

З. І. Боровець, М. Г. Пона, М. В. Чекайло, О. В. Кобрин
Національний університет “Львівська політехніка”
кафедра хімічної технології силікатів

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ НИЗЬКООСНОВНИХ ГІДРОСИЛІКАТІВ СИСТЕМИ $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ З ХІМІЧНИМИ ДОДАТКАМИ ПРИ АВТОКЛАВУВАННІ

© Боровець З. І., Пона М. Г., Чекайло М. В., Кобрин О. В., 2014

Вивчено вплив додатків різної хімічної природи на фазоутворення у системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ під час гідротермальної обробки. Досліджено мінералізуючу дію та характер впливу боро- та фторовмісних додатків на процеси утворення гідросилікатів кальцію.

Ключові слова: волластоніт, гідросилікати кальцію, тоберморит, мінералізатор.

The influence of the different chemical nature admixtures on the phase formation in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at the hydrothermal treatment was studied. The mineralized action and the boron and fluorine admixtures influence on the calcium hydrosilicates formation was investigated.

Key words: wollastonite, calcium hydrosilicates, tobermorite, mineralizer.

Постановка проблеми. Гідротермальна обробка пісково-вапняних сумішей є основою великої кількості виробництв силікатних матеріалів різного функціонального призначення. Мінеральною основою цих матеріалів є гідросилікати кальцію різного стехіометричного складу та ступеня кристалічності. У технології будівельних матеріалів автоклавна обробка здійснюється в напрямку синтезу переважно низькоосновних гідросилікатів кальцію. У раніше проведених дослідженнях [1] обґрунтовано доцільність використання гідротермальної обробки кремнеземо-вапняних сумішей, як проміжного етапу синтезу штучного волластоніту. Під час автоклавування утворюється проміжний продукт – тоберморит, з якого надалі низькотемпературним випалом отримують волластоніт.

Структура низькоосновних гідросилікатів, отриманих гідротермальною обробкою кремнеземо-вапняних складів, характеризується високим ступенем неоднорідності, що проявляється в утворенні як цілого ряду мінералів цієї групи, так і різної морфології кристалічних утворень. Тому, як науковий, так і практичний інтерес становить питання вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час гідротермального оброблення вапняно-силікатних сумішей, з метою розробки технологічних параметрів напрямленого регулювання процесів фазо- та структуроутворення для отримання матеріалів із заданою морфологією кристалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Під час синтезу гідросилікатів повнота взаємодії між кремнеземо- і кальцієвмісним компонентами значною мірою залежить від ступеня кристалічності силікатної складової, відношення C/S і режиму гідротермальної обробки [2]. Встановлено, що процеси утворення низькоосновних гідросилікатів відбуваються інтенсивніше для зразків у в'язкотекучому стані порівняно з відпресованими пробами, що підтверджує важливе значення співвідношення V/T , а також під час використання аморфної форми кремнезему [1].

Одним з дієвих методів напрямленого регулювання структури кінцевого продукту в силікатних технологіях є додавання у сировинні суміші невеликої кількості хімічних додатків-мінералізаторів. Нині дія додатків різних хімічних сполук у системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ під час гідротермальної обробки є недостатньо дослідженою.

Введення додатків-мінералізаторів є також ефективним способом інтенсифікації процесу утворення воластоніту за класичною технологією твердофазового спікання [3, 4]. Натомість, у технології отримання воластоніту методом двостадійного синтезу, значення хімічних додатків практично не досліджено. Тому актуальним є питання вивчення закономірностей фазоутворення вапняно-силікатних систем з додатками мінералізаторів у разі автоклавування.

Мета роботи. Вивчення впливу хімічних додатків на фазоутворення і формування структури низькоосновних гідросилікатів кальцію в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при гідротермальній обробці.

