

Z-fazės sintezė iš reagentinių medžiagų ir AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio

R. Gendvilas, R. Šiaučiūnas

Kauno technologijos universitetas,

Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva

El. paštas raimundas.siauciunas@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.59.1.1524>

Gauta 2011 m. gruodžio 21 d.; priimta spaudai 2012 m. sausio 16 d.

Darbe tirtas filosilikatų grupės kalcio hidrosilikato Z-fazės sintezės procesas $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros sočiųjų vandens garų aplinkoje. Nustatyta, kad reagentinių CaO ir $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mišiniuose Z-fazės susidarymui lemiamą įtaką turi reaguojančio mišinio smulkumas – kuo didesnis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ savitojo paviršiaus plotas, tuo sintezė vyksta sparčiau. Pavyzdžiui, kai šio komponento smulkumas yra $\sim 400\text{ m}^2/\text{kg}$, po 4 h sintezės identifikuoti tik Z-fazės pėdsakai, o smulkumą padidinus iki $\sim 2\,000\text{ m}^2/\text{kg}$, šis kalcio hidrosilikatas jau vyrauja reakcijos produktuose. Taip pat tirta minėtojo junginio susidarymo galimybė naudojant AlF_3 gamybos atlieką – silikagelį (SiO_2 kiekis medžiagoje – 78,9 %). Nustatyta, kad Z-fazės susidarymo procesas yra analogiškas kaip ir reagentiniuose mišiniuose, kuriuose $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ savitasis paviršius yra apie $2\,000\text{ m}^2/\text{kg}$. Šis junginys yra stabilus, kai sintezės trukmė 4–8 h. Be to, naudojant šią atlieką, greičiau (per 24 h vietoj 48 h su $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) baigiasi Z-fazės persikristalizavimas į termodinamiškai stabiliausią filosilikatų grupės junginį – girolitą.

Įvadas

Junginiai, susidarantys hidroterminėmis sąlygomis CaO – SiO_2 – H_2O sistemoje, yra daugelio mokslinių darbų objektas. Kalcio hidrosilikatai (KHS) – tai silicio rūgšties druska, jų bendra formulė išreiškiama komponentų tarpusavio santykiu:



čia x , y , p – molių skaičius.

Daugelis šių junginių randami gamtoje. Kiti susidaro gaminių kietėjimo ar hidroterminio CaO ir SiO_2 mišinių apdorojimo laboratorijoje metu [1].

Filosilikatai – viena iš kalcio hidrosilikatų grupių ($\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 0,55\text{--}0,80$). Hidroterminio apdorojimo metu jie dažnai susidaro kaip tarpiniai junginiai. Nors termodinamiškai jie nėra stabilūs, tačiau gali egzistuoti pakankamai ilgą laiką ir turėti įtakos gaminių savybių pokyčiams eksploatacijos metu [2].

Mažabazis kalcio hidrosilikatas – Z-fazė priklauso girolito grupės junginiams [3, 4]. Pažymėtina, kad gamtoje jis nerandamas. H. Funk ir E. Thilo (1955), izoterminėje $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sočiųjų vandens garų temperatūroje apdorodami mažo baziskumo kalcio hidrosilikato $[\text{C-S-H(I)}]$ gelį, pastebėjo, kad susidaro naujas junginys – Z-fazė [5]. Tačiau pirmasis šį junginį iš kalkių ir amorfinio SiO_2 mišinio susintetino G. O. Assarsson (1957) $140\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje [6]. Vėliau R. I. Harker (1964) įrodė, kad Z-fazė gali susidaryti izotermiškai išlaikant CaO ir silicio rūgšties mišinį $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje [7]. R. Šiaučiūno ir K. Baltakio atlikti eksperimentai parodė, jog Z-fazė, naudojant reagentinį CaO ir reagentinį SiO_2 ($\text{C} / \text{S} = 0,66$), esant $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, susidaro tik po vienos izoterminio išlaikymo savaitės. Temperatūrą padidinus iki $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, Z-fazė susintetinama per 24 izoterminio išlai-

kymo valandas. Toliau tęsiant hidroterminį apdorojimą (48 h), minėtasis kalcio hidrosilikatas persikristalيزuoja į tvarkingesnės struktūros mineralą girolitą. Tai dar kartą patvirtina Z-fazę esant tarpiniu pastarojo mineralo sintezės produktu.

Z-fazė susidaro persikristalيزuojant C-S-H geliui. Persigrupavimo metu silikatinės grandinės persiorientuoja į sluoksnius, t. y. tvarkingesnę ir patvaresnę struktūrą, susidaro oktaedriniai Ca-O sluoksniai, o tarpsluoksniai tik pastorėja [8]. Pagrindiniai šio virsmo pokyčiai yra Ca ir Si atomų išsidėstymas atskiruose individualiuose sluoksniuose bei tankesnis pačių sluoksnių išsidėstymas.

