

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов»**

Донецк
2021

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов»**

для обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»
профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов»
всех форм обучения

РАССМОТРЕНО
на заседании кафедры
прикладной экологии и охраны
окружающей среды
Протокол № 7 от 18.02.2021 г.

УТВЕРЖДЕНО
на заседании учебно-издательского
совета ДОННТУ
Протокол № 3 от 10.03.2021 г.

Донецк
2021

УДК 666.1:666.651.2(076)

М54

Составители:

Прилипко Юлий Степанович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Беломеря Николай Иосифович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

М54 Методические рекомендации к лабораторным работам по дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» : для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» профиль «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды; сост.: Ю.С. Прилипко, Н.И. Беломеря. – Донецк : ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader. – Загл. с титул. экрана.

Методические рекомендации для проведения лабораторного практикума разработаны с целью оказания помощи обучающимся в получении практических навыков по дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

УДК 666.1:666.651.2(076)

СОДЕРЖАНИЕ

Общие положения.....	5
Лабораторная работа №1: «Изучение фазового состава шамотных и высокоглиноземистых материалов».....	6
Лабораторная работа №2: «Определение модуля жидкого стекла».....	11
Лабораторная работа №3: «Процесс ликвации в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ »..	17
Лабораторная работа №4: «Реакции в твердых фазах. исследование кинетики образования силиката натрия Na_2SiO_3 ».....	27
Лабораторная работа №5: «Исследование кинетики взаимодействия молибденового ангидрида с оксидом цинка».....	40
Лабораторная работа №6: «Кинетика дегидратации глини и каолинов».....	47
Лабораторная работа №7. «Определение скорости и степени перерождения кристаллического кремнезема».....	55
Рекомендуемая литература.....	66
Приложение А	68

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Теория и практика синтеза и применение материалов на основе силикатов и тугоплавких неметаллических соединений базируются на тщательном качественном и количественном анализе фазовых превращений в системах при различных температурах, определении вероятности и предпочтительности протекания тех или иных реакций, теоретическом расчете свойств материалов по заданному составу и т.д.

Цель лабораторных работ по дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» заключается в систематизации, углублении и закреплении теоретических знаний экспериментальными исследованиями в области физико-химии силикатов, приобретение навыков теоретической работы по определению возможности использования полученных данных для сознательного управления промышленными технологическими процессами и поиском путей их совершенствования для обеспечения реализации необходимых свойств материалов.

Порядок выполнения лабораторных работ

Перед выполнением конкретной лабораторной работы студент должен изучить методические указания по ее выполнению и получить допуск у преподавателя.

В процессе выполнения лабораторной работы составляется отчет, в котором должны быть приведены:

- титульный лист (см приложение);
- краткое описание теоретической части с указанием физико-химических основ используемых методов исследования, сформулирована цель и задачи работы;
- краткое описание экспериментально-методической части, схемы установок, используемые формулы и т. д.;
- результаты опытов и их обсуждение, необходимые расчеты, оформленные в виде таблиц, графиков и т. п.
- анализ результатов с формулировкой выводов, в которых должны найти отражение качественные и количественные оценки полученных результатов;
- письменные ответы на поставленные вопросы в конце каждой лабораторной работы.

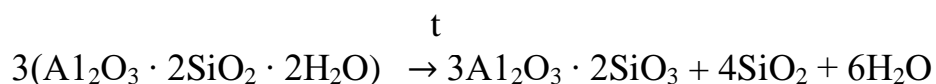
Все отчеты об отдельных лабораторных работах брошюруются и защищаются перед руководителем лабораторных работ. Работа считается выполненной, если она соответствующим образом оформлена и защищена.

Лабораторная работа №1:
**«ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ШАМОТНЫХ
И ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ»**

1.1. Теоретическая часть

Алюмосиликатные материалы представляют обширную группу огнеупорных изделий, описываемых диаграммой состояния $Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 1.1). По содержанию Al_2O_3 они подразделяются на полукислые (18-28%), шамотные (28-45%), высокоглиноземистые (>45%). В системе имеются эвтектики легкоплавкая (1585 °С) и тугоплавкая (1850 °С), а также одно химическое соединение - муллит с температурой плавления 1910 °С. Добавка Al_2O_3 к кремнезему до 5.5 % оказывает флюсующее действие, а дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 сверх эвтектического сопровождается непрерывным повышением температуры плавления смеси вплоть до муллитового состава. Муллит кристаллизуется в ромбической системе, образуя кристаллы игольчатой формы, которые переплетаясь, придают изделиям высокую прочность, термостойкость и шлакоустойчивость.

Муллит может быть синтезирован прямым взаимодействием оксидов, которое ускоряется при повышении температуры, тонком измельчении и добавке минерализатора, а также нагреванием всех природных алюмосиликатов. Сложные превращения алюмосиликатов при обжиге в суммарном виде на примере каолинита описывается следующей схемой:



Выделяющийся в результате образования муллита избыточный кремнезем вступает во взаимодействие с примесями, обычно присутствующими в природных материалах, образуя легкоплавкие силикаты.

Легкоплавкие силикаты при последующем охлаждении расплава образуют стекловидную фазу.

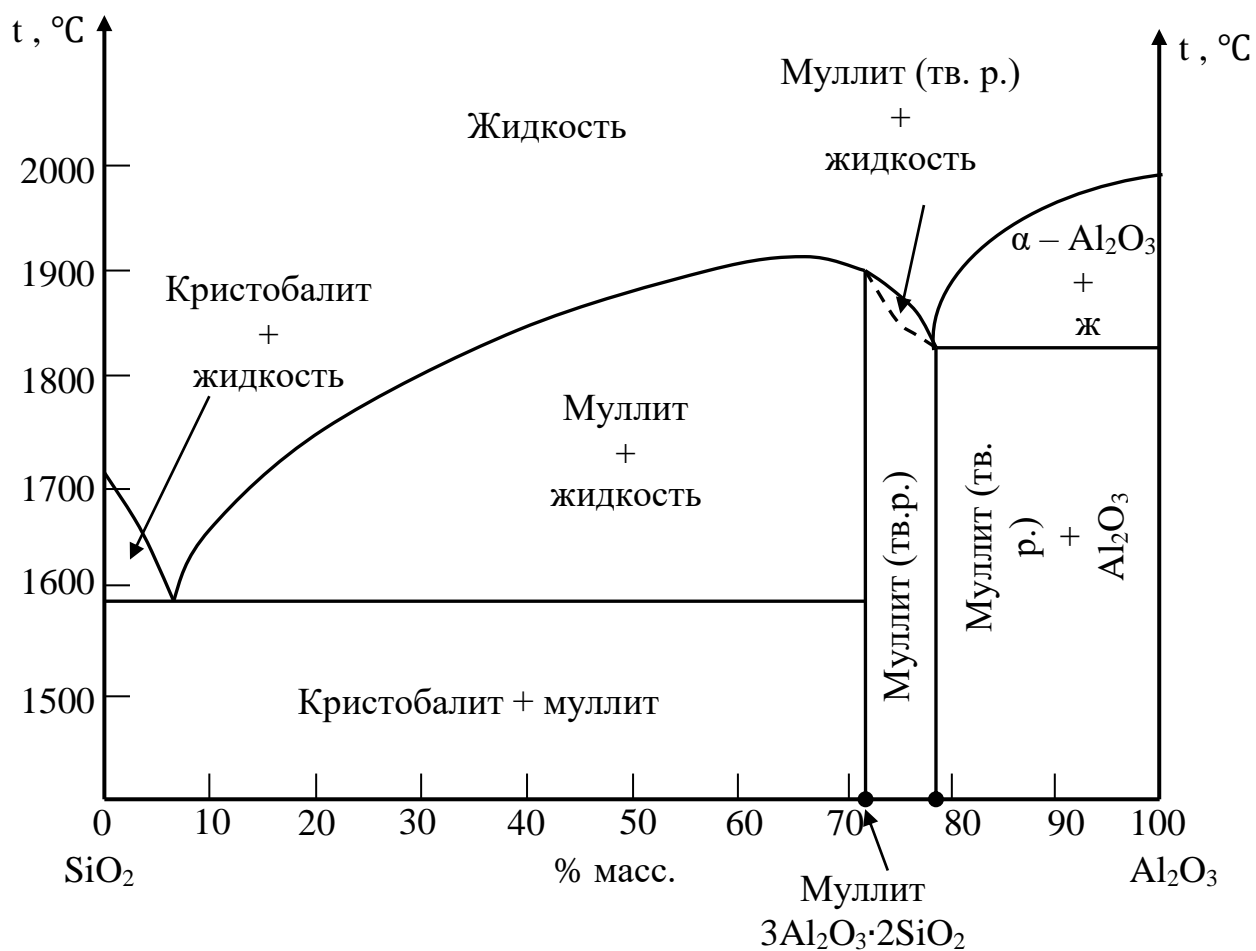


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы Al_2O_3 - SiO_2 (по Торопову и Галахову)

Муллит склонен к образованию твердых растворов, в том числе и с корундом. Присутствие корунда в составе изделий положительно сказывается на их эксплуатационных свойствах. В реальных условиях, в отличие от равновесного состояния, корунд может встречаться в составе материалов, содержащих менее 80 % Al_2O_3 . Это наблюдается в том случае, когда корунд специально вводят в шихту шамотных огнеупоров, и, благодаря своей химической инертности, он остается в черепке в виде неравновесной кристаллической фазы.

Определение фазового состава алюмосиликатов основано на избирательном нерастворении в плавиковой кислоте. Корунд не растворяется

даже в концентрированной HF при нагревании, а условием сохранности в осадке муллита является действие 20%-й HF при комнатной температуре.

Знание фазового состава материалов и изделий позволяет предвидеть их эксплуатационные свойства, поэтому вследствие удаленности реальных композиций от состояния равновесия, оно требует не только расчетного, но и экспериментального определения, что и является целью данной работы.

1.2. Экспериментально - методическая часть

1.2.1. Определение содержания корунда

Пробу анализируемого материала (2 – 3 г) измельчают до прохода через сито 10000 отв./см², в случае необходимости отмагничивают от измолотого железа. Порошок высушивают и берут 2 навески по 0,5 г в полиэтиленовые стаканы емкостью 50 мл.

Стакан с навеской прогревают 2 – 3 минуты, погруженным в кипящую воду, а затем в него заливают 40 мл концентрированной плавиковой кислоты.

Стакан с навеской и кислотой ставят на заранее подготовленную кипящую водяную баню и выдерживают 30 минут при периодическом помешивании через каждые 5 – 7 минут деревянной или полиэтиленовой палочкой.

После отстаивания большую часть плавиковой кислоты сливают.

Оставшуюся часть кислоты и нерастворившийся остаток с помощью 75 – 100 мл 5% - ой H₂SO₄ переносят в стеклянный стакан, нагревают до кипения и фильтруют. Осадок на фильтре 2 – 3 раза промывают горячей водой. Фильтр с осадком высушивают, озоляют, прокаливают при 950 °С до постоянной массы и взвешивают.

Содержание корунда X рассчитывают по формуле (1.1):

$$X = \frac{B}{0,5} \cdot 100 \%, \quad (1.1)$$

где B – масса прокаленного остатка, г.

1.2.1. Определение содержания стекловидной фазы

Термин является настолько условным, так как помимо стеклофазы при принятых условиях опыта растворяется и кристаллическое соединение – кремнезем.

Исследуемый материал измельчают до фракции, проходящей через сито 900 отв./см², но оставшийся на сите 1600 отв./см².

Навеску 0,5 г такого порошка, взятую с точностью до 0,001 г, помещают в полиэтиленовый стаканчик, заливают 15 мл 20% - ой HF и оставляют на 4 часа в вытяжном шкафу

Через 4 часа кислоту сливают, а нерастворившийся остаток переводят в стеклянный стакан при помощи 100 мл 2% - го раствора H₂SO₄. Содержимое стакана доводят до кипения и фильтруют в горячем состоянии. Остаток на фильтре промывают горячей водой, переносят вместе с фильтром в тигель, высушивают, прокаливают при 950 °С до постоянного веса и взвешивают.

Содержание стеклофазы Y рассчитывают по формуле (1.2):

$$Y = \frac{0,5 - A}{0,5} \cdot 100 \% , \quad (1.2)$$

где A - масса прокаленного остатка, г;

0.5 - масса навески исследуемого материала, г.

Определение производят на двух параллельных пробах.

1.2.2. Определение содержания муллита

Содержание муллита Z рассчитывают по данным определения стеклофазы и корунда по следующей формуле (1.3):

$$Z = \frac{A - B}{0,5} \cdot 100 \% . \quad (1.3)$$

1.3. Обработка экспериментальных данных

Результаты исследований заносят в таблицу 1.1

Таблица 1.1 – Результаты фазового определения керамических материалов

Испытуемый материал	Содержание корунда, %	Содержание стекловидной фазы, %	Содержание муллита, %	Примечание
---------------------	-----------------------	---------------------------------	-----------------------	------------

На диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ найти экспериментальную точку состава материала; описать качественное и количественное содержание фаз, возможных при равновесном состоянии исходного материала. Провести анализ полученных экспериментальных результатов. Сравнить расчетные теоретические данные минералогического состава с экспериментальными данными и оценить присутствие в материале неравновесных кристаллических фаз.

В выводах необходимо дать анализ полученного фазового состава экспериментального материала, его влияние на свойства материала.

1.4. Вопросы для самопроверки

1. Дайте общую характеристику диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ по Торопову и Галахову.
2. Что позволяет установить диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$?
3. Рассмотрите свойства соединений существующих в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (глинозема, муллита).
4. Какие процессы происходят при нагревании каолиновых глин?
5. На каком свойстве основано определение фазового состава алюмосиликатных материалов?

Лабораторная работа №2:
«ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА»

2.1. Теоретическая часть

Натриевое растворимое стекло представляет собой стеклообразный силикат натрия переменного состава, который может быть выражен формулой $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$. Основные соединения, которые могут образовываться при взаимодействии оксида натрия с кремнеземом, представлены на диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (рис.2.1).

