

SYNTÉZA KALCIUMSILIKÁTHYDRÁTOV $\text{CaO/SiO}_2 = 0,5$ ZA HYDROTERMÁLNYCH PODMIENOK

LADISLAV ŠTEVULA, JÁN PETROVIČ

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 5, 809 34 Bratislava

Došlo 20. 6. 1979

Syntetizovali sa čisté kalciumsilikáthydráty s mólovým pomerom $\text{CaO/SiO}_2 = 0,5$ za hydrotermálnych podmienok pri 100—350 °C. Rtg. fázovou analýzou sa sledoval vplyv disperzity, pôvodu, stupňa premeny kremenné sklo \rightarrow β -cristobalit \rightarrow β -kremeň a prídavku K_2O , resp. KF na produkty hydrotermálneho procesu. Zistilo sa, že vznikajú zmesné fázy truscottitu s gyrolitom, prípadne apofylit a zeofylit.

ÚVOD

Z prírodných kalciumsilikáthydrátov $\text{CaO/SiO}_2 = 0,5$ sú známe okenit $\text{Ca}_{1,5}[\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, resp. nekoit $\text{Ca}_{1,5}[\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ a truscottit (reyerit) zloženia $\text{Ca}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ podobný gyrolitu $\text{Ca}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Tieto minerály sa vyskytujú v kontaktných zónach v paragenéze s apofylitom $\text{Ca}_4[(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2\text{KF}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ a zeolitmi v dutinách čadičov, resp. s β -kremeňom. Truscottit, gyrolit a zeofylit $\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2\text{F}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ možno považovať za sľudám podobné kalciumfylosilikáty [1].

Synteticky sa pripraví truscottit hydrotermálne pri teplotách nad 250 °C z rôznych východiskových materiálov. Syntéza okenitu, resp. nekoitu sa doposiaľ nepodarila, avšak sa predpokladá, že vzhľadom na pomerne vysoký obsah štruktúrálnej vody môže byť teplota hydrotermálneho procesu okolo 100 °C [2], [3]. Nekoit môže vzniknúť ako jeden z produktov zmesi portlandského cementu a kremeňa zatvrdnutej v autokláve [4].

Podľa pôvodu kremenného skla môže byť za podmienok syntézy prítomné v produktoch veľa kalciumsilikáthydrátov aj nezreagované kremenné sklo, prípadne produkty jeho premeny, ktorú ovplyvňuje spôsob výroby [5] a stupeň stochiometrie [6], [7].

Účelom práce bolo posúdenie vplyvu rôznych foriem SiO_2 a prídavku K_2O , resp. KF na fázové zloženie produktov hydrotermálnej syntézy.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Oxid vápenatý sa pripravil žíhaním CaCO_3 , p. a. (Lachema) pri 1000 °C (3 h). Oxid kremičitý sa použil v podobe β -kremeňa (brazílsky, sklársky, mikrokryštalický), disperzného SiO_2 (silica specpure — Johnson Matthey Lim., silica colloidal powder a silica pure precipitated-British Drug Houses Lim.) a kremenného skla z trubičiek (ČSSR — Severočeské sklárny, n. p., NDR — Jenaer Glasswerk, NSR — Heraeus, USA — Corning Glassworks). Kryštalický a sklovitý SiO_2 mal zrnitosť max. 25 μm .

Homogenizované práškové zmesi CaO a SiO_2 s mólovým pomerom $\text{CaO/SiO}_2 = 0,5$ ako vodná suspenzia sa v platinových kelímkoch podrobili hydrotermálnemu proces

v bombičkách z antikoroźneho materiálu plnených sčasti vodou pri teplote 350, 250 °C v trvaní 7 dní a pri teplote 100 °C v trvaní 14 dní.

Hydrotermálna syntéza zmesi CaO a disperzných druhov SiO₂ s prídavkom 2,5, 5,0 a 10,0 % K₂O sa vykonala pri teplote 250, 200 a 150 °C v trvaní 7 dní, s rovnakými prídavkami KF pri 200 °C v trvaní 7 dní.

