

## STANOVENIE OBSAHU 11Å TOBERMORITU V PRODUKTOCH HYDROTERMÁLNEHO PROCESU

VOJTECH HORVÁTH, JÁN PETROVIČ

Ústav anorganickej chémie SAV CCHV, Dúbravská cesta 5, 842 36 Bratislava

Došlo 9. 9. 1981

*Produkt syntézy 11 Å tobermoritu zo zmesi  $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  obsahuje 11 Å tobermorit, bez ohľadu na stupeň usporiadania štruktúry produktu, ak molybdátová metóda preukáže prítomnosť kalciumhydrosilikátov s dvojitými refazcami tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$ . Jeho obsah priamo určuje zistený podiel molybdénaktívneho  $\text{SiO}_2$  v danom kondenzačnom stupni. Jednoznačnosť stanovenia je zabezpečená vylúčením možnosti kontaminácie produktu xonolitom.*

### ÚVOD

Hamid [3] určil kryštalovú štruktúru prírodného 11Å tobermoritu z Zeilbergu a teoreticky zdôvodnil možnosť existencie ako 11Å tobermoritu s jednoduchými refazcami, tak aj s dvojitými refazcami tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$  s pravdepodobným vzorcom  $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Pre 11Å tobermorit vznikajúci priamou hydrotermálnou syntézou boli zistené len dvojité trojlánkové refazce tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$  [1, 2]. Jednoduché refazce boli zistené pre 11Å tobermorit vznikajúci čiastočnou dehydratáciou 14Å tobermoritu pri 100 °C [2]. Hydrotermálnou reakciou zmesi  $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  ( $\text{SiO}_2$  vo forme  $\beta$ -kremeňa) s molárnym pomerom  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,83$  (C/S) vzniká pri teplote 140 °C aj po značnom predĺžení procesu produkt neobsahujúci xonolit (dvojité refazce tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$ ). Pomocou molybdátovej metódy bolo zistené, že ako medzi-produkty vznikajú kalciumhydrosilikáty s postupne narastajúcim kondenzačným stupňom tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$ .

Najskôr vzniká „vápnom bohatá fáza“, ktorú tvoria kremičitany s izolovanými tetraédrami a skupinami tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$ , pričom ich vzájomný pomer je funkciou doby trvania procesu. Predĺžením procesu sa vytvára C—S—H (I) fáza, pre ktorú je charakteristické, že obsahuje už aj kremičitany s refazovitými aniónmi, pričom sa vytvárajú až makroanióny typu  $(\text{SiO}_3^-)_n$ .

V poslednej fáze sú identifikovateľné dvojité refazce tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$ , vzniká 11Å tobermorit.

Miera obsahu 11Å tobermoritu sa najčastejšie charakterizuje uvedením jeho kryštalinity v produkte [4]. Aj keď kryštalinitu je možné určiť rôznymi spôsobmi, je potrebné mať na rtg difrakčnom zázname produktu charakteristické difrakcie 11Å tobermoritu pri  $d = 2,97$  a 11,3Å.

Práca rieši možnosť stanovenia 11Å tobermoritu v produktoch hydrotermálneho procesu (neobsahujúcich xonolit) bez ohľadu na stupeň usporiadania štruktúry, pomocou molybdátovej metódy. Stanovenie-určenie podielu kremičitanov, ktorých anióny vytvárajú dvojité refazce tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$  si vyžaduje prípravu štandardov zo sústavy  $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  s definovaným podielom kremičitanov s jednoduchými refazcami (C—S—H (I) fáza) a dvojitými refazcami tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$  (11 Å tobermorit).

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

C—S—H fázy boli pripravené reakciou východiskovej zmesi CaO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O s pomerom C/S=1,0; 1,5; 2,0 pužitím disperzného SiO<sub>2</sub>, pri teplote 100°C po 24 hodinách.

Obsah tobermoritu bol sledovaný v produktoch hydrotermálneho procesu východiskovej zmesi CaO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O (SiO<sub>2</sub> vo forme β-kremeňa) s pomerom C/S=0,67 (gyrolit) a 0,83 (tobermorit) pri teplote 140°C po 5; 7; 10; 15; 18; 24; 36; 48; 60; 72; 100; 150 hodinách a 10; 15 dňoch trvania reakcie.

Pre hydrotermálny proces boli použité nasledovné materiály:

- β-kremeň s obsahom SiO<sub>2</sub> 99,3 %, zrnitosť < 5.10<sup>-5</sup> m
- disperzné SiO<sub>2</sub> (Silica colloidal powder, The British Drug Houses LTD.), obsah SiO<sub>2</sub> 96,9 %
- CaO pripravené 2 hodinovou dekarbonatizáciou CaCO<sub>3</sub> p. a. pri 1100°C
- H<sub>2</sub>O (prevarená destilovaná voda)

Obsah nezreagovaného SiO<sub>2</sub> v produktoch bol stanovený nepriamo, určením maxima optickej hustoty reakčných roztokov molybdátovej metódy podľa Alexandra [5].

Standards a produkty boli hodnotené pomocou rtg difrakčnej analýzy a DTA. Pre rtg difrakciu sa použil difraktograf Philips-PW 1049 s CuKα žiarením. Pre DTA bolo použité zariadenie vlastnej konštrukcie s pallplatovými termočlánkami a registráciou pomocou kompenzačného zapisovača EZ-2, pri rýchlosti vzostupu teploty 50°C/min.