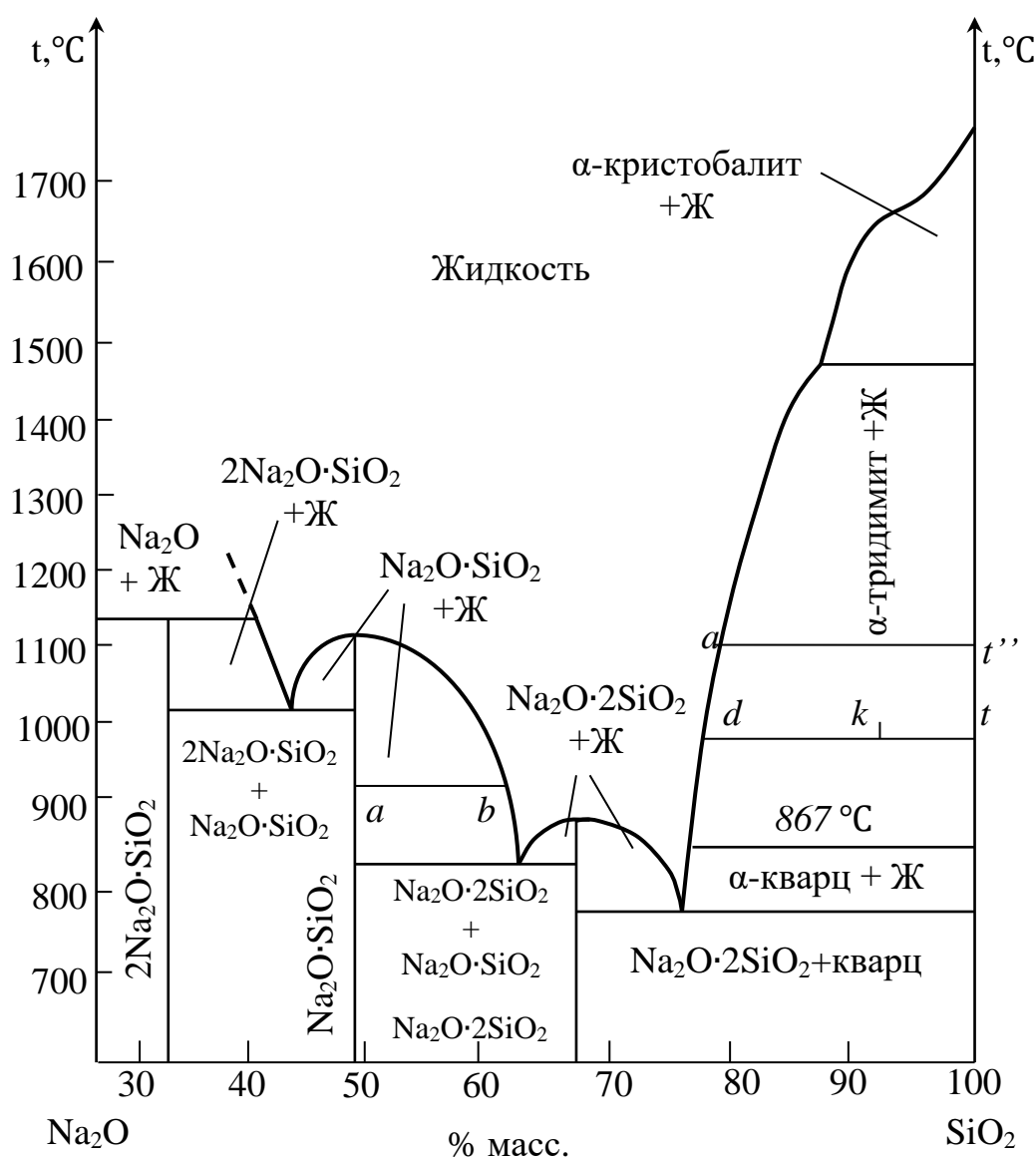


Рисунок 2.1 - Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ существуют следующие двойные химические соединения: ортосиликат натрия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Последний дает ограниченные твердые растворы с SiO_2 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (область KZ), распадающиеся при температурах ниже точек соответственно Z и K. Ортосиликат натрия плавится инконгруэнтно при 1118°C , метасиликат и дисиликат натрия плавятся конгруэнтно при 1089 и 874°C соответственно. Имеются данные о существовании других силикатов натрия, кроме указанных на диаграмме, например, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, плавящегося конгруэнтно при 1122°C и трисиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с температурой плавления 750°C . Следует отметить чрезвычайную сложность процессов плавления в области диаграммы с большим содержанием Na_2O , которая до настоящего времени еще не достаточно изучена. Вследствие чего на рис. 2.1 приведена только часть диаграммы, начиная с составов с содержанием менее 70% SiO_2 (т.е. фактически приведена система $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$).

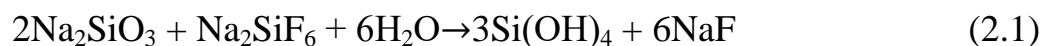
Диаграмма $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ является ярким примером того, насколько сильно может понижаться температура плавления смесей за счет образования эвтектик. Например, температура ликвидуса снижается от 1728°C для чистого SiO_2 до 790°C для эвтектики между SiO_2 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, содержащей 73.9% SiO_2 и 26.1% Na_2O , т.е. почти на 1000°C . Этим объясняется характерный для этой диаграммы резкий подъем ликвидуса от эвтектики между SiO_2 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ к точке плавления кристобалита. Указанные свойства позволяют получать в этой системе ряд неводостойких легкоплавких стекол, в том числе и натриевого растворимого стекла.

Концентрированный водный раствор последнего называется жидким стеклом (силикатный клей). Отношение m / n , т.е. отношение числа молей SiO_2 к числу молей Na_2O называется модулем (M) растворимого стекла. Обычно модуль колеблется от 1 до 4, чаще близок к 3. Характерной особенностью этих стекол является способность растворяться в воде, откуда и происходит их название.

Растворимость их увеличивается с ростом температуры до 100 °С, повышением давления и с уменьшением модуля стекла, т.е. с уменьшением содержания в нем SiO₂. Растворимость стекла резко снижают примеси. Поэтому в растворимом стекле должно содержаться не более 1,0-1,35% (Al₂O₃+Fe₂O₃) и 0,4-0,6 % CaO.

Растворимое стекло в промышленности получают в виде прозрачных твердых кусков (стеклоглыба, силикат-глыба) сухим или мокрым способом.

Жидкое стекло на воздухе твердеет. Твердение жидкого стекла на воздухе объясняется разложением силиката натрия углекислым газом атмосферы с выделением геля кремнекислоты, высыхании обеспечивают вяжущие свойства силикатов. Процесс твердения на воздухе идет сравнительно медленно и в основном только с поверхности образцов. Для ускорения твердения в жидкое стекло вводят добавки различных фтористых солей, чаще всего кремнефтористый натрий Кремнегель при этом выделяется по следующей реакции:



Образующийся кремнегель обволакивает и связывает зерна наполнителя. Жидкое стекло используют в качестве связующего материала при изготовлении кислотоупорных и жаростойких бетонов, искусственных камней, плиток для полов, сухих штукатурок, в ситцепечатании, в качестве наполнителей дешевых сортов мыла. В смеси с мелом, магнезией, оксидом цинка и др. оно образует замазки, а в смеси с электролитами, особенно CaCl₂, применяется для химического укрепления грунтов. Оно служит как защитное покрытие, а также применяется при изготовлении быстросохнущих стержневых и формовочных смесей в литейной промышленности, сварочных электродов и при производстве точильных кругов.

Его используют как разжижитель глиняных и каолиновых суспензий

при обогащении каолинов и глин, при изготовлении буровых растворов, керамических литейных шликеров.

Стеклоглыбу применяют в качестве щелочного компонента для ускорения варки стекла.

2.2. Экспериментально-методическая часть

Целью работы является определение силикатного модуля жидкого стекла.

Для проведения анализа необходимо выделить силикат натрия в свободном состоянии. Для этого его переносят в широкий бюкс или кристаллизатор и заливают этиловым спиртом. Силикат натрия в спирте не растворяется и потому он остается на дне, не смешиваясь со спиртом, а имеющийся в растворе избыток NaOH поглощается спиртом. Бюкс или тигелек закрывают крышкой и оставляют на 1 – 2 дня, так как в вязкой жидкости процесс кристаллизации идет медленно: через 1 – 2 дня спирт с маточным раствором сливают, а полученный силикат натрия промывают спиртом и просушивают на воздухе между листками фильтровальной бумаги.

2.2.1. Определение Na₂O в силикате натрия

Навеску силиката натрия, равную 1 г (параллельные определения), взвешивают на аналитических весах на часовом стекле и переносят в стакан, затем приливают в стакан 25 – 30 мл дистиллированной воды и нагревают содержимое стакана до полного растворения пробы. Горячий раствор титруют 1N раствором HCl по метилоранжу (1 – 2 капли) до перехода окраски от желтой до слабозимой. Содержание Na₂O вычисляют по формуле:

$$\%Na_2O = \frac{a \cdot T_{HCl} / Na_2O \cdot K \cdot 100}{H}, \quad (2.2)$$

где a – количество мл 1N HCl, пошедшее на титрование

$$\frac{T_{\text{HCl}}}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{O}}}{1000} = \frac{1 \cdot 31}{1000} = 0,031, \quad (2.3)$$

где K – коэффициент нормальности рабочего 1N раствора по отношению к точно 1 N раствору;

H –навеска, г ;

\mathcal{E} – грамм-эквивалент Na_2O .

2.2.2. Определение SiO_2 в силикате натрия

Раствор после определения Na_2O количественно переносят в фарфоровую чашку диаметром около 7 см, добавляют 1 – 2 мл концентрированной HCl и выпаривают содержимое чашки на водяной или песчаной бане досуха (до исчезновения запаха HCl), При этом кремнекислота переходит в почти нерастворимую в кислотах форму. Высыпанный остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, заливают водой и фильтруют через фильтр «белая лента».

Во избежание потери SiO_2 остаток оттирают со стенок чашки кусочками фильтра, который присоединяют к фильтру с осадком. Осадок на фильтре промывают небольшими порциями горячей дистиллированной воды до исчезновения реакции на Cl^- (проба с AgNO_3). Затем фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают до постоянной массы при температуре 900 – 950 °С. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Содержание SiO_2 рассчитывают по формуле:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 100}{H}, \quad (2.4)$$

где P_1 –масса пустого тигля, г;

P_2 – масса тигля с прокаленным осадком, г;

H – навеска, г.

Разделив процентное содержание Na_2O и SiO_2 соответственно на их молекулярную массу, находят число молей каждого из компонентов. Модуль силиката вычисляют по формуле:

$$m = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{Na}_2\text{O}}}, \quad (2.5)$$

где n_{SiO_2} - число молей SiO_2 ;

$n_{\text{Na}_2\text{O}}$ - число молей Na_2O .

2.3. Вопросы для самопроверки

1. Как на диаграммах состояния указывается наличие химических соединений?
2. Перечислите и покажите основные соединения оксида натрия с кремнеземом, их особенности.
3. Какие фазы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ находятся в равновесии при эвтектических температурах?
4. Что такое силикатный модуль?
5. Что такое растворимое стекло, жидкое стекло?
6. Способы получения растворимого стекла.
7. Области использования растворимого и жидкого стекла.
8. Как готовится к анализу жидкое стекло?
9. Как определяется содержание Na_2O %?
10. Как определяется содержание SiO_2 %?
11. Как вычисляется силикатный модуль по результатам анализа?
12. Напишите формулу силиката натрия с модулем 2, 3, 4, 5.

Лабораторная работа №3:

«ИЗУЧЕНИЕ ЛИКВАЦИИ В СИСТЕМЕ $B_2O_3 - ZnO$ »

Ликвацией называется процесс разделения однородной жидкости на две жидкости, имеющие границу раздела.

Явления жидкостного фазового разделения в природе распространены широко (наиболее обычный пример – система масло – вода), в том числе и среди оксидных и солеобразных расплавов. Это явление часто встречается в системах, образуемых оксидом бора с различными основаниями, а также в силикатных системах $CdO - SiO_2$, $SnO - SiO_2$, $MgO - SiO_2$, $FeO - SiO_2$ и др. Большая вязкость силикатных расплавов зачастую препятствует разобщению – широкому, пространственному – двух жидкостей, поэтому в препаратах, закаленных от температур ликвации, наблюдаются разные эмульсии из двух жидких фаз.

Известно, что любая система стремится перейти в состояние, в котором она обладала бы минимумом свободной энергии. Если в какой-то двухкомпонентной системе А – В (рис 3.1.) зависимость свободной энергии

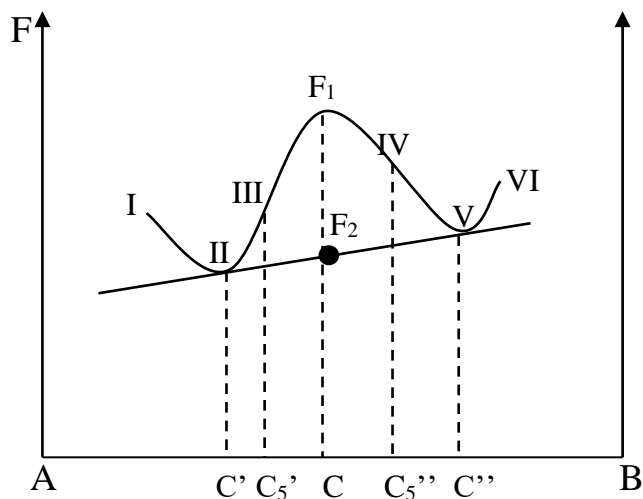


Рисунок 3.1 – Общий характер концентрационной зависимости свободной энергии жидкости в области фазового разделения

жидкости от состава изображается кривой с максимумом, то для жидкости состава C возможно уменьшение свободной энергии путем разделения на две

жидкости C' и C'' .

При снижении температуры наблюдается расширение изображенного на рис. 3.2. максимума. В результате: чем ниже температура, тем больше различаются концентрации соответствующих фаз.

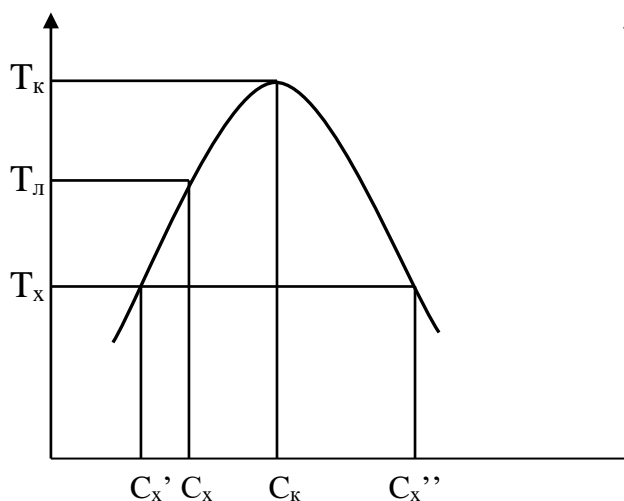


Рисунок 3.2 – Бинодальная кривая двухкомпонентной ликвирующей системы

На диаграмме температура – концентрация (рис.3.2.) область несмешивающихся жидкостей ограничивается бинодальной кривой, верхняя точка которой характеризует критическую температуру T_k , выше которой фазовые разделения в данной системе невозможны.

Для каждого произвольно взятого в этой области состава C_x может быть установлена верхняя температура ликвации T_l , выше которой существует одна жидкая фаза, ниже – две. Конечным результатом любого ликвационного процесса должно быть разделение жидкости на два слоя; более тяжелая жидкость оказывается внизу, более легкая – вверху.

В двухкомпонентных системах при малом содержании оксида металла ликвация происходит, так как структурная сетка стеклообразного SiO_2 мешает ионам кислорода приблизиться к иону металла и окружить его наиболее энергетически выгодным способом. По мере увеличения содержания оксидов металлов увеличивается гибкость каркасной сетки SiO_2

из-за образования все большего числа разрывов сетки.

В результате становится выгодным разделение расплава на 2 фазы, из которых одна обогащена оксидами металлов и поэтому в ней возможна оптимальная координация ионов металла ионами кислорода.

Явление ликвации сказывается на свойствах ликвирующих стекол, при этом очень важно знать характер распределения фаз в ликвированном стекле. Исследуемая структура может состоять из капель одной фазы, распределенных в матрице другой фазы (капельная структура) или обе фазы могут быть непрерывными (двухкаркасная структура). Переход одной структуры в другую сопровождается изменением таких свойств как электропроводность, вязкость, химическая устойчивость.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией приведена на рис.3.3.

