

PRÍSPEVOK K IDENTIFIKÁCIH HYDROSILIKÁTOV VO VÁPNOPIESKOVÝCH TEHLÁCH

JÁN PETROVIČ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Úvod

Výroba vápnopieskových tehál je založená na hydrotermálnom tvrdení tvaroviek vylisovaných z upravenej zmesi, ktorá obsahuje približne 90 % jemného kremenného piesku a 10 % vápna. V autokláve pri tlaku nasýtenej vodnej pary 8—10 atm reakciou medzi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a SiO_2 vznikajú hydrosilikáty vápenaté, ktoré stmelujú jednotlivé zrnká kremenného piesku.

Hydrosilikáty vápenaté vzniknuté za týchto podmienok sa pokúsili identifikovať Flint, McMurdie a Wells [1], avšak bezvýsledne. Podarilo sa im získať difrakčné čiary, ktoré síce nepatrili ani jednej z použitých surovín, prípadne vzniknutému CaCO_3 , avšak nebolo ich ani možné pripísať žiadnemu zo známych hydrosilikátov vápenatých. Taylor [2, 3, 4] dokázal (a ďalší autori to potvrdili), že pri teplotách do 200 °C ako medziprodukt vzniká hydrosilikát vápenatý, ktorý označil ako kalciumhydrosilikát I (CSH I). Pokúsil sa aj o jeho identifikáciu vo vápnopieskových tehlách, pričom dostal difrakčné čiary, ktoré však nebolo možné s určitostou stotožniť s difrakčnými čiarami CSH I (syntetického tobermoritu).

Butt a Parimbetov [5] sa vo svojej práci zaoberali štúdiom priebehu reakcií za hydrotermálneho procesu vo vápnopieskových zmesiach s obsahom vápna 6—15 % pri teplotách približne 175 °C. Zistili, že za uvedených podmienok vznikajú hydrosilikáty o zložení $(1-2) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1-2) \text{H}_2\text{O}$. Ich zloženie sa mení v závislosti od obsahu vápna v surovej zmesi a od hydrotermálneho režimu. Najcharakteristickejším hydrosilikátom pre zmesi s obsahom vápna 7—8 % pri tlaku nasýtenej vodnej pary 8 atm počas 6—8 hod. je hydrosilikát vápenatý o zložení $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, ktorý pri značnom predĺžení hydrotermálneho procesu sa mení na hydrosilikát o zložení $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pretože výsledky získané Buttom a Parimbetovom nesúhlasia úplne s výsledkami iných autorov, identifikovali sme hydrosilikáty v zmesiach, ktoré majú zloženie podobné ako vápnopieskové tehly.

Experimentálna časť

Na prípravu zmesí sa použil kremenný piesok, ktorý obsahoval 98 % SiO_2 . Pre zmesi o molárnom pomere $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,1; 0,2$ a $0,3$ sa použil piesok s maximálnym zrnom 60 mikrónov. Piesok s maximálnym zrnom 0,25 mm sa použil na prípravu zmesí s molárnym pomerom $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,1$. Kysličník vápenatý sa pripravil žiňaním

CaCO_3 p. a. pri 1000°C po dobu 4 hod. Pripravené zmesi sa podrobili pareniu v autokláve pri teplote 175°C po dobu 8 hod. Po skončení parenia sa vzorky premyli acetónom a éterom, vysušili sa pri 105°C a eventuálne prítomné voľné vápno sa odstránilo etylénglykolom.

Vzorky pripravené z kremenného piesku s maximálnym zrnom 60 mikrónov sa analyzovali bez ďalšej úpravy. Zo vzoriek pripravených z piesku s maximálnym zrnom 0,25 mm sa získal podiel obohatený hydrosilikátom vápenatým za použitia metódy, ktorú už predtým opísal Flint a spolupracovníci [1]. Vzorka sa jemne rozdrvila a mlela v porcelánovom mlyne bez výplne. Jednotlivé zrnká piesku trením o seba uvoľňovali vrstvičku hydrosilikátov vzniknutých na povrchu zrn. Potom sa vzorka preosiala cez sito 10 000 ôk/cm². Týmto spôsobom sa získala vzorka asi s trojnásobným obsahom CaO.

Na stanovenie zreagovanej časti SiO_2 sa použila metóda Steopoeho [6].