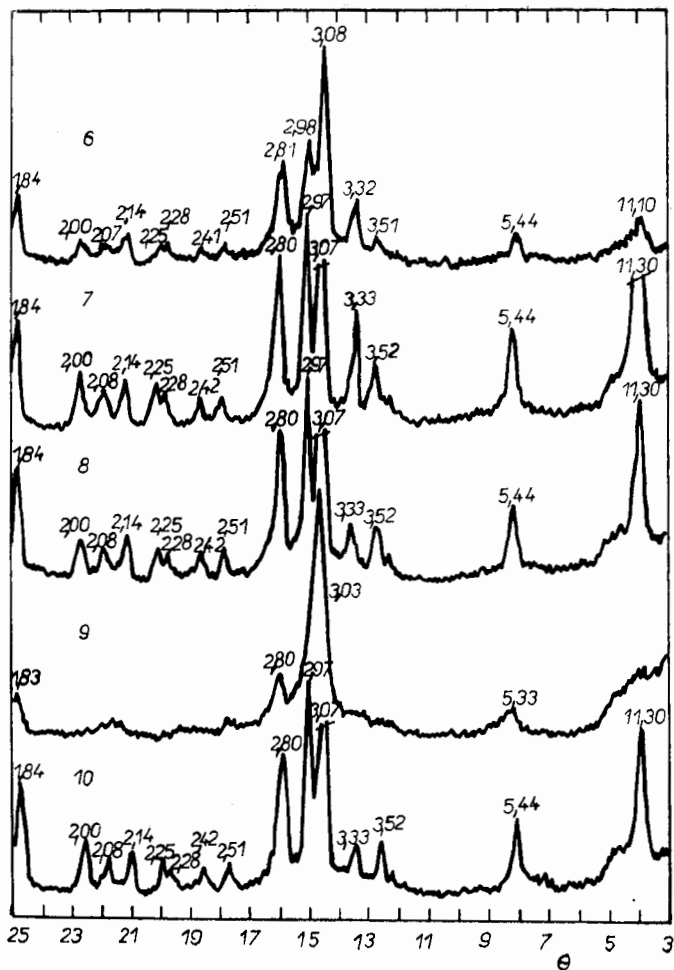
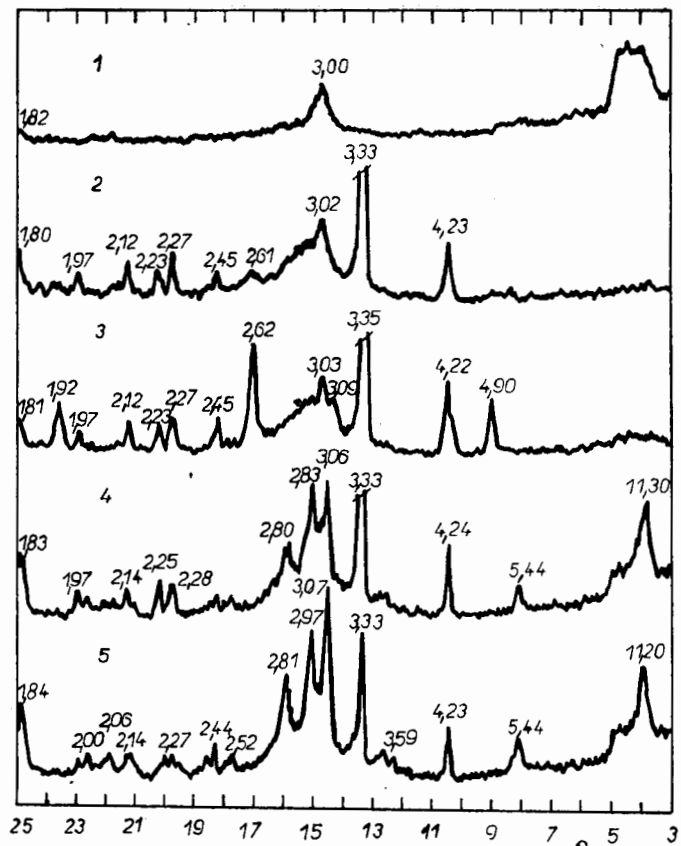
Experimentálne podmienky molybdátovej metódy použitej na overenie aniónovej štruktúry štandardov a stanovenie 11Å tobermoritu boli už popísané [2]. K stanoveniu je potrebné použiť oba spôsoby prípravy reakčného roztoku. Konečná hodnota extinkcie  $E_{\beta}$  odpovedajúca podielu molybdénaktívnej formy SiO<sub>2</sub> bola určovaná priamo. Molybdátové krivky boli vynášané na základe registrácie zmeny extinkcie reakčného roztoku.

## Štandardy

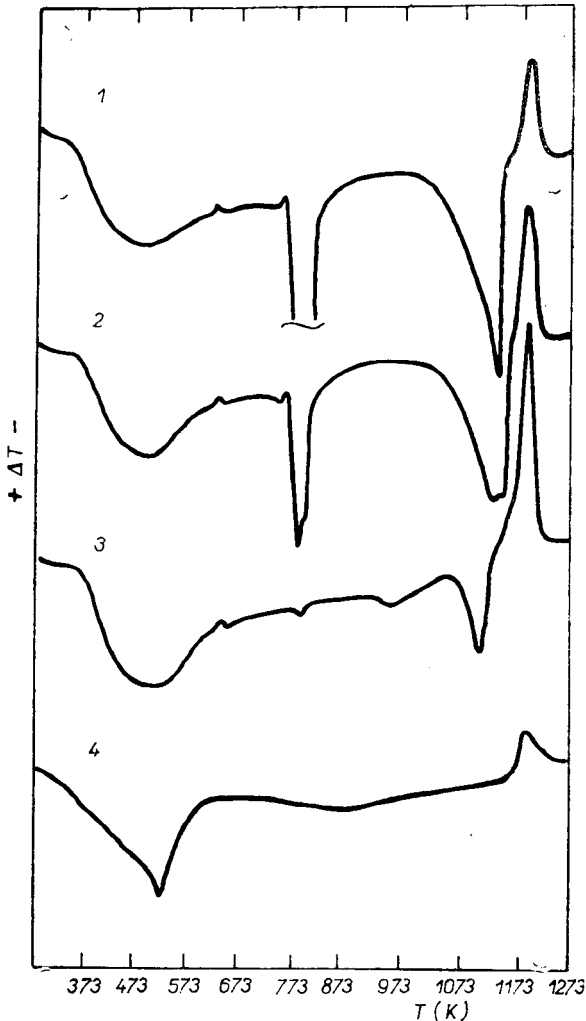
K stanoveniu sú potrebné dva štandardy, u štandardu tobermoritu sa požaduje čo najvyšší obsah dvojitých reťazcov tetraédrov [SiO<sub>4</sub>], u C—S—H (I) fázy viazanie tetraédrov [SiO<sub>4</sub>] takého stupňa ako v makroaniónoch (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub>. 11Å tobermorit sme získali z Ústavu anorganickej chémie AV NDR, C—S—H (I) fáza vhodných vlastností bola vybraná z radu pripravených C—S—H fáz.