Результати досліджень. Під час високотемпературного твердофазового спікання пріоритетним напрямком регулювання процесів фазоутворення є введення у сировинну суміш низки речовин, які при випалі виконують мінералізуючу дію. У керамічній технології, при розгляді питання утворення кристалічних фаз під час випалу, вказується на ефективність використання як мінералізаторів матеріалів, що містять іони бору та фтору. При цьому, важливою умовою є введення додатка мінералізатора в тонкодисперсному вигляді та рівномірного його перемішування з вихідними сировинними компонентами. Для технології двостадійного синтезу воластоніту введення мінералізатора та змішування його з вихідними компонентами доцільно здійснювати ще до стадії гідротермальної обробки з тим, щоби забезпечити його рівномірний розподіл у масі уже під час утворення гідросилікату кальцію в автоклаві. Попри те, що мінералізуюча дія B^{3+} та F^- на утворення воластоніту проявляється під час випалу за підвищених температур, солі цих іонів можуть мати також вплив на перебіг реакцій між вапняним та кремнеземистим компонентами на стадії автоклавування. У зв'язку з цим, виникла необхідність вивчення впливу зазначених іонів-мінералізаторів на реакцію між SiO_2 і Ca(OH)_2 та процеси фазоутворення під час гідросилікатування.

Для досліджень як вихідні боровмісні компоненти були використані H_3BO_3 та NaBO_2 , а для введення іона фтору – NaF , CaF_2 та Na_2SiF_6 . Розчинність вказаних солей при різних температурах наведено в табл. 1 [5].

Таблиця 1

Розчинність сполук

| Сполука | Розчинність, г/л |
|---------------------------|--|
| H_3BO_3 | 27,0 за 0°C ; 390,0 за 100°C |
| NaBO_2 | 164,0 за 0°C ; 1252,0 за 100°C |
| NaF | 42,8 за 20°C ; 49,6 за 94°C |
| Na_2SiF_6 | 7,0 за 20°C ; 18,0 за 80°C ; |
| CaF_2 | 0,016 за 18°C ; 0,017 за 26°C |

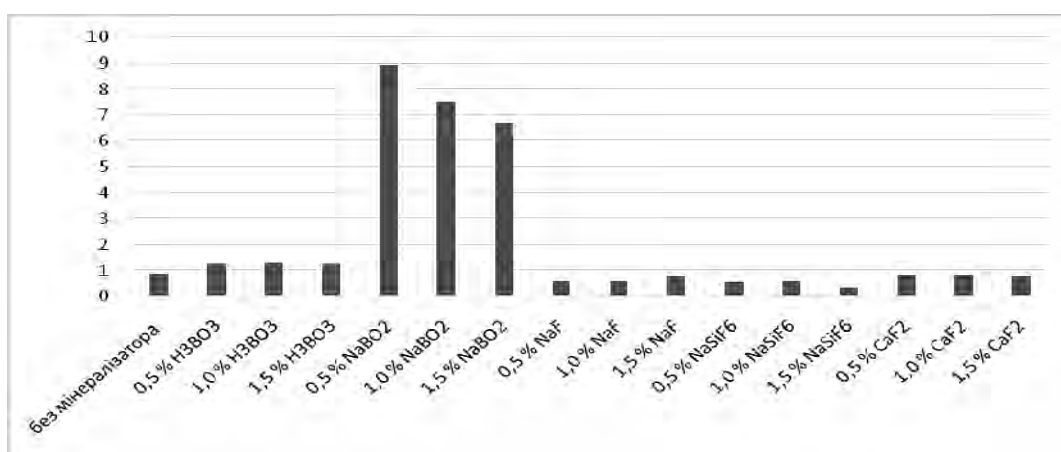
Додатки мінералізаторів вводили у склад дослідних мас в кількості 0,5; 1,0 та 1,5 % (понад 100 % від маси сировинних компонентів). Шихту готували із суміші попередньо розмелених сухим способом до залишку 1–2 % на ситі № 0056 порошоків кременю та негашеного вапна при молярному співвідношенні CaO: SiO_2 як 1:1. Віддозовані мелене вапно та кремій змішували в сухому стані з подальшим додаванням відповідного мінералізатора і води в такій кількості, яка після гасіння CaO забезпечувала відношення В/Т як 1:1. Для порівняння була також приготована базова маса з вихідних компонентів (вапна та кременю) без додатка мінералізатора.