Žinoma, jog be hidroterminės sintezės sąlygų, atskirų kalcio hidrosilikatų susidarymą bei jų stabilumą sąlygoja pašaliniai jonai, esantys žaliavų mišinyje. Nepriklausomų mokslininkų [9, 10] tyrimai parodė, jog Na^+ jonų buvimas pradiname sintezės mišinyje pagreitina Z-fazės susidarymą, taip pat šio kalcio hidrosilikato persikristalizavimą į tvarkingesnės kristalų struktūros mineralus (girolitą). Didėjant temperatūrai, Na^+ jonų įtaka mažabazio kalcio hidrosilikato Z-fazės susidarymui didėja. Teigiama, kad Z-fazė dažniausiai susidaro kaip tarpinis produktas girolito hidroterminės sintezės metu. Tačiau yra duomenų, rodančių, jog sudarius tam tikras sąlygas (intensyvų maišymą, aukštą temperatūrą ir Na_2O priedą) minėtasis kalcio hidrosilikatas gali susidaryti ir kartu su girolitu [9].

Al^{3+} jonai stabdo Z-fazės susidarymą [9]. Šio kationo buvimas reakcijos mišinyje skatina susidaryti C-S-H(I) ir $1,13\text{ nm}$ tobermoritą su įsiterpusiais Al^{3+} [9, 10].

Pastaraisiais metais paskelbti darbai apie filosilikatų grupės kalcio hidrosilikatų (KHS) tinkamumą medžiagų perskyrimui ir valymui nuo sunkiųjų metalų jonų [11], todėl šie junginiai ateityje neabejotinai bus naudojami ir praktikoje. Dėl šios priežasties yra labai svarbu nustatyti kalcio hidrosilikatų sintezės iš pramoninių žaliavų sąlygas.

Pramoninę KHS gamybą riboja tai, jog sintezei reikalinga amorfinė SiO_2 atmaina gamtoje mažai paplitusi. AlF_3 gamybos metu susidaro atlieka, kurioje vyrauja amorfinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, tačiau yra agresyvių aliuminio fluorida ir heksafluoro rūgšties priemaišų. Vien Kėdainių AB „Lifosa“ gamykloje per metus šių atliekų sukaupiama tūkstančiai tonų. Sukūrus KHS sintezės iš AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio technologiją, iš karto būtų sprendžiamos dvi problemos: perdirbama agresyvi atlieka ir sintetinami naudingi produktai.

Darbo tikslas – nustatyti reaguojančio mišinio smulkumo įtaką Z-fazės susidarymo procesams ir ištirti šio junginio sintezės iš AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio galimybę.

Naudotos medžiagos

CaO (Reaktiv, Rusija), papildomai 0,5 h degtas 950°C temperatūroje (savitas paviršius pagal Blaine'ą $S_{\text{pav.}} = 828 \text{ m}^2/\text{kg}$, aktyvumas – 98,7 %); $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Reaktiv, Rusija), kaitmenys – 16,5 %, $S_{\text{pav.}} = 386, 923$ ir $2014 \text{ m}^2/\text{kg}$ (malimo rutuliniame malūne trukmės atitinkamai 0, 60 ir 180 min); AB „Lifosa“ AlF_3 gamybos atlieka – silikagelis (džiovintas 3 h 40°C temperatūroje, cheminė sudėtis: SiO_2 – 78,00 %, F⁻ – 8,27 %, Al_2O_3 – 4,03 %, kaitmenys – 9,56 %).

Tyrimų metodika

Pradinių reakcijos mišinių sudėtis, išreikšta moliniais santykiais $C / S = 0,55$, naudojant silikagelį – $C / S = 0,55$ ir 0,66 (čia C – CaO , S – SiO_2). Suspensijos buvo paruoštos kruopščiai sumaišytus sausų medžiagų mišinius užpylus distiliuotu vandeniu ($V / K = 10$). Sintetinta suspensijų nemaišant 25 ml talpos nerūdijančio plieno induose, sudėtuose į autoklavą *Lampart*, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200°C , o išlaikymo trukmė 1, 2, 4, 6, 8, 16, 24 ir 48 h. Sintezės temperatūra pasiekta per 80 min. Gauti produktai perplauti etanolu, kad mažiau karbonizuotųsi, išdžiovinti 40°C temperatūroje, sutrinti agatinėje grūstuvėje ir persijoti per sieta Nr. 008.