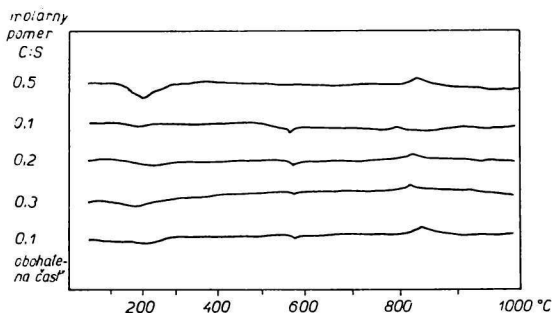
Obsah H_2O sa stanovil ako strata žíhaním vysušenej vzorky do 600°C . Strata žíhaním pri $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ sa považovala za CO_2 a obsah vápna v hydrosilikáte sa korigoval o túto hodnotu.

Pretože výsledky získané analýzou sú zatažené určitou chybou, zloženie hydrosilikátov vápenatých je iba približné. V zmesiach, kde kyslou zložkou bol jemnozrnný kremeň, vznikli hydrosilikáty tohto zloženia:

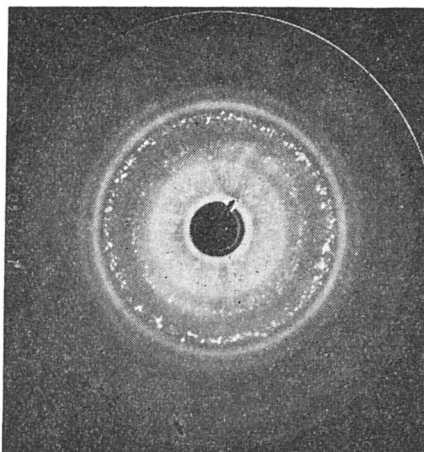
molárny pomer	vzniknutý hydrosilikát
$\text{CaO} : \text{SiO}_2$	vápenatý.
0,1	0,92 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,99 \text{H}_2\text{O}$
0,2	0,98 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,98 \text{H}_2\text{O}$
0,3	1,01 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,99 \text{H}_2\text{O}$

V zmesi s maximálnym zrnom kremeňa 0,25 mm vznikol hydrosilikát o zložení 1,22 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17 \text{H}_2\text{O}$.

Výsledky získané pomocou DTA sú uvedené na obr. 1. Na identifikáciu vzniknutých hydrosilikátov vápenatých sa použila röntgenová difrakčná metóda. Aby bolo možné získať difrakčné čiary čo možno najlepšie odlíšiteľné od difrakčných čiar pôvodných zložiek zmesi, prípadne od CaCO_3 , použila sa metóda na priechod (CuK_α žiarenie a vzdialenosť vzorky 51 mm a 71 mm). Ako štandard slúžil hydrosilikát vápenatý pripravený zo zmesi kremenného piesku a CaO o molárnom pomere $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,5$. Zloženie tejto zmesi je veľmi blízke lahčenej vápnopieskovej tehle, v ktorej Taylor [2] identifikoval ako tmeliaci materiál CSH I (syntetický tobermorit). Jeho DTA je uvedená na obr. 1 a röntgenografická snímka na obr. 2.

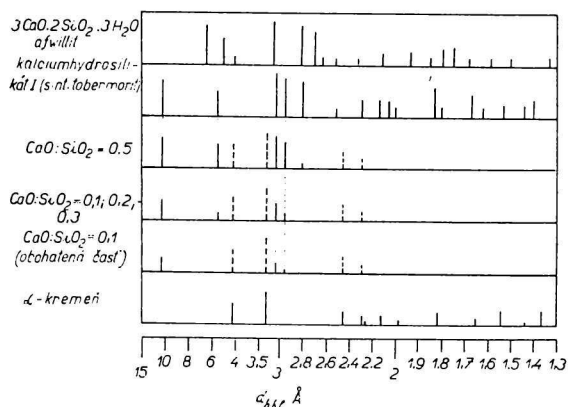


Obr. 1. Krivky DTA produktov získaných parením (8 hod. pri 8 atm) zmesi CaO a kremenného piesku o rôznom molárnom pomere $\text{CaO} : \text{SiO}_2$.



Obr. 2. Röntgenogram (metóda na priechod, vzdialenosť 51 mm) vzorky získanej parením zmesi CaO a kremenného piesku o molárnom pomere CaO : SiO₂ = 0,5.

Hodnoty d_{hkl} vzniknutých hydrosilikátov vápenatých v porovnaní s hodnotami uvádzanými v literatúre [7], ako aj d_{hkl} hodnoty hydrosilikátu vápenatého o zložení 3 CaO · 2 SiO₂ · 3 H₂O, ktorý identifikoval Butt a Parimbetov, uvádzame na obr. 3.

