

## ZUR THERMISCHEN CARBONATZERSETZUNG IN $\text{CaCO}_3/\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -MISCHUNGEN \*

THOMAS MÜLLER und HANS-PETER ABICHT

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, O-4010 Halle (F.R.G.)*

(Eingegangen am 27. Juli 1990)

### ABSTRACT

In order to investigate the influence of various industrial barium carbonates on the thermal decomposition of  $\text{CaCO}_3/\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$  mixtures thermoanalytical measurements of mixtures of the composition  $x\text{CaCO}_3/(1-x)\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$  with  $0.04 \leq x \leq 0.24$  were carried out.

The decomposition curve is clearly divided into two sections according to the different thermal stabilities of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{BaCO}_3$ .

The quantitative analysis shows for the  $\text{CaCO}_3$  region that up to 100% more  $\text{CO}_2$  has been evolved than calculated from theory. This will be discussed in relation to the different granulometric behaviour of the different barium carbonates used.

### ZUSAMMENFASSUNG

Mit dem Ziel, den Einfluss verschiedener technischer Bariumcarbonate auf die thermische Zersetzung von  $\text{CaCO}_3/\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ -Mischungen zu untersuchen, wurden thermoanalytische Messungen an Mischungen der Bruttozusammensetzung  $x\text{CaCO}_3/(1-x)\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$  mit  $0,04 \leq x \leq 0,24$  durchgeführt.

Die Zersetzungskurve ist entsprechend der unterschiedlichen thermischen Stabilität von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  deutlich in zwei Bereiche gegliedert. Die quantitative Auswertung ergab, dass im Bereich der  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung bis zu 100% mehr  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird, als theoretisch zu erwarten ist. Dieser Sachverhalt wird in Abhängigkeit von den granulometrischen Eigenschaften der verschiedenen eingesetzten Bariumcarbonate diskutiert.

### EINLEITUNG

Wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften technischer Keramiken hat die Qualität der eingesetzten Rohstoffe. Neben einer geforderten hohen

---

\* Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Hans-Georg von Schnering in Verbundenheit zum 60. Geburtstag am 6. Juli 1991 gewidmet.

Reinheit sind auch insbesondere die granulometrischen Eigenschaften (Korngrösse, Kornband, Morphologie) von entscheidender Bedeutung für die ablaufenden Festkörperreaktionen [1,2]. Ebenso wichtig für den Reaktionsverlauf und die Struktur der Reaktionsprodukte ist die Gasphase, in der die Reaktion stattfindet. Maciejewski [3] und Reller [2] untersuchten dies beispielsweise für die Bildung von CaO durch thermische Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$ . Die thermische Zersetzung sowohl des  $\text{CaCO}_3$  als auch des  $\text{BaCO}_3$  unter den verschiedensten Bedingungen war bereits mehrfach Gegenstand entsprechender Untersuchungen [4,5].

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von Bariumcarbonaten unterschiedlicher Morphologie auf den Gesamtprozess der Carbonatzersetzung untersucht und diskutiert.

#### EXPERIMENTELLES

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurde ein Derivatograph "C" der Firma MOM Budapest genutzt. Alle Messungen wurden in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln mit einer Einwaage von 100 mg und einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  in Luft (statisch) durchgeführt. Als Referenzprobe wurde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gewählt.

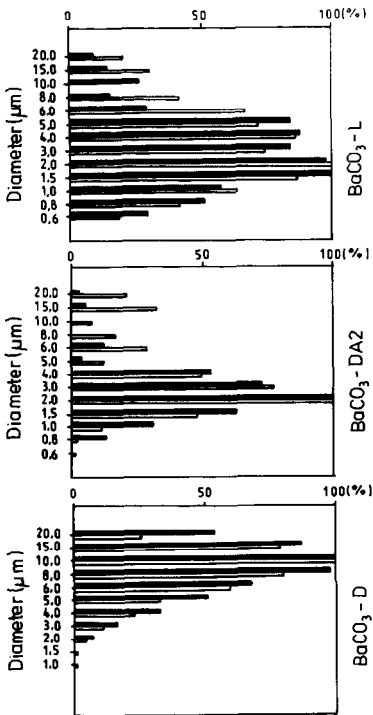


Abb. 1. Differentielle Teilchengrössenverteilung für Barium-carbonate L, DA 2, D (■ zur Zeit  $t$ ; □ zur Zeit  $t + 1/2$ ).