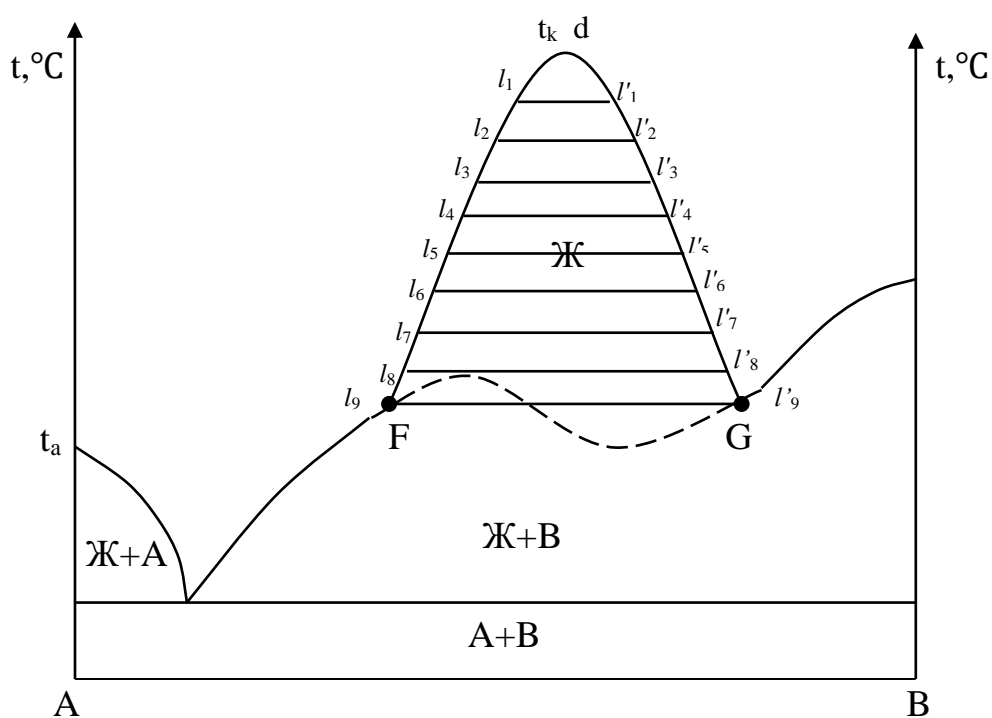


Рисунок 3.3 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией

В пределах концентрационно – температурного участка Ft_kG существуют две жидкие фазы, не смешивающиеся между собой, состав которых изменяется с температурой, как это указывают соответствующие

конноды – изотермы F – G, l_4-l_4' , l_3-l_3' и т. д. вплоть до температуры t_k , при которой концентрация компонентов в жидких фазах выравнивается и получается, таким образом уже одна однородная жидкая фаза.

Линия F – G отвечает условиям, при которых в равновесии существуют две жидкости, одна твердая и одна газообразная фазы, т.е. инвариантному состоянию системы.

При охлаждении расплава d, когда его температура достигает значений, отвечающих бинодальной кривой Ft_kG , однородный расплав разделяется на две несмешивающиеся жидкие фазы, состав которых изменяется вдоль кривых t_kG и t_kF . Когда достигнута температура, отвечающая изотерме FG, из жидкости G начинают выделяться кристаллы компонента B, обладающего более высокой температурой плавления.

При температуре горизонтали FG жидкость G разлагается:



Ликвацию можно изучать в системах CaO – B_2O_3 , SnO – B_2O_3 , BaO – SiO_2 , ZnO – B_2O_3 и т.д. Возможны и случаи трехфазной ликвации.

3.2 Экспериментально-методическая часть

В данной работе явление ликвации изучается в системе ZnO – B_2O_3 . На диаграмме состояния (рис. 3.4) область ликвации располагается примерно от состава ZnO – B_2O_3 почти до вертикали борного ангидрида.

Жидкость A содержит 47% B_2O_3 , жидкость B – около 100% B_2O_3 .

Для изучения явления ликвации в системе ZnO – B_2O_3 выбирают состав, соответствующий содержанию 70% B_2O_3 и 30% ZnO. При сплавлении материалов в количествах, соответствующих содержанию указанных оксидов, можно получить 100 вес. ч. стекла. А если достаточно для работы 50 г стекла, то необходимо взять 35 вес. ч. B_2O_3 и 15 вес. ч. ZnO.

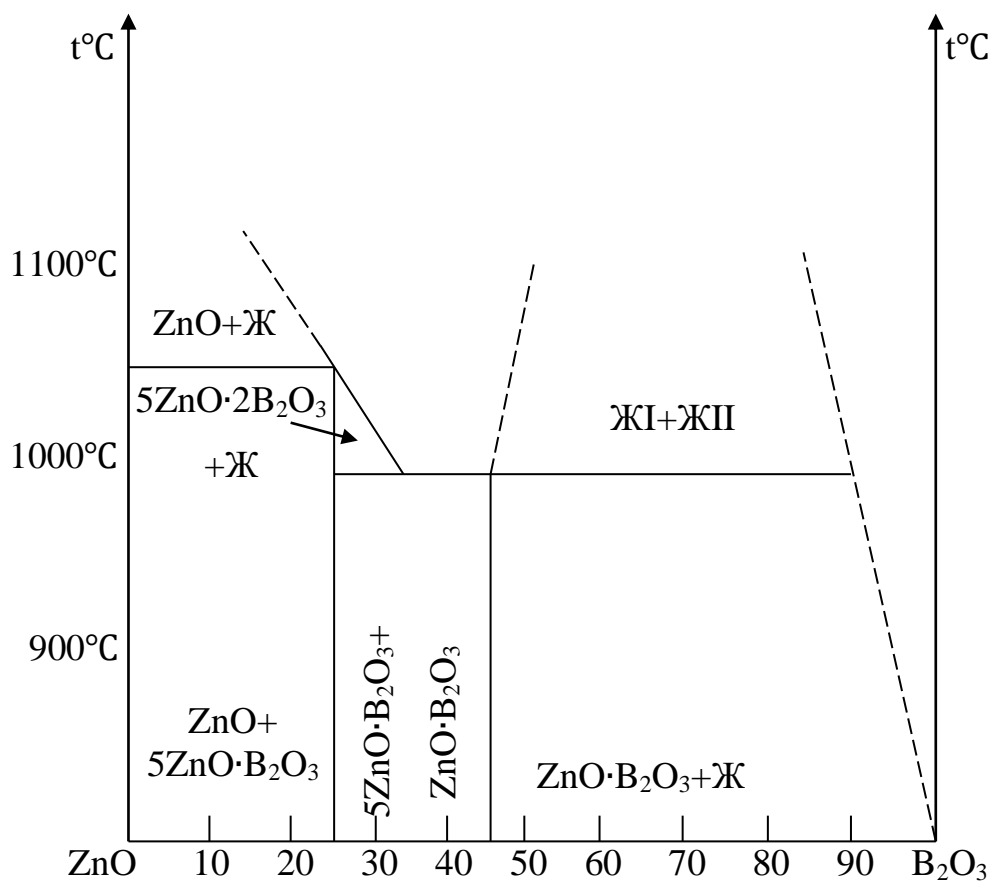
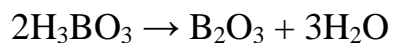


Рисунок 3.4 – Диаграмма состояния системы ZnO – B₂O₃

Рассчитывают необходимое количество сырьевых материалов. Борный ангидрид вводят в виде борной кислоты H₃BO₃, количество которой определяется из соотношения:



Из 2М H₃BO₃ образуется 1М B₂O₃

$$2 \cdot 61,84 \quad - \quad 69,64$$

$$X \quad - \quad 35,00$$

$$X = \frac{2 \cdot 61,84 \cdot 35}{69,64} = 62,15 \text{ вес. ч}$$

Учитывая, что 15% борного ангидрида улетучивается при варке, рассчитанное количество борной кислоты нужно увеличить на 15%, тогда

содержание в шихте борной кислоты составит: $62,15 \cdot 1,15 = 71,48$ вес. ч.

Оксида цинка, с учетом 4% на улетучивание, потребуется:
 $15 \cdot 1,04 = 15,50$ вес.ч.

Взвешивают на технических весах 71,48 г борной кислоты и 15,50 г оксида цинка, помещают их в фарфоровую ступку и тщательно перемешивают. После этого шихту засыпают в фарфоровый тигель, помещают его в электрическую печь и нагревают до температуры 1000 – 1100 °С. Термическая обработка шихты сопровождается сильным вспениванием, вызванным выделением значительного количества воды. Во избежание потерь шихты при вспенивании ее рекомендуется плавить в сосуде с большим зеркалом испарения, медленно поднимая температуру. При температуре 1000 – 1100 °С дается 30 мин. выдержка, после чего тигель вынимают из печи и осторожно его нижнюю часть погружают в воду для охлаждения содержимого. При этом не допускается попадание воды внутрь тигля. Охлажденный тигель осторожно разбивают и отделяют осколки от застывшего расплава. Масса, застывшая в тигле, состоит из двух слоев: нижнего, представляющего собой прозрачный стекловидный материал с преобладающим содержанием оксида цинка, и верхнего слоя – матового стекла, которое отличается преимущественным содержанием борного ангидрида.

Тщательно производят разделение матового и прозрачного стекла и определяют их плотность пикнометрическим методом и показатель преломления в иммерсионных жидкостях.

Целью данной работы является: определение плотности стекол после ликвации в системе $B_2O_3 - ZnO$.

Плотность представляет собой отношение массы тела к его объему:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где ρ - плотность, [г/см³] или [кг/м³];

m – масса в г (или кг);

V – объем тела в см^3 (или м^3).

Плотность стекол изменяется в пределах от 2,2 до 7,0 $\text{г}/\text{см}^3$ в зависимости от атомной массы элементов, входящих в их состав. Самые тяжелые стекла содержат много оксида свинца, а самые легкие стекла – оксиды с маленькой массой (лития, бериллия, бора). Низкую плотность имеет также и кварцевое стекло ($\rho = 2,203 \text{ г}/\text{см}^3$).

Для определения плотности стекла пикнометрическим методом из средней пробы берут навеску стекла 2 – 3 г для пикнометра объемом 10 – 15 см^3 и измельчают в агатовой ступке в тончайший порошок до прохождения его через сито 4900 $\text{отв}/\text{см}^2$. Приготовленный порошок стекла помещают в бюкс и держат в эксикаторе.

Пикнометр, тщательно очищенный и высушенный до постоянной массы, взвешивают на аналитических весах с точностью до 4 – го знака. Массу пустого пикнометра обозначают через Пп. Затем в пикнометр помещают определенное количество порошка испытуемого стекла и путем взвешивания на аналитических весах находят массу пикнометра со стеклом – Пс.

Массу взятой навески определяют по разности: $\text{Пс} - \text{Пп} = G$. После этого пикнометр со стеклом наполняют очищенным керосином или толуолом, примерно на $2/3$ его объема и нагревают на водяной бане или вакуумируют в течение 20 – 30 минут для удаления воздуха. Затем пикнометру дают остыть до температуры его градуировки, после чего осторожно наливают керосин (толуол) до метки и взвешивают, определяя массу пикнометра со стеклом и керосином – Пск. После этого его освобождают от содержимого, тщательно промывают керосином и, наполнив керосином (толуолом) до метки, снова взвешивают, определяя его массу с керосином – Пк. Затем в чисто вымытом пикнометре взвешивают дистиллированную воду и определяют плотность керосина – β .

На основании полученных данных вычисляют искомую плотность α по формуле:

$$\alpha = \frac{(\rho_c - \rho_{п}) \cdot (\beta - \gamma)}{\rho_k + (\rho_c - \rho_{п}) - \rho_{ск}} + \gamma,$$

где β – относительная по отношению к воде плотность керосина при температуре опыта;

$$\beta = \frac{\rho_{кер.}}{\rho_{H_2O}},$$

γ – плотность воздуха (для разных температур неодинакова, см. ниже)

Плотность воздуха при различных температурах и давлении 760 мм. рт.ст. следующая:

16°С - 0,001221	20°С - 0,001205	24°С - 0,001189
18°С - 0,001213	22°С - 0,001197	26°С - 0,001181

Результаты определения записывают в таблицу 3.1

Таблица 3.1 – Результаты исследования

Масса пикнометра, г					Плотность, г/см ³	
Пустого (Пп)	Со стеклом (Пск)	С керосином и стеклом (Пск)	С керосином (Пк)	С водой	Керосина	Стекла

Полученные результаты надо сравнить с плотностью, рассчитанной по химическому составу стекла (правило аддитивности).

Плотность стекол с точностью до 2 – 3 десятичного знака рассчитывается по формуле:

$$p = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{\frac{a_1}{p_1} + \frac{a_2}{p_2} + \frac{a_3}{p_3} + \dots + \frac{a_n}{p_n}}$$

где a_1, a_2, \dots, a_n – содержание отдельных компонентов, масс. %;

p_1, p_2, \dots, p_n – соответствующие им расчетные коэффициенты плотности.

Величины расчетных коэффициентов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Коэффициенты для расчета плотности стекла.

Оксид	Фактор плотности	Оксид	Фактор плотности
Na ₂ O	3,20	PbO	10,30
K ₂ O	3,20	B ₂ O ₃	2,90
CaO	4,30	Al ₂ O ₃	2,75
ZnO	5,94	As ₂ O ₃	3,33
BaO	7,20	Se ₂ O ₃	3,00
SiO ₂	2,24		

Определение показателя преломления стекла (прозрачного или матового) производят с помощью светового микроскопа и иммерсионных жидкостей. Инструкцию по этому определению смотри в методическом пособии по курсу «Кристаллография и минералогия».

3.2. Вопросы для самопроверки

1. Что называется ликвацией?
2. В каких системах проявляется ликвация?
3. Как связана несмешиваемость системы с величиной свободной энергии?
4. В какой системе изучается ликвация?
5. Как изменяются составы жидких фаз с уменьшением температуры?

6. Назовите и покажите области ликвации на диаграмме?
7. На основании чего производится расчет необходимого количества борной кислоты и оксида цинка?
8. Как подготавливается шихта к сплавлению?
9. При каких условиях ведут варку стекла?
10. Что является признаком наличия ликвации?
11. Как рассчитать количество жидких фаз при разных температурах и в зависимости от исходного состава?
12. Как производится подготовка стекол к анализу?
13. Что такое плотность?
14. Как определить плотность стекла по его химическому составу?
15. Каким методом производится определение плотности?
16. Какая берется навеска и фракция стекла?
17. В какой жидкости производится определение плотности стекол?
18. Чем определяется выбор жидкости?
19. С какой целью вакуумируют пробу?
20. Как вычисляется плотность по результатам взвешивания?

Лабораторная работа №4:
«РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ»

4.1 Теоретическая часть

Особенностью многих реакций в кристаллических смесях является ступенчатое протекание процесса. Если при реакции в твердом состоянии двух каких – либо компонентов возможно возникновение из них более чем одного соединения, то независимо от соотношения компонентов в смеси сначала возникает всегда одно определенное соединение и лишь при дальнейшем нагревании оно превращается в соединение состава, отвечающего исходной смеси. Установлено, что, например, первично образующиеся соединения в нижеследующих системах таковы (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Первичные продукты химического взаимодействия в смесях различных оксидов

Система	Соединения, формирующиеся в системе	Первично образующиеся соединения
CaO – Al ₂ O ₃	CA, CA ₂ , C ₅ A ₃ , CA ₆	CA
CaO – SiO ₂	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ S ₂ , SrS	C ₂ S
SrO – SiO ₂	Sr ₃ S, Sr ₂ S, SrS	Sr ₂ S
CaO – Fe ₂ O ₃	C ₂ F, CF	C ₂ F

Это свидетельствует о том, что синтез абсолютного большинства силикатов и им подобных соединений осуществляется ступенчато. Действительно, если рассмотреть взаимодействие в системе MgO – SiO₂, можно констатировать следующее: для шихт состава 1:1 на основе системы MgO – SiO₂ процесс будет описываться такой схемой:

MgO		SiO ₂	
MgO	Mg ₂ S		SiO ₂
MgO	Mg ₂ S		SiO ₂
Mg ₂ S	MgS		SiO ₂

Независимо от соотношения MgO и SiO₂ в исходной смеси при реакциях в твердом состоянии всегда возникает в качестве первично образующейся фазы – форстерит - 2MgO·SiO₂.