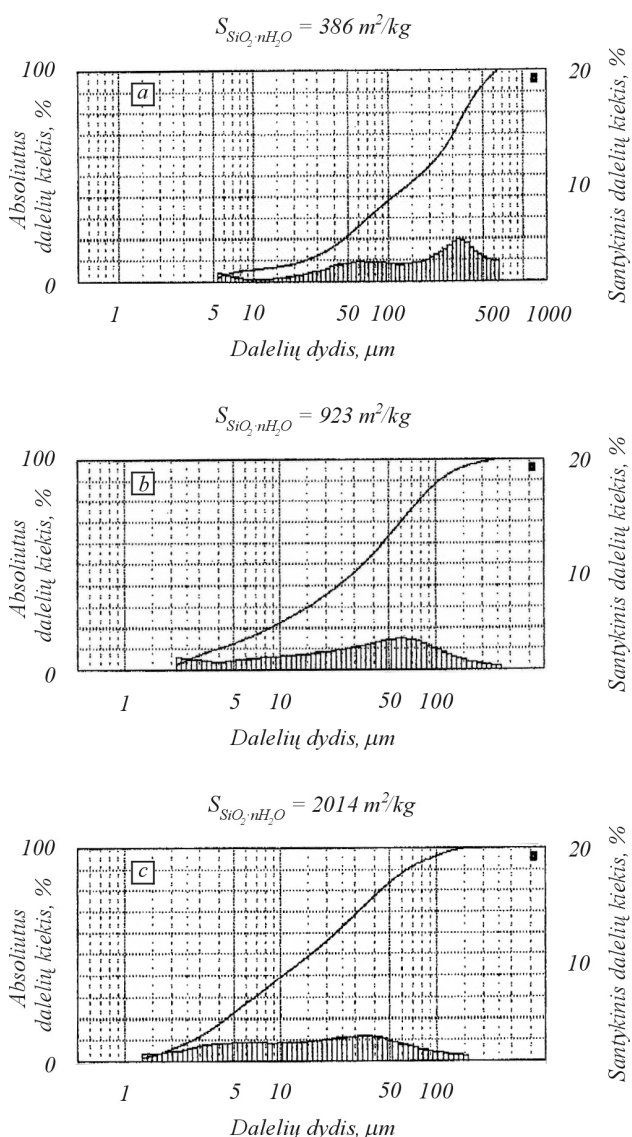
Rentgenodifrakcinė analizė atlikta difraktometru *DPOH-6*. Naudota: spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektorius judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 30 \text{ kV}$, srovės stiprumas $I = 20 \text{ mA}$.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė (IR) spektrinė analizė atlikta spektrometru *PerkinElmer FT-IR System*. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame dažnio diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

DSK / TG tyrimai atlikti *Netsch STA 409 PC Luxx* (Vokietija) terminiu analizatoriumi. Parametrai: temperatūros kėlimo greitis – $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatūros intervalas – $30\text{--}1000^\circ\text{C}$, etalonas – tuščias Pt / Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras. Temperatūros matavimų tikslumas $\pm 3^\circ\text{C}$.

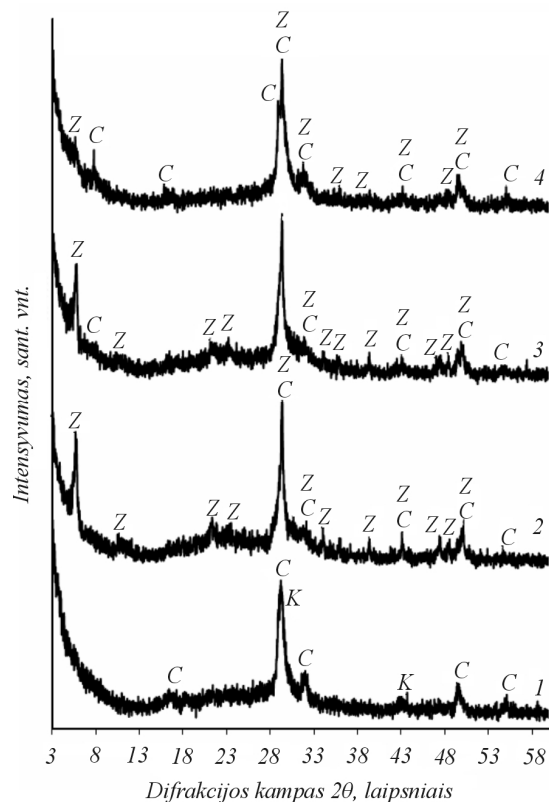
Rezultatai ir jų aptarimas

Z-FAZĖS SINTEZĖ IŠ REAGENTŲ. Blaine'o metodu gaunamos tik apytikslės $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ savitojo paviršiaus vertės, todėl visi trys pradiniai mišiniai buvo tirti granulometriškai. Iš rezultatų (1 pav.) matyti, kad nesmulkinto silicio komponento pradiniam mišinyje esančių dalelių dydis buvo nuo $5,4$ iki $659,5 \mu\text{m}$. Vyravo dalelės, kurių skersmuo $365,0\text{--}463,2 \mu\text{m}$ (1 pav., a). Po valandos malimo $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ granulimetrinė sudėtis pasikeitė (1 pav., b): dalelių dydis kito $2,1\text{--}236,8 \mu\text{m}$ ribose, o didžiąją dalį sudarė grūdėliai, kurių skersmuo $44,9\text{--}61,2 \mu\text{m}$. Po 3 h dalelės dar labiau susmulkėjo (1 pav., c): dalelių dydis kito nuo $1,29$ iki $158,3 \mu\text{m}$, o vyraujančios frakcijos išskirti nebuvo įmanoma, t. y. susidarė vienfrakcijiniai milteliai.



1 pav. Dalelių pasiskirstymas pagal dydį pradiniam reakcijos mišinyje, esant skirtingai $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ malimo trukmei, min: a – 0, b – 60, c – 180

Per pirmąsias 2 hidroterminės sintezės valandas visuose trijuose, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ komponento smulkumu besiskiriančiuose, mišiniuose susidaro nepastovios struktūros, dalinai kristalinis C-S-H(I) ($d = 0,542; 0,306; 0,281$ ir $0,184$ nm) (2 pav., 1 kr.). Šis didesnio baziškumo ($C/S = 0,8-1,3$) KHS susidaro dėl sintezės pradžioje esančio CaO pertekliaus.