Rtg difrakčný záznam 11Å tobermoritu (obr. 1, záznam 8) obsahuje všetky difrakcie v požadovanej relácii intenzít. DTA krivka (obr. 2, krivka -4) poukazuje na vysoký stupeň usporiadania jeho štruktúry. Rýchlostná konštanta reakcie 11Å tobermoritu s kyselinou molybdénovou, získaná z molybdátovej krivky (obr. 3, kr. 4), je  $k = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Táto hodnota sa zhoduje s k pre xonolit, charakteristický dvojitými reťazcami tetraédrov [SiO<sub>4</sub>]. C—S—H fázy boli hodnotené podobne. Na obr. 1, z. 1 je rtg difrakčný záznam fázy s pomerom C/S = 1,0. Fázy s pomerom C/S = 1,5 a 2,0 obsahovali Ca(OH)<sub>2</sub>, čo potvrdzujú aj DTA krivky

Obr. 1. Rtg difrakčné záznamy: 1 — C—S—H s C/S = 1,0, 2 — produkt s C/S = 0,67; 10 h, 3 — C/S = 0,83; 10 h, 4 — C/S = 0,67; 24 h, 5 — C/S = 0,83; 36 h, 6 — C/S = 0,83; 48 h, 7 — C/S = 0,67; 72 h, 8 — štandardný 11 Å tobermorit a C/S = 0,83; 15 dní, 9 — C/S = 0,67; 72 h (disperzné SiO<sub>2</sub>), 10 — C/S = 0,83; 72 h (disperzné SiO<sub>2</sub>).



Stanovenie obsahu IIA tobermoritu v produktoch hydrotermálneho procesu



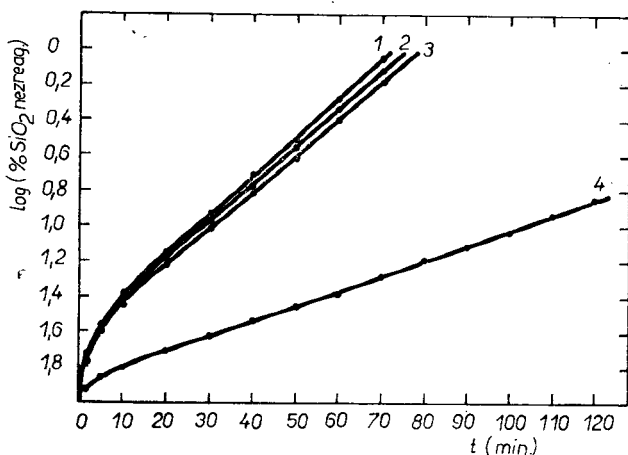
Obr. 2. DTA krivky C—S—H fáz a štandardného tobermoritu: 1 — fáza C/S = 2,0, 2 — fáza C/S = 1,5, 3 — fáza C/S = 1,0.

(obr. 2, kr. 1, 2). Pre výber štandardu obsahujúceho kremičitany s jednoduchými refazcami tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$  bola použitá molybdátová metóda. Molybdátová krivka C—S—H fázy s C/S = 1,0 (obr. 3, kr. 3) dokazuje prítomnosť týchto kremičitanov. Z obrázku je tiež zrejmé, že vo fázach s C/S = 1,5 a 2,0 sú prítomné kremičitany s nižším kondenzačným stupňom (krivka 1, 2).

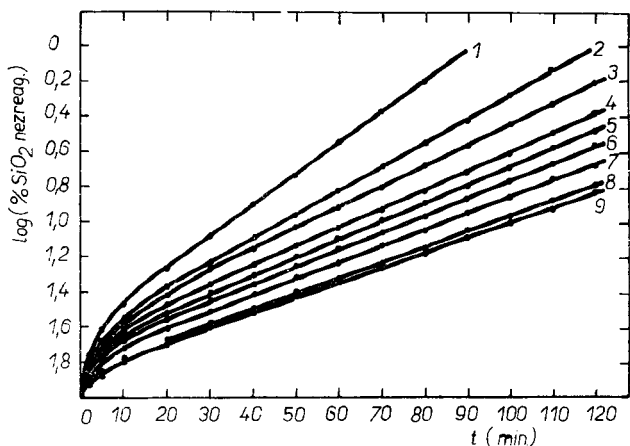
### Princíp stanovenia 11Å tobermoritu

11 Å tobermorit s dvojitými refazcami tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$  vzniká cez C—S—H (I) fázu (jednoduché refazce). Zistený podiel kremičitanov s dvojitými refazcami tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$  v produktoch hydrotermálnej syntézy odpovedá obsahu

11 Å tobermoritu. Pri vzniku 11 Å tobermoritu sú v produkte prítomné aj kremičitany s jednoduchými refazcami tetraédrov i s nižším kondenzačným stupňom. S ohľadom na zloženie štandardov (tabuľka II) bola pomocou molybdátovej metódy zostrojená kalibračná krivka (obr. 4, 5), ktorá vyjadruje vzťah medzi rýchlostnou konštantou reakcie mechanickej zmesi štandardov a molárnym podielom  $\text{SiO}_2$  vo forme tobermoritu. Použitie metódy na stanovenie obsahu 11 Å tobermoritu v produktoch hydrotermálneho procesu dáva hodnotu rýchlostnej konštanty, ktorej prislúcha podiel  $\text{SiO}_2$  vo forme tobermoritu podľa kalibračnej krivky. Takto zistený podiel, podobne ako u kalibračnej krivky udáva obsah tobermoritu len vzhľadom na prítomné kalciumhydrosilikáty s jednoduchými refazcami



Obr. 3. Molybdátové krivky C—S—H fáz a štandardného tobermoritu: 1 — fáza C/S = 2,0, 2 — fáza C/S = 1,5, 3 — fáza C/S = 1,0.