На рис. 4.1 представлены изотермы образования 2MgO·SiO₂ и MgO·SiO₂ из смеси MgO:SiO₂ = 1:1 при 1770 °С. Первоначальное образование ортосиликата должно быть объяснено простотой построения решетки островного типа ортосиликатов по сравнению с непрочными решетками метасиликатов. Такой своеобразный ход реакции твердофазного взаимодействия затрудняет математическое описание кинетики этих реакций.

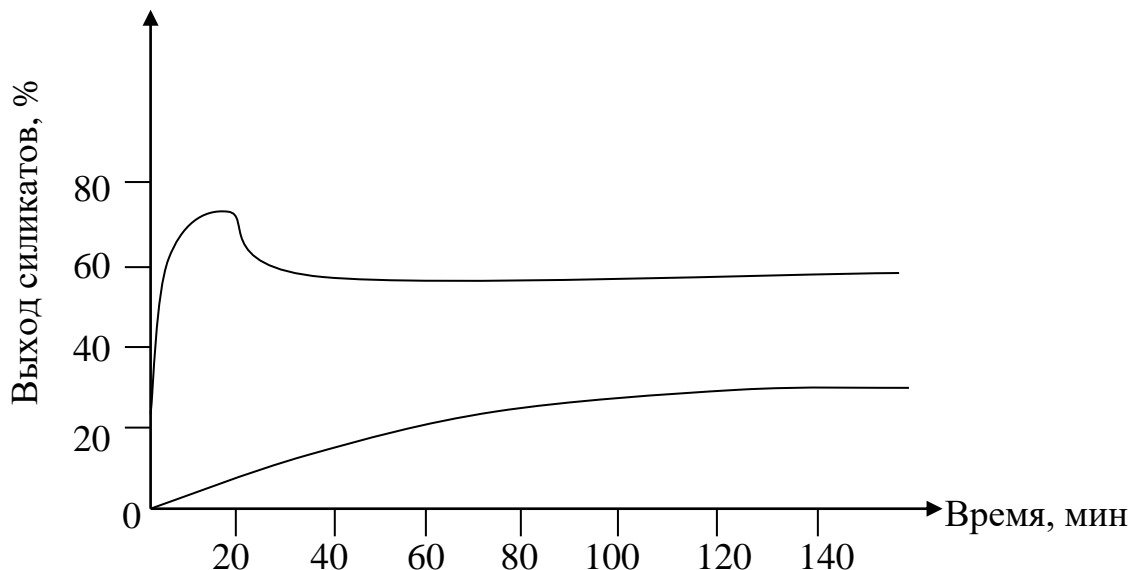


Рисунок 4.1 – Кинетика взаимодействия MgO с SiO₂ (1:1) при t = 1770°C: 1 – Mg₂SiO₄; 2 – Mg₂SiO₃.

Начало исследований кинетики твердофазного взаимодействия реакций было положено Тамманом. В результате изучения реакции взаимодействия

между оксидами меди и вольфрама, представляющими собой тонкие контактирующие пластинки, Тамманом был сделан вывод о том, что скорость роста слоя продукта в изотермических условиях может быть выражена дифференциальным уравнением:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{k_1}{\tau}, \quad (4.1)$$

где X – толщина слоя продукта;

τ – время;

k_1 – константа, зависящая от свойств реагента и условий процесса.

Процесс взаимодействия металлических пластинок серебра, меди и свинца в воздушной среде, содержащей галогены, при $T = \text{const}$, описывался, как установил Тамман, уравнением:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_2}{X}, \quad (4.2)$$

где k_2 – константа, зависящая от свойств реагента и условий процесса.

Несколько позже Яндер, исходя из того, что лимитирующей стадией твердофазного процесса является диффузия реагентов через слой продукта, и предположив, что диффузионные слои на поверхности зерен порошкообразных реагентов плоские, воспользовавшись диффузным уравнением Фика, получил выражение, аналогичное уравнению (4.2).

Используя термодинамический подход к решению рассматриваемой задачи о твердофазной реакции, протекающей на плоской границе раздела фаз, Вагнер теоретически вывел соотношение (4.2).

Позднее Крегер опубликовал работу, в которой рекомендовал использовать для описания кинетики твердофазных процессов дифференциальное уравнение вида:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_3}{\tau \cdot X}, \quad (4.3)$$

представляющие собой комбинацию уравнений (4.1) и (4.2), где k_3 – константа, зависящая от свойств реагента и условий процесса.

Решение выше приведенных дифференциальных уравнений могут быть представлены следующим образом:

$$\text{для (4.1)} \quad X = k_4 \cdot \ln(\tau) \quad (4.4)$$

$$\text{для (4.2)} \quad X^2 = k_5 \cdot \tau \quad (4.5)$$

$$\text{для (4.3)} \quad X^2 = k_6 \cdot \ln(\tau) \quad (4.6)$$

Ограниченность применения (4.4) – (4.6) при обработке экспериментальных данных по кинетике твердофазных процессов объясняется сложностью определения толщины слоя продукта, особенно в порошкообразных смесях.

Поэтому толщину слоя продукта реакции в порошкообразных смесях обычно связывают со степенью химического превращения одного из компонентов.

Схема твердофазной реакции по Яндеру представлена на рис. 4.2.

Предполагается, что порошкообразный компонент А состоит из одинаковых по размеру зерен с начальным радиусом R, образующийся продукт реакции АВ имеет толщину равную X, непрерывно увеличивающуюся в ходе процесса: диффузия компонента В к компоненту А через слой образовавшегося продукта протекает значительно медленнее, чем взаимодействие реагентов на границе, разделяющей А и АВ, т.е. диффузия лимитирует кинетику процесса.

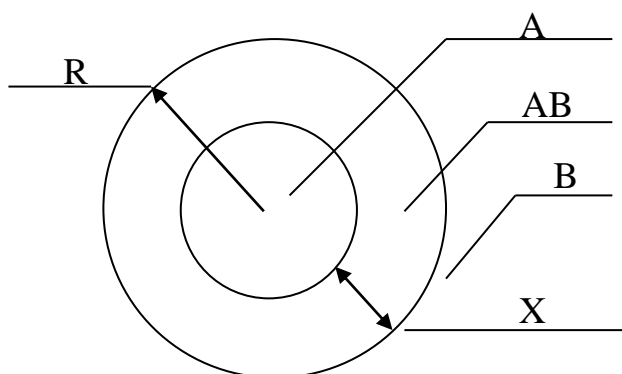


Рисунок 4.2 – Схема твердофазной реакции по Яндеру

В этом случае исходный вес одного зерна компонента А выразится следующим образом:

$$P_0 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot R_0, \quad (4.7)$$

где P_0 – исходный вес зерна компонента А;

R_0 – исходная плотность компонента А

Вес, не вступившего в реакцию компонента А (в пределах одного зерна)

$$P_i = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R - X)^3 \cdot \rho_i, \quad (4.8)$$

где ρ_i – плотность компонента А, не вступившего в реакцию в момент времени τ .

Тогда долю вещества, вступившего в реакцию можно выразить:

$$G = \frac{P_0 - P_1}{P_0} = 1 - \frac{P_1}{P_0}, \quad (4.9)$$

Подставляя (4.7) и (4.8) в выражение (4.9), получим:

$$\frac{(R - X)^3}{R^3} = (1 - G) \cdot \frac{P_0}{P_1}, \quad (4.10)$$

Считая, что $\rho_i = \rho$ и решая уравнение (4.10) относительно толщины слоя продукта, получаем

$$X = R \cdot (1 - (1 - G)^{1/3}), \quad (4.11)$$

Подставляя выражение (4.11) в уравнения (4.4) и (4.6), получаем кинетические соотношения, связывающие степень превращения с временем протекания процесса:

$$(1 - (1 - G)^{1/3}) = k_{13} \cdot \ln(\tau), \quad (4.12)$$

$$(1 - (1 - G)^{1/3})^2 = k_{14} \cdot \tau, \quad (4.13)$$

$$(1 - (1 - G)^{1/3})^2 = k_{15} \cdot \ln(\tau), \quad (4.14)$$

Уравнение (4.13) в литературе принято называть уравнением Яндера, а уравнение (4.14) – уравнение Крегера – Циглера.

Уравнения (4.12) – (4.14) имеют недостатки. Основными из них являются следующие:

1. Формальное перенесение закономерностей, описывающих твердофазные реакции в плоских слоях, на случай сферической диффузии. Следовательно, применение полученных уравнений является корректным лишь для низких выходов продуктов твердофазной реакции.

2. Полное игнорирование механизма твердофазного процесса. Так, например, если доминирующим механизмом твердофазной реакции является встречная диффузия металлических ионов при неподвижной анионной подрешетке, то вполне естественно, что продукт реакции будет образовываться не только внутри зерна компонента (см. рис. 4.2), но и вне его.

Более конкретное уравнение для описания кинетики твердофазного процесса в сферическом зерне было получено Гистлингом и Броунштейном:

$$\frac{dX}{dt} = k_{16} \cdot \frac{R}{X \cdot (R - X)}, \quad (4.15)$$

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению:

$$X^2 \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{X}{R}\right) = k_{17} \cdot \tau, \quad (4.16)$$

или, учитывая соотношения (4.11):

$$1 - \frac{2}{3} \cdot G - (1 - G)^{2/3} = k_{18} \cdot \tau, \quad (4.17)$$

Следует отметить, что уравнение Яндера (4.13) и Гистлинга – Броунштейна (4.17) основаны на общем предположении: скорость твердофазного процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта реакции.

Различие этих уравнений, моделирующих твердофазный процесс, основано на разных геометрических предпосылках. Яндер рассматривает диффузию, приводящую к образованию продукта реакции на плоской границе раздела фаз. Гистлинг и Броунштейн решают задачу в сферическом зерне.

Из других диффузионных уравнений, применяемых для анализа кинетических данных, заслуживает внимание уравнение, предложенное Журавлевым с сотрудниками, которые использовали в качестве отправной точки уравнение:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_{19} \cdot D}{X} \cdot (1 - G), \quad (4.18)$$

полагая, что скорость твердофазного процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта и прямо пропорциональна доле диффундирующего компонента, не вступившего в реакцию. С учетом соотношения (4.11) решение уравнения (4.18) принимает вид:

$$\left(\frac{1}{1 - G} - 1 \right)^{2/3} = 2 \cdot k_{20} \cdot t, \quad (4.19)$$

В дальнейшем при анализе экспериментальных данных изучения кинетики твердофазных процессов предполагается, что студентами будут использованы различные уравнения.

4.2. Экспериментально - методическая часть. Исследование кинетики образования силиката натрия.

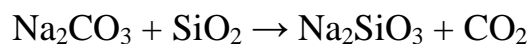
Необходимые материалы и оборудование:

1. Na_2CO_3 , SiO_2 (горный хрусталь);

2. Весы аналитические, ступка, весы торсионные, платиновая корзиночка,

трубчатая печь.

Реакция образования силиката натрия из смеси соды и горного хрусталя протекает по схеме:



Для осуществления синтеза взвешенные на аналитических весах исходные компоненты, соотношение которых представлено в таблице 4.2 тщательно растирают в фарфоровой ступке.

Таблица 4.2 – Соотношение исходных компонентов

Мол. %		Вес, мг	
Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ CO ₃	SiO ₂
50	50	1500	850

Приготовленную шихту насыпают в предварительную взвешенную платиновую чашечку торсионных весов, нагретую до температуры 700 °С. Общий вес шихты, чашечки и подвески не должен превышать 900 мг.

По возможности быстро производят взвешивание навески и фиксируют первичный вес. Во время термообработки взвешивание производят через каждые 5 минут, осуществляя, таким образом, термогравиметрический контроль за ходом реакции, в течение которой происходит выделение CO₂, о чем судят по уменьшению веса пробы.

По достижении постоянного веса чашечка извлекается из печи и ее содержимое высыпается. Второй опыт с новой пробой, полностью аналогичный описанному, производят при температуре 750 или 800 °С. По полученным экспериментальным данным строят кривую зависимости G (степени превращения) от τ (времени) (см. рис.4.3).

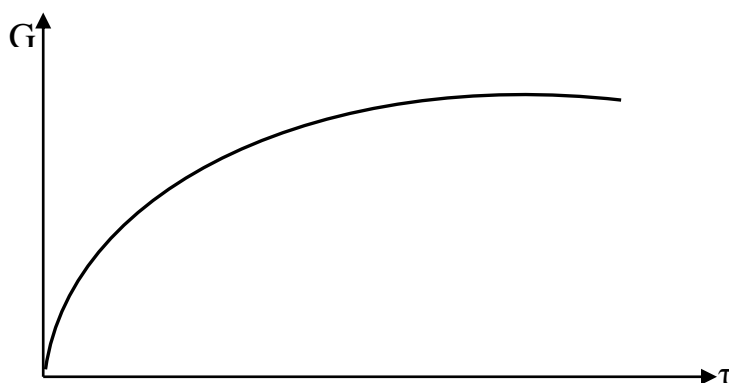


Рисунок 4.3 – Зависимость степени превращения от времени для смесей MgO + FeO (1:1)

сферическом зерне, как уже упоминалось, достаточно хорошо описывается уравнением Гистлинга – Броунштейна:

$$1 - \frac{2}{3} \cdot G - (1 - G)^{2/3} = k \cdot \tau, \quad (4.20)$$

где G – доля вещества, вступившего в реакцию (в долях единицы);

τ – время протекания реакции, минуты;

k – константа скорости реакции, зависящая от свойств и условий процесса, 1/мин.

Температурная зависимость константы скорости реакции в смесях твердых веществ, предложенная Арениусом, имеет экспоненциальный вид:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (4.21)$$

где k – константа скорости, 1/мин;

A – коэффициент пропорциональности, 1/мин;

E – энергия активации, т.е. минимальное количество энергии, которое необходимо сообщить веществам для того, чтобы появилась возможность протекания реакции между ними, ккал/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К.

Константу скорости можно определить аналитически из уравнения (4.20) и графически, пользуясь временной зависимостью функции:

$$1 - \frac{2}{3} \cdot G - (1 - G)^{2/3},$$

которая в том случае, если процесс удачно описывается уравнением, близка к прямолинейной. Тангенс угла наклона будет определять константу скорости реакции (рис. 4.4)

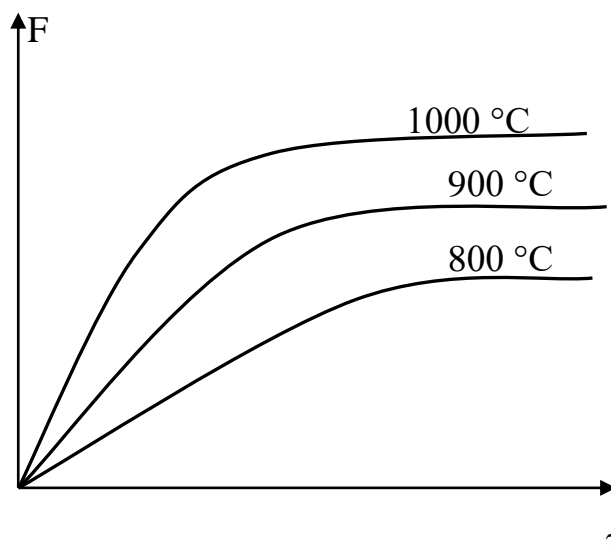


Рисунок 4.4 – Зависимость функции $1 - 2/3 \cdot G - (1 - G)^{2/3}$ от времени для смесей $MgO + Fe_2O_3$ (1:1).