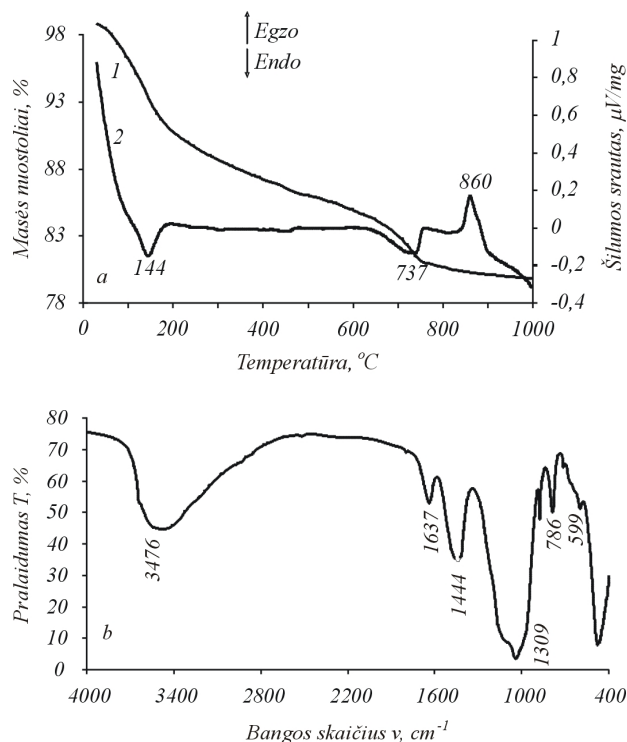


2 pav. Sintezės produktų rentgenodifrakcinės analizės kreivės. Izoterminio laikymo 200°C temperatūroje trukmė, h: 1 – 2, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$; 2 – 4, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$; 3 – 4, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 923 \text{ m}^2/\text{kg}$; 4 – 4, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$. Žymenys: K – kalcitas, C – C-S-H(I), Z – Z-fazė

Sintezę vykdant 4 h reaguojančio mišinio, kuriame $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2014 \text{ m}^2/\text{kg}$, C / S santykis priartėja prie reikiamo, dėl ko susidaro Z-fazė: rentgenodifrakcinėje kreivėje identifikuota tik šiam kalcio hidrosilikatui būdinga smailė, atitinkanti $d \sim 1,5$ nm tarplokštuminį atstumą (2 pav., 2 kr.). Be pastarojo, šiam mažabaziui junginiui priskirtinos smailės, kurios atitinka $d = 0,820, 0,416; 0,382; 0,305; 0,280; 0,183$ nm.

Z-fazės susidarymą patvirtina ir kitais instrumentinės analizės metodais atlikti tyrimai (3 pav.). DSK kreivėje (3 pav., a, 2 kr.) matomas egzoterminis efektas 860°C temperatūroje priskirtinas Z-fazės persikristalizavimui į volastonitą. Z-fazės susidarymą patvirtina ir FT-IR spektrų analizės rezultatai (3 pav., b). $\delta(\text{Si-O-Si})$ virpesių (simetrinių deformacinių) srityje šiam junginiui būdingos mažo intensyvumo juostos 599 ir 786 cm^{-1} srityje, $\nu(\text{Si-O-Si})$ virpesių (asimetrinių valentinių) – $1\,309 \text{ cm}^{-1}$. Plati juosta $3\,476 \text{ cm}^{-1}$ rodo, kad tarpfluoks-

niuose molekulinis vanduo sudaro vandenilio tiltelių jungtis. Šių jungčių buvimą taip pat patvirtina juosta $1\,637 \text{ cm}^{-1}$ srityje, priklausanti $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams.

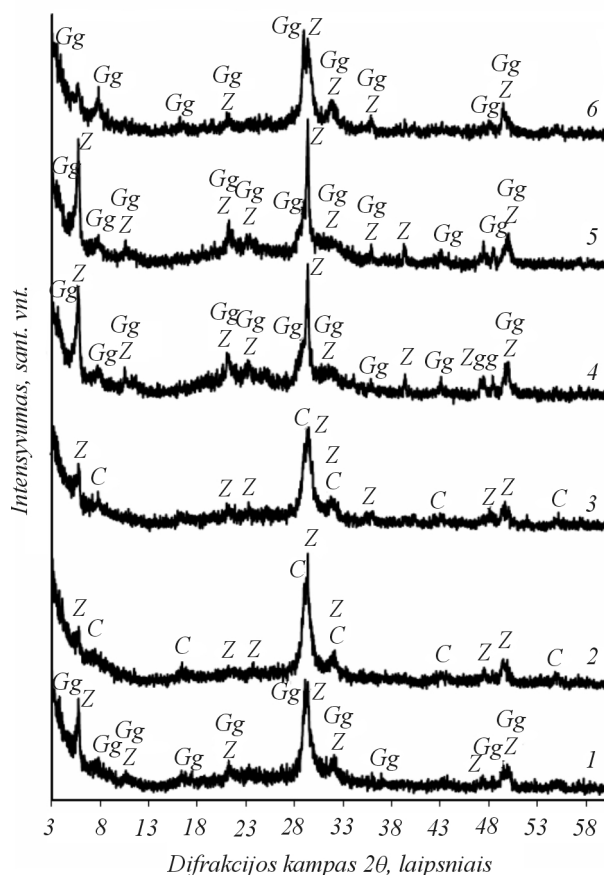


3 pav. Sintezės produkto po 4 hidroterminio apdorojimo valandų VTA (a) ir FT-IR (b) kreivės, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$

