi} \right)_{\text{rovn.}} = \alpha. \quad (19)$$

Z rovníc (14, 18, 19) možno vyjadriť pri použití nameranej hodnoty  $L$  konštantu  $k_C$  za teploty  $850 \text{ } ^\circ\text{C}$  v tvare

$$k_{C;850 \text{ } ^\circ\text{C}} = k_{C;0} \exp(-E_C/R \cdot 1123) \frac{0.1 \cdot k_B \cdot p_{\text{CO}_2;\text{rovn.}} - k_A}{1 + \alpha} \quad (20)$$

Za aktivačnú energiu reakcie ( $C$ ) sa pri výpočte  $\delta$  dosadí nameraná hodnota podľa [10]:

$$E_C = 60\,000 - E_A = 18\,000 - \delta.$$

Táto rovnica a vzťah (20) vyjadrujú  $k_{C;0}$  a teda aj  $k_C$  pre ľubovoľnú teplotu ako funkciu  $\delta$ .

Grafickým riešením rovnice (15), do ktorej sa dosadí za  $k_A/k_C$  a  $k_D/k_C$  z predošlých rovníc, dostávame pre  $\delta$  hodnoty:

$$\delta_{(16)} \doteq 1700 \text{ cal,}$$

$$\delta_{(4)} \doteq 200 \text{ cal,}$$

$$\delta_{(17)} \doteq 0 \text{ cal.}$$

Index označuje rovnice, ktoré sa použili na výpočet dosadzovanej hodnoty  $k_A$ .

Iba prvá zo získaných hodnôt  $\delta$  presahuje chybu merania  $E$  ( $\partial_E = \pm 1100 \text{ cal}$ ). Pritom je rovnica (16) najmenej vhodná na opis reakcie ( $A$ ), pretože podľa nej dostávame z meraní pri  $p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$  [4] (pri zanedbaní vplyvu nerovností a aktívnych miest vo fázovom rozhraní) pre  $(1-\varphi)$  hodnotu poriadku  $10^{-3}$ . Vzhľadom na značnú rýchlosť tvorby plošných zárodok stabilného  $\text{CaO}$  vo vákuu je tento výsledok nepravdepodobný.

Najpresnejšie vystihuje priebeh termickej disociácie  $\text{CaCO}_3$  rovnica (17), takže podľa (12) a vzhľadom na zanedbateľnú hodnotu  $\delta_{(17)}$  môžeme písať:

$$E_A \doteq E = 42\,000 \pm 1100 \text{ cal.} \quad (21)$$

*Výpočet pomeru  $\alpha$ , rýchlostných konštánt  $k_i$  a časti jednotkovej plochy povrchu  $\varphi$ , tvorenej aktívnym kyslíčnikom vápenatým*

Približné hodnoty všetkých veličín, vystupujúcich v opise pochodu vo fázovom rozhraní počas rozkladu  $\text{CaCO}_3$  podľa [4], možno teraz vypočítať z rovníc (17, 18, 19, 20 a 21):

$$\alpha_{650 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,90 \cdot 10^{-5},$$

$$\alpha_{750 \text{ }^\circ\text{C}} = 1,11 \cdot 10^{-5},$$

$$\alpha_{850 \text{ }^\circ\text{C}} = 1,35 \cdot 10^{-5},$$

$$k_{A;850 \text{ }^\circ\text{C}} = 9,8 \cdot 10^{17} \quad \text{molekúl s}^{-1} \text{ cm}^{-2},$$

$$(k_B \cdot p_{\text{CO}_2; \text{rovn.}})_{850 \text{ }^\circ\text{C}} = 7,3 \cdot 10^{22} \quad \text{molekúl s}^{-1} \text{ cm}^{-2},$$

$$k_{C;850 \text{ }^\circ\text{C}} \doteq 7 \cdot 10^{21} \quad \text{molekúl s}^{-1} \text{ cm}^{-2},$$

$$k_{D;850 \text{ }^\circ\text{C}} \doteq 1 \cdot 10^{17} \quad \text{molekúl s}^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

Nakoľko  $\text{CaO}^*$  v tuhom roztoku v uhličitanovej fáze má pravdepodobne

rovnaké priestorové usporiadanie ako  $\text{CaCO}_3$  [34], rovná sa pomer  $\alpha$  aj pomeru molárnych zlomkov  $\text{CaO}^*$  ( $\varphi$ ) a  $\text{CaCO}_3$  ( $1 - \varphi$ ) na povrchu uhličitanovej fázy v nerozložených aj v čiastočne rozložených časticiach  $\text{CaCO}_3$ .