Po ukončení hydrotermálneho procesu sa produkty identifikovali rtg. difrakto-gramom.

Podľa spektroskopického rozboru uvedeného v prospektoch je zrejme, že použité vzorky kremenného skla obsahujú ako prímes najmä hliník. Ďalšími kontaminujúcimi prvkami sú vápnik, železo, horčík, bór, prípadne zirkónium, sodík, nikel a meď. Pri celkovom znečistení skiel nepresahujúcom 0,5 hmotnostných % je podiel jednotlivých prvkov nepatrný až zanedbateľný.

VÝSLEDKY

Pri teplote 350 °C vzniká z vodnej suspenzie CaO a β-kremeňa o mólovom pomere CaO/SiO₂ = 0,5 fáza prejavujúca sa na rtg. difrakčnom zázname relatívne intenzívnymi čiarami 0,398, 0,316, 0,297 a 0,282 nm, ktoré neprislúchajú žiadnemu definovanému kalciumsilikáthydrátu ani nezreagovanému podielu niektorej formy SiO₂. Táto intermediárna fáza opakovaním hydrotermálneho procesu zaniká a mení sa na xonotlit.

Disperzné druhy SiO₂ reagujú za vzniku truscottitu, resp. xonotlitu a truscottitu až na nepatrný podiel SiO₂, ktorý nezreagoval a premenil sa na β-cristobalit.

Kremenné sklá ČSSR — A, NDR — B, NSR — C, USA — D, reagujú za vzniku truscottitu s intenzívnymi, čiastočne difúznymi rtg. difrakčnými čiarami. Produkt zo skla A obsahuje podiel nezreagovaného SiO₂ v podobe β-cristobalitu a β-kremeňa. Kremenné sklo B reaguje bezo zbytku, kým produkt zo skiel C a D obsahuje nezreagovaný β-cristobalit.

Za použitia práškového β-cristobalitu vzniká len nepatrné množstvo xonotlitu. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke I.

Niektoré produkty CaO/SiO₂ = 0,5 sa podrobili hydrotermálnemu procesu ešte raz za rovnakých podmienok. Sledovala sa tým stabilita produktu, prípadne jeho

Tabuľka I

Použité formy SiO₂ v zmesi s CaO a ich produkty po hydrotermálnom procese pri 350 °C

Mol. pomer C/S	SiO ₂	Fázové zloženie produktov po hydrotermálnom procese pri 350 °C
0,5	kremeň silica specpure silica colloidal silica pure prec. kremenné sklo A kremenné sklo B kremenné sklo C kremenné sklo D cristobalit	intermediárna fáza, xonotlit truscottit, cristobalit xonotlit, truscottit truscottit, cristobalit truscottit, cristobalit, kremeň zmesná fáza truscottit-gyrolit truscottit, cristobalit truscottit, cristobalit xonotlit

premena na iný kalciumsilikáthydrát. U niektorých primárnych produktov intermediárna fáza, resp. truscottit zaniká a sekundárnym produktom je xonotlit. Nezreagovaný podiel skla, resp. β -cristobalit sa pritom mení na β -kremeň.

Hydrotermálnemu procesu pri 350°C sa pre porovnanie podrobili aj vodné suspenzie vzoriek kremenného skla bez prídavku CaO . Zistilo sa, že stupeň premeny skla na β -cristobalit až β -kremeň je rozdielny podľa druhu (spôsobu výroby) použitého materiálu. Okrem kremenného skla D sa ostatné druhy menia na β -cristobalit, prípadne až na β -kremeň, u niektorých skiel na ich zmes v rôznom pomere. Predĺženie hydrotermálneho procesu kompletizuje premenu β -cristobalitu na β -kremeň. Stupeň premeny paralelných skúšok vzorky však nemusí byť v každom prípade rovnaký, čo nasvedčuje tomu, že premena je spontánnou reakciou. Tridymit, resp. niektorá z jeho modifikácií, ani ďalšia intermediárna fáza, resp. forma SiO_2 (keatit) nevzniká. Nezistili sa ani ďalšie modifikácie β -cristobalitu. Stupeň premeny práškového skla D s obsahom 0,1 % hliníka, resp. zirkónia a bóru je minimálny, kým sklo B nevzniká. Nezistili sa ani ďalšie modifikácie β -cristobalitu. Stupeň premeny práškového skla D s obsahom 0,1 % hliníka, resp. zirkónia a bóru je minimálny, kým sklo B s nepatrným obsahom prvkov má výrazný sklon k premene.