Obr. 4. Molybdátové krivky mechanickej zmesi štandardov s definovaným podielom  $\text{SiO}_2$  vo forme tobermoritu: 1 — 0,10, 2 — 0,20, 3 — 0,30, 4 — 0,40, 5 — 0,50, 6 — 0,60, 7 — 0,70, 8 — 0,80, 9 — 0,90.

tetraédrov [SiO<sub>4</sub>]. Preto je potrebné určiť podiel pripadajúci na kalciumhydrosilikáty, ktorých aniónová štruktúra je molybdátovou metódou rozlíšiteľná od štruktúry štandardov a určiť obsah nezreagovaného SiO<sub>2</sub>. Jedná sa o kremičitany s nižším kondenzačným stupňom, ktorých podiel zistíme predĺžením priamkovej časti molybdátovej krivky na osu ordinát. Z obr. 3 vyplýva, že aj štandardy majú pomerne vysoký obsah nízkokondenzovaných kremičitanov, ich skutočný obsah je však nižší, pretože použitý spôsob prípravy reakčného roztoku nevyklučuje úplne možnosť depolymerizácie časti rozpúšťaním vznikajúcich kremičitých kyselín. K upresneniu zloženia je potrebné použiť, pre všetky vzorky, aj druhý spôsob prípravy reakčného roztoku [2] a nasledovným sledovaním zmeny extinkcie sa zistí poloha skutočného bodu zlomu na molybdátovej krivke [6]. Porovnaním polôh týchto zlomov u jednotlivých vzoriek bolo upravené pôvodne zistené zloženie štandardov ako aj výsledok stanovenia u jednotlivých produktov. Výsledky stanovenia uvádzame v tabuľkách I a II.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hydrotermálnym procesom pri teplote 140 °C, z východiskovej zmesi CaO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O (SiO<sub>2</sub> vo forme β-kremeňa) s pomerom C/S = 0,83 po 5 a 7 hodinách, vznikajú produkty, ktorých rŕg difrakčné záznamy len naznačujú vznik C—S—H (I) fázy, pritom je zrejímavý vysoký podiel zložiek východiskovej zmesi, čo potvrdili

Tabuľka I

Výsledky stanovenia 11 Å tobermoritu v produktoch hydrotermálneho procesu z východiskovej zmesi s C/S = 0,83

Vzorka	$k \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$	A	B	C	D	E	F
5h	5,10	0,00	—	—	—	—	—
7h	4,90	0,00	—	—	—	—	—
10h	4,72	0,00	—	—	—	—	—
15h	4,55	<0,10	0,60	0,28	<0,07	0,095	<0,06
18h	4,55	<0,10	0,60	0,28	<0,07	0,080	<0,065
24h	3,30	0,16	0,53	0,24	0,11	0,045	0,10
36h	2,55	0,37	0,39	0,15	0,28	0,030	0,27
48h	2,38	0,50	0,43	0,22	0,40	0,020	0,39
60h	2,24	0,65	0,34	0,18	0,54	0,009	0,53
72h	2,17	0,73	0,48	0,23	0,55	0,003	0,55
100h	2,18	0,72	0,33	0,16	0,60	0,000	0,60
150h	2,16	0,74	0,28	0,18	0,67	0,000	0,67
10d	1,96	1,00	0,21	0,14	0,93	0,000	0,93
15d	1,96	1,00	0,13	0,09	0,96	0,000	0,96

Vysvetlivky k tabuľkám:

A — podiel SiO<sub>2</sub> vo forme tobermoritu podľa kalibračnej krivky

B — podiel SiO<sub>2</sub> vo forme kremičitanov s nižším kondenzačným stupňom podľa molybdátovej krivky

C — podiel SiO<sub>2</sub> vo forme kremičitanov s nižším kondenzačným stupňom, len vplyvom depolymerizácie počas prípravy reakčného roztoku

D — konverzia molybdénaktívnej formy SiO<sub>2</sub> na 11Å tobermoritu

E — podiel nezreagovaného SiO<sub>2</sub> v produktoch (podľa Alexandra)

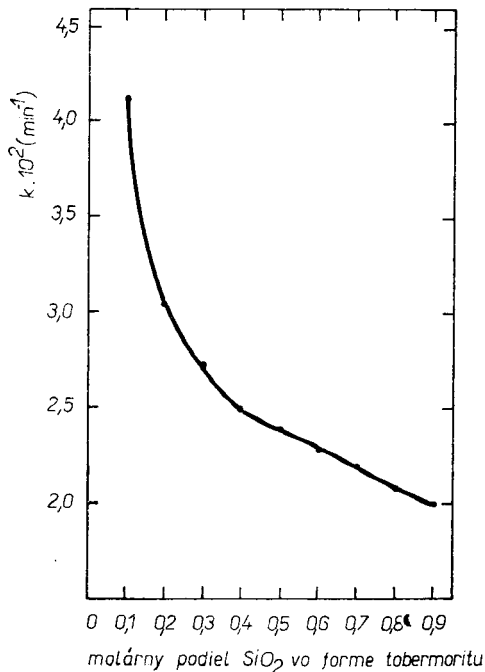
F — konverzia SiO<sub>2</sub> na 11Å tobermoritu

a — podiel SiO<sub>2</sub> vo forme kremičitanov s jednoduchými reťazcami tetraédrov [SiO<sub>4</sub>] (tabuľka II)

Tabuľka II

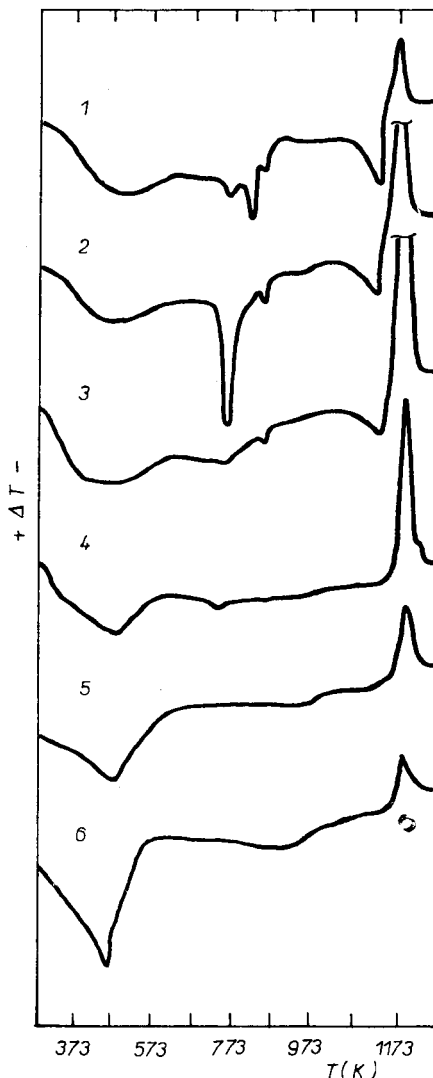
Charakteristika štandardov a výsledky stanovenia 11A tobermoritu v produktoch hydrotermálneho procesu z východiskovej zmesi s C/S = 0,67