Esant mažesniai SiO_2 komponento savitajam paviršiui – $923 \text{ m}^2/\text{kg}$ (2 pav., 3 kr.), sintezės produktų rentgenodifrakcinėje kreivėje pagrindinio Z-fazės bazinio atspindžio intensyvumas yra mažesnis, palyginus su prieš tai aprašytuoju ($S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2014 \text{ m}^2/\text{kg}$). Naudojant rupiausią silicio dioksidą, kurio $S_{\text{pav.}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$ (2 pav., 4 kr.), identifikuoti tik minėtojo junginio pėdsakai.

Po šešių izoterminio laikymo valandų, naudojant didžiausio smulkumo ($2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$) $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kartu su pagrindine Z-fazės smaile ($d \sim 1,5$ nm) identifikuotas ir girolito gelį apibūdinantis bazinis atspindys, kurio $d \sim 2,2$ nm (4 pav., 1 kr.). Be pastarojo, girolito geliui būdingi $1,128; 0,829; 0,420; 0,380; 0,280$ ir $0,215$ nm tarplokštuminiai atstumai. Mažinant pradinio mišinio smulkumą, persikristalizavimo greitis mažėja, ir po tos pačios sintezės trukmės, naudojant rupiausią $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($S_{\text{pav.}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$), matyti tik C-S-H(I) ir Z-fazei būdingos smailės, t. y. Z-fazė dar nepereina į girolito gelį (4 pav., 3 kr.).

Komponentų mišinį hidroterminėmis sąlygomis išlaikius 8 h (4 pav., 4–6 kr.), pastebėta, jog Z-fazės, palyginus su 6 h sinteze, rentgenodifrakcinių smailių intensyvumai yra padidėję, išskyrus bandinius, kurių pradiniam mišinyje $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$ – kuo mažesnis naudojamo SiO_2 komponento savitasis paviršius, tuo lėčiau susidaro Z-fazė. Šiuo atveju girolito gelio pėdsakai aptikti visuose mišiniuose.

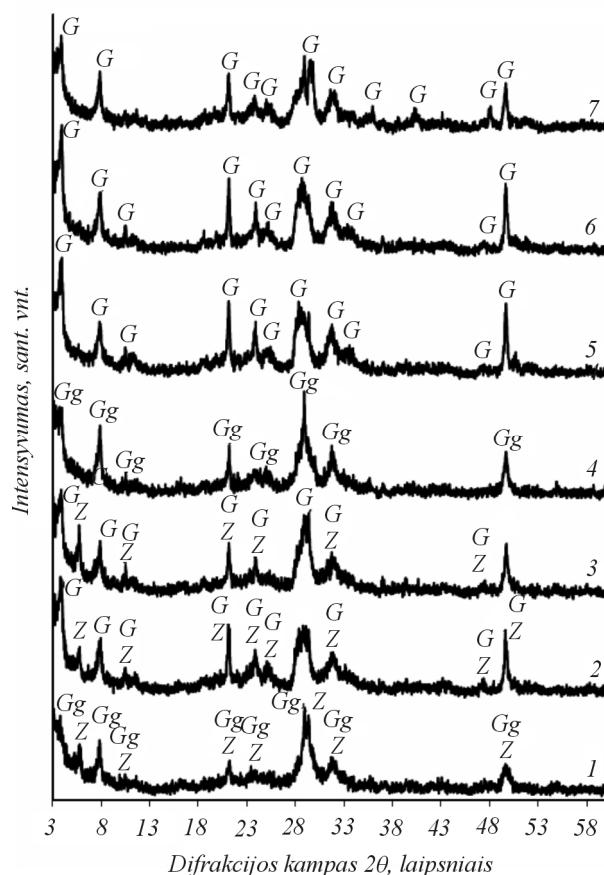


4 pav. Sintezės produktų rentgenodifrakcinės analizės kreivės. Izoterminio laikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 6, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$; 2 – 6, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 923 \text{ m}^2/\text{kg}$; 3 – 6, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$; 4 – 8, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$; 5 – 8, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 923 \text{ m}^2/\text{kg}$; 6 – 8, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$. Žymenys: C – C-S-H(I), Z – Z-fazė, Gg – girolito gelis

Po 16 h hidroterminio apdorojimo, rentgenogramose matyti girolito geliui bei Z-fazei būdingi baziniai atspindžiai (5 pav., 1 kr.).

Reakcijos mišinius, kuriuose $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$, hidroterminėmis sąlygomis išlaikius 24 h, matyti, jog susidarė girolitas: rentgenogramoje girolito geliui būdingas „petys“ 2,2 nm srityje perėjo į aiškiai išskiriamą smailę – gautas tvarkingos kristalinės struktūros junginys (5 pav., 2 kr.). Naudojant vidutinio smulkumo $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($S_{\text{pav.}} = 923 \text{ m}^2/\text{kg}$), taip pat susidarė girolitas, tik jo produkte, sprendžiant pagal pagrindinės būdingos smailės intensyvumą ($d \sim 2,2 \text{ nm}$), yra mažiau, o minėtosios Z-fazės – daugiau. Netikėti rezultatai gauti vykdant tos pačios trukmės hidroterminę sintezę ir naudojant mažiausio smulkumo $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: matyti susidaręs tik girolito gelis (5 pav., 4 kr.).