Pri teplote 250°C vzniká zo suspenzie CaO a kryštalických druhov SiO_2 pri $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,5$ intermediárna fáza čiastočne xonotlit. Časť β -kremeňa ostáva nezreagovaná. Z disperzných druhov SiO_2 ako aj z kremenného skla (B, C) vzniká truscottit, resp. zmesná fáza truscottitu s gyrolitom charakteristická výraznými, ale difúznymi rtg. difrakčnými čiarami. Kremičitá zložka reaguje bezo zbytku. Nezreagovaný podiel kryptokryštalického, resp. gélovitého SiO_2 sa neprejavuje difúznym pásom v okolí 11θ . Truscottit vznikajúci pri $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,5$ sa opakovaním hydrotermálneho procesu nemení.

β -cristobalit a kremenné sklo D sa nepoužilo z dôvodov ich nízkej aktivity už pri 350°C .

Tabuľka II

Použité formy SiO_2 v zmesi s CaO a ich produkty po hydrotermálnom procese pri 250°C

Mól. pomer C/S	SiO_2	Fázové zloženie produktov po hydrotermálnom procese pri 250°C
0,5	kremeň silica specpure silica colloidal silica pure prec. kremenné sklo A kremenné sklo B kremenné sklo C	intermediárna fáza, xonotlit truscottit truscottit truscottit truscottit, xonotlit truscottit truscottit, xonotlit

Použité východiskové materiály a rtg. fázové zloženie produktov hydrotermálneho procesu pri 250°C sa uvádza v tabuľke II.

Na syntézu kalciumsilikáthydrátov $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,5$ pri teplote 100°C sa použili len disperzné druhy SiO_2 , ktoré pri vyšších teplotách prejavili v porovnaní s kryštalickým a sklovitým SiO_2 vyššiu reakčnú sehopnosť. Vodné suspenzie reagovali v teflónových kelímkoch umiestnených v bombičkách. Z relatívne difúzných čiar rtg. difrakčných záznamov je zrejmé, že priamou reakciou vzniká tobermoritická fáza.

Zmesi s obsahom K_2O , resp. KF

Zo zmesi CaO a disperzného SiO_2 s mólovým pomerom $CaO/SiO_2 = 0,5$ s prídavkom 2,5, 5,0 a 10,0 % K_2O vzniká pri 250 °C v podstate truscottit s postupne sa znižujúcou intenzitou difrakcií v oblasti 3—4 Θ vzniká ešte jedna difrakcia výrazná (1,22 nm) a dve (0,603 a 0,289 nm) menšej intenzity.

Z vyššie uvedených zmesí pri 200 °C s nízkym obsahom K_2O difrakcie 0,97 a 0,263 nm zanikajú, s maximom 2,0 nm, resp. 0,283 nm sa posúvajú k 2,45 nm, resp. 0,289 nm — z čoho je zrejme, že truscottit s obsahom K_2O expanduje na gyrolitickú fázu. Súčasne sa zvyšuje intenzita difrakcií 1,22, 0,603, a 0,289 nm, ktoré patria apofylitu. Treba podotknúť, že pri $CaO/SiO_2 = 0,6$ apofylit nevzniká. Pri vyššom obsahu K_2O vzniká intermediárna fáza a napokon tobermoritická fáza. Zo zmesi bez K_2O vzniká truscottit, avšak v oblasti nízkych uhlov Θ má rtg. difrakčný záznam produktu gyrolitický profil — vznikajú totiž difrakcie 1,1 a 2,3 nm.