Определив значение K для различных температур, нетрудно определить энергию активации, для чего необходимо решить систему двух уравнений, полученных логарифмированием уравнения (4.21):

$$\ln(k_1) = -\frac{E}{R \cdot T_1} + G_0 \cdot \ln(k_2) = -\frac{E}{R \cdot T_2} + C_2, \quad (4.22)$$

где T_1 и T_2 – температура термообработки, К.

Решение предлагаемой системы уравнений приводит к следующему выражению для энергии активации:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.23)$$

Для удобства расчета данные, соответствующие более высокой температуре, принимают за T_2 и K_2 .

Экспериментальные данные в координатах $\lg(k) = 1/T$ дают прямую линию, тангенс угла которой соответствует энергии активации процесса. Для

удобства построения графика (рис. 4.5) по оси абсцисс откладывают $(1000/T)$.

Результаты определения сводятся в таблицу 4.3.

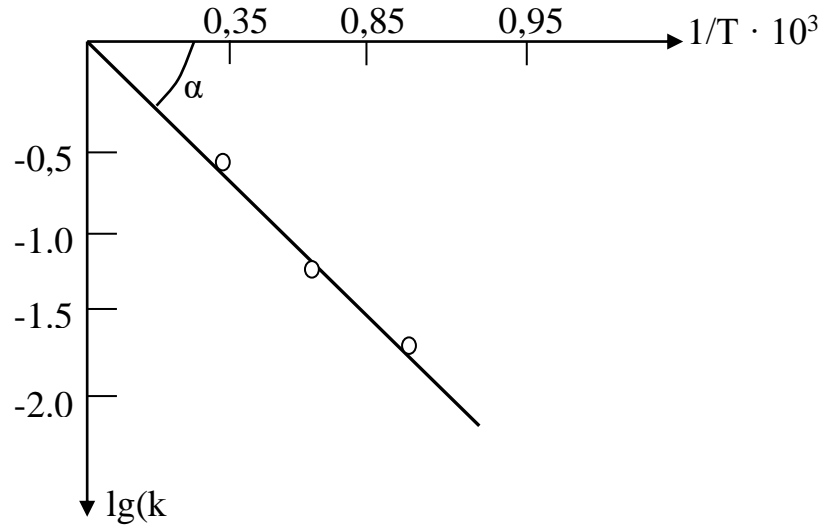


Рисунок 4.5 – Зависимость $\lg(k)$ от $1/T$ для смеси $MgO + Fe_2O_3$ (1:1).

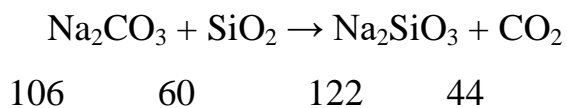
Таблица 4.3 – Экспериментальные результаты определения кинетических характеристик процесса образования силиката натрия

τ , мин	Потери CO_2 , мг	Доля прореагировавшего вещества G	$1 - 2/3 \cdot G - (1 - G)^{2/3}$	Аналитически		Графически	
				Е	К	Е	К
				Е	К	Е	К

G – доля вещества (SiO_2), вступившего в реакцию, рассчитывается следующим образом:

ПРИМЕР:

За время t_x выделилось 10 мг CO_2 . Общая навеска – 500 мг.



При взаимодействии 60мг SiO_2 с Na_2CO_3 образуется 44мг CO_2

$$P_0 - P_1 \quad - \quad 10 \text{ мг}$$

$P_0 - P_1 = 13,6$ мг SiO_2 вступило в реакцию.

В исходной шихте содержится следующее количество SiO_2 :

$$(106 + 60) \text{ шихты} - 60 \text{ SiO}_2$$

$$500 \text{ шихты} - P_0$$

$$P_0 = 190 \text{ мг SiO}_2$$

$$G = \frac{P_0 - P_i}{P_0} = \frac{13,6}{190} = 0,06$$

4.3. Вопросы для самопроверки

1. Назовите особенности протекания реакций в гетерогенной среде.
2. В каких случаях нарушается дефектность по Шотке и по Френкелю?
3. Какими технологическими факторами можно регулировать скорость твердофазных реакций?
4. Какая особенность характерна для последовательности химических превращений при реакциях веществ в твердом состоянии?
5. В чем состоит сходство и различие исходных предпосылок при выводе уравнений кинетики Яндера и Гистлинга – Броунштейна?
6. Перечислите факторы, влияющие на кинетику твердофазных реакций.
7. Как определяется энергия активации процесса и о чем она свидетельствует?

Лабораторная работа №5:
«ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МОЛИБДЕНОВОГО АНГИДРИДА С ОКСИДОМ ЦИНКА»

5.1. Теоретическая часть

Целью данной работы является выявление лимитирующей стадии процессов, происходящих при твердофазном взаимодействии ZnO и MoO₃, лимитирующую кинетику образования ZnMoO₄ в целом. Для понимания механизма взаимодействия исходных компонентов, учитывая теоретическое обоснование, приведенное в работе №4 (см. теоретическую часть раб. №4), экспериментальные данные следует проанализировать по уравнениям формальной кинетики, исходя из того, что лимитирующей стадией взаимодействия является – собственно химическое взаимодействие ZnO и MoO₃:

$$(1 - G)^{-2/3} - 1 = k_1 \cdot \tau, \quad (5.1)$$

- диффузия реагентов через слой ZnMoO₄, разделяющий исходные реагенты:

$$(1 - (1 - G)^{1/3})^2 = k_2 \cdot \tau, \quad (5.2)$$

$$1 - 2/3 \cdot G - (1 - G)^{2/3} = k_3 \cdot \tau \quad (5.3)$$

Скорость химической реакции твердофазного взаимодействия двух веществ может быть выражена уравнением:

$$\frac{dG}{d\tau} = k \cdot C_1^m \cdot C_2^n \cdot S, \quad (5.4)$$

где C₁ и C₂ – концентрация реагирующих веществ на поверхности контакта;

m и n – коэффициенты химической реакции;

S – площадь контакта.

При изменении площади контакта $m = n$ соотношение (5.4) превращается в следующее:

$$\frac{dG}{d\tau} = k^1 \cdot (1 - G)^{5/3}, \quad (5.5)$$

Интегрируя последнее при начальных условиях $G = 0, t = 0$ получаем уравнение:

$$(1 - G)^{-2/3} - 1 = k' \cdot \tau \quad (5.6)$$

Для различных моментов времени реакции определяют значение функции и строят график временной зависимости рассматриваемых функций.

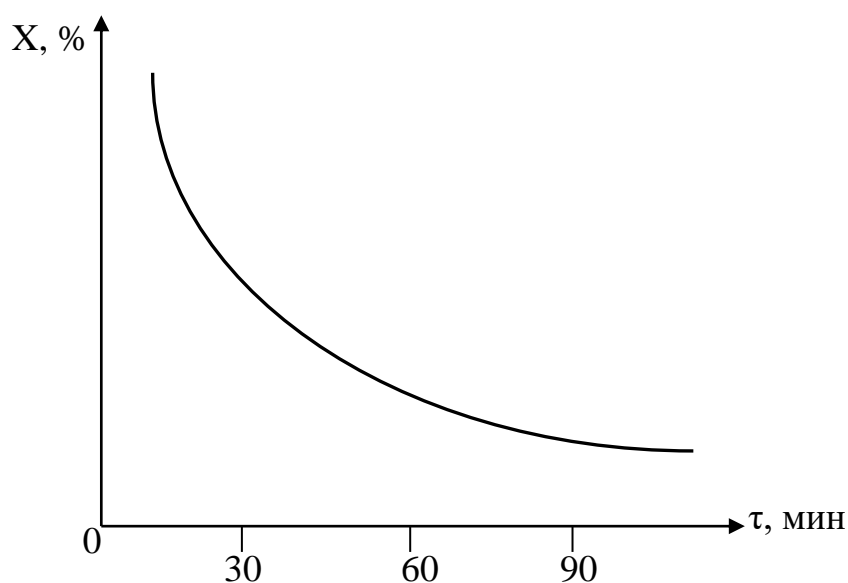


Рисунок 5.1 – Зависимость количества свободного оксида цинка в смеси $ZnO - MoO_3$

Наиболее приемлемым считается уравнение, которое дает прямолинейную зависимость. Как правило, одно уравнение справедливо при более низких температурах, другие – при более высоких. В случае получения линейной зависимости находят константу скорости по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс и далее из соотношения (5.7) аналитически определяют энергию активации процесса:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.7)$$

Графически E_a (в кДж/моль) определяют по тангенсу угла наклона прямой линии, выражающей зависимость $\lg(k)$ от $1/T$.

5.2 Экспериментально-методическая часть

Необходимые материалы и оборудование:

1. MoO_3 , ZnO , трилон – Б (0,1Н раствор), аммиачный буферный раствор, индикатор кислотный хром темно – синий или эриохром черный, уксусная кислота.

1.1. 0,1 Н раствор трилона – Б (комплексона III) – 18,613 г трилона – Б растворяют в 1 л дистиллированной воды.

1.2. Аммиачный буферный раствор – 20 г NH_4Cl растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 100 мл 25% - ного аммиака и доводят раствор до 1 л.

1.3. Индикатор кислотный хром темно – синий – 0,5 мг кислотного хрома темно – синего растворяют в 10 мл аммиачного буферного раствора и доводят объем до 100 мл 95% - ным этиловым спиртом.

1.4. Определение поправочного коэффициента 0,1 Н раствора трилона – Б.

Навеску 0,10 – 0,12 г ZnO марки «хч» растворяют при нагревании в 10 – 15 мл 20% - ной серной кислоты, нейтрализуют 25% - ным раствором аммиака до выпадения осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяют добавлением небольшого избытка аммиака, прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, 6 – 8 капель кислотного хрома темно – синего и титруют 0,1 Н раствором трилона – Б до перехода окраски от малиновой к синей.

Поправочный коэффициент вычисляют по формуле:

$$K = m_1/y_1 \cdot 0,004069 \quad (5.8)$$

где m_1 – навеска ZnO, г;

y_1 – объем 0,1 Н раствора трилона – Б, пошедшего на титрование, мл;

0,004069 – количество ZnO, соответствующей 1 мл точно 0,1 Н раствора трилона – Б.

2. Весы аналитические, фарфоровая ступка, пресс ручной, муфельная печь, аппаратура для объемного полумикроанализа (мерные колбы, пипетки, бюретки и т.п.).

Взвешенные на аналитических весах оксиды, соотношение которых и навески приводятся ниже, тщательно растирают в фарфоровой ступке и из полученной смеси прессуют 10 таблеток диаметром 10 – 12 мм и высотой 5 – 7 мм. Давление прессования не должно превышать 2000 кг/см².

Оксид	Молярное содержание, %	Навеска, г
ZnO	50	4,05
MoO ₃	50	7,20

Пять таблеток на керамической подложке помещают в муфельную печь, нагретую до температуры 500 °С. Время тепловой экспозиции для одной таблетки оставляет 10 мин., для другой – 20, для третьей – 30, для четвертой – 60 и для пятой – 90, по истечении которых каждую таблетку по возможности быстро извлекают из печи. Степень превращения реагентов определяют с помощью химического анализа, позволяющего определить количество непрореагировавшего оксида цинка.

Для этого таблетку, подвергшуюся термообработке, тонко растирают в фарфоровой ступке. Навеску (m) около 1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу, емкостью 250 – 300 мл, приливают 100 мл разбавленной (1:9) уксусной кислоты, хорошо растворяющей оксид цинка и практически не растворяющей молибдаты и молибденовый ангидрид, и нагревают на водяной бане при температуре 50 – 60 °С до

растворения оксида цинка (10 – 15 мин.). Осадок молибдата цинка и молибденового ангидрида отфильтровывают через плотный фильтр, фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл. Осадок промывают на фильтре 8 – 10 раз горячим (50 – 60 °С) водным раствором уксусной кислоты (1:100). Доводят пробы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Затем из этих проб отбирают пипеткой по 25 мл и переносят в конические колбы емкостью 150 – 200 мл. Нейтрализуют 25% - ным раствором аммиака рН = 11 – 12, прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, 6 – 8 капель хрома темно – синего и титруют 0,1 Н раствором трилона – Б до перехода окраски от малиновой к синей.

Содержание непрореагировавшего оксида цинка (X, %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{y \cdot 0,004069 \cdot 250 \cdot 100 \cdot k}{25 \cdot m}, \quad (5.9)$$

где y – количество точно 0,1 Н раствора трилона – Б, пошедшего на титрование, мл;

m – исходная навеска, г;

k – поправочный коэффициент на титр раствора трилона – Б (выдается лаборантом);

0,004069 – количество ZnO, соответствующее 1 мл точно 0,1 Н раствора трилона – Б, г.

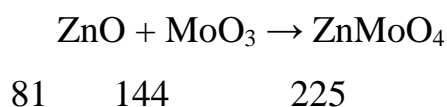
По окончании опыта строят график зависимости количества свободного оксида цинка в реакционных смесях от времени для каждой температуры термообработки (рис. 5.1).

Второй и третий опыты, аналогичные первому, проводят при 600 и 700 °С.

Экспериментальные данные сводят в таблицу 5.1, где G – доля ZnO, вступившего в реакцию. G определяют следующим образом.

ПРИМЕР

Допустим, что за время τ_x , количество непрореагировавшего ZnO (P_i) равно 3 мг. Общая навеска 500 мг. В навеске содержится P_0 мг ZnO. Согласно реакции



При образовании 225 мг ZnMoO_4 необходимо 81 мг ZnO
 500 мг шихты — P_0 мг ZnO
 $P_0 = 180$ мг

$$G = (P_0 - P_i)/P_0 = (180 - 30)/180 = 0,835\text{мг}$$

Составляют отчет по результатам исследования и определяют лимитирующую стадию процесса взаимодействия ZnO и MoO₃ при данной температуре и заносят результаты в таблицу 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты определения

τ , мин	Количество трилона – Б	Количество своб. ZnO, %	G, доля единицы	$(1-G)^{-2/3}-1$	K	E_a	$1 - (1-G)^{2/3}$	K	$1 - 2/3 \cdot G - (1-G)^{2/3}$	K	E_a

5.3. Вопросы для самопроверки

1. Какая стадия реакции взаимодействия MoO_3 и ZnO является лимитирующей?
2. Какой основной физико – химический параметр определяет скорость диффузии и от каких факторов он зависит?
3. Какие существуют виды диффузии и расположите их по мере убывания.
4. Какие недостатки уравнений Яндера и Крегера – Циглера?
5. Какие допущения вкладывались в схему твердофазной реакции по Яндеру?
6. Почему в уравнении кинетики твердофазных реакций в порошкообразных смесях Яндера толщину слоя продукта связывает со степенью химического превращения одного из компонентов?
7. Какое уравнение описывает кинетику твердофазного процесса в сферическом зерне?
8. О чем свидетельствует прямолинейная зависимость функции $G = f(\tau)$?
9. Какая графическая зависимость функции $G = f(\tau)$ позволяет определить константу скорости?
10. От каких технологических факторов зависит кинетика различных физико-химических процессов?