Toliau sekusios 48 h sintezės kreivės (5 pav., 5–7 kr.) parodė produktuose esant tik girolitą. Kadangi po tokios trukmės, naudojant visų trijų smulkumų $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Z-

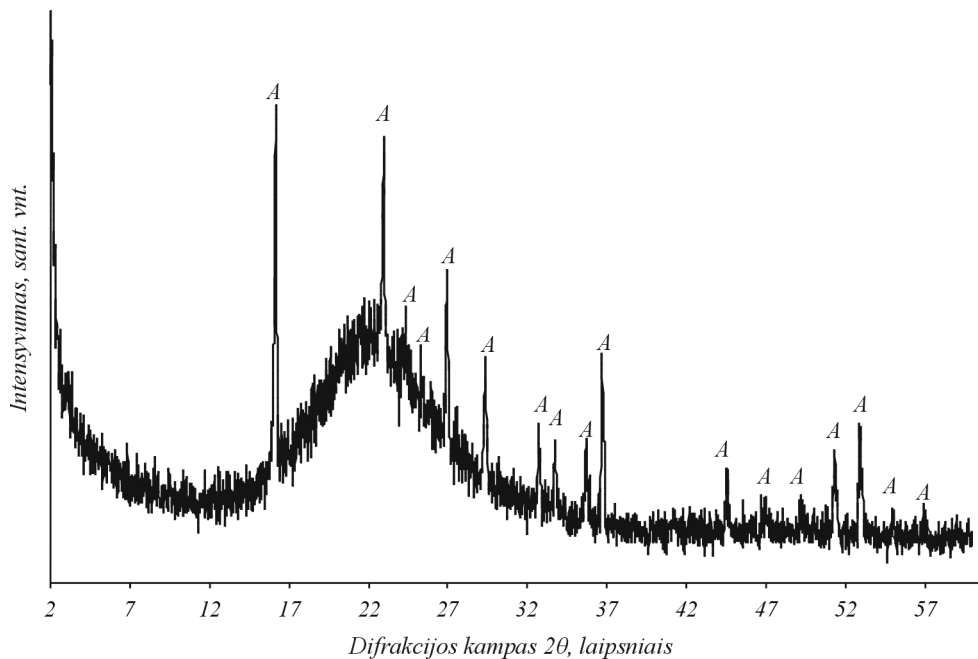


5 pav. Sintezės produktų rentgenodifrakcinės analizės kreivės. Izoterminio laikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 16, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$; 2 – 24, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$; 3 – 24, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 923 \text{ m}^2/\text{kg}$; 4 – 24, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$; 5 – 48, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2\,014 \text{ m}^2/\text{kg}$; 6 – 48, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 923 \text{ m}^2/\text{kg}$; 7 – 48, kai $S_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$. Žymenys: C – C-S-H(I), Z – Z-fazė, Gg – girolito gelis, G – girolitas

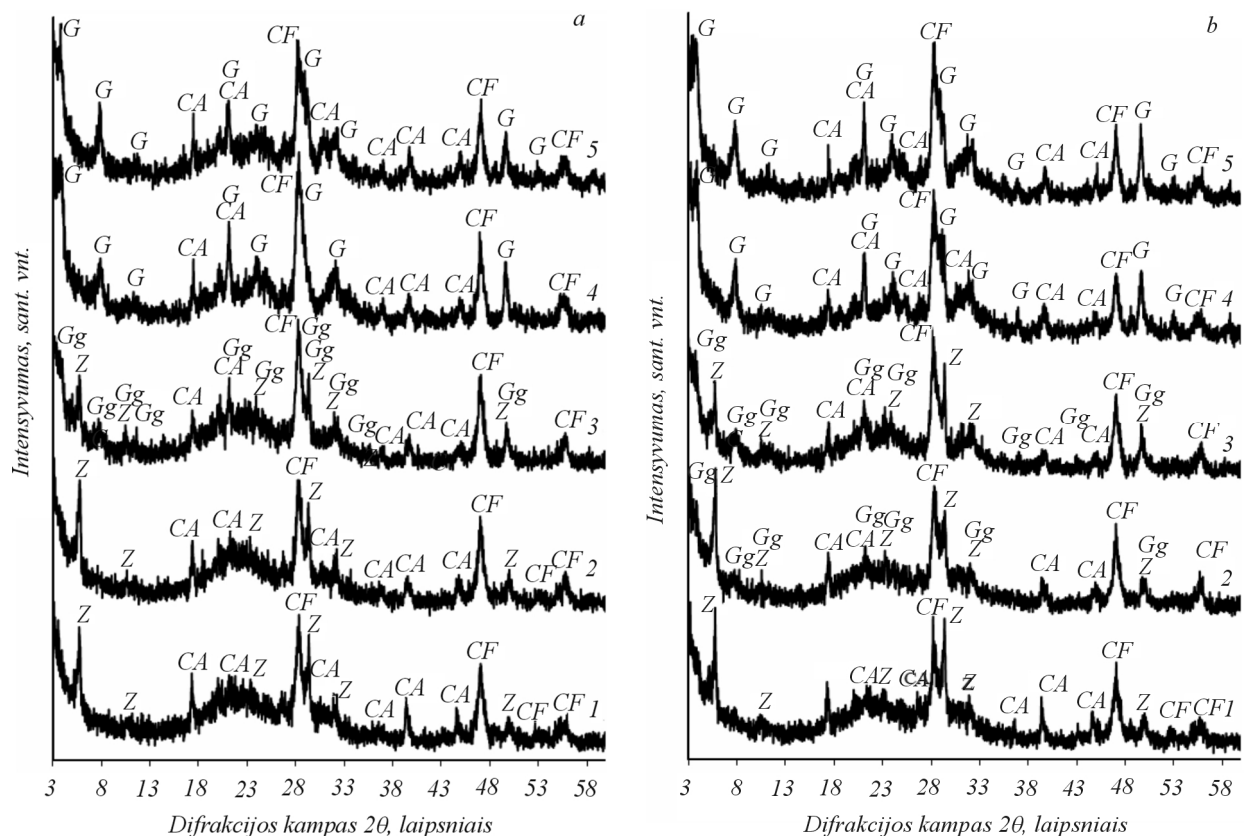
fazės produktuose jau neaptikta, ilgiau sintezės nebebuvo vykdomos.