Vzorka	$k \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$	A	B	C	D	E	F
11A tober.	1,96	1,00	0,22	0,16	0,94	0,000	0,94
C—S—H C/S = 1,0	4,70	0,00	0,56	0,24	0,68 (a)	0,000	0,68 (a)
C—S—H C/S = 1,5	4,89	0,00	—	—	—	—	—
C—S—H C/S = 2,0	5,05	0,00	—	—	—	—	—
5h	4,61	< 0,10	0,61	0,36	< 0,08	0,430	< 0,05
7h	4,61	< 0,10	0,61	0,36	< 0,08	0,390	< 0,05
10h	4,30	< 0,10	0,55	0,29	< 0,08	0,370	< 0,05
15h	3,34	0,15	0,57	0,31	0,11	0,350	0,07
18h	3,34	0,15	0,57	0,31	0,11	0,320	0,07
24h	2,42	0,46	0,37	0,20	0,38	0,300	0,26
48h	2,15	0,74	0,44	0,15	0,53	0,280	0,38
60h	2,16	0,74	0,33	0,17	0,62	0,280	0,45
72h	2,02	0,89	0,34	0,14	0,71	0,320	0,48
100h	2,19	0,71	0,34	0,22	0,62	0,270	0,45
150h	2,07	0,83	0,42	0,30	0,73	0,250	0,55
10d	2,01	0,90	0,23	0,18	0,86	0,230	0,66
15d	1,96	1,00	0,13	0,11	0,98	0,215	0,77



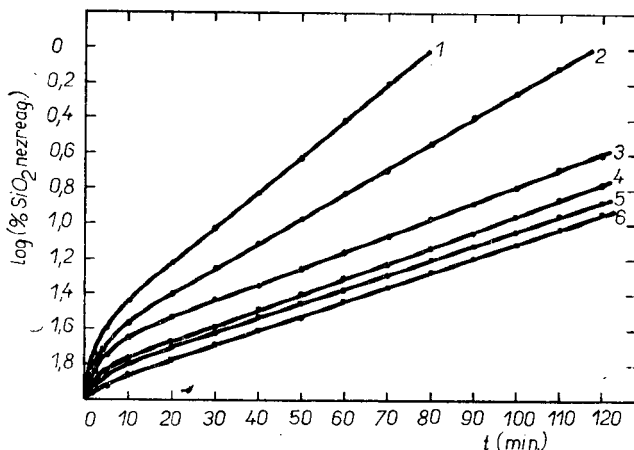
Obr. 5. Kalibračná krivka na základe molybdátových kriviek mechanických zmesí na obr. 4.

aj krivky DTA. Obr. 1, z. 3 a obr. 6, kr. 1 dokazuje vznik C—S—H (I) fázy v produkte po 10 hodinách. Po 15 hodinách bola na rtg difrakčnom zázname evidentná určitá separácia difrakcií v oblasti  $d = 2,80\text{--}3,20 \text{ \AA}$ ,  $\beta$ -kremeň a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sú stále prítomné, DTA krivka (obr. 6, kr. 2) potvrdzuje ich relatívny úbytok a narastanie množstva vznikajúcej C—S—H (I) fázy, prípadne aj vznik tobermoritu (separácia difrakcií). Produkt po 18 hodinách sa javí podobne. Po 24 hodinách sa tendencia separácie difrakcií v oblasti  $d = 2,80\text{--}3,20 \text{ \AA}$  zosilňuje, ovšem charakteristické difrakcie  $11 \text{ \AA}$  tobermoritu nie sú ešte jasne rozlíšiteľné. DTA krivka tohto produk-

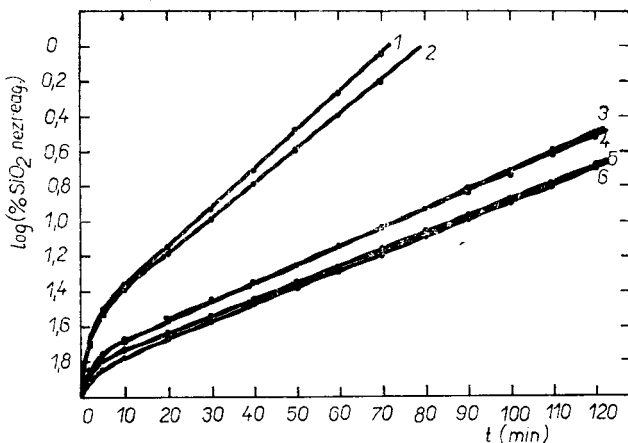


Obr. 6. DTA krivky produktov hydrotermálneho procesu z východiskovej zmesi s  $\text{C/S} = 0,33$  a trvaním procesu: 1 — 10 h, 2 — 15 h, 3 — 24 h, 4 — 36 h, 5 — 60 h, 6 — 15 dní.