Дослідні маси піддавали гідротермальній обробці при надлишковому тиску 1,0 МПа впродовж 10 год. Повноту взаємодії між кремнеземо- і кальцієвмісним компонентами під час автоклавування визначали комплексометричним титруванням за вмістом непрореагованого Ca(OH)_2 після гідротермальної обробки по відношенню до загального вмісту його у вихідній шихті (табл. 2, рис. 1).

Таблиця 2

Вміст непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зразках після автоклавування

| Мінералізатор | Вміст мінералізатора, мас. % | Вміст непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, мас. % |
|---------------------------|------------------------------|--|
| Базова | -- | 0,85 |
| H_3BO_3 | 0,5 | 1,26 |
| | 1,0 | 1,32 |
| | 1,5 | 1,27 |
| NaBO_2 | 0,5 | 8,95 |
| | 1,0 | 7,52 |
| | 1,5 | 6,71 |
| NaF | 0,5 | 0,61 |
| | 1,0 | 0,61 |
| | 1,5 | 0,79 |
| Na_2SiF_6 | 0,5 | 0,57 |
| | 1,0 | 0,60 |
| | 1,5 | 0,34 |
| CaF_2 | 0,5 | 0,82 |
| | 1,0 | 0,81 |
| | 1,5 | 0,79 |

Рис. 1. Гістограма вмісту непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у зразках після автоклавування

Результати визначення вмісту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклавованій пробі без додатка мінералізатора вказують на достатньо високий ступінь зв'язування CaO з SiO_2 під час гідротермальної обробки. При цьому на рентгенограмі проавтоклавованої проби наявні дифракційними максимумами гідросилікату кальцію тоберморитового складу з $d/n = 1.130, 0.307, 0.305, 0.297$ нм (рис. 2).

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень мікроструктура автоклавованого матеріалу без додатка мінералізатора характеризується значною неоднорідністю. Загальний масив зразка представлений матричною гелеподібною речовиною із значною кількістю пор та розривів (рис. 3, а). На окремих ділянках структури, переважно в порах, спостерігається скупчення табличатих, голчастих і радіальнопроменистих кристалів, орієнтованих у різних напрямках (рис. 3, б). Такі кристалічні утворення є характерними для гіросилікатів типу CSH(B).

Згідно з даними комплексонометричного титрування, введення боровмісних сполук сповільнює процес утворення гідросилікатів кальцію під час автоклавування. Водночас у разі додатка H_3BO_3 це сповільнення є неістотним, про що свідчить незначне зростання вмісту непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у цих пробах порівняно із базовою. Натомість введення NaBO_2

спричиняє істотне гальмування реакції утворення тобермориту, внаслідок чого кількість непрореагованого гідрооксиду кальцію різко зростає. Це зумовлює недоцільність використання натрієборних сполук як додатка у складі вапняно-кремнеземистих сумішей для гідротермального синтезу гідросилікатів.