Taigi, Z-fazė reagentinių CaO ir $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mišiniuose ($C / S = 0,55$) susidaro jau po 4 h sintezės 200 °C temperatūroje. Junginio išsikristalizavimo laipsnis didėja, sintezėi naudojant smulkesnį $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę, šis junginys palaipsniui persikristalizuoja į termodinamiškai stabilesnį junginį – girolitą. Šis perėjimas baigiasi po 48 sintezės valandų.

Z-FAZĖS SINTEZĖ IŠ AlF_3 GAMYBOS ATLIEKOS – SILIKAGELIO. Aliuminio fluorida gamybos atliekos – silikagelio rentgenodifrakcinės analizės kreivėje matyti tik aliuminio fluorida trihidratui būdingos smailės ($d \sim 0,549; 0,388; 0,365; 0,331; 0,304; 0,273; 0,251; 0,245; 0,218; 0,203; 0,193; 0,185; 0,173; 0,167; 0,161 \text{ nm}$). Sritis, apimanti 13–32° difrakcijos kampų intervalą, parodo, kad medžiagoje yra daug amorfinės būsenos SiO_2 (6 pav.).



6 pav. AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio rentgenodifrakcinės analizės kreivė. Žymuo: A – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



7 pav. Hidroterminio apdorojimo produktų rentgenodifrakcinės analizės kreivės, kai pradinio mišinio $\text{C} / \text{S} = 0,55$ (a) ir $0,66$ (b), o jiems paruošti naudotas CaO bei silikagelis: 1 – po 4 h sintezės, 2 – po 8 h, 3 – po 16 h, 4 – po 24 h, 5 – po 48 h. Žymenys: Z – Z-fazė, Gg – girolito gelis, G – girolitas, CA – kalcio aliuminio hidroksidas, CF – fluoritas, C – kalcitas

Mišiniuose, kurių sudėtis nusakoma moliniu santykiu $\text{C} / \text{S} = 0,55$, tik Z-fazei būdinga rentgenodifrakcinė smailė, atitinkanti tarpplokštuminį atstumą $d \sim 1,56$ nm, identifikuota jau po 4 hidroterminio apdorojimo valandų

esant 200°C temperatūrai (7 pav., a, 1 kr.). Šiuo atveju pastebima analogija su reagentinių medžiagų reakcijomis: naudojant didžiausio smulkumo ($2\,014\text{ m}^2/\text{kg}$) $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Z-fazė taip pat identifikuota po 4 hidroterminio apdoro-

jimo valandų. Tai sietina su dideliu savituoju žaliavos paviršiumi (daugiau nei 2 000 m²/kg). Be minėtajam junginiui būdingų smailių, randamos kalcio hidroaluminatui Ca₃Al₂(OH)₁₂ bei CaF₂ būdingos smailės. Sintezės trukmę pailginus iki 8 h, Z-fazė išlieka stabili, o po 16 h rentgenodifrakcinės analizės kreivėje jau matyti „petys“, būdingas pusiau kristalinės struktūros girolito geliui. Po paros hidroterminio apdorojimo 2,2 nm srityje pastebėta aiškiai išskiriama, izoliuota smailė – susidarę tvarkingos kristalinės struktūros girolitas (7 pav., a, 4 kr.). Pažymėtina, jog šiuo atveju, kitaip negu naudojant reagentinius mišinius, Z-fazei būdingų smailių jau neaptikta. Po 48 h pagrindinis susidaręs junginys yra girolitas, taip pat matyti kalcio hidroaluminatui, fluoritui ir kalcitui būdingi atspindžiai (7 pav., a, 5 kr.).