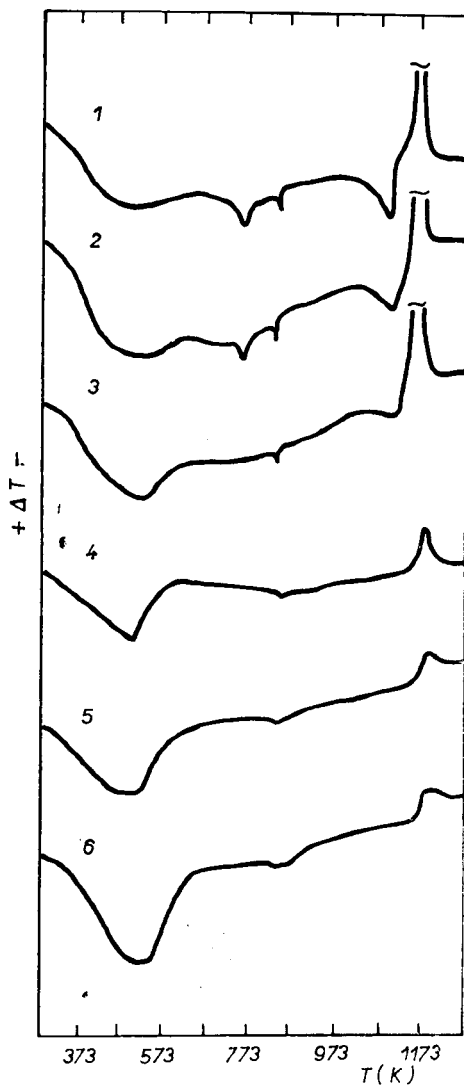
Obr. 7. Molybdátové krivky produktov hydrotermálneho procesu z východiskovej zmesi s C/S = 0,83 s trvaním procesu: 1 — 10 h, 2 — 24 h, 3 — 72 h, 4 — 150 h, 5 — 10 dní, 6 — 15 dní.



Obr. 8. Molybdátové krivky produktov hydrotermálneho procesu z východiskovej zmesi s C/S = 0,83 s trvaním procesu: 1 — 5 h, 2 — 15 h, 3 — 36 h, 4 — 48 h, 5 — 100 h, 6 — 60 h.

tu (obr. 6, kr. 3) potvrdzuje prítomnosť nezreagovaného  $\beta$ -kremeňa a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Exotermná výchylka pri 1073—1173 K sa zatiaľ ešte zväčšuje. Podľa obr. 1, z. 5 produkt po 36 hodinách reakcie obsahuje 11 Å tobermorit, pritom sú stále prítomné východiskové látky. DTA krivka (obr. 6, kr. 4) naznačuje zvyšovanie stupňa usporiadania štruktúry produktu [7]. Ďalším predĺžením procesu sa zosilňujú charakteristické difrakcie 11 Å tobermoritu (obr. 1, z. 8). východiskové látky neboli registrované v produkte po 60 hodinách procesu rtg difrakciou ani DTA (obr. 6, kr. 5).

Molybdátové krivky svedčia o narastaní obsahu 11 Å tobermoritu v produktoch s dobou trvania procesu (obr. 7, 8). Hodnoty rýchlostných konštánt, odpovedajúci obsah 11 Å tobermoritu v produktoch, veľkosť a vplyv jednotlivých korekcií

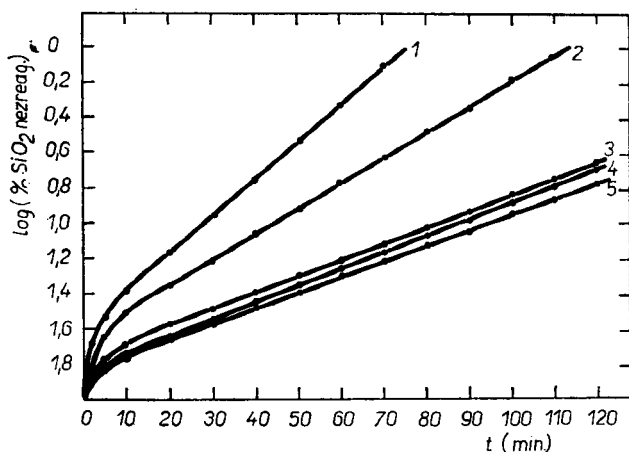


Obr. 9. DTA krivky produktov hydrotermálneho procesu z východiskovej zmesi s  $C/S = 0,67$  s trvaním procesu: 1 — 10 h, 2 — 15 h, 3 — 24 h, 4 — 36 h, 5 — 60 h, 6 — 15 dní.

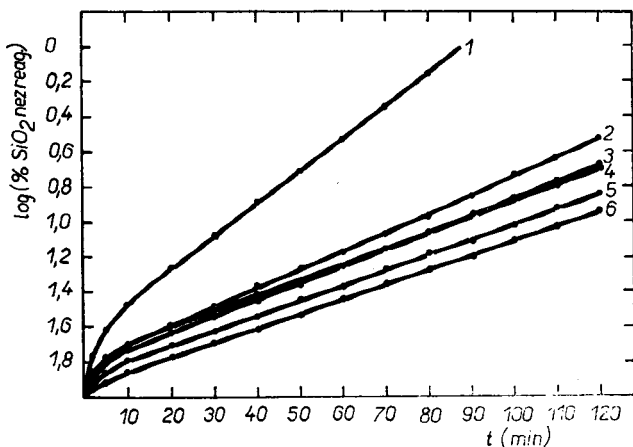
(podiel nízkokondenzovaných kremičitanov a podiel nezreagovaného  $SiO_2$ ) na výsledok stanovenia uvádzame v tabuľke I.

Hydrotermálnou reakciou pri použití východiskovej zmesi s pomerom  $C/S = 0,67$  ( $SiO_2$  vo forme  $\beta$ -kremeňa) 11 Å tobermorit vzniká cez už spomenuté medzi-produkty podstatne skôr ako v prípade  $C/S = 0,83$ . Výsledky stanovenia tejto skupiny produktov uvádzame v tabuľke II. Pribeh syntézy je možno sledovať na obr. 1, 9, 10, 11.

Boli pripravené produkty s obomi pomermi C/S aj pri použití disperzného  $\text{SiO}_2$  ako formy  $\text{SiO}_2$  vo východiskovej zmesi, s trvaním syntézy 15 a 72 hodín. Ako vyplýva z obr. 1, z-9, 10 11 Å tobermorit vzniká len z východiskovej zmesi s pomerom C/S = 0,83. Je pravdepodobné, že takýto rozdiel v porovnaní s použitím  $\beta$ -kremeňa je výsledkom rôzneho mechanizmu rozpúšťania týchto dvoch foriem  $\text{SiO}_2$  v priebehu reakcie.



Obr. 10. Molybdátové krivky produktov hydrotermálneho procesu z východiskovej zmesi s C/S = 0,67 a trvaním procesu: 1 — 5 h, 2 — 15 h, 3 — 48 h, 4 — 100 h, 5 — 72 h.