Лабораторная работа №6:
«КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИН И КАОЛИНОВ»

6.1. Теоретическая часть

Одним из основных методов физико – химического анализа, широко применяемых при исследовании фазового состава сырьевых материалов для производства вяжущих веществ и продуктов их твердения, а также глинистых материалов, является определение изменения веса вещества при нагревании. Вес может изменяться вследствие различных причин. В одном случае – в результате разложения с выделением газообразных продуктов (карбонатные, сульфатные породы, минералы и соли), в других случаях из – за удаления воды (при нагревании продуктов гидратации различных вяжущих веществ, клинкерных минералов, а также глин – как мономинеральных, так и сложного минерального состава).

Учитывая, что каждому минералу свойственна своя кривая обезвоживания (или кривая изменения веса при нагревании), последние наряду с термограммами и рентгенограммами можно использовать для определения минерального состава почв, глин и других пород. Для этой цели необходим набор стандартных кривых чистых минералов, чтобы их сравнить с кривыми обезвоживания исследуемых объектов и определить преобладающий минерал.

Поэтому термовесовой анализ широко применяется для исследования глин.

Глины представляют собой осадочные породы гор, состоящие в основном из водных алюмосиликатов слоистой структуры. К глинистым минералам относятся минералы каолиновой группы (каолинит, накрит, диксит) с общей формулой $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, галлуазит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$, монотермит $0,2 (K, Mg, Ca) \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$, монмориллонит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$, бейделит $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ и др.

В минералах наряду с конституционной, химически прочно связанной водой (выделяющейся при нагревании от 400 до 750 °С) присутствует также гигроскопическая вода, легко выделяющаяся при нагревании до 110 °С. В некоторых минералах (монтмориллонит) может присутствовать межпакетная вода, удерживаемая силами адсорбции глинистых частичек, которая удаляется от 120 до 400 °С.

Примесями в глинах могут быть частицы кварца, полевого шпата, слюды, карбонатов кальция, магния, оксиды железа, углеродистые органические остатки, гипс.

Химический и минералогический состав глин и каолинов зависит от условий их образования. В связи с этим все глинистые материалы могут быть разделены на две группы: остаточные (первичные), которые образовались непосредственно на местах распада материнской породы и осадочные (переотложенные или вторичные), образовавшиеся в результате переноса продуктов распада тем или иным способом на новое место залегания. При этом состав осадочных пород резко меняется.

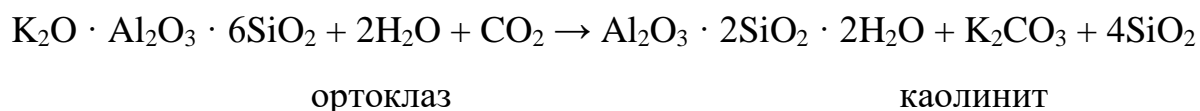
По минералогическому составу глины подразделяются на мономинеральные и полиминеральные. Мономинеральные глины характеризуются тем, что основная масса состоит из одного минерала, по которому и называется глина (например, каолинитовая и т.д.)

Полиминеральные глины содержат несколько минералов и именуется по названию того минерала, количество которого преобладает. К мономинеральным относятся широко применяемые в керамической промышленности каолиновые (состоящие в основном из минерала каолина) глины Украины, Урала и Сибири (Боровчинского, Латненского, Суворовского месторождения). К этой же группе относятся бентонитовые глины, состоящие преимущественно из минерала монтмориллонита $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$. Такие глины залегают в Средней Азии (Оглаклинское месторождение) и в Грузии (Асканское месторождение).

К полиминеральным относятся широко известные глины Часов –

Ярского месторождения, состоящие из каолинита (до 60%), монотермита (11 – 35%) и кварца (до 20%).

Каолинит в природе встречается в виде пластинок белого цвета размером 0,1 – 3.0 мм как главный минерал каолинов и многих глин. Он возник при выветривании полевых шпатов:



При нагревании каолинита до 100 – 110 °С удаляется лишь гигроскопическая и свободная вода, между 150 – 400 °С выделение воды, если оно имеет место, происходит из примесей других минералов; удаление воды, связанной в решетке каолинита в виде гидроксидов, начинается медленно при 100 – 450 °С и ускоряется при 450 – 550 °С.

При дальнейшем нагревании дегидратация замедляется и почти заканчивается при температуре около 800 °С, остатки воды удаляются примерно при 1000 °С. Первая молекула конституционной воды каолинита, как и цеолитная вода, удаляется постепенно при нагревании от 400 до 800 °С. Вторая молекула конституционной воды удаляется медленно в узком интервале температур 450 – 550 °С, а около 530 °С – скачкообразно.

6.2 Экспериментально-методическая часть

Для получения кривых дегидратации глин используется установка (рис. 6.1), состоящая из торсионных весов 1 с вертикальной трубчатой электропечью 3. За подъемом температуры следят по показаниям гальванометра 5, соединенного с платино - родиевой термопарой 2, опущенной в печь таким образом, чтобы ее спай находился на уровне тигелька с навеской исследуемого вещества. Потеря веса отмечается по торсионным весам.

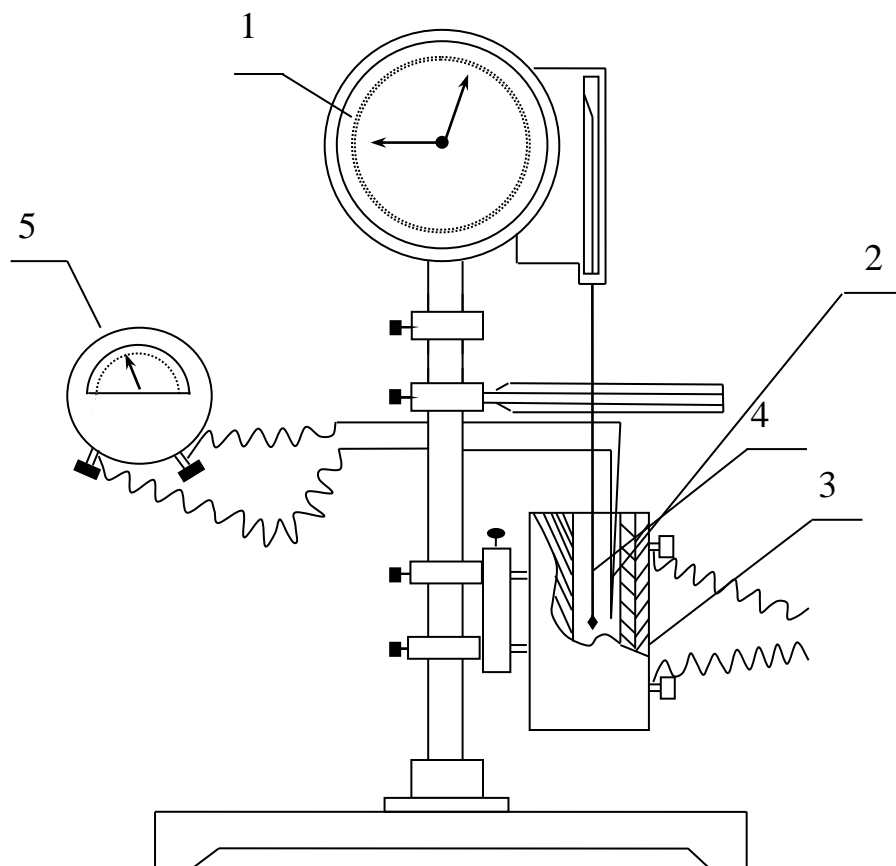


Рисунок 6.1 – Установка для термовесового анализа глин: 1 – торсионные весы; 2 – термопара; 3 – электропечь; 4 – нитка с тигельком; 5 – гальванометр.

Образец глины растирают в ступке и просеивают через сито 900 отв./см². На торсионных весах определяют вес тигелька с ниткой. В тигелек помещают глину в таком количестве, чтобы общий вес тигелька с ниткой и навеской не превышал 0,5 г. Взвешивают тигелек с навеской и помещают в центральную часть электропечи на одном уровне со спаем термопары и сверху печь прикрывают асбестом. Необходимо проверить, чтобы ни тигелек, ни нить не цеплялись за термопару или крышку печи. Печь включают в сеть через автотрансформатор, при помощи которого регулируют нагрев печи. При температуре 100 °С делают выдержку до получения постоянного веса. Определяют вес сухой глины. Затем производят нагревание со скоростью 10 °С в минуту и через каждые 20 °С отмечают изменения в весе исследуемого вещества и температуру. Нагревание следует производить до 800 °С. Результаты наблюдения заносят в таблицу 6.1.

Таблица 6.1 – Результаты определения

Температура, °С	Вес тигля, мг		Вес навески	Потеря веса (к сухой навеске)	
	пустого	с навеской		мг	%

По полученным данным строят кривую, откладывая на оси абсцисс температуру (°С), а на оси ординат – потерю веса в % от веса сухой навески. Кривую дегидратации опытной глины сравнивают со стандартными кривыми (рис. 6.2 – 6.5) и делают вывод о минералогическом составе испытуемой глины.

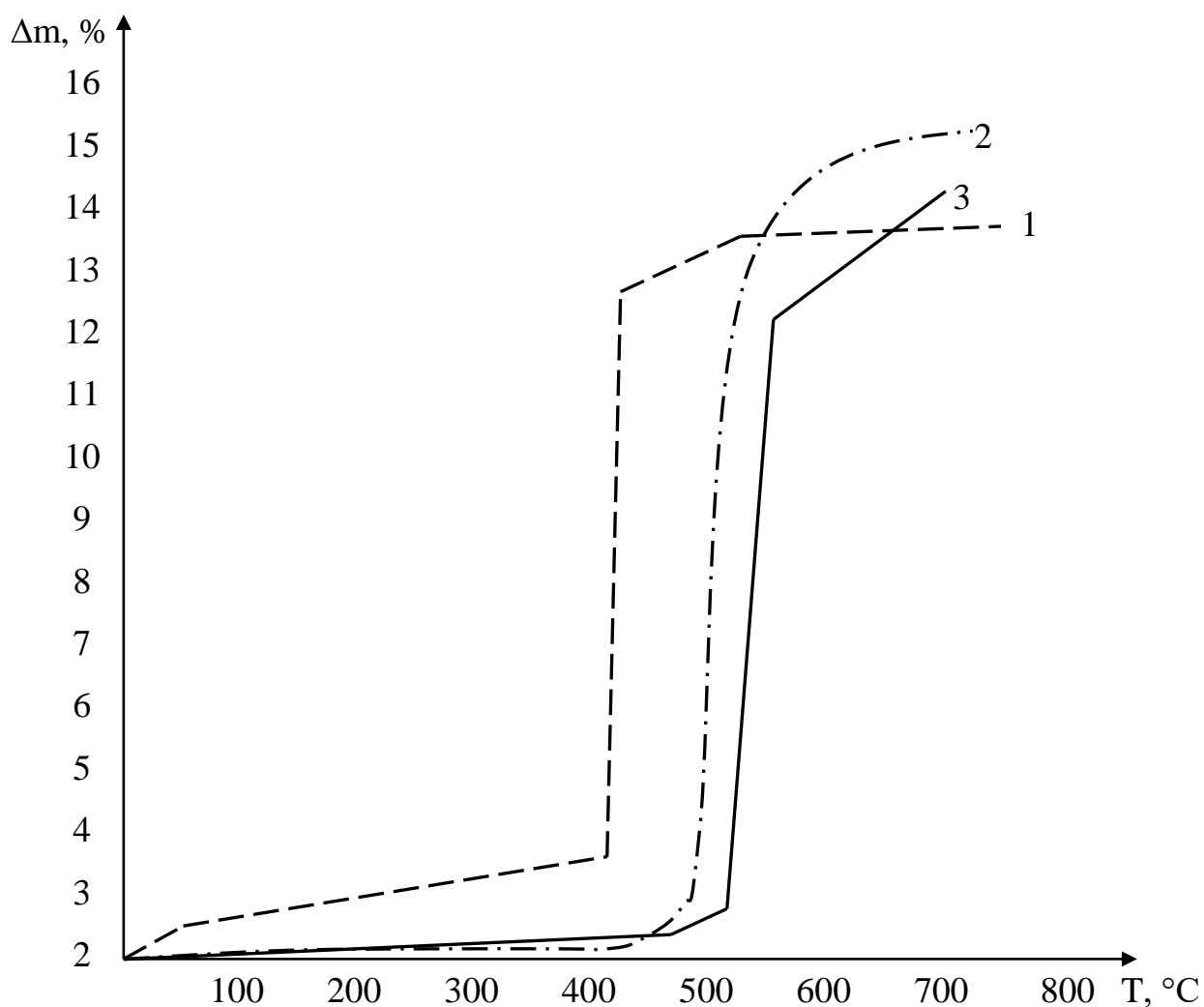


Рисунок 6.2 – Кривые обезвоживания группы каолинита.
1 – каолин еленинский, 2 – каолинит, 3 – диккит.

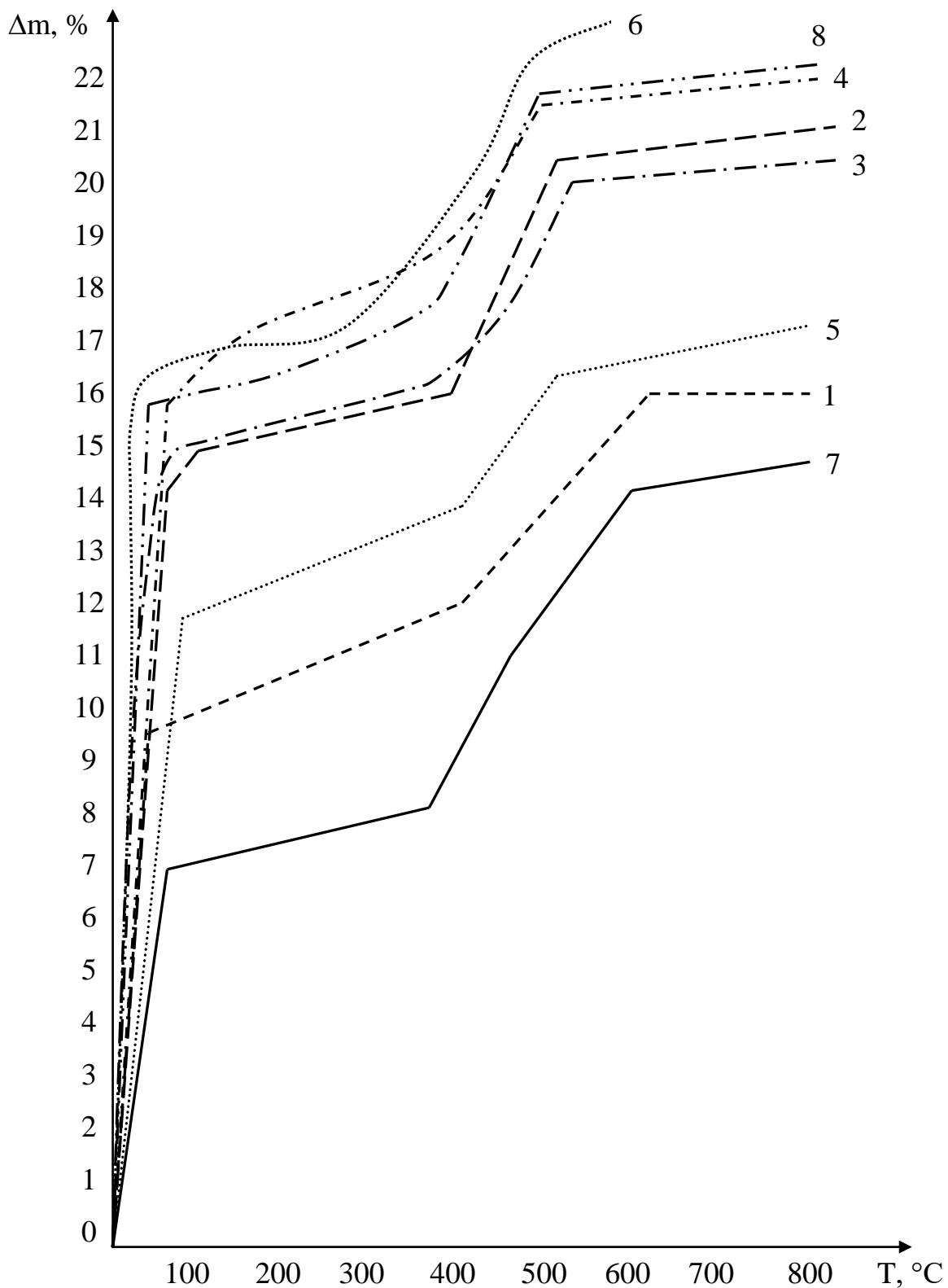


Рисунок 6.3 – Кривые обезвоживания минералов группы монтмориллонита.