Hodnota  $\alpha$  závisí od teploty len málo, pretože  $E_A$  sa približne rovná  $\Delta H_T^\circ$ , a je taká nízka, že ju možno priamo považovať za povrchový molárny zlomok  $\text{CaO}^* - \varphi$ . Pri výpočte rovnovážnych hodnôt tlaku a teploty v sústave  $\text{CaO}-\text{CO}_2$  dá sa teda počítať s jednotkovou aktivitou  $\text{CaCO}_3$ .

Malá závislosť  $\alpha$  od teploty poukazuje podľa (19) aj na blízke hodnoty  $E_C$  a  $E_D$ . Ak podľa [10] uvažujeme  $E_C \doteq 20\,000$  cal, môžeme písať:

$$E_C \doteq E_D \doteq 20\,000 \text{ cal.}$$

Takisto nájdená formálna aktivačná energia  $E_L$  podľa meraní [4] svedčí o tom, že hodnota konštanty  $L$  sa prakticky rovná pomeru  $k_C/k_B \cdot p_{\text{CO}_2}$ ; rovn. Pri rozklade  $\text{CaCO}_3$  vo vákuu je:

$$\varphi_{850^\circ\text{C}; p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0} = \frac{k_A + k_D}{k_A + k_D + k_C} \doteq \frac{k_A + k_D}{k_C} \doteq 1,6 \cdot 10^{-4}.$$

*Približný výpočet veľkosti efektívneho povrchu  $F$  použitej vzorky  $\text{CaCO}_3$*

Nakolko hodnoty  $\varphi$  sú zanedbateľné, možno  $F$  počítať zo vzťahu

$$F = \frac{dN/d\tau}{k_A},$$

kde  $dN/d\tau$  je počet molekúl  $\text{CO}_2$ , unikajúcich z povrchu  $F$  v časovej jednotke počas rozkladu použitej vzorky  $\text{CaCO}_3$ . Dosadením príslušnej hodnoty  $dN/d\tau$ , vypočítanej extrapoláciou podľa (1) pre  $\tau = 0$ , a konštanty  $k_A$ , vypočítanej zo vzťahu (17), dostávame pre dané teplotné rozmedzie  $650 \div 750$  °C priemernú hodnotu

$$\bar{F} \doteq 720 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}.$$

Ak zjednodušene predpokladáme guľový tvar častíc vzorky, potom ich efektívny priemer, vypočítaný z veľkosti  $\bar{F}$ , sa rovná približne  $30 \mu\text{m}$ . Každá efektívna častica rekarbonatizovanej vzorky je tvorená jadrom z  $\text{CaO}$  a vrstvou  $\text{CaCO}_3$ .



## ИЗМЕРЕНИЕ КИНЕТИКИ ТЕПЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ НА СПИРАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЕСАХ С ОПТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ

И. Прокс

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,  
Братислава

На измерение кинетики процесса на границе раздела фаз частиц  $\text{CaCO}_3$  в течение их теплотного разложения под вакуумом оказывают влияния параллельно протекающие процессы — обжиг и рост зерен  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ , диффузия  $\text{CO}_2$ , передача теплоты, образование и рост зародышей и медленное откачивание образующегося  $\text{CO}_2$ .

Устранение всех этих одновременно протекающих процессов, или их влияния на разложение  $\text{CaCO}_3$ , часто кладет на измерительное устройство противоположные требования.

Кинетика процесса на границе раздела частиц  $\text{CaCO}_3$  в течение их разложения изучалась в температурном диапазоне от  $654^\circ$  до  $756^\circ$  на термовесах с кварцевой спиралью и оптической регистрацией, позволяющей отсчет веса с точностью  $\pm 25 \mu$ . Применялись малые навески (около 6 мг) очень чистого  $\text{CaCO}_3$  с большой эффективной поверхностью, увеличенной и активированной перед самым измерением рекарбонатацией  $\text{CaO}$ .

Постоянная температура в течение разложения поддерживалась вращением и, вертикальным колебанием кварцевой трубки, помещенной между кварцевой кюветой и стеной печи.