Pri teplote 150 °C sa intermediárna fáza so zvyšujúcim sa obsahom K_2O mení postupne na tobermoritickú fázu.

Fázové zloženie produktov $CaO/SiO_2 = 0,5$ s obsahom K_2O je zhrnuté v tabuľke III.

Tabuľka III

Produkty zmesi disperzného SiO_2 a CaO s prídavkami K_2O po hydrotermálnom procese pri 250, 200 a 150 °C

[°C]	Množstvo pridaného K_2O		
	2,5 %	5,0 %	10 %
250	truscottit	truscottit	defektný truscottit
200	truscottit → gyrolit apofylit	intermediárna fáza	tobermoritická fáza
150	intermediárna fáza	intermediárna fáza tobermoritická fáza	tobermoritická fáza

Syntéza zo zmesi CaO a disperzného SiO_2 s prídavkom 2,5, 5,0 a 10,0 % KF sa vykonala len pri 200 °C. Vzniká v podstate truscottit s podielom apofylitu. Pri vyššom obsahu KF sa zvýrazní profil rtg. difrakčného záznamu. Intenzívne difrakcie zeofylitu nie sú zrejme, prípadne koincidujú s difrakciami truscottitu.

Zmes zloženia apofylitu a zeofylitu sa pre porovnanie podrobila hydrotermálnemu procesu pri teplote 200 °C. Medzirovinné vzdialenosti produktov však nezodpovedajú údajom uvedeným v katalógu Powder diffraction file. Zo zmesi zloženia apofylitu vzniká totiž produkt prakticky totožný s fázou za prídavku K_2O , resp. KF, kým zo zmesi zloženia zeofylitu vzniká xonotlit.

DISKUSIA

Skutočnosť, že aj z disperzných druhov SiO_2 ostáva pri $CaO/SiO_2 = 0,5$ určitý podiel SiO_2 nezreagovaný, nasvedčuje tomu, že mólový pomer truscottitu môže byť vyšší než sa uvádza v literatúre. Stabilita truscottitu pripraveného z disperzného SiO_2

po opakovaní hydrotermálneho procesu je dôkazom výraznej reakčnej schopnosti tejto formy SiO_2 ako aj vhodných parametrov hydrotermálneho procesu.

Za použitia kremičitého materiálu s nízkym merným povrchom, resp. rozpustnosťou má poruchovú štruktúru, je nestály a môže dôjsť k jeho premenne na xonotlit podľa rovnice



ktorú uvádza Harker [2].

Vznik tobermoritickej fázy zo zmesi s mólovým pomerom $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,5$ pri nižšej teplote hydrotermálneho procesu je v súlade s údajom Taylora [3]. Rýchlosť rozpúšťania disperzného SiO_2 a β -kremeňa je rozdielna a závislá od stavu reagujúceho povrchu.

Podľa rozdielnej rozpustnosti, resp. reakčnej schopnosti jednotlivých polymorfických modifikácií, resp. intermediárnych typov SiO_2 vo vode, resp. vo vodnej suspenzii CaO — môžu vznikáť kalciumsilikáthydráty s diferencovaným mólovým pomerom CaO/SiO_2 . Pri kryštalizácii kremenného skla za hydrotermálnych podmienok majú zrejme jednotlivé formy a typy odlišné vlastnosti a v kryštalickom stave sú oveľa menej rozpustné ako v stave sklovitom.

Chemické zloženie (substitúcia kremíka hliníkom, zirkóniom) a fyzikálne vlastnosti (mikroštruktúra, odmiešanie, stav povrchu, spôsob výroby) skla zrejme vplyvávajú na jeho rozpustnosť a stupeň devitifikácie. Reakčná schopnosť skla vo vodnej suspenzii CaO je z tohto hľadiska odlišná, pretože u niektorých druhov môže prebehnúť spočiatku rýchla topochemická reakcia, ktorú neskôr brzdí pozvoľné rozpúšťanie skla v dôsledku obtiažnej difúzie iónov SiO_4^{4-} vrstvou produktu.