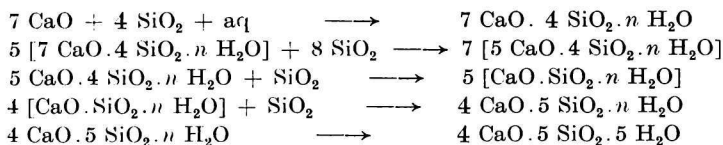


Obr. 3. Hodnoty d_{hkl} hydrosilikátov vápenatých a vzoriek pripravených zo zmesi CaO a kremenného piesku.

Diskusia

Na základe prác predošlých autorov predpokladá sa vo vápno-pieskových tehlách existencia tobermoritu (CSH I). Výsledky, ktoré získal Butt a Parimbetov [5], dobre súhlasia s výsledkami G. L. Kalouska [8]. Tento totiž dokázal, že prvým stupňom pri reakcii medzi CaO a SiO₂ je vznik

fázy bohatej na vápno, o ktorej predpokladá, že má zloženie $7 \text{ CaO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$, hoci analýzou dostaneme výsledky, ktoré sa pohybujú v okolí tejto hodnoty. Domnieval sa, že je to alfa-dikalciumphydrosilikát. Tento potom reaguje s ďalším SiO_2 , takže celkový priebeh reakcií je takýto:



Butt a Parimbetov tak isto zistili, že za uvedených podmienok vzniká hydrosilikát vápenatý o zložení $(1-2) \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1-2) \text{ H}_2\text{O}$. Jeho zloženie sa mení so zmenou zloženia zmesi a s režimom hydrotermálneho procesu. Tieto výsledky celkom dobre súhlasia s výsledkami Kalouskovými.

Ako sme už uviedli, Butt a Parimbetov zistili, že najcharakteristickejším hydrosilikátom vznikajúcim za týchto podmienok je hydrosilikát zloženia $3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Pomocou röntgenovej difrakčnej metódy zistili, že počet čiar sa iba málo mení pri rozličných režimoch hydrotermálneho procesu, avšak so zvyšovaním obsahu vápna v zmesi sa zväčšuje. Porovnaním získaných hodnôt d_{hkl} s údajmi uvádzanými v literatúre pripísali tieto hydrosilikátu zloženia $3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. V literatúre [9] tomuto zloženiu odpovedá minerál afwillit.

V dostupnej literatúre však niet zmienky o tom, žeby za uvedených podmienok mohol vzniknúť afwillit. Je síce pravda, že analýzou dostaneme výsledok, ktorý odpovedá afwillitu, avšak analyzovaný hydrosilikát vápenatý má kryštálovú mriežku tobermoritu.

Nie je dost dobre možné tvrdiť, že za tých alebo iných podmienok sa tvorí hydrosilikát vápenatý určitého zloženia, pretože v uvažovanom prípade pracujeme s nadbytkom SiO_2 . (Uvažuje sa oblasť vzniku tobermoritu.) Zloženie vznikajúceho hydrosilikátu vápenatého sa mení v závislosti od obsahu vápna v pôvodnej zmesi pri konštantných podmienkach režimu; jeho predĺžením, ako dokázal Kalousek, možno získať tobermorit o zložení $0,8 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Doba, ktorá je potrebná na vznik hydrosilikátu vápenatého o konštantnom zložení, za konštantných podmienok hydrotermálneho procesu závisí aj od špecifického povrchu použitého kremenného piesku. Ak použijeme kremenný piesok s väčším špecifickým povrchom (pri našich pokusoch sa použil kremenný piesok s maximálnym zrnom 60 mikrónov), dostaneme približne monokalciumphydrosilikát. Ak sa použil hrubozrnnejší piesok, získal sa za tých istých podmienok hydrosilikát o zložení $1,22 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17 \text{ H}_2\text{O}$. Ak by sme použili ešte hrubozrnnejší piesok, dostali by sme hydrosilikát o zložení, ktoré odpovedá afwillitu. Pomocou difrakčnej röntgenovej metódy dokážeme však kryštálovú mriežku tobermoritu.

Iba ťažko môžeme vysvetliť, ako Butt a Parimbetov pomocou röntgenovej difrakčnej metódy získali čiary, ktoré odpovedajú afwillitu.

Výsledky získané Buttom a Parimbetovom pomocou DTA dobre súhlasia s našimi výsledkami. Ak ich však porovnáme s krivkou DTA afwillitu [9], vidíme, že afwillit vykazuje endotermickú reakciu v teplotnom rozmedzí 250—450 °C s minimom približne pri 370 °C a exotermickú reakciu asi pri 820 °C. Z uvedeného vyplýva, že krivky DTA tobermoritu a afwillitu sa značne líšia, takže hodnoty získané Buttom a Parimbetovom (endotermický efekt v intervale 135—265 °C a exotermický efekt s maximom v intervale 730—900 °C) nemožno pripísať afwillitu.