TABELLE 1

Verunreinigungen im BaCO<sub>3</sub>-D

Verunreinigung	Gew. (%)
CaO	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002
MgO	0,0005
SiO <sub>2</sub>	–
PbO	0,003
Na <sub>2</sub> O	0,004
K <sub>2</sub> O	0,09
CuO	0,0005
SrO	0,81
Glühverlust	23,5

Die Teilchengrößenanalysen wurden mit einem Centrifugal Particle Size Analyzer SA-CP 3 von "Shimadzu" angefertigt, wobei eine 0,2%ige wässrige Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung verwendet wurde.

Für die Mischungen wurden CaCO<sub>3</sub>, rein (Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein), TiO<sub>2</sub> (Merck 808) und die technischen Bariumcarbonate BaCO<sub>3</sub>-L (Teilchen quaderförmig), BaCO<sub>3</sub>-D (nadelförmige Kristallite > 10 µm) sowie BaCO<sub>3</sub>-D, A2 (hergestellt aus BaCO<sub>3</sub>-D durch Trockenmahlung) verwendet. Die entsprechenden Teilchengrößenverteilungen sind Abb. 1 zu entnehmen.

Auch die technischen Bariumcarbonate sind sehr sauber und in der Konzentration und Art der Verunreinigungen vergleichbar. Beispielhaft sei dies für BaCO<sub>3</sub>-D aufgelistet (Tabelle 1). Sowohl die thermoanalytischen wie auch IR- und Röntgenuntersuchungen erbrachten keine signifikanten Unterschiede zwischen den verwendeten Bariumcarbonaten.

Zur Herstellung der Mischungen wurden die eingewogenen Mengen CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> in einer Kunststoffrommel mit Achatkugeln 24 h nass (H<sub>2</sub>O) gemischt, abgesaugt und bei 120 °C getrocknet.

## ERGEBNISSE

### *Carbonatzersetzung*

Charakteristisch für alle untersuchten Mischungen ist eine Zersetzungsreaktion, die deutlich in zwei Bereiche gegliedert ist. Diese Zersetzung ist mit einem Masseverlust verbunden, der aus der Freisetzung von CO<sub>2</sub> aus CaCO<sub>3</sub> bzw. BaCO<sub>3</sub> resultiert. Die Differenzierung in zwei Abschnitte ist auf die unterschiedliche thermische Stabilität von CaCO<sub>3</sub> und BaCO<sub>3</sub> zurückzuführen. Zur Quantifizierung des Reaktionsverlaufes wurden die Wendepunkte (W) der TG-Kurven als Endpunkte der ersten Zersetzungsreaktion (CaCO<sub>3</sub>) festgelegt (siehe Abb. 2).

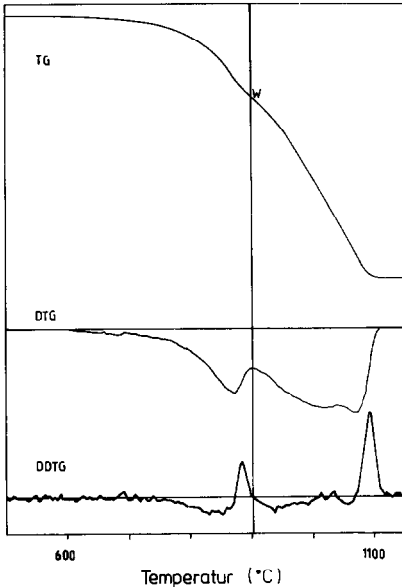


Abb. 2. Bereiche der  $\text{CaCO}_3$ - und der  $\text{BaCO}_3$ -Zersetzung einer Mischung  $0,16 \text{ CaCO}_3/0,84 \text{ BaCO}_3/\text{TiO}_2$  (W = Endpunkt der  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung).

Da infolge der Reaktionsführung das Ausklingen der  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung von der beginnenden  $\text{BaCO}_3$ -Zersetzung überlagert wird, sind die ermittelten Umsatzgrade ( $\alpha_w$ ) am Wendepunkt mit einem relativen Fehler von  $\pm 7\%$  behaftet. Trägt man diesen Umsatzgrad am Wendepunkt ( $\alpha_w$ ) in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt der Probe auf (Abb. 3), fällt die deutliche Abweichung vom theoretisch zu erwartenden Umsatz auf. Die relativ hohe Messunsicherheit rechtfertigt die dargestellte lineare Abhängigkeit, während die Abweichungen vom theoretischen Kurvenverlauf (gestrichelte Kurve) damit jedoch nicht zu erklären sind. Ebenso auffällig sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen  $\text{BaCO}_3$ -Chargen.

Für Mischungen mit  $\text{BaCO}_3$ -L werden durchschnittlich 200% des aus der chemischen Zusammensetzung errechneten Masseverlustes, abgeleitet aus dem Ca-Gehalt, für die erste Zersetzungsstufe gemessen. Andererseits entspricht der Gesamtumsatz dem theoretisch zu erwartenden Wert, so dass der erhöhte Umsatz im ersten Bereich der Zersetzungsreaktion auf die Zersetzung von  $\text{BaCO}_3$  zurückzuführen ist. Dabei muss aus der weiterhin deutlichen Gliederung in zwei Zersetzungsbereiche der Schluss gezogen werden, dass sich eine bestimmte Menge  $\text{BaCO}_3$  im Bezug auf die thermische Stabilität von der Hauptmenge der Substanz unterscheidet.

Die Teilchengrößenanalysen der verschiedenen Bariumcarbonate (s. Abb. 1) zeigen im Bereich von Teilchen  $< 1,5 \mu\text{m}$  einen Trend, der gleichsinnig mit dem Umsatzverhalten am Wendepunkt der TG-Kurve ist (Tabelle 2; Abb. 3).

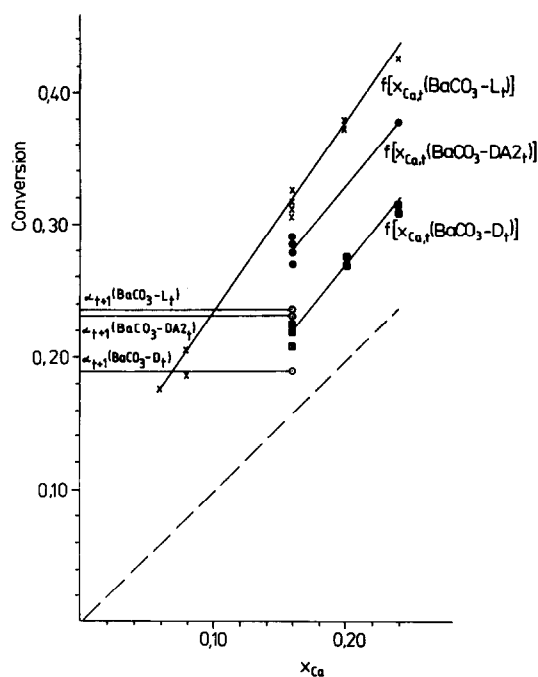


Abb. 3. Umsatzgrad am Wendepunkt in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt für Mischungen mit verschiedenen Bariumcarbonaten (L, DA 2, D) zur Zeit  $t$  und nach einem Jahr ( $t + 1$ ).

Der Effekt, dass durch Mahlprozesse entstandene kleine Teilchen u.a. auf Grund ihrer im Verhältnis zum Volumen grossen Oberfläche sehr reaktionsfreudig sind, ist hinlänglich bekannt [1,2].

Die nach Kissinger [6] berechneten Aktivierungsenergien für den ersten Zersetzungsbereich deuten ebenfalls darauf hin, dass aktivierte Teilchen bei der Reaktion eine wesentliche Rolle spielen. Für den gefundenen Reaktionsverlauf können zwei mögliche Mechanismen diskutiert werden.

TABELLE 2

Umsatzgrad ( $\alpha_w$ ), Partikelgrösse und Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) der Zersetzung verschiedener Bariumcarbonate zu verschiedenen Zeiten

	Bariumcarbonat		
	L	DA 2	D
$\alpha_{w,t}$	0,32	0,27	0,23
$\alpha_{w,t}/\alpha_{w,th.}$	2,00	1,70	1,40
$\alpha_{w,t+1}$	0,25	0,23	0,19
$\alpha_{w,t+1}/\alpha_{w,th.}$	1,55	1,40	1,20
Partikelgrösse < 1,5 $\mu\text{m}$ (%)			
zur Zeit $t$	37	32	1,5
zur Zeit $t + 1$	32	18	0,8
$E_{A,t}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	46	59	233
$E_{A,t+1}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	208	175	178

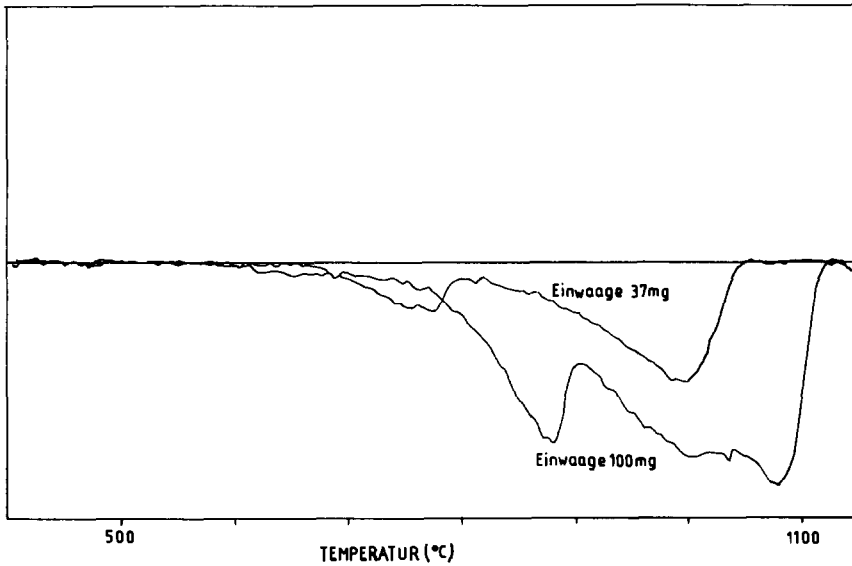


Abb. 4. DTG-Kurve einer Mischung mit  $\text{BaCO}_3\text{-L}$  bei verschiedenen Probenmengen.

(1) Durch aktivierte  $\text{BaCO}_3$ -Partikel wird die Bildung von Mischkristallen des Typs  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-x}(\text{CO}_3)_2$  angeregt, die eine geringere thermische Stabilität als  $\text{BaCO}_3$  selbst aufweisen. Verbindungen dieser Art sind mehrfach beschrieben worden [7–9]. Für das Vorliegen solcher Mischkristalle haben wir bisher keine Hinweise gefunden (XRD), wobei das Vorliegen in amorpher Form nicht auszuschliessen ist.

(2) Kleinste  $\text{BaCO}_3$ -Partikel sind aufgrund ihrer grossen Oberfläche so aktiviert, dass ihre thermische Stabilität auf das Niveau des  $\text{CaCO}_3$  gesunken ist.

DTA-Untersuchungen mit verschiedenen Probenmengen unterstützen diese Annahme.

Für eine Mischung mit  $\text{BaCO}_3\text{-L}$  wurde beispielsweise bei einer Einwaage von 37 mg ein relativer Umsatzgrad  $\alpha_{w,t}/\alpha_{w,th.} = 1,33$  gefunden (s. auch Abb. 4). Dem Bereich der  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung schliesst sich ein relativ breiter Bereich mit nur langsam steigender Zersetzungsgeschwindigkeit an. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die geringere Menge  $\text{CaCO}_3$  die Zersetzung bei relativ niedriger Temperatur abgeschlossen ist und konform bei dieser Temperatur nur die reaktivsten  $\text{BaCO}_3$ -Teilchen zersetzt werden. Darauf folgt die Reaktion weiterer aktivierter  $\text{BaCO}_3$ -Partikel, bis die eigentliche Bariumcarbonat Zersetzung beginnt.

### Langzeituntersuchungen

Die thermogravimetrische Analyse der Mischungen mit  $\text{BaCO}_3\text{-L}$  wurde nach einem Jahr ( $t + 1$ ) wiederholt. Dabei konnten signifikante Änderungen

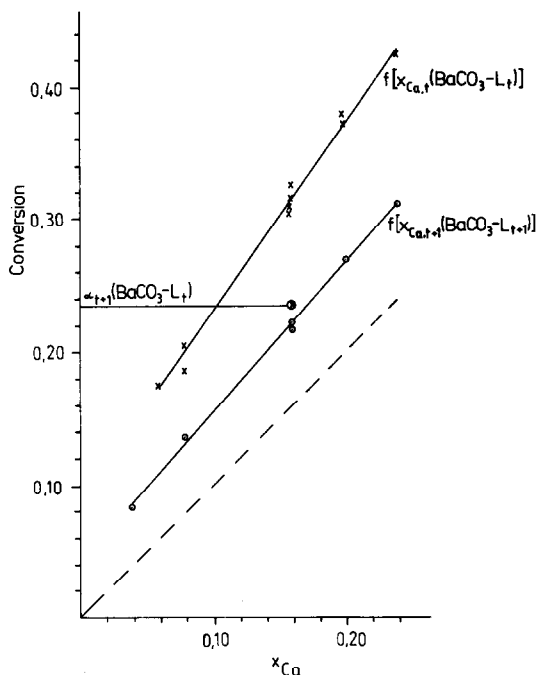


Abb. 5. Umsatzgrad am Wendepunkt der TG-Kurve in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt für Mischungen mit  $\text{BaCO}_3\text{-L}$  zur Zeit  $t$  und  $t+1$  (gestrichelte Kurve = theoretischer Verlauf).

im Umsatzverhalten festgestellt werden. Untersuchungen an neu hergestellten Mischungen unter Verwendung der schon vor einem Jahr benutzten Rohstoffe bestätigen dieses Ergebnis (Abb. 5). Die mit “ $t+1$ ” indizierten Grössen stellen die Resultate der nach einem Jahr durchgeführten Messungen an den hergestellten Mischungen mit den alten Rohstoffen dar. Es ist eine erhebliche Verringerung des Umsatzgrades  $\alpha_w$  zu verzeichnen, wobei auch hier wieder deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen  $\text{BaCO}_3$ -Chargen auftreten. Zum Vergleich sind in Abb. 3 die Messergebnisse für die 1 Jahr alten Proben (Ca-Gehalt 16 mol%) eingetragen.

In einem zeitlichen Abstand von einem halben Jahr ( $t+1/2$ ) wurden die Teilchengrössenanalysen der Bariumcarbonate wiederholt. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, verringert sich der Anteil der Partikel  $< 3 \mu\text{m}$  signifikant.

Die Ergebnisse der Umsatzgradbestimmung am Wendepunkt der TG-Kurve für eine Mischung mit 16 mol% Ca, der Teilchengrössenanalyse sowie des Ganges der Aktivierungsenergie zu den Zeiten  $t$  bzw.  $t+1$  sind Tabelle 2 zu entnehmen. Die erheblichen Unterschiede im Reaktionsverhalten der verschiedenen Bariumcarbonate werden auch hier deutlich.

Die Tatsache, dass der Umsatzgrad am Wendepunkt mit zunehmendem Alter der Carbonate sinkt, als auch der Umstand, dass die Zahl der kleinen Teilchen abnimmt und die der grossen steigt, weist deutlich auf die Rolle aktivierter  $\text{BaCO}_3$ -Teilchen für den Kalzinationsprozess hin. Damit sollte es

möglich werden, diesen Prozess für die Herstellung Ca-haltiger Ausgangspulver für Bariumtitanatkeramiken auf der Grundlage granulometrischer Daten zu optimieren.

#### LITERATUR

- 1 U. Steinicke, *Z. Chem.*, 22 (1982) 397.
- 2 A. Reller, *Chimia*, 38 (1984) 457.
- 3 M. Maciejewski, *Thermochim. Acta*, 142 (1989) 175.
- 4 Z.A. Omran, *Thermochim. Acta*, 145 (1989) 271.
- 5 T.R. Rao, *Chem. Eng. Res. Des.*, 67 (1989) 38.
- 6 H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
- 7 A. Bellanca, *Period. Mineral.*, 12 (1941) 127.
- 8 H. Huber, *Z. Techn. Phys.*, 23 (1942) 1.
- 9 E.P. Ostachenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 20 (1956) 1105.