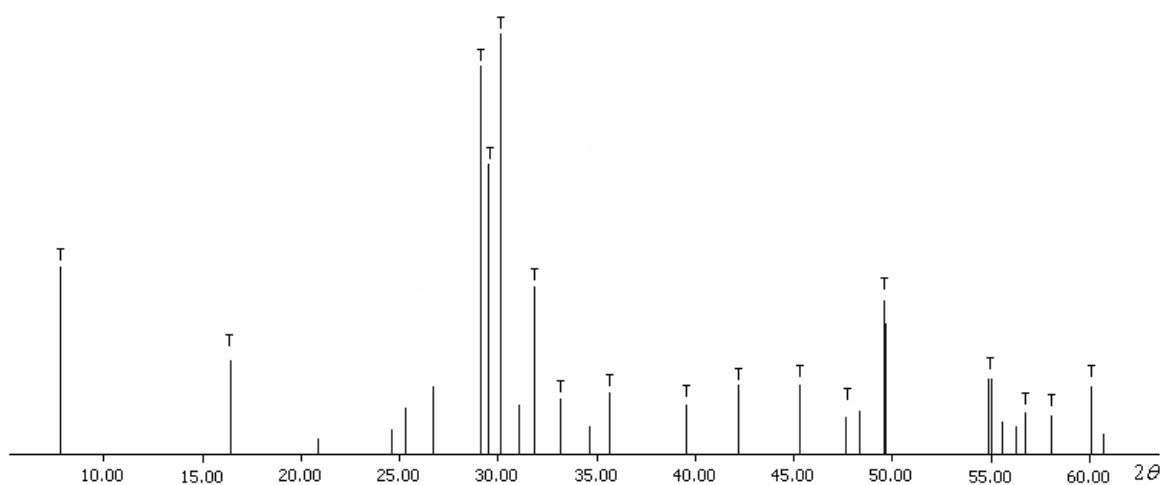
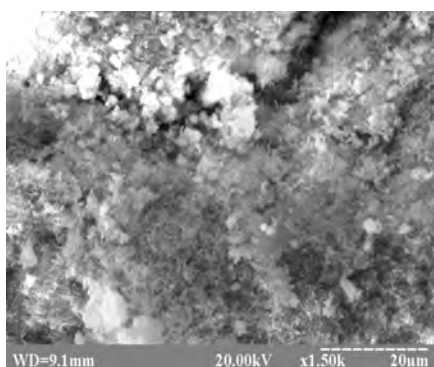
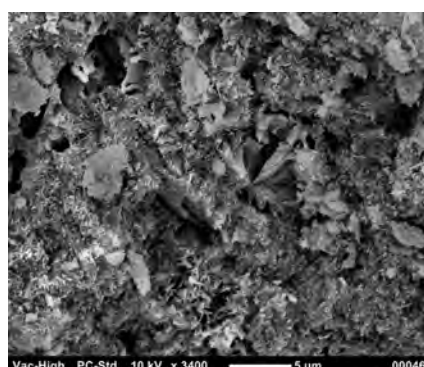


Рис. 2. Дифрактограма базового зразка після автоклавування: Т – тоберморитова фаза



а)



б)

Рис. 3. Мікроструктура поверхні базового зразка після автоклавування

Незважаючи на неоднаковий вплив різних боровмісних сполук на повноту реакції між SiO_2 та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наявність іона бору позитивно впливає на процеси переродження та упорядкування гелеподібної матриці і формування з неї кристалічної структури гідросилікату кальцію. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження, синтезований тоберморит у присутності боровмісних сполук кристалізується у вигляді чітко оформлених кристалічних утворень переважно голкоподібної форми. На мікрофотографіях проб з додатком борної кислоти (рис. 4) по мірі збільшення вмісту B_2O_3 прослідковується тенденція до трансформації пластинчатих утворень тобермориту у голчасті кристали розміром до 10 – 15 мкм. Мікроструктура досліджуваних зразків представлена наявними по всьому об'ємі хаотично орієнтованих видовжених пелюсткоподібних кристалічних утворень, які при з'єднанні формують конгломерати розміром до 40 мкм. Для структури матеріалу характерним також є наявність аморфізованої гелеподібної маси, що не переродилась у кристалічну фазу.

За одночасної присутності в системі іонів бору та натрію (NaBO_2) типовим для мікроструктури автоклавованих проб є утворення гідросилікату кальцію у формі як поодиноких, так і з'єднаних між собою конгломератів, представлених переважно безформними, глобулярними утвореннями (рис. 5). У структурі зразків наявні також характерні для тобермориту голкоподібні кристали.

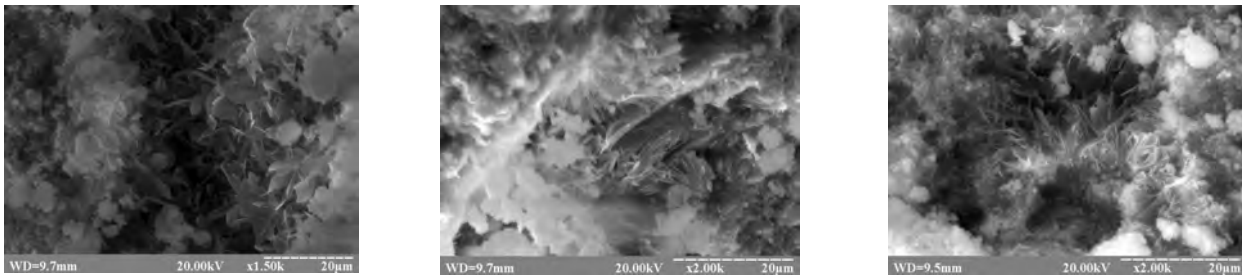


Рис. 4. Мікроструктура поверхні зразка з додатком H_3BO_3 після автоклавування:
а) 0,5 % B_2O_3 ; б) 1,0 % B_2O_3 ; в) 1,5 % B_2O_3