Je známe, že zo zmesi vápna a SiO_2 možno pripraviť syntetický tobermorit, ktorý podľa T a y l o r a [4] obsahuje maximálne 1,5 mólu CaO na 1 mól SiO_2 . K a l o u s e k [8] pripúšťa však maximálny obsah 1,33 mólu CaO na 1 mól SiO_2 , pretože ďalšie vápno sa rozpúšťa v roztoku acetoctanu, ktorý sa používa na stanovenie voľného vápna. Zloženie získaného hydrosilikátu vápenatého sa môže meniť a je stále iba pri zachovaní konštantných podmienok hydrotermálneho režimu. Rýchlosť reakcie však s teplotou vzrastá. Minimálny obsah CaO v tobermorite je 0,8 mólu na 1 mól SiO_2 . Pri teplotách asi 130 °C a vyšších vzniká tobermorit iba ako medziprodukt, ktorý predĺžením hydrotermálneho procesu sa mení na ďalšie hydrosilikáty vápenaté.

Súhrn

Identifikovali sa hydrosilikáty vápenaté v zmesiach o molárnom pomere $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,1; 0,2$ a $0,3$. Zistilo sa, že vzniká najmä syntetický tobermorit (CSH I). Ukázalo sa, že môže vzniknúť aj hydrosilikát vápenatý, ktorého zloženie je totožné alebo veľmi blízke zloženiu afwillitu. Avšak aj v tomto prípade ide o syntetický tobermorit. Tým sa dokázalo, že vo vápnopieskových tehlách môžu vznikať hydrosilikáty vápenaté rôzneho zloženia. Röntgenové difrakčné čiary poukazujú však vždy na prítomnosť syntetického tobermoritu, ktorý treba preto považovať za tmeliaci materiál vo vápnopieskových tehlách.

ЗАМЕТКА К ИДЕНТИФИКАЦИИ ГИДРОСИЛИКАТОВ В ИЗВЕСТКОВОПЕСЧАНЫХ КИРПИЧАХ

ЯН ПЕТРОВИЧ

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук
в Братиславе

Выводы

Идентифицированы известковые гидросиликаты в смесях о молярном отношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,1; 0,2$ и $0,3$. Определено, что возникает особенно синтетический тоберморит (CSH I). Показалось, что может возникнуть тоже известковый гидросиликат, состав которого ождественный или очень близкий составу афвиллита, но и в этом случае идет о синтетический тоберморит. Тем определено, что во известковопесчаных

кирпичах могут возникать известковые гидросиликаты различного состава. Рентгеновские дифракционные линии указывают всегда на присутствие синтетического тоберморита, который из за того нужно считать соединительным материалом в известковопесчаных кирпичах.

Поступило в редакцию 5. 4. 1957 г.

BEITRAG ZUR IDENTIFIZIERUNG VON HYDROSILIKATEN IN KALKSANDSTEINEN

JÁN PETROVIČ

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In Mischungen vom molaren Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,1; 0,2$ und $0,3$ wurden Calciumhydrosilikate identifiziert. Dabei wurde festgestellt, dass vornehmlich synthetischer Tobermorit (CSH I) entsteht. Es hat sich gezeigt, dass auch ein Calciumhydrosilikat entstehen kann, dessen Zusammensetzung identisch oder sehr nahe der Zusammensetzung des Afwillits ist, jedoch auch in diesem Fall handelt es sich um synthetischen Tobermorit. Damit wurde nachgewiesen, dass in Kalksandsteinen Calciumhydrosilikate verschiedener Zusammensetzung entstehen können. Röntgen-Difraktionslinien weisen jedoch stets auf die Anwesenheit synthetischen Tobermorits hin, den man deshalb als verkittendes Material in Kalksandsteinen betrachten kann.

In die Redaktion eingelangt den 5. 4. 1957

LITERATÚRA

1. Flint E. P., McMurdie H. F., Wells L. S., J. Research Nat. Bur. Standards 21, 617—644 (1938). — 2. Taylor H. F. W., J. Appl. Chem. 2, 3—5 (1952). — 3. Taylor H. F. W., J. Chem. Soc. 1950, 3682—3690. — 4. Taylor H. F. W., Heller L., J. Chem. Soc. 1951, 2397—2401. — 5. Butt J. M., Parimbetov B., Sbornik trudov „Rosniims“, No 8, 1954, 41—54. — 6. Steopoe A., Zement 29, 193—194 (1940). — 7. Bernal J. D., Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London 1952, 216—236. — 8. Kalousek G. L., J. Am. Concr. Inst. 1955, 989—1011. — 9. Moody K. M., Min. Mag. 29, 838—840 (1952).

Došlo do redakcie 5. 4. 1957