Hidrotermiškai apdorojant mišinius su C / S = 0,66, jau po 8 sintezės valandų, kartu su Z-fazę identifikuojančiomis rentgenodifrakcinėmis smailėmis, matyti ir girolito geliui būdingas „petys“ 2,2 nm srityje (7 pav., b, 2 kr.).

Taigi, didinant pradinio mišinio C / S santykį, girolito gelis susidaro greičiau. Po dviejų parų hidroterminio išlaikymo taip pat, kaip ir naudojant mišinius, kuriuose C / S = 0,55, Z-fazės jau neaptikta.

Pažymėtina, jog mažėjant Z-fazei būdingų rentgenodifrakcinių smailių intensyvumui, didėja girolito smailių intensyvumas – Z-fazė palaipsniui persikristalizuoja į girolitą.

Išvados

1. Z-fazė reagentinių CaO ir SiO₂·nH₂O mišiniuose hidroterminėmis sąlygomis (C / S = 0,55) susidaro jau po 4 h sintezės 200 °C temperatūroje. Ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę, šis junginys palaipsniui persikristalizuoja į termodinamiškai stabilesnį junginį – girolitą. Šis perėjimas baigiasi po 48 sintezės valandų.
2. Pradinio mišinio smulkumas nulemia Z-fazės susidarymo 200 °C temperatūroje greitį. Kai mišinyje esančio SiO₂·nH₂O savitasis paviršius yra 2 014 m²/kg, po 4 h sintezės produkte vyrauja Z-fazė, kai $S_{SiO_2 \cdot nH_2O} = 923 \text{ m}^2/\text{kg}$, gaunamas šio junginio mišinys su C-S-H(I), o kai $S_{SiO_2 \cdot nH_2O} = 386 \text{ m}^2/\text{kg}$, pastebimi tik Z-fazės pėdsakai.
3. AlF₃ gamybos atlieka – silikagelis yra tinkama žaliava Z-fazei sintetinti – šis junginys 200 °C temperatūroje sočiųjų vandens garų aplinkoje susidaro jau per 4 h ir išlieka stabilus, sintezę pratęsus iki 8 h.
4. Padidinus mišinio su AlF₃ gamybos atlieka – silikageliu baziškumą nuo C / S = 0,55 iki 0,66 hidroterminės reakcijos paspartėja – greičiau susidaro girolito gelis.

Literatūra

1. Martusevičius M., Kaminskas R., Mituzas J. A. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Kaunas, Technologija. 2002.

2. Richardson I. G. The calcium silicate hydrates // Cement Concrete Res. 2008. Vol. 38. P. 137–158.
3. Taylor H. F. W., Roy D. M. Structure and composition of hydrates. // Proceedings of 7th international symposium on the chemistry of cement. Paris, 1980. P. 112/1–112/3.
4. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program of the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. // J. Appl. Crystallogr. 1996. Vol. 29. P. 301–303.
5. Funk H., Thilo E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1955. 278. P. 237.
6. Assarsson G. O. // J. Phys. Chem. 1957. Vol. 61. P. 474–479.
7. Harker R. I. // J. Am. Ceram. Soc. 1964. Vol. 47. P. 521.
8. Shaw S. Hydrothermal formation and high temperature dehydration of calcium silicate hydrate (C-S-H) phases: an *in situ* synchrotron study (A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Science and Engineering). 1999. P. 129–131.
9. Baltakys K., Šiaučiūnas R. Mišinio sudėties ir hidroterminių sintezės sąlygų įtaka Z-fazės susidarymui. // Cheminė technologija. 2004. Nr. 4 (34). P. 14–20.
10. Nocun Wcelik W. Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. // Cement Concrete Res. 1999. Vol. 29. P. 1759–1767.
11. Kasperavičiūtė V., Baltakys K., Šiaučiūnas R. The sorption properties of gyrolite for copper ions. // Ceram-Silikaty. 2008. Vol. 52, N 2. P. 95–101.

R. Gendvilas, R. Šiaučiūnas

Z-PHASE SYNTHESIS USING REAGENTS AND INDUSTRIAL WASTE MATERIAL SILICA GEL

Summary

The process of synthesis of calcium silicate hydrate, called Z-phase, was examined under hydrothermal conditions (200 °C under a saturated water steam pressure) using both pure CaO (98.7%) and amorphous SiO₂·nH₂O. The fineness of the starting mixture was found to have a crucial influence on the formation of the mentioned compound: the finer the SiO₂·nH₂O, the faster Z-phase is formed. For example, only traces of this calcium silicate hydrate were identified when the specific area of SiO₂·nH₂O was ~400 m²/kg, but when this parameter was increased to ~2 000 m²/kg, Z-phase was the dominant compound in the synthesis products. Also, attempts to synthesize Z-phase from industrial material have been made. Silicagel, a waste of AlF₃ production, was used as the main component because of its high amorphous SiO₂ content (78.9%), adding a calculated amount of pure CaO (98.7%). The results have shown that the process of Z-phase formation in this case is analogous as compared with that of pure SiO₂·nH₂O with the specific area of about 2 000 m²/kg and that the mentioned compound is stable when the duration of the synthesis is 4–8 hours. Also, the transition of Z-phase into gyrolite – thermodynamically most stable phyllosilicate compound group – occurs faster (after 24 hours instead of 48 when using pure SiO₂·nH₂O).