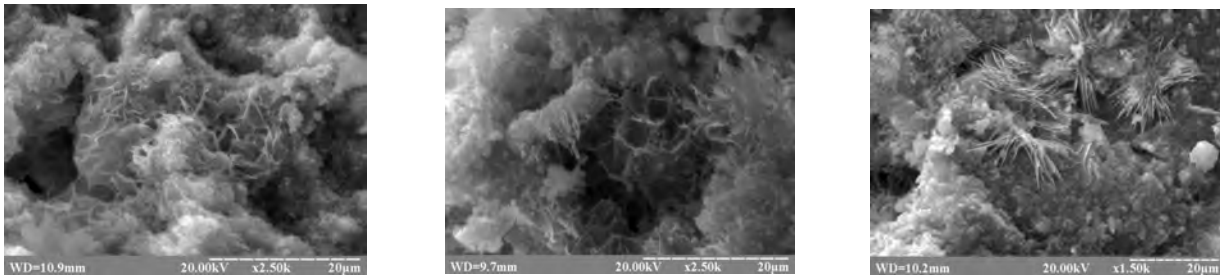


Рис. 5. Мікроструктура поверхні зразка з додатком $NaBO_2$ після автоклавування:
а) 0,5 % B_2O_3 ; б) 1,0 % B_2O_3 ; в) 1,5 % B_2O_3

Інтенсифікація процесів формування та росту типових голкоподібних кристалів гідросилікату кальцію у присутності іона бору (не залежно від сполуки, з якою він вводився) ймовірно пов'язана з кристало-хімічними особливостями борного комплексу. У структурі силікатів комплекси бору представлені тетраедрами $[BO_4]$, які аналогічно, як і тетраедри $[SiO_4]$, схильні до утворення просторової полімерної структури. Утворення гідросилікату кальцію найбільш правдоподібно відбувається у декілька етапів:

- деполімеризація і розчинення у воді SiO_2 ;
- дифузія силікатного комплексу до поверхні частинок $Ca(OH)_2$;
- хімічна взаємодія шарів частинки $Ca(OH)_2$ з кремневою кислотою з утворенням шаруватої рентгеноаморфної субмікроскопічної CSH-фази тоберморитового складу (при молярному співвідношенні C/S = 1/1);
- згортання шаруватих пластинчатих утворень гідросилікату у голчасті волокна, довжина яких за Й. Штарком може досягати 0,1 мкм з діаметром до 50 нм.

Згідно з даними [6] залежно від кількості води між шарами CSH-фази можуть утворюватись тоберморити 9; 11,3; 12,6 або 14 Å. У цьому механізмі утворення і формування кристалічної структури гідросилікату кальцію лімітуючою стадією процесу є розчинення SiO_2 у воді. За нормальних умов розчинність SiO_2 у воді є надзвичайно малою і становить лише 0,006 г/л для кристалічного кварцу і є дещо вищою для його аморфних форм. У гідротермальних умовах за температури 175–180 °С розчинність кремнезему зростає на декілька порядків, проте цей процес відбувається повільно і для досягнення рівноваги, згідно з даними Бута та Рашковича [2], вимагає тривалого часу.

Каталітична функція борних комплексів пов'язана із здатністю тетраедрів $[BO_4]$ ізоморфно заміщувати тетраедри $[SiO_4]$ у складі полімерних структур. Отже, наявність в системі іона бору, беручи участь у процесах полімеризації кремнекисневих тетраедрів, прискорює процеси формування кристалічних утворень, їх росту та оформлення у вигляді голчастих волокон.