V produktoch hydrotermálnej syntézy je možné približne stanoviť podiel nezreagovaného β -kremeňa a kremenného skla (β -cristobalitu) digerovaním vzorky v roztoku H_3BO_3 , v ktorom sa truscottit a xonotlit rozpúšťa [8]. Kvantitatívne stanovenie nerozpustného zvyšku však komplikuje jeho čiastočná rozpustnosť v digerujúcom činidle.

ZÁVER

Za uvedených podmienok hydrotermálneho procesu vzniká z disperzných druhov SiO_2 maximálne množstvo zmesnej fázy truscottitu s gyrolitom s relatívne defektnou štruktúrou. Za použitia skiel je fázové zloženie produktov rozdielne podľa stupňa premeny sklovitého SiO_2 na β -cristobalit až β -kremeň, resp. podľa pôvodu použitého kremenného skla. Reakčná schopnosť β -kremeňa a β -cristobalitu je relatívne nízka. Prídavkom K_2O , resp. KF k východiskovej zmesi sa zmesná fáza truscottitu s gyrolitom mení vznikom apofylitu.

Literatúra

- [1] Strunz H., Micheelsen H.: *Naturwissenschaften* 45, 515 (1958).
- [2] Harker I. A.: *J. Amer. Cer. Soc.* 77, 521 (1964).
- [3] Taylor H. F. W.: *The Chemistry of Cements*, I. diel, str. 168, Academic Press, London and New York 1964.
- [4] Neese H., Spangenberg K., Weiskirchner W.: *Tonindustrie-Zeitung* 81, 325 (1957).
- [5] Borec T.: *Tavené horniny - tavený kremeň*. Nakladateľstvo Alfa, Bratislava 1970.
- [6] Hlaváč J., Vašková L.: *Silikáty* 9, 237 (1965).
- [7] Wagstaff F. E., Richards K. J.: *J. Amer. Cer. Soc.* 49, 118 (1966).
- [8] Mituzas Ju. I., Kaminaskas A. Ju., Mituzas A. Ju.: *Šestoj međunarodnyj kongress po chimii cementa*, tom II, kniha 1. Strojizdat, Moskva 1976.

L. Števíla, J. Petrovič:

СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ $\text{CaO/SiO}_2 = 0,5$
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ладислав Штевила, Ян Петрович

Институт неорганической химии САН, 809 34 Братислава

Проводили синтез чистых гидросиликатов кальция, с мол. отношением $\text{CaO/SiO}_2 = 0,5$ в гидротермальных условиях при температуре 100—350 °С. С помощью рентгеновского фазового анализа исследовали влияние дисперсности, происхождения, степени превращения кварцевое стекло $\rightarrow \beta$ -кристобалит $\rightarrow \beta$ -кварц и добавки K_2O , или KF на продукты гидротермального процесса. Было установлено, что образуются смешанно-слоистые фазы трускоттита с гиролитом, или апофиллит и цеофиллит.

SYNTHESIS OF $\text{CaO/SiO}_2 = 0.5$ CALCIUM SILICATE HYDRATES UNDER
HYDROTHERMAL CONDITIONS

Ladislav Števíla, Ján Petrovič

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

Pure calcium silicate hydrates with molar ratio $\text{CaO/SiO}_2 = 0.5$ were synthesized under hydrothermal conditions at 100—350 °C. X-ray phase analysis was used for studying the effect of dispersity, origin, transformation degree silica glass $\rightarrow \beta$ -cristobalite $\rightarrow \beta$ -quartz, and K_2O or KF addition on the products of the hydrothermal process. The synthesis was found to yield mixed-layer of truscottite and gyrolite, and also apophyllite and zeophyllite.