Вычисленное значение порядка формального уравнения разложения рекарбонатацией полученного  $\text{CaCO}_3$  близка величине  $2/3$ . Константы этого уравнения вычислились из изменения веса образца со временем, исправленного относительно непрореагированного окисного ядра частиц.

Расчетом доказалось, что измеренная энергия активации процесса на границе фазового раздела в течение разложения  $\text{CaCO}_3$  под вакуумом ( $42\,000 \pm 1100 \text{ кал}$ ) равна, в рамках ошибок измерения, энергии активации термической диссоциации  $\text{CaCO}_3$ . Эта величина применялась для расчета соотношения поверхностных мольных долей  $\text{CaO}^*$  (активной окиси кальция) и  $\text{CaCO}_3$ , а также, значений констант скоростей частичных реакций, протекающих на границе фазового раздела в течение разложения  $\text{CaCO}_3$  под вакуумом. Поверхностная мольная доля  $\varphi$  активного  $\text{CaO}^*$  в углекислой фазе имеет в равновесии, в температурном диапазоне от  $750$  до  $850^\circ$ , величину порядка  $10^{-5}$ , которая с температурой изменяется незначительно. При постоянной температуре зависит  $\varphi$  от парциального давления  $\text{CO}_2$ .

Значение эффективной плоскости примененных рекарбонатизованных образцов составляет приблизительно  $700 \text{ см}^2 \text{ г}^{-1}$ .

*Preložil M. Fedoroňko*

DIE MESSUNG DER KINETIK DER WÄRMEZERSETZUNG  
VON CALCIUMCARBONAT MITTELS EINER THERMOWAAGE MIT  
EINER QUARZSPIRALE UND OPTISCHER REGISTRIERUNG

I. Proks

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

Die Messung der Kinetik des Vorganges an der Phasengrenze der  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen im Verlaufe ihrer Wärmezersetzung im Vakuum beeinflussen die parallel verlaufenden Prozesse — das Sintern und das Kornwachstum von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$ , die Diffusion von  $\text{CO}_2$ , die Wärmeleitung, die Keimbildung und das Keimwachstum und das nichtgenügend rasche Abführen des  $\text{CO}_2$ .

Die Ausschaltung aller dieser gleichzeitigen Vorgänge, respektive ihres Einflusses auf die Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$ , stellt oft widersprüchliche Anforderungen an die Anordnung der Messungen.

Die Kinetik des Vorganges an der Phasengrenze der  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen während ihrer Zersetzung verfolgte man im Temperaturbereich von  $654\text{--}756\text{ }^\circ\text{C}$  mittels einer Thermo- waage mit einer Quarzspirale und optischer Registrierung, die ein Ablesen des Gewichtes mit Genauigkeit von  $\pm 25\ \mu$  gestattet. Man verwendete kleine Einwägungen (cca 6 mg) von sehr reinem  $\text{CaCO}_3$  mit großer effektiver Oberfläche, die vergrößert und aktiviert wurde kurz vor dem Messen durch Rekarbonatisieren von  $\text{CaO}$ .

Die konstante Temperatur während der Zersetzung wurde durch Rotation und senk- rechtes Schwingen der Quarzröhre, die zwischen der Küvette mit der Probe und der Ofenwand angebracht ist, aufrecht erhalten.

Die berechnete Ordnung der formalen Gleichung der Zersetzung des durch Rekarbo- natisierung gewonnenen  $\text{CaCO}_3$  ist nahe zu  $2/3$ . Die Konstanten dieser Gleichung wurden aus zeitabhängigen Änderungen des Probengewichtes berechnet und korrigiert im Bezug auf den Anteil der nichtreagierten Oxidkerne der Teilchen.

Durch eine Berechnung bewies man, daß die gemessene Aktivationsenergie des Vor- ganges an der Phasengrenze während der Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  im Vakuum ( $42\ 000 \pm \pm 1100\ \text{cal}$ ) gleich ist — im Rahmen der Messungsfehler — der Aktivationsenergie der thermischen Dissoziation von  $\text{CaCO}_3$ . Diesen Wert benützte man zur Berechnung des Verhältnisses der Oberflächenmolbrüche des  $\text{CaO}^*$  (des aktiven Kalziumoxids) und des  $\text{CaCO}_3$ , sowie auch zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Partialreaktionen, welche an der Phasengrenze während der Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  im Vakuum verlaufen. Der Oberflächenmolbruch  $\varphi$  des aktiven  $\text{CaO}^*$  in der Karbonatphase hat im Gleichgewicht im Temperaturbereich von  $750\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$  den größenordnungsmäßigen Wert  $10^{-5}$ , welcher sich mit der Temperatur nur wenig ändert. Bei konstanter Temperatur ist  $\varphi$  vom Partial- druck des  $\text{CO}_2$  abhängig.