Дещо інший вплив на хімічну взаємодію $Ca(OH)_2$ та SiO_2 виявляють фторовмісні солі. Якщо борати або незначною мірою (H_3BO_3), або істотно ($NaBO_2$) гальмують реакцію між вапном та

кремнеземом, то фториди або не впливають (CaF_2), або навіть невеликою мірою інтенсифікують (NaF та Na_2SiF_6) цей процес (табл. 2, рис. 1). Так, додаток CaF_2 , який характеризується мінімальною розчинністю з-поміж досліджуваних фторовмісних сполук (табл. 1), практично не впливає на інтенсивність взаємодії між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та SiO_2 , про що свідчить близький вміст залишкового гідроксиду кальцію в пробі з вказаним мінералізатором і в базовому зразку. Введення солей NaF та Na_2SiF_6 , які характеризуються значно вищою розчинністю порівняно з CaF_2 , сприяє зменшенню залишкового $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклавованих пробах.

Як показали електронно-мікроскопічні дослідження від фторовмісного додатка також виявляє істотніший вплив на мікроструктуру досліджуваних проб. Так, структура матеріалу з додатком CaF_2 після автоклавування є близькою до структури зразків базового складу і представлена переважно глобулярно-пластинчатими утвореннями розміром до 10–15 мкм, які утворення хаотично з'єднуються між собою, формуючи губчасту текстуру з великою кількістю пор між ними (рис. 6).

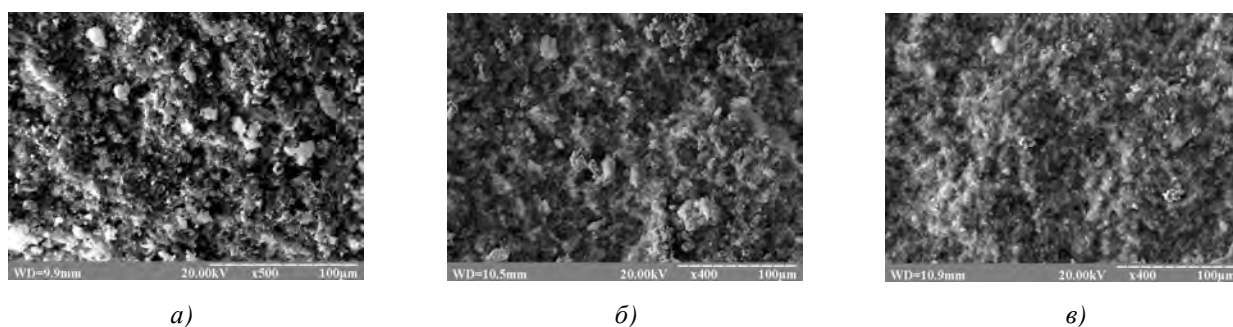


Рис. 6. Мікроструктура поверхні зразка з додатком CaF_2 після автоклавування:
а) 0,5 % CaF_2 ; б) 1 % CaF_2 ; в) 1,5 % CaF_2

Структура проб з додатком NaF характеризується переплетеними чітко вираженими голчастими кристалами, які чергуються з глобулярними конгломератами (рис. 7). При цьому з підвищенням вмісту NaF з 0,5 до 1,0 % спостерігається збільшення концентрації голчастих кристалів із одночасним зменшенням їх розмірів. Подальше зростання вмісту NaF до 1,5 % призводить до деякого гальмування процесів кристалізації гідросилікату, про що свідчить зменшення в структурі зразка кількості чітких кристалічних утворень з одночасним збільшенням глобулярних комплексів.

Введення в систему додатка Na_2SiF_6 сприяє формуванню структури безперервної матриці у вигляді з'єднаних пористих конгломератів розміром 15–20 мкм, що представлені переважно глобулярно-таблитчатими утвореннями розміром менше 2 мкм (рис. 8). При цьому ділянки з кристалічними утвореннями при вмісті додатка 1–1,5 % трапляються значно рідше порівняно із пробами з додатком NaF , що свідчить про нижчу ефективність кремнефтористого натрію як мінералізатора процесів утворення гідросилікату кальцію.