Obr. 11. Molybdátové krivky produktov hydrotermálneho procesu z východiskovej zmesi s C/S = 0,67 a trvaním procesu: 1 — 10 h, 2 — 24 h, 3 — 60 h, 4 — 150 h, 5 — 10 dní, 6 — 15 dní.

## ZÁVER

Molybdátová metóda je vhodná na stanovenie obsahu 11 Å tobermoritu, pretože umožňuje určiť podiel  $\text{SiO}_2$  tvoriaci dvojité refrazce tetraédrov  $[\text{SiO}_4]$ . Toto kritérium, vzhľadom na povahu fáz, v ktorých 11 Å tobermorit vzniká, umožňuje pojednávať o jeho obsahu podstatne skôr, ako iné identifikačné metódy. Existuje určitá možnosť vylúčenia nepriaznivého vplyvu koexistencie xenotlitu na výsledok stanovenia. Viedlo by to k možnosti stanovenia 11 Å tobermoritu aj v technologických produktoch.

Pri molárnych pomeroch východiskových zmesí  $\text{C/S} < 0,83$  je pre vznik 11 Å tobermoritu hydrotermálnou reakciou rozhodujúca použitá forma  $\text{SiO}_2$ .

Časti tejto práce a práce [2] vznikli v rámci spolupráce medzi Ústavom anorganickej chémie CCHV Slovenskej akadémie vied a Centrálnym ústavom anorganickej chémie Akadémie vied NDR. Publikované výsledky úzko naväzujú na prácu [1]. Ďakujeme za spoluprácu Prof. Dr. W. Wiekerovi a Dr. A. Winklerovej.

## Literatúra

- [1] Winkler A., Wiek W.: Z. anorg. allg. Chem. 451, 45 (1979).
- [2] Horváth V., Petrovič J.: Silikáty 25, 347 (1981).
- [3] Hamid S. A.: Z. Kristallogr. 154, 189 (1981).
- [4] Hara N., Midgley H. G.: Cem. Concr. Res. 10, 213 (1980).
- [5] Alexander G. B.: J. Amer. Chem. Soc. 75—76, 5655 (1953).
- [6] Stade H.: Z. anorg. allg. Chem. 446, 5 (1978).
- [7] Kalousek G. L.: Proc. 5th, Int. Symp. Chem. Cements 3, 523 (1969), Tokyo 1968.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ 11 Å ТОБЕРМОРИТА В ПРОДУКТАХ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Войтех Горват, Ян Петрович

*Институт неорганической химии САН, 842 36 Братислава*

Кристалличность 11 Å тоберморита в продуктах гидротермического процесса можно определять разными способами [4], однако на рентгеновской дифракционной записи исследуемого продукта необходимо иметь характеристические дифракции 11 Å тоберморита при  $d = 2,97$  и  $11,3$  Å.

Использование молибдатного метода представляет возможность определения 11 Å тоберморита без учета степени упорядочения структуры продукта, а именно определением доли  $\text{SiO}_2$ , связанной в анионах, образующих двойные цепи тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Для определения необходимо располагать двумя установленными стандартами, т. е. 11 Å тоберморитом с двойными цепями тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и C—S—H (I) фазой, в которой образование цепи достигает той же степени как в макроанионах  $(\text{SiO}_3^-)_n$ .

Ряд механических смесей стандартов, рассматриваемый с помощью молибдатного метода, дает калибрационную кривую (рис. 4, 5), выражающую отношение между величиной константы скорости реакции смесей с молибденовой кислотой и молярной долей  $\text{SiO}_2$  в виде тоберморита.

С помощью молибдатного метода, используемого для определения 11 Å тоберморита, получали представление о росте его содержания во время гидротермического процесса из смесей  $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  ( $\text{SiO}_2$  в виде  $\beta$ -кварца, гранулометрический состав  $< 5 \cdot 10^{-5}$  м) с отношением  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$  и  $0,67$  при температуре  $140^\circ\text{C}$  (не образуется ксонотлит). Коррекцию результатов проводили с учетом  $\text{SiO}_2$  в низкоконденсированных силикатах и непрореагированной  $\text{SiO}_2$  и приводят в таблицах I и II.

Рис. 1. Рентгеновские дифракционные записи: 1 — C—S—H с  $\text{C/S} = 1,0$ , 2 — продукт с  $\text{C/S} = 0,67$ ; 10 ч, 3 —  $\text{C/S} = 0,83$ ; 10 ч, 4 —  $\text{C/S} = 0,67$ ; 24 ч, 5 —  $\text{C/S} = 0,83$ ; 36 ч, 6 —  $\text{C/S} = 0,83$ ; 47 ч, 7 —  $\text{C/S} = 0,67$ ; 72 ч, 8 —  $\text{C/S} = 0,83$ ; 15 дней,

- 9 —  $C/S = 0,67$ ; 72 ч (дисперсионная  $\text{SiO}_2$ ), 10 —  $C/S = 0,83$ ; 72 ч (дисперсионная  $\text{SiO}_2$ ).
- Рис. 2. ДТА кривые C—S—H фаз и стандартного тоберморита: 1 — фаза  $C/S = 2,0$ , 2 — фаза  $C/S = 1,5$ , 3 — фаза  $C/S = 1,0$ .
- Рис. 3. Молибдатные кривые C—S—H фаз и стандартного тоберморита: 1 — фаза  $C/S = 2,0$ , 2 — фаза  $C/S = 1,5$ , 3 — фаза  $C/S = 1,0$ .
- Рис. 4. Молибдатные кривые механических смесей стандартов с установленной фракцией  $\text{SiO}_2$  в виде тоберморита: 1 — 0,10, 2 — 0,20, 3 — 0,30, 4 — 0,40, 5 — 0,50, 6 — 0,60, 7 — 0,70, 8 — 0,80, 9 — 0,90.
- Рис. 5. Калибрационная кривая на основании молибдатных кривых механических смесей на рис. 4.
- Рис. 6. ДТА кривые продуктов гидротермического процесса из исходной смеси с  $C/S = 0,83$  с длительностью процесса: 1 — 10 ч, 2 — 15 ч, 3 — 24 ч, 4 — 36 ч, 5 — 60 ч, 6 — 15 дней.
- Рис. 7. Молибдатные кривые продуктов гидротермического процесса из исходной смеси с  $C/S = 0,83$  с длительностью процесса: 1 — 10 ч, 2 — 24 ч, 3 — 72 ч, 4 — 150 ч, 5 — 10 дней, 6 — 15 дней.
- Рис. 8. Молибдатные кривые продуктов гидротермического процесса из исходной смеси с  $C/S = 0,83$  с длительностью процесса: 1 — 5 ч, 2 — 15 ч, 3 — 36 ч, 4 — 48 ч, 5 — 100 ч, 6 — 60 ч.
- Рис. 9. ДТА кривые продуктов гидротермического процесса из исходной смеси с  $C/S = 0,67$  с длительностью процесса: 1 — 10 ч, 2 — 15 ч, 3 — 24 ч, 4 — 36 ч, 5 — 60 ч, 6 — 15 дней.
- Рис. 10. Молибдатные кривые продуктов гидротермического процесса из исходной смеси с  $C/S = 0,67$  с длительностью процесса: 1 — 5 ч, 2 — 15 ч, 3 — 48 ч, 4 — 100 ч, 5 — 72 ч.
- Рис. 11. Молибдатные кривые продуктов гидротермического процесса из исходной смеси с  $C/S = 0,67$  с длительностью процесса: 1 — 10 ч, 2 — 24 ч, 3 — 60 ч, 4 — 150 ч, 5 — 10 дней, 6 — 15 дней.