1 – бензонит огленлинский, 2 – гилаби, Азейбарджан, 3 – воканит, 4 – воканглина, 5 – гумбрин, 6 – кил Крымский, 7 – бейделит, Казахстан, 8 – нонтронит, Урал.

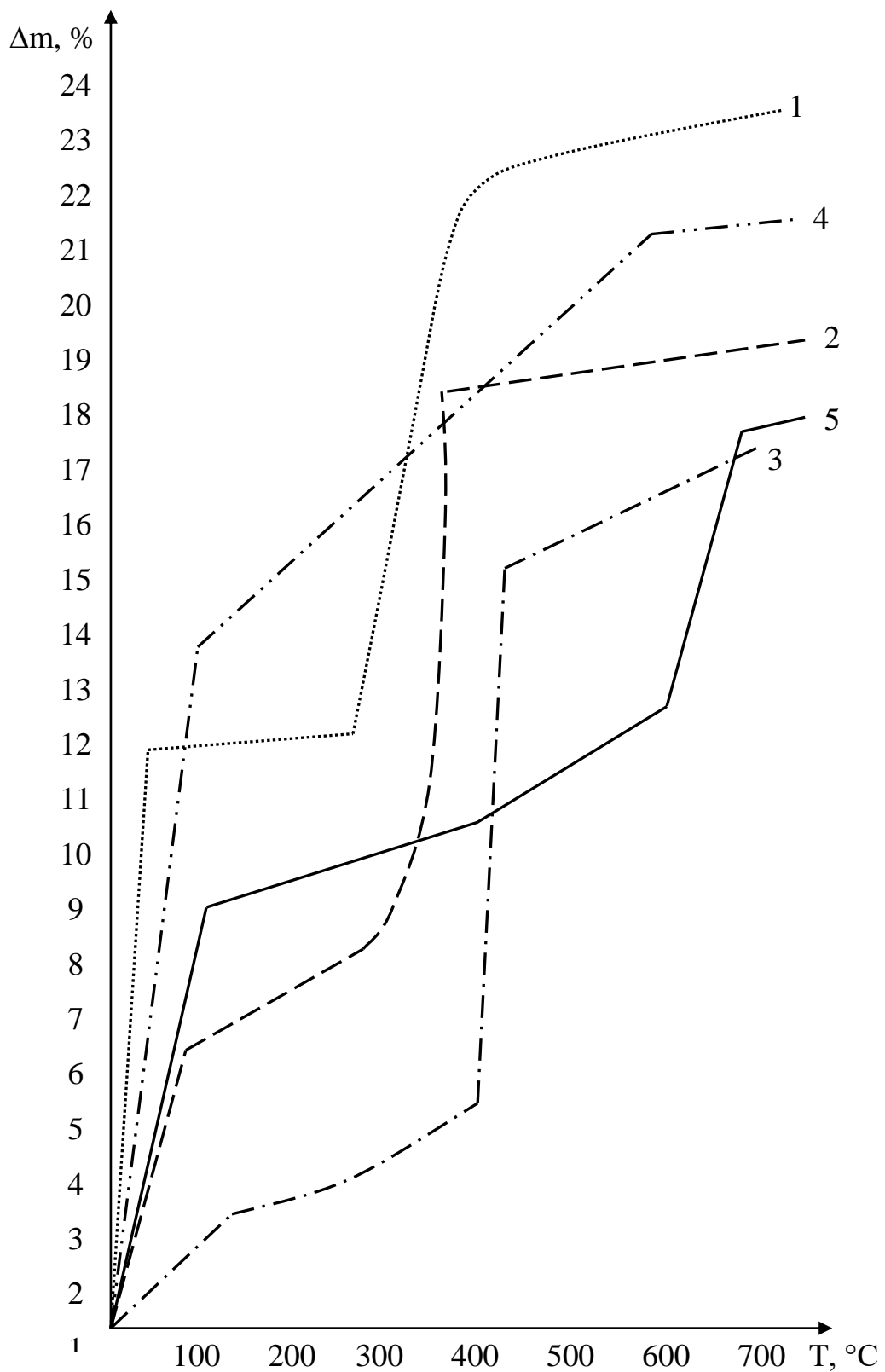


Рисунок 6.4 – Кривые обезвоживания минералов группы галлуазита.
 1 – галлуазит, 2 – галлуазит айдырлинский, 3 – галлуазит,
 4 – ферригаллуазит анатолийский 5 – β – керолит.

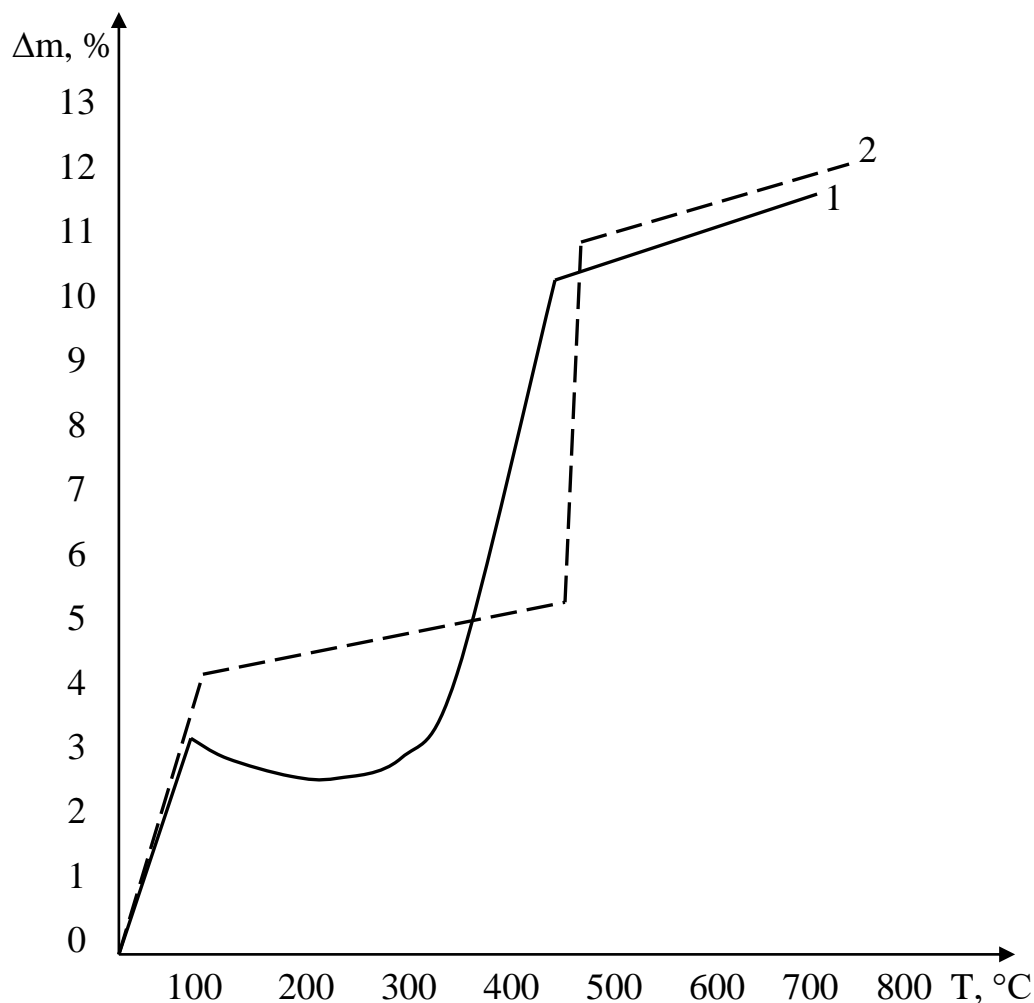


Рисунок 6.5 – Кривые обезвоживания монотермита
 1 – монотермит Часов – Ярский, 2 – монотермит Часов – Ярский

6.3. Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте глины, их структуру.
2. Назовите возможные причины уменьшения массы глин при нагревании.
3. Напишите формулы и наименования основных глинистых минералов.
4. Что такое глины мономинеральные и полиминеральные?
5. Что дает термовесовой анализ неизвестной глины?
6. Почему для удаления гигроскопической, межпакетной и конституционной воды необходимы разные температуры?

Лабораторная работа №7:
«ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ И СТЕПЕНИ ПЕРЕРОЖДЕНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА»

7.1. Теоретическая часть

Диоксид кремния или кремнезем – SiO_2 , образует множество различных полиморфных модификаций, из которых на диаграмме Феннера представлены только основные формы SiO_2 , встречающиеся в обычных условиях в природных и технических продуктах. Эта диаграмма имеет существенное значение для технологии динасовых огнеупоров, производства кварцевого стекла, изделий тонкой керамики (фарфор, фаянс). Кремнезем в своих различных формах является или основной (в динасе, кварцевом стекле) или весьма важной составной частью указанных технических продуктов.

Из диаграммы Феннера следует, что SiO_2 образует три главных модификации – кварц, тридимит, кристобалит, каждая из которых в свою очередь имеет несколько модификаций.

Все кристаллические формы SiO_2 могут быть разделены на 2 группы. К первой относятся модификации, имеющие температурные области стабильного существования, ограниченные на диаграмме сплошными линиями. К ним относятся: β – кварц (устойчив до $575\text{ }^\circ\text{C}$), α – кварц ($575 - 870\text{ }^\circ\text{C}$), α – тридимит ($870 - 1470\text{ }^\circ\text{C}$), α – кристобалит ($1430 - 1728\text{ }^\circ\text{C}$) и выше $1728\text{ }^\circ\text{C}$ – расплав SiO_2 . Ко второй группе относятся модификации, которые имеют только температурные области метастабильного (неустойчивого) состояния (пунктирные линии на диаграмме): β – тридимит ($120 - 163\text{ }^\circ\text{C}$), γ – тридимит (ниже $120\text{ }^\circ\text{C}$), β – кристобалит (ниже $230\text{ }^\circ\text{C}$) и стекло.

Последовательность фазовых переходов в системе SiO_2 при изменении температуры в равновесных условиях удобно представить схематически следующим образом (рис. 7.1) (температуры превращений относятся к давлению 101.3 кПа):

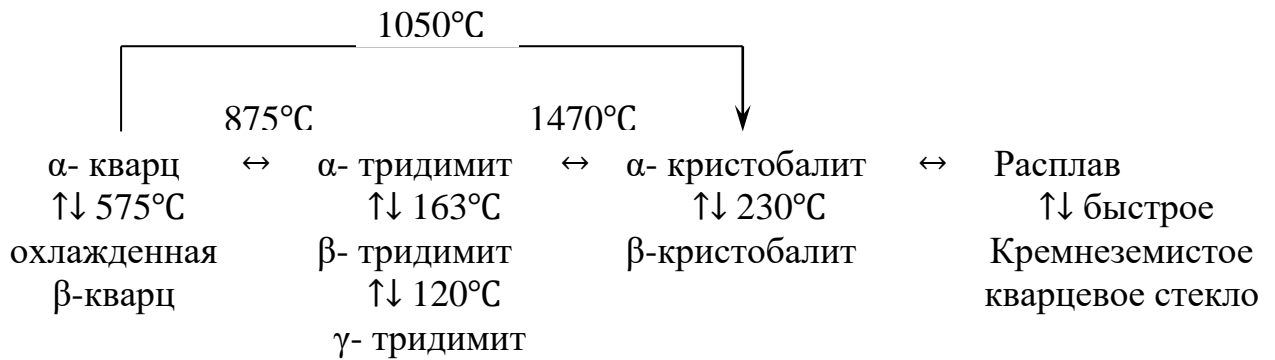


Рисунок 7.1 – Схема фазовых переходов в системе SiO₂ при изменении температуры в равновесных условиях.

Как видно из схемы, все указанные превращения в системе SiO₂ являются энантиотропными. В настоящее время признано, что любой

исходный кремнеземистый материал превращается в тридимит через метакристобалит (аморфная разновидность кристобалита). Схема превращений кварца в тридимит приведена ниже (рис. 7.2):

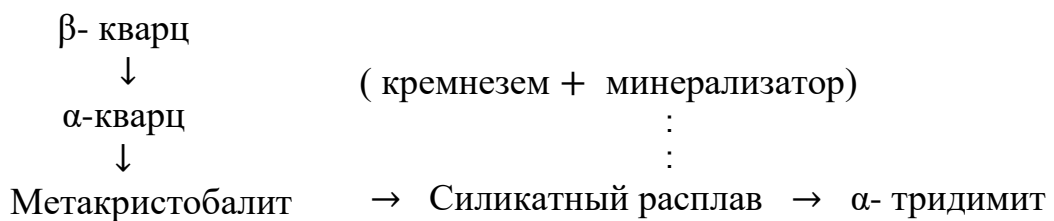


Рисунок 7.2 – Схема превращений кварца в тридимит

Характер превращений в системе SiO₂ при изменении температуры различен. Превращения в пределах данной главной формы, т.е. (β ↔ α - кварц, γ ↔ β ↔ α - тридимит и α ↔ β - кристобалит (превращения вертикальных рядах на схеме) происходит быстро. Быстрота этих превращений объясняется незначительными изменениями в кристаллической решетке модификаций. В противоположность этому превращения между главными модификациями, т.е. α – кварц ↔ α – тридимит ↔ α – кристобалит

(превращения в горизонтальном ряду схемы), протекают очень медленно, в течение суток и даже недель, поскольку эти превращения связаны с глубокой перестройкой кристаллической решетки.

Полиморфные превращения SiO_2 сопровождаются расширением или сжатием (табл. 7.1), которые могут вызывать растрескивание изделий при обжиге, охлаждении и в эксплуатации.