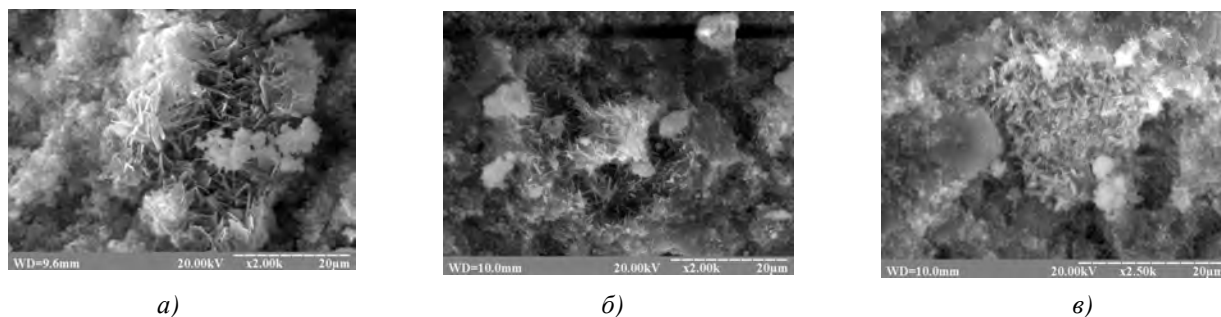


Рис. 7. Мікроструктура поверхні зразка з додатком NaF після автоклавування:
а) 0,5 % NaF ; б) 1 % NaF ; в) 1,5 % NaF

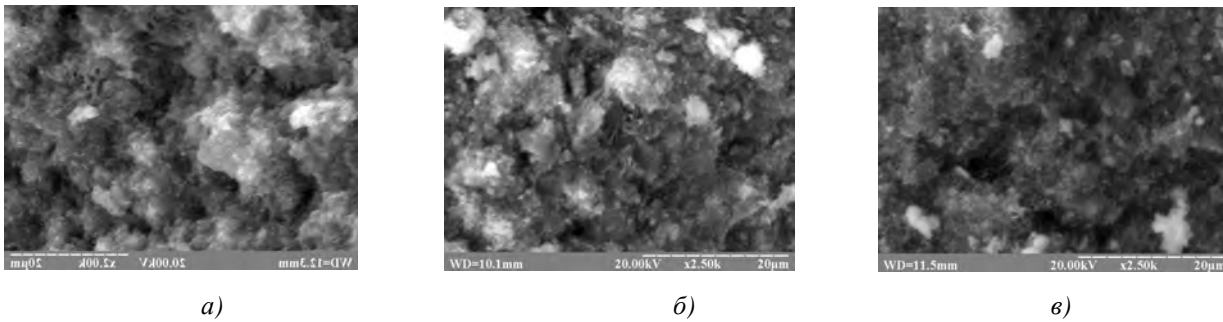


Рис. 8. Мікроструктура поверхні зразка з додатком Na_2SiF_6 після автоклавування:
 а) 0,5 % Na_2SiF_6 ; б) 1,0 % Na_2SiF_6 ; в) 1,5 % Na_2SiF_6

Досліджено вплив боро- та фторовмісних сполук на процеси утворення, формування структури та морфологію гідросилікату кальцію під час гідротермальної обробки. Виявлено мінералізуючу дію борної кислоти і фториду натрію на кристалізацію тобермориту.

1. Пона М. Г., Боровець З. І., Кобрин О. В., Кочубей В. В. Використання гідротермальної обробки в технології воластоніту // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2012. № 726, – С. 303 – 308.
2. Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н. Твердение в'язучих при повышенных температурах. – М.: Стройиздат, 1965. – 222 с.
3. Примаченко В. В., Серова Л. В., Деграпуцька Л. О., Крахмаль Ю. О. Склад шихти для виготовлення легковагових воластонітових виробів / UA 80013 С2, МПК С04В 35/22, опубл. 10.08.2007, Бюл. № 12, 2007 р.
4. Примаченко В. В., Казначеева Н. М., Крахмаль Ю. О.. Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту / UA 93092 С2, МПК С04В 35/057, 10.01.2011, Бюл. № 1, 2011 р.
5. Основные свойства неорганических и органических соединений. Справочник химика. Том второй. – М.: Изд-во "Химия", 1964. – 1168 с.
6. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г.: Учеб. пособие. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.