Die Größe der effektiven Fläche der angewandten rekarbonatisierten Proben beträgt beiläufig  $700\ \text{cm}^2\ \text{g}^{-1}$ .

*Preložila V. Šašková*

## LITERATÚRA

1. Hüttig G. F., *Monatsh. Chem.* **85**, 365 (1954).
2. Hüttig G. F., Heinz H., *Z. anorg. Chem.* **255**, 223 (1948).
3. Kappel H., Hüttig G. F., *Kolloid-Z.* **91**, 117 (1940).
4. Hyatt E. P., Cutler I. B., Wadsworth M. E., *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 70 (1958).
5. Šplíchal J., Škramovský S., Goll J., *Coll. trav. chim. tchécoslov.* **9**, 302 (1937).
6. Wakefield A., Tyner M., *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2117 (1950).
7. Wuhrer J., *Chemie-Ingenieur-Technik* **30**, 19 (1958).
8. Britton H. S., Gregg S. J., Winsor G. W., *Trans. Faraday Soc.* **48**, 63 (1952).
9. Cremer E., Nitsch W., *Tonind. Z.* **83**, 579 (1959).
10. Cremer E., Nitsch W., *Z. Elektrochem.* **66**, 697 (1962).
11. Ingraham T. R., Marier P., *Canad. J. Chem. Eng.* **41**, 170 (1963).
12. Hedín R., *Investigations of the Burning Processes*, 17. Svenska Forskningsinstitutet för cement och betong, Stockholm 1962.
13. Haber V., Rosický J., Škramovský S., *Silikáty* **7**, 95 (1963).
14. Cremer E., Allgeuer K., Aschenbrenner W., *Radex Rundschau* 494 (1953).
15. Centnerszwer M., Bruzs M. B., *Z. phys. Chem.* **115**, 365 (1925).
16. Slonim Ch., *Z. Elektrochem.* **36**, 439 (1930).
17. Jesin O. A., GeId P. V., *Fizičeskaja chimija pirometallurgičeskich processov I*, 414—419. Metallurgizdat, Sverdlovsk 1962.
18. Bretsznajder S., *Roczniki Chem.* **31**, 1255 (1957).
19. Zawadski J., Bretsznajder S., *Z. Elektrochem.* **41**, 215 (1935).
20. Garner W. E., *Chemistry of the Solid State*, 224. Butterworths Scientific Publications, London 1955.
21. Hashimoto H., *Kogyo Kagaku Zasshi* **64**, 1166 (1961).
22. Frenkel J. I., *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten*, 5. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.
23. Polanyi M., Wigner E., *Z. phys. Chem.* **139**, 439 (1928).
24. Hashimoto H., *Kogyo Kagaku Zasshi* **64**, 1162 (1961).
25. Tagawa H., Sudo F., *Kogyo Kagaku Zasshi* **61**, 946 (1958).
26. Ingraham T. R., Marier P., *Canad. J. Chem. Eng.* **42**, 161 (1964).
27. Kingery W. D. (Editor), *Kinetics of High Temperature Processes*, 298. The Technology Press of Massachusetts Institute of Technology and J. Wiley a. Sons, Inc., Chapman a. Hall, Limited, New York—London 1959.
28. Proks I., *Kandidátska dizertačná práca*, SAV, Bratislava 1962.
29. Andrussow L., *Z. phys. Chem.* **116**, 81 (1925).
30. Liška M., Súkromné oznámenie.
31. Hering O., *Z. Krist.* **110**, 145 (1958).
32. Shannon R. D., *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1902 (1964).
33. Schroeder R. A., Weir C. E., Lippincott E. R., *J. Chem. Phys.* **36**, 2803 (1962).
34. Dedmann A. J., Owen A. J., *Trans. Faraday Soc.* **58**, 2027 (1962).

Do redakcie došlo 30. 6. 1966

Adresa autora:

Inž. Ivo Proks, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.