## DETERMINATION OF THE CONTENT OF 11 Å TOBERMORITE IN HYDROTHERMAL PROCESS PRODUCTS

Vojtech Horváth, Ján Petrovič

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava*

Crystallinity of 11 Å tobermorite in the products of hydrothermal processes can be determined in various ways [4]; however, the X-ray diffraction pattern of the product in question has to show the characteristic diffractions of 11 Å tobermorite at  $d = 2.97$  and 11.3 Å.

Application of the molybdate method allows to determine 11 Å tobermorite regardless of the degree of structural arrangement of the product by determining the part of  $\text{SiO}_2$  bound in anions which form double chains of  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedrons. The determination requires two defined standards, 11 Å tobermorite with double chains of  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedrons and the C—S—H (I) phase in which the chain-linking has attained the same degree as in  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  macroanions.

A series of mechanical mixtures of standards evaluated by the molybdate method provides a standard curve (Figs. 4, 5). This curve expresses the relation between the rate constant value of the reaction of the mixtures with molybdic acid and the molar part of  $\text{SiO}_2$  in the form of tobermorite.

Using the molybdate method in the determination of 11 Å tobermorite we have obtained a picture of the increase in its content in the course of hydrothermal synthesis from mixtures  $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  ( $\text{SiO}_2$  in the form of  $\beta$ -quartz, grain size  $< 5 \cdot 10^{-5}$  m) with the ratio  $\text{CaO/SiO}_2 = 0.83$  and 0.67 at 140 °C (xonotlite is not formed). The values were corrected with respect to  $\text{SiO}_2$  in low condensed silicates, and to non-reacted  $\text{SiO}_2$ ; they are listed in Table I and II.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns: 1 — C—S—H with  $C/S = 1.0$ , 2 — product with  $C/S = 0.67$ ; 10 hr, 3 —  $C/S = 0.83$ , 10 hr, 4 —  $C/S = 0.67$ , 24 hr, 5 —  $C/S = 0.83$ , 36hr, 6 —  $C/S = 0.83$ , 48 hr, 7 —  $C/S = 0.67$ , 72 hr, 8 — standard 11 Å tobermorite and  $C/S = 0.83$ , 15 days, 9 —  $C/S = 0.67$ , 72 hr (disperse  $\text{SiO}_2$ ), 10 —  $C/S = 0.83$ , 72 hr (disperse  $\text{SiO}_2$ ).

- Fig. 2. DTA curves of C—S—H phases and of standard tobermorite: 1 — phase C/S = 2.0, 2 — phase C/S = 1.5, 3 — phase C/S = 1.0.
- Fig. 3. Molybdate curves of C—S—H phases and of standard tobermorite: 1 — phase C/S = 2.0, 2 — phase C/S = 1.5, 3 — phase C/S = 1.0.
- Fig. 4. Molybdate curves of mechanical mixtures of standards with a defined part of SiO<sub>2</sub> in the form of tobermorite: 1 — 0.10, 2 — 0.20, 3 — 0.30, 4 — 0.40, 5 — 0.50, 6 — 0.60, 7 — 0.70, 8 — 0.80, 9 — 0.90.
- Fig. 5. Standard curve based on molybdate curves of the mechanical mixtures in Fig. 4.
- Fig. 6. DTA curves of hydrothermal process products of the initial mixture with C/S = 0.83 after the following times of hydrothermal treatment: 1 — 10 hr, 2 — 15 hr, 3 — 24 hr, 4 — 36 hr, 5 — 60 hr, 6 — 15 days.
- Fig. 7. Molybdate curves of hydrothermal process products from the initial mixture with C/S = 0.83 after the following times of hydrothermal treatment: 1 — 10 hr, 2 — 24 hr, 3 — 72 hr, 4 — 150 hr, 5 — 10 days, 6 — 15 days.
- Fig. 8. Molybdate curves of hydrothermal process products from initial mixture with C/S = 0.83 with following times of hydrothermal treatment: 1 — 5 hr, 2 — 15 hr, 3 — 36 hr, 4 — 48 hr, 5 — 100 hr, 6 — 60 hr.
- Fig. 9. DTA curves of hydrothermal process products from initial mixture with C/S = 0.67 with following times of hydrothermal treatment: 1 — 10 hr, 2 — 15 hr, 3 — 24 hr, 4 — 36 hr, 5 — 60 hr, 6 — 15 days.
- Fig. 10. Molybdate curves of hydrothermal process products from initial mixture with C/S = 0.67 with following times of hydrothermal treatment: 1 — 15 hr, 2 — 15 hr, 3 — 48 hr, 4 — 100 hr, 5 — 72 hr.
- Fig. 11. Molybdate curves of hydrothermal process products from initial mixture with C/S = 0.67 with following times of hydrothermal treatment: 1 — 10 hr, 2 — 24 hr, 3 — 60 hr, 4 — 150 hr, 5 — 10 days, 6 — 15 days.
-