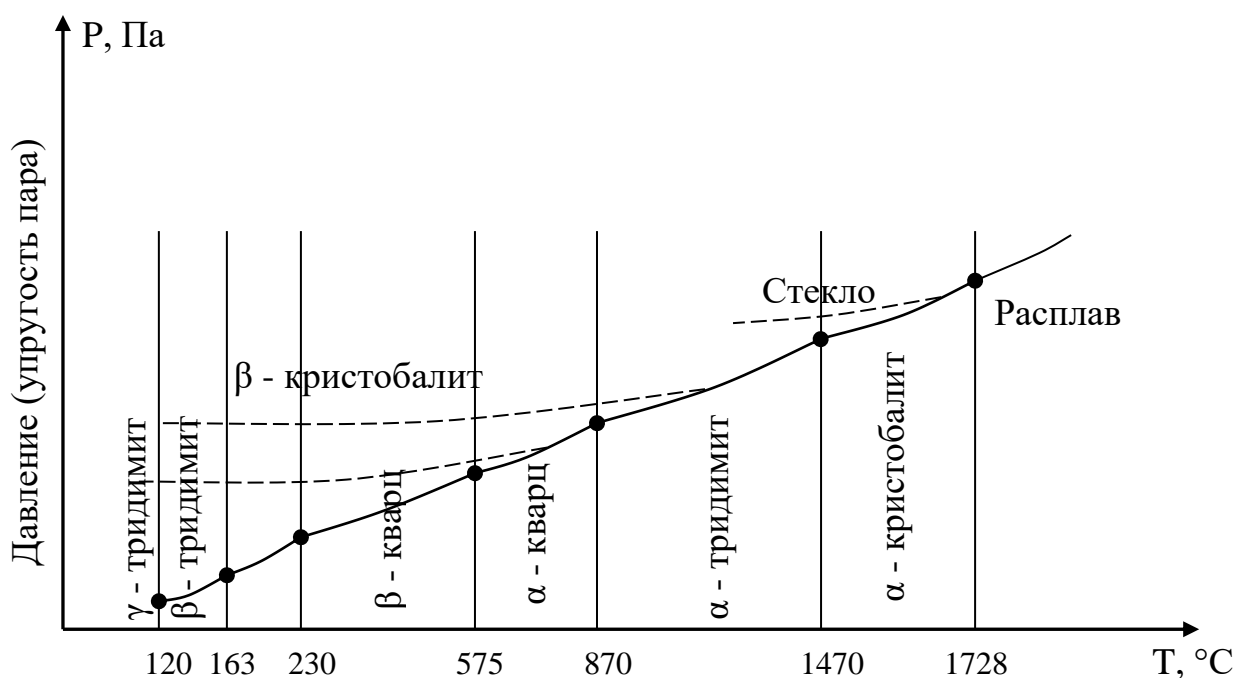


Рисунок 7.1 – Температурные границы стабильности модификаций SiO_2 по Феннеру

Наиболее опасными являются превращения β – кварца в α – кварц, α – тридимит, α – кристобалит и кварцевое стекло, а среди быстро протекающих превращений β – кристобалит \leftrightarrow α – кристобалит. В связи с этим при обжиге динасовых огнеупоров в соответствующих температурных интервалах скорость нагревания или охлаждения кирпича значительно снижают во избежание его растрескивания.

Указанные превращения между главными модификациями Si значительно ускоряются в присутствии некоторых добавок, называемых минерализаторами. В качестве минерализаторов могут

Таблица 7.1 – Величины объемных эффектов превращений (расширение – «+», сжатие – «-»)

Медленные превращения между главными формами	Объемный эффект превращения, %	Быстрые превращения	Объемный эффект превращения, %
α – кварц \rightarrow α – тридимит	+16,0	β – кварц \rightarrow α - кварц	+0,82
α – кварц \rightarrow α – кристобалит	+15,4	γ – тридимит \rightarrow β – тридимит	+0,20
α – кварц \rightarrow кремнеземистое стекло	+15,5	β – тридимит \rightarrow α – тридимит	+0,20
Кремнеземистое стекло \rightarrow α – кристобалит	-0,90	β – кристобалит \rightarrow α – кристобалит	+2,80

применяться, например, соединения щелочных и щелочно – земельных металлов. При изготовлении динасовых огнеупоров в качестве минерализатора в основном применяют добавки CaO и CaO и FeO. Роль минерализующих добавок сводится к тому, что при определенных температурах с SiO₂ они образуют эвтектическую фазу, в которой растворяется неустойчивая в данном интервале фаза – метакристобалит. . Расплав становится пересыщенным по отношению к SiO₂ и из расплава выделяется устойчивая в данном интервале температур модификация SiO₂ – тридимит. При этом в расплаве образуются сиботоксические группы, подобные по своему ближнему порядку решетке кристаллизирующейся устойчивой фазы – тридимита.

Оксиды комплексообразующих катионов Al^{+3} , B^{+3} , P^{+3} и др. могут резко снижать или совсем прекращать образование тридимита вследствие того, что в расплаве образуются комплексы $Si - O - Al$, $Si - O - B$ и др., препятствующие образованию решетки α - тридимита. Такой механизм перерождения кварца называют жидкофазным.

По ряду данных, минерализаторы могут ускорить фазовые превращения и в отсутствие жидкой фазы за счет внедрения катионов минерализатора в решетку основного вещества и "расшатывания" его структуры.

Указанные на диаграмме и схеме последовательность фазовых переходов реализуются только при равновесных условиях. На практике же для данной системы наблюдаются значительные отклонения от равновесных состояний. Причиной этих отклонений является медленность превращений между главными полиморфными модификациями SiO_2 , а также высокая вязкость кремнеземистого расплава. Эти факторы обуславливают в системе SiO_2 к фиксации в метастабильном состоянии.

Превращения кремнезема очень важно знать и учитывать при производстве различного вида изделий на основе кварцесодержащего сырья, в частности кислых огнеупоров (динаса и др.), так как они сопровождаются изменением объема, плотности и др. свойств, оказывающих влияние на качество конечного продукта. В таблице 7.2 приведены значения плотности различных форм кремнезема.

Из таблицы видно, что при переходе от низкотемпературных форм к высокотемпературным плотность уменьшается, а следовательно, удельный объем увеличивается. Наиболее плотной из обычных форм SiO_2 является β - кварц (плотность 2,65), наименее плотной - кварцевое стекло (плотность 2,20).

По истинной плотности динаса судят о его минералогическом составе, т.е. о преимущественном содержании модификаций.

Таблица 7.2 – Значение плотности различных форм кремнезема

Модификации кремнезема	Температуры, к которым отнесены плотности	Плотность, г/см ³
β-кварц	20	2.652
	573	2.550
α-кварц	573	2.533
	870	2.536
γ-тридимит	20	2.310
	117	2.250
β-тридимит	117	2.240
	163	2.233
α-тридимит	163	2.238
β-кристобалит	20	2.340
	200	2.230
	250	2.230
α-кристобалит	300	2.220
коэсит	20	3.010
китит	20	2.500
Волокнистый кремнезем	20	1.960-1.980
		2.200-2.210
Кремнеземистое кварцевое стекло (лешательерит)	20	2.200-2.260
Конденсированное кварцевое стекло (полученное при P = 2 · 10 ⁵ атм.)	20	2.610

Динасовыми называют огнеупоры, содержащие не менее 93% SiO₂ и обожженные при температурах, обеспечивающих превращение кварца,

главным образом, в тридимит. Обжиг при более высоких температурах приводит к интенсивному превращению кварца и кристобалит. Кристаллы тридимита в динасе образуют сплетения – «тридимитовый сросток», который и придаёт динасу ценные свойства. Обжигают динас при температурах порядка 1430°С, что обеспечивает перерождение кварца в тридимит. Обжиг при более высоких температурах приводит к интенсивному превращению кварца и кристобалит.

Сырьем для получения кислых огнеупоров (динаса) служит β - кварц в виде следующих разновидностей: горного хрусталя, жильного кварца, кварцевых песков, кварцитов, кварцевых перлитов, песчаников и др. Из перечисленных выше сырьевых материалов наиболее широко в технологии производства динасовых огнеупоров используются кварциты.

На технологический процесс производства динасовых огнеупоров и их свойства большое влияние оказывает скорость перерождения кварцитов. По скорости перерождения, характеризующейся изменением плотности после обжига при температуре 1450°С с выдержкой 1 час, кварциты Куколев Г.В. делит на четыре группы (таблица 7.3).

Таблица 7.3 – Классификация кварцитов по скорости перерождения

Группа кварцитов	Плотность после обжига в течении 1 часа при температуре 1450°С, г/см ³
Быстро перерождающиеся кварциты	< 2.40
Кварциты со средней скоростью перерождения	от 2.40 до 2.45
Кварциты с замедленной скоростью перерождения	от 2.45 до 2.50
Медленно перерождающиеся кварциты	>2.50

Наиболее пригодным сырьем для производства динаса являются плотные кварциты с содержанием SiO_2 не менее 2,5 – 25,6%, пористостью 2 – 5%, со средней степенью перерождения.

При определении скорости перерождения кварцитов в тридимит и кристобалит решающим является первый обжиг.

Поэтому подвергать кварциты многократному обжигу нет необходимости. При обжиге кварца без минерализаторов всегда сначала получается кристобалит, поэтому определяется степень кристаллизации.

7.2 Экспериментально-методическая часть

Скорость перерождения (тридимизация или кристобализация) кварцитов определяют при нагреве последнего при температуре 1450 °С. Для установления степени перерождения необходимо знать плотность пробы кремнезема до и после обжига. Определение плотности производится пикнометрическим методом в трех параллельных пробах.

Для этого две пробы кварцита (до и после обжига при температуре 1450 °С в течение часа) массой 20 – 25 г каждая, измельчают вначале в металлической, а затем в агатовой ступке и отсеивают на сите 3600 отв/см².

Пикнометр емкостью 25 мл тщательно моют и высушивают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Затем через воронку или специальным совочком в пикнометр засыпают 5 – 6 г материала, следя за тем, чтобы его частицы не задерживались в горлышке пикнометра. Пикнометр с навеской снова взвешивают на аналитических весах, заполняют дистиллированной водой до половины объема и с целью удаления пузырьков, выдерживают под вакуумом или кипятят в течение 30 мин., после чего доливают жидкость до метки, выдерживают в термостате при температуре 18 – 20 °С 0,5 часа и взвешивают. Капли жидкости, приставшие к стенкам горлышка пикнометра выше метки, удаляют фильтровальной бумагой.

После взвешивания содержимое пикнометра высыпают. Пикнометр тщательно промывают, высушивают и наполняют дистиллированной водой до метки.

Пикнометр с водой выдерживают в термостате при температуре 18 – 20 °С 0,5 часа и взвешивают.

В результате опыта получают следующие данные:

g_0 – масса пустого пикнометра, г;

g_1 – масса пикнометра с навеской, г;

g_2 – масса пикнометра с жидкостью, г;

g_3 – масса пикнометра с жидкостью и навеской, г.

Разность масс ($g_1 - g_0$) является навеской материала.

Величина [$g_1 + (g_1 - g_0) - g_3$] определяет массу жидкости, вытесненной навеской материала в г.

Плотность находят по формуле:

$$d = \frac{(g_1 - g_0) \cdot d_{\text{ж}}}{g_2 + (g_1 - g_0) - g_3}, \quad (7.1)$$

где $d_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, в которой проводилось определение, г/см³.

Величина $\frac{d_{\text{ж}}}{g_2 + (g_1 - g_0) - g_3}$ является объемом вытесненной жидкости.

Опытные данные заносят в таблицу 7.4

Таблица 7.4 – Результаты эксперимента

Материал	Температура определения	Масса пустого пикнометра, г	Масса пикнометра с навеской, г	Масса пикнометра с жидкостью и навеской	Плотность жидкости, г/см ³	Плотность материала, г/см ³

Степень перерождения кристаллического кремнезема определяют по формуле:

$$X = \frac{d_1 - d_2}{d_1 - d_3} \cdot 100\%, \quad (7.2)$$

где X – степень перерождения кристаллического кремнезема, %;

d_1 – плотность испытуемого материала до обжига, г/см³;

d_2 – плотность испытуемого материала после обжига, г/см³;

d_3 – плотность кристобалита, г/см³.

Результаты испытаний заносят в таблицу 7.5

Таблица 7.5 – Результаты расчетов по данным эксперимента

Материал	Плотность после обжига	Плотность кристобалита	Степень перерождения	Примечание
----------	---------------------------	---------------------------	-------------------------	------------

7.3. Вопросы для самопроверки

1. В каком состоянии существует кремнезем в природе?
2. Чем различаются между собой кристаллические модификации кремнезема?
3. Напишите схему превращений кварца при нагревании.
4. В каких силикатных производствах имеет значение диаграмма состояния кремнезема?
5. Какие модификации кремнезема более устойчивы, -низко или высокотемпературные и почему?
6. Какие модификации кремнезема составляют основу динаса?
7. Как влияют на примеси и дисперсность кристаллов на превращение α – кварц \rightarrow α – кристобалит?
8. В чем заключаются особенности образования тридимита?
9. Приведите схему образования тридимита из кварца.
10. Роль минерализующих добавок в образовании тридимита.

11. Почему оксиды комплексобразующих катионов не способствуют тридимизации кварца?
12. Что такое жидкофазное перерождение?
13. Что определяет степень перерождения кварцитов?
14. Как разделяются кварциты по степени перерождения?
15. При каких условиях осуществляют обжиг кварцитов с целью определения их степени перерождения?
16. С какой целью вакуумируют жидкость?
17. Как рассчитывается степень перерождения кварца?
18. Почему в практических условиях имеет место отклонение превращения SiO_2 от равновесных?
19. Как на практике осуществить процесс получения α – кристобалита из α – кварца при $1050\text{ }^\circ\text{C}$?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бушуева, Н.П. Физическая химия силикатов: учебное пособие / Н.П. Бушуева, О.А. Панова. — Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2017. — 104 с. — ISBN 2227-8397. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/80451.html>
2. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : учебник / Бобкова Н.М.. — Минск : Вышэйшая школа, 2007. — 301 с. — ISBN 978-985-06-1389-9. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/20160.html>
3. Лавров Б.А. Физическая химия расплавов : учебное пособие / Лавров Б.А., Удалов Ю.П.. — Санкт-Петербург : Проспект Науки, 2017. — 176 с. — ISBN 978-5-903090-91-4. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/80080.html>
4. Семериков И.С. Физическая химия строительных материалов : учебное пособие / Семериков И.С., Герасимова Е.С.. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 204 с. — ISBN 978-5-7996-1453-9. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/68308.html>
5. Дерябин В.А. Физическая химия дисперсных систем : учебное пособие / Дерябин В.А., Фарафонтова Е.П.. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 88 с. — ISBN 978-5-7996-1450-8. — Текст : электронный // IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/66609.html>

Приложение А

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Прикладная экология и охрана окружающей среды»

ОТЧЕТ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ

Лабораторной работы №__ «Название работы»

по дисциплине: «Физическая химия тугоплавких неметаллических и
силикатных материалов»

Студента(ки)___ курса ___ группы
направление подготовки:
18.03.01 «Химическая технология»

_____ (фамилия и инициалы)

Принял:

_____ (должность, _____ ученое
звание, научная степень, Ф.И.О.)

Донецк – 20__

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов»

Составители:

Прилипко Юлий Степанович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Беломеря Николай Иосифович – кандидат технических наук, профессор кафедры прикладная экология и охрана окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

Ответственный за выпуск:

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ».