

S ÚSTAVA $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ ZA HYDROTERMÁLNYCH PODMIENOK

I. Kremičito-hlinité sféroidy ako východiskové materiály

LADISLAV ŠTEVULA, JÁN PETROVIČ, MÁRIA KUBRANOVÁ

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 24. 4. 1974

Rozprašovaním kryštalického kremičitého materiálu s obsahom 10, 30 a 50 % Al_2O_3 v horáku s teplotou plameňa 2100 °C sa pripravili sféroidy. Tvarom a zložením sú sféroidy podobné sklovitému podielu elektrárenských popolčiek. Za použitia rgt. difrakcie, elektrónovej mikroskopie a infračervenej absorpčnej spektroskopie sledovalo sa fázové zloženie, mikroštruktúra a stupeň zoskelnenia sféroidov. Kremičito-hlinitý materiál možno podľa obsahu Al_2O_3 uviesť úplne alebo čiastočne do sklovitého stavu. Produkt sféroidizácie je málo porézny a dochádza v ňom k odmiešaniu fáz podobne ako v technickej surovine—popolčeku.

ÚVOD

Pod pojmom „sféroid“ budeme rozumieť guľovitý útvar pripravený z kryštalického kremičitého materiálu rozprašeného v plameni teploty 2100 °C. Sféroid je sústavou dvoch fáz, sklovitej a kryštalickej, z ktorých jedna môže tvoriť vnútro alebo povrch sféroidu.

Kremičito-hlinité sféroidy sa zvolili ako modelová sústava pre štúdium vlastností sklovitého sféroidického podielu elektrárenských popolčiek, ktorého hlavnými zložkami je kyslíčnik kremičitý a kyslíčnik hlinitý [1]. Obsah Al_2O_3 u rôznych popolčiek je premenlivý a môže dosiahnuť hodnoty až 50 %. Ďalšie zložky ako CaO , MgO , Fe_2O_3 , alkálie — sa v sklovitom podieli popolčeka nachádzajú v menšom množstve a neovplyvňujú v podstatnej miere chemizmus a mechanizmus reakcií medzi popolčekom a hydroxidom vápenatým za hydrotermálnych podmienok. Okrem obsahu SiO_2 v kryštalickom podieli popolčeka ovplyvňuje sféroidickú, v podstate kremičito-hlinitú fázu kryštalochemické fázové zloženie reakčných produktov autoklávovania a teda ich vážne vlastnosti pri výrobe lahčených stavebných materiálov.

S ohľadom na publikované údaje, znamenajú získané výsledky prehĺbenie a doplnenie poznatkov o sústave $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ za hydrotermálnych podmienok.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Spôsob prípravy kremičito-hlinitých východiskových materiálov sa volil tak, aby sa získali sféroidy podobné sklovitej fáze elektrárenského popolčeka.

Kremičitý a kremičito-hlinitý materiál s obsahom 10, 30 a 50 % Al_2O_3 sa pripravil vykryštalizovaním kremičitého gélu a koprecipitovaných kremičito-hlinitých gélov pri teplote 1500 °C.

Na sféroidizáciu sa použil kryštalický materiál s čiastočkami rozmerov

maximálne 40 μm , ktoré vo svietiplyn-kyslíkovom plameni upraveného horáka sféroidizovali [2].

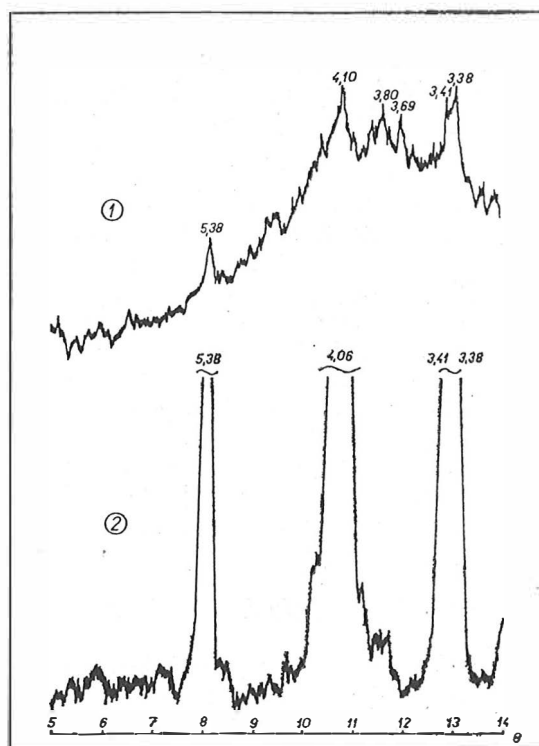
Pre sledovanie mikroštruktúry sféroidov technickej suroviny izolovali sa tieto plavením z popolčiek Opatovice a Nováky.

Použité prístroje

Vlastnosti sféroidov sa sledovali za použitia rtg. difraktografu fy Philips, elektrónového riadkovaceho mikroskopu Stereoscan (Cambridge), elektrónového mikroskopu Tesla BS-242 (odtlačky) a infračerveného absorpčného spektrofotometru Perkin-Elmer 221.

Výsledky

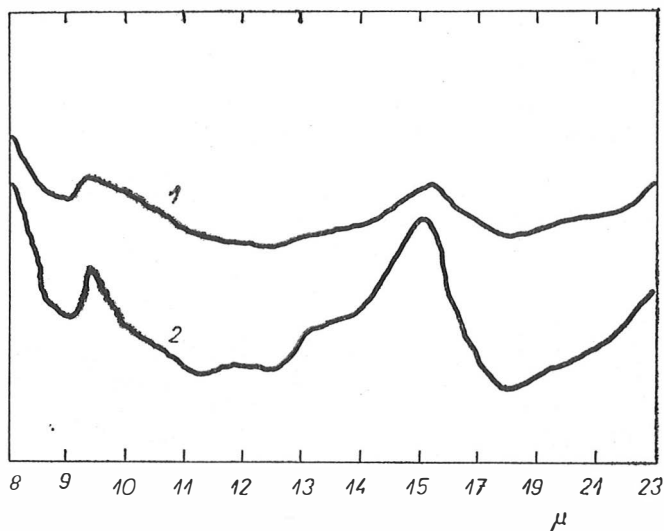
Pomocou rtg. difrakčnej analýzy sa zistilo, že vykryštalizované gély obsahujú cristobalit, prípadne cristobalit a mullit, ktorých difrakčné čiary sú vyvinuté ostré a intenzívne. Rtg. difrakčné záznamy sféroidov vykazujú výrazne zvýšené pozadie a difúzny pás v oblasti 8—14 θ , z ktorého napr. u vzorky SiO_2 s obsahom 50 % Al_2O_3 vystupujú čiary malej intenzity (obr. 1).



Obr. 1. Rtg. difrakčný záznam sféroidizovaného (1) a kryštalického (2) kremičito-hlinitého materiálu s obsahom 50 % Al_2O_3 .

Zo vzoriek získaných v plameni horáka sa na stereoscane zhotovili snímky, na ktorých vidieť tvar a charakter povrchu sféroidov. Na obr. 2 sú to sféroidy SiO_2 , podlhovasté a sklovitého vzhľadu — hutné aj porézne.

Sféroidy SiO_2 s obsahom 10, 30 a 50 % Al_2O_3 sú prevážne kompaktné a hutné. Niektoré sú pokryté zdanlivo poréznou vrstvou (obr. 3, 4, 5). Pri veľkom zväčšení pomocou elektrónového mikroskopu vidieť detailnejšie mikroštruktúru sféroidov. Z obr. 6 je zrejмый amorfný, zoslinutý charakter povrchu sféroidu s obsahom 30 % Al_2O_3 . Z povrchu vystupujú zaoblené čiastočky ztuhnuté pri náhlom ochladení bubliniek taveniny [3]. Na obr. 7 vidieť časť povrchu sféroidu, na ktorom sa nachádzajú početné, nerovnomerne rozmiestnené a nepravidelne ohraničené miesta vzhľadu taveniny. Jednotlivé ostrovčeky taveniny s pozitívnym reliéfom majú mikroštruktúru odlišnú od základnej hmoty. Kvapôčky sklovitej fázy v základnej hmote prejavili veľkú tendenciu zmenšiť svoj povrch, ale nedošlo k ich rovnomernému dispergovaniu v dôsledku rýchleho a veľkého teplotného spádu. Vo vzorke dochádza k odmiešaniu fáz, ktoré je charakteristické pre mikroheterogenitu sklovitých dvoj- a trojzložkových sústav, v ktorých jednou zložkou je SiO_2 [4], [5].



Obr. 12. Záznam infračerveného absorpčného spektra sféroidizovaného (1) a kryštalického (2) mullitu.

Z obr. 8 a 9 je zrejmé, že na povrchu kompaktných sféroidov technologickej suroviny sa vytvorili amorfné, zaoblené a ztuhlé kvapôčky taveniny, ktoré majú sklovitý vzhľad. Povrch sféroidov je neporézny. Na obr. 10 a 11 vidieť detail povrchu sféroidov, z ktorého vyplýva, že v nich dochádza k odmiešaniu fáz [6].

Stupeň zoskelenia sféroidov výrazne charakterizuje záznam infračerveného absorpčného spektra. Pri porovnávaní intenzít absorpčných pásov kryštalického materiálu a sféroidov vidieť, že so zmenšovaním sa pomeru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

vo vzorkách, znižuje sa stupeň zoskelenia. Na spektre mullitu kryštalického a sféroidického [7] vidieť v oblasti 8,5—9,5 μm výraznejší rozdiel, ktorý je dôkazom rôzneho stavu porovnávaných vzoriek (obr. 12).

Metódou FMIR (Frustrated Multiple Internal Reflectance) sa zistilo, že celistvé sféroidy SiO_2 s obsahom 30 % Al_2O_3 majú povrchové vrstvy sklovitého charakteru. Z výraznejšieho spektra rozomletých sféroidov možno usudzovať na vyšší stupeň usporiadania štruktúr prítomných fáz.

DISKUSIA

Pri rozprašovaní jemného kryštalického materiálu dochádza k jeho čiastočnej aglomerácii, čo má za následok zmenšenie merného povrchu produktu sféroidizácie. Podiel sféroidov s väčším priemerom znamená však určitú výhodu pri sledovaní priebehu reakcií sféroidov s hydroxidom vápenatým mikroskopickými metódami.

Podľa stupňa zoslinutia v dôsledku rôzneho usporiadania štruktúry fáz sféroidov, resp. podľa stupňa rekryštalizácie sklovitého povrchu sféroidov mení sa charakter čiar rgt. difrakčných záznamov.

Heterogenná mikroštruktúra odmiešaných fáz syntetických i technologických sféroidov môže ovplyvniť proces ich rozpúšťania a hydratácie za prítomnosti hydroxidu vápenatého a teda kryštalochemické fázové zloženie produktov autoklávovania resp. ich pevnosti [8], [9].

Rozdiely na zázname infračerveného absorpčného spektra a FMIR spektra kryštalického a sféroidického materiálu nasvedčujú tomu, že kryštalické kremičito-hlinité materiály možno podľa pomeru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ úplne alebo čiastočne uviesť do sklovitého stavu.

ZÁVER

Ako ukázali výsledky, možno kryštalické kremičito-hlinité materiály použiť tým zariadením sféroidizovať a dosiahnuť podľa obsahu Al_2O_3 v kremičitom materiáli určitého stupňa zoskelenia a vytvoriť tak podmienky blízke technologickým. Pri mikroskopickom porovnávaní technologických a syntetických sféroidov sa ukázalo, že existuje určitá analógia v morfológii a odmiešaní fáz. Pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie a FMIR metódy sa dokázalo, že podľa experimentálnych podmienok môže vo sféroidoch existovať sklovitá fáza, resp. sklo-kryštalická sústava, čo môže ovplyvniť reakčný mechanizmus a fázové zloženie sústavy $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ za hydrotermálnych podmienok.

LITERATÚRA

- [1] Šauman Z.: *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, IV. diel. str. 122, Tokyo 1968.
- [2] Štavula L., Pisárčik M., Čorba J.: *Silikáty* 2, 18 (1975).
- [3] Schwiete H. E., Rehfeld G.: *Ber. Deut. Keram. Ges.* 45, 352 (1968).
- [4] MacDowell J. F., Beall G. H.: *J. Amer. Cer. Soc.* 52, 17 (1969).
- [5] Roy R.: *J. Am. Cer. Soc.* 43, 670 (1960).
- [6] Galachov F. J., Konovalova S. F.: *Izv. AN SSSR, sérija chimičeskaja*, No. [8] 1373 (1964).

- [7] Eipeltauer E.: Silikattechnik 17, 180 (1966).
[8] Busch H., Petzold A.: Silikattechnik 22, 13 (1971).
[9] Masson C. R.: Journal of The Iron and Steel Institute, 210, [2] 89 (1972).

СИСТЕМА CaO—SiO₂—Al₂O₃—H₂O В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
УСЛОВИЯХ
I. СИЛИКАТОАЛЮМИНИЕВЫЕ СФЕРОИДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ
В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ладислав Штевула, Ян Петрович, Мария Кубранова

Институт неорганической химии САН, Братислава

Разбрызгиванием кристаллического силикатного материала, содержащего 10, 30 и 50 % Al₂O₃, в горелке с температурой пламени 2100 °С сфероиды, которые по форме и составу похожи на стекловидную фракцию золы-уноса электростанций. С помощью рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии поглощения исследовались состав фаз, микроструктура и степень стеклования сфероидов. Было установлено, что силикатоалюминиевый материал можно сфероидизировать и в зависимости от содержания Al₂O₃ и вызвать его полное или частичное стеклование. На основании исследования микроструктуры сфероидов было установлено, что продукт сфероидизации имеет низкую пористость и в нем, подобно как и в техническом сырье — золе-уносе, выделяются отдельные фазы.

Рис. 1. Рентгеновская дифракционная запись сфероидизированного (1) и кристаллического (2) силикатоалюминиевого материала, содержащего 50 % Al₂O₃.

Рис. 2. Стереозлектронограмма сфероидов SiO₂.

Рис. 3. Стереозлектронограмма сфероидов, содержащих 10 % Al₂O₃.

Рис. 4. Стереозлектронограмма сфероидов, содержащих 30 % Al₂O₃.

Рис. 5. Стереозлектронограмма сфероидов SiO₂, содержащих 50 % Al₂O₃.

Рис. 6. Электронограмма части поверхности сфероида SiO₂, содержащего 30 % Al₂O₃.

Рис. 7. Электронограмма ливации фаз в силикатоалюминиевом материале, содержащем 30 % Al₂O₃.

Рис. 8. Электронограмма сфероида золы-уноса Опатовице.

Рис. 9. Электронограмма сфероида золы-уноса Новаки.

Рис. 10. Электронограмма детали рис. 8.

Рис. 11. Электронограмма детали рис. 9.

Рис. 12. Запись инфракрасного спектра поглощения сфероидизированного (1) и кристаллического (2) муллита.

THE SYSTEM CaO—SiO₂—Al₂O₃—H₂O UNDER HYDROTHERMAL
CONDITIONS
I. SILICA—ALUMINA SPHEROIDS AS STARTING MATERIALS

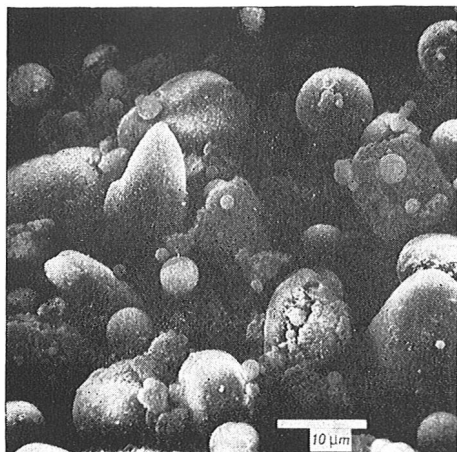
Ladislav Števuľa, Ján Petrovič, Mária Kubranová

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

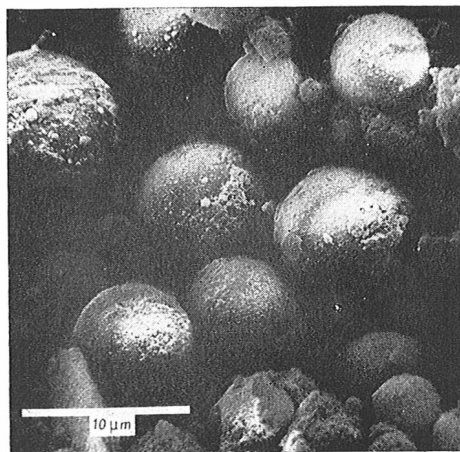
Spheroids were prepared by injecting crystalline silicic material containing 10, 30 and 50 % Al₂O₃ into a burner with a flame temperature of 2100 °C. In their shape and composition the spheroids are similar to the vitreous component of power station fly ash. Phase composition, microstructure and vitrification degree were studied by means of

X-ray diffraction, electron microscopy and infrared spectroscopy. It has been found that the silica-alumina material lends itself readily to spheroidizing, and is converted completely or partially into vitreous state. Microstructural studies of the spheroids provided the conclusion that the spheroidization product was of low porosity and that the process involves separation of phases similarly to the case of the technical raw material—fly ash.

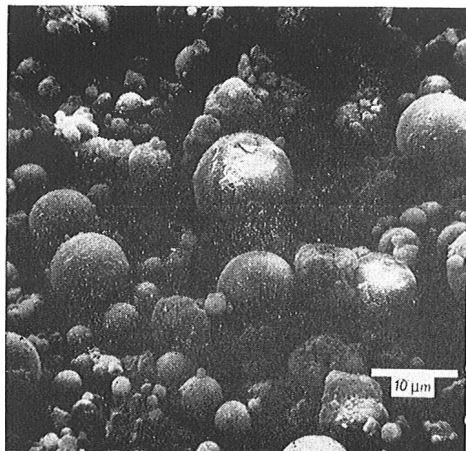
- Fig. 1. X-ray diffraction diagram of spheroidized (1) and crystalline (2) silico-alumina material containing 50 % Al_2O_3 .
- Fig. 2. Scanning electron micrograph of SiO_2 spheroids.
- Fig. 3. Scanning electron micrograph of spheroids containing 10 % Al_2O_3 .
- Fig. 4. Scanning electron micrograph of SiO_2 spheroids containing 30 % Al_2O_3 .
- Fig. 5. Scanning electron micrograph of SiO_2 spheroids containing 50 % Al_2O_3 .
- Fig. 6. Electron micrograph of the surface of a part of SiO_2 spheroid containing 30 % Al_2O_3 .
- Fig. 7. Electron micrograph of phase separation in silica-alumina material containing 30 % Al_2O_3 .
- Fig. 8. Electron micrograph of the Opatovice fly-ash spheroid.
- Fig. 9. Electron micrograph of a Nováky fly-ash spheroid.
- Fig. 10. Electron micrograph of a detail of Fig. 8.
- Fig. 11. Electron micrograph of a detail of Fig. 9.
- Fig. 12. Infrared absorption spectrum of spheroidized (1) and crystalline (2) mullite.



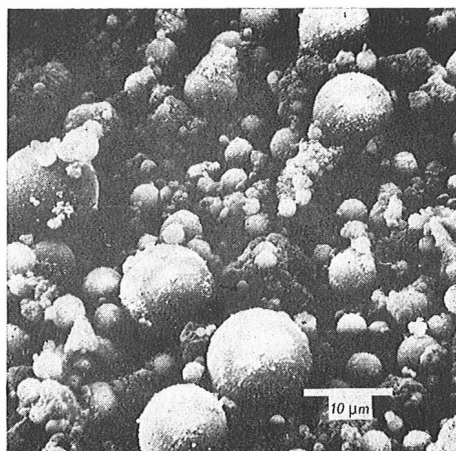
Obr. 2. Stereoelektronogram sféroidov SiO_2 .



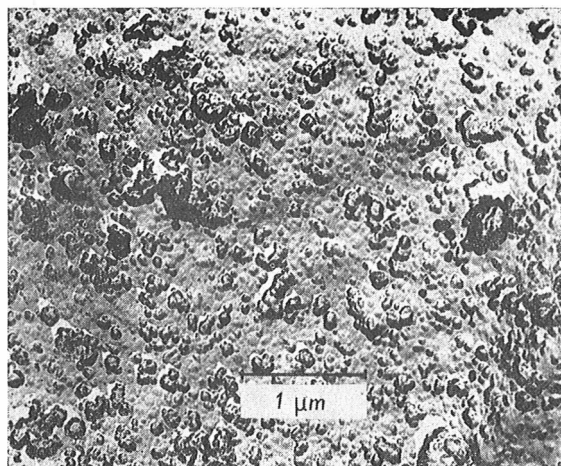
Obr. 3. Stereoelektronogram sféroidov SiO_2 s obsahom 10 % Al_2O_3 .



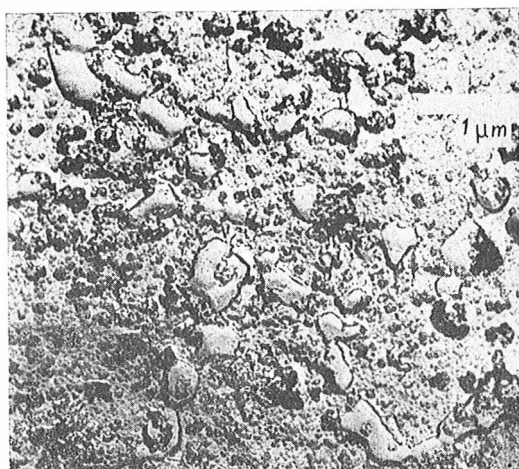
Obr. 4. Stereoelektronogram sféroidov SiO_2 s obsahom 30 % Al_2O_3 .



Obr. 5. Stereoelektronogram sféroidov SiO_2 s obsahom 50 % Al_2O_3 .

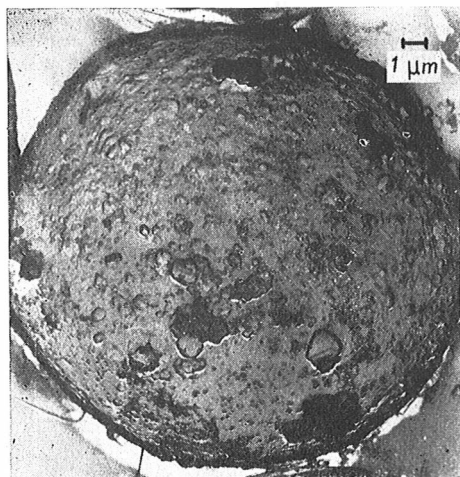


Obr. 6. Elektronogram časti povrchu sféroidu SiO_2 s obsahom 30 % Al_2O_3 .

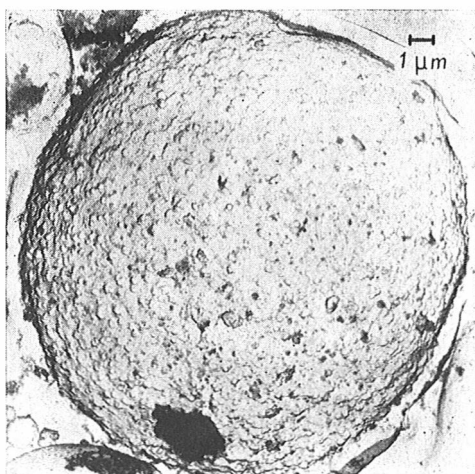


Obr. 7. Elektronogram odmiešania fáz v kremičito-hlinitom materiáli s obsahom 30 % Al_2O_3 .

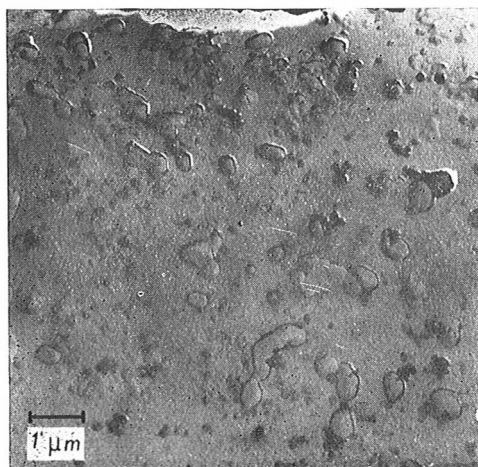
*L. Števíla, J. Petrovič, M. Kubranová:
Sústava CaO—SiO₂—Al₂O₃—H₂O za hydrotermálnych podmienok I*



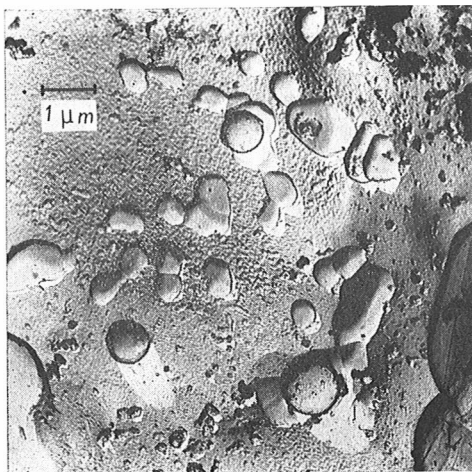
Obr. 8. Elektronogram sféroidu popolčeka Opatovice.



Obr. 9. Elektronogram sféroidu popolčeka Nováky.



Obr. 10. Elektronogram detailu obr. 8.



Obr. 11. Elektronogram detailu obr. 9.