

## VÝZKUM SYNTÉZY HYDROSILIKÁTŮ VÁPENATÝCH Z PRŮMYSLOVÝCH ODPADŮ

ANTONIE GARMUTE

*Kaunasský polytechnický ústav, Litevská SSR*

Došlo 13. 9. 1982

*Byla zjištěna možnost syntézy hydrosilikátů vápenatých:  $CSH(I)$ , hillebranditu,  $C_2SH(C)$  a  $11,3\text{Å}$ -tobermoritu s využitím odpadů, vznikajících při výrobě fluoridu hlinitého a saturačních kalů. Bylo určeno optimální složení surovinových směsí a režimů hydrotermálního zpracování pro syntézu těchto hydrosilikátů.*

### ÚVOD

Jednotlivé hydrosilikáty vápenaté jako samostatné fáze našly široké uplatnění v různých odvětvích, a to jako absorbenty a plniva v chemickém, gumárenském, papírenském, keramickém, textilním průmyslu, v průmyslu barev, ve výrobě plastů, skelných laminátů, při regeneraci organických rozpustidel, olejů, čištění vody atd.

Avšak efektivní uspokojení vzrůstajících požadavků je omezeno tím, že řada technických otázek syntézy definovaných hydrosilikátů není ještě vyřešena. Podmínky tvorby hydrosilikátů, jejich syntézu a vlastnosti uvádí Taylor [1], Kalousek [2], Butt [3] a další.

V poslední době se v tomto oboru provádí v Sovětském svazu široký výzkum. Teoretické aspekty syntézy hydrosilikátů vápenatých jsou podrobně sledovány v pracích Timaševa [4]. Syntézu hydrosilikátů vápenatých z wollastonitových surovin v hydrotermálních podmínkách v rozsahu teplot  $175\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  v době od 1 do 25 dnů studoval Kuatbajev [5]. Kornejev [6] prokázal možnost technické syntézy hydrosilikátů vápenatých ze směsí obsahujících nefelinové kaly, metalurgické strusky a slínek portlandského cementu. Martinosian a spol. [7] z Akademie věd Arménské SSR vypracovali technologii zpracování nefelinových sienitů, při níž se z roztoků získává hydrosilikát vápenatý.

Avšak řada otázek této problematiky není ještě dostatečně prozkoumána. Mezi ně patří podmínky řízení reakcí a regulace fázového složení novotvarů, doba trvání syntézy, požadavek vysokých tlaků a teplot při hydrotermálním procesu, malá aktivita výchozích složek, vysoká spotřeba energie při jejich mletí, nízká výtěžnost výsledného produktu atd.

V literatuře jsou nedostatečně popsány otázky optimalizace syntézy hydrosilikátů vápenatých s komplexním využitím adekvátních vlastností surovinových složek, zejména průmyslových odpadů.

V této práci jsou uvedeny výsledky dlouholetých výzkumů autorky (1970—1980), prováděných v laboratořích stavebních hmot Kaunasského polytechnického ústavu (Litevská SSR).

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## Materiály a metodika

V počáteční sérii pokusů pro porovnání výsledků, se v laboratorních podmínkách prováděla syntéza základních hydrosilikátů vápenatých: CSH(I), 11 Å-tobermoritu, hillebranditu, C<sub>2</sub>SH(A) s využitím základních chemických složek: CaO p. a., amorfního SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O p. a. a mletého křemene zbaveného příměsí železa v HCl. Měrný povrch výchozích materiálů byl 560, 670 a 510 m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>.

CaO byl získán vyžiháním CaCO<sub>3</sub> (p. a.). Syntéza prováděna v maďarských autoklávech systému Lampart o obsahu 2 litry (vybavených elektromagnetickým míchacím zařízením) a obsahu 3 l (rotační systém). Syntetizované hydrosilikáty byly identifikovány rentgenograficky a pomocí světelné i elektronové mikroskopie.

Studoval se vliv podmínek hydrotermálního procesu, vliv kvality surovinových složek na fázové složení výsledného produktu a reprodukovatelnost výsledků. Optimální podmínky pro hillebrandit jsou při užitých surovinách charakterizovány teplotou 235 °C, izotermní prodlevou 72 h a nekontinuálním, ale regulovaným mícháním. Pro C<sub>2</sub>SH(A) jsou optimální podmínky 175 °C/72 h — při použití amorfního silikagelu, avšak v případě mletého křemene obsahoval získaný hydrosilikát značné množství nezreagovaných výchozích látek. Bylo zjištěno, že jak podmínky syntézy, tak i aktivita surovinových složek vykazují podstatný vliv na fázové složení novotvarů a na jejich krystalickou strukturu.

U syntetizovaných hydrosilikátů byly pak zjištěny jejich základní vlastnosti: stálost, dehydratace [8], rehydratace a pojivové vlastnosti [9].

Rozebírání výsledků prokázalo, že podstatný význam v optimalizaci technické syntézy hydrosilikátů vápenatých, společně se zdokonalením technologie, může mít reaktivita a fyzikální vlastnosti výchozích materiálů. V tomto směru se důležitost přikládá výběru základních surovinových složek, jež se vyznačují vhodnými vlastnostmi a jež v optimálních podmínkách zabezpečují získání požadovaného hydrosilikátu. Nutným požadavkem musí být i nízká cena suroviny. Pro dosažení tohoto cíle jsme si dali úkol: úplná náhrada křemičité i vápenné složky surovinové směsi jemně disperzními a velmi aktivními průmyslovými odpady.

## Modelování syntézy

Předběžnými zkouškami bylo zjištěno, že jako křemičité složky je účelné využívat odpady vznikající při výrobě fluoridu hlinitého. Protože však tyto odpady obsahují příměsi, zejména fluóru a hliníku, bylo nutné pro výzkum procesů tvorby hydrosilikátů modelovat syntézu pomocí umělých směsí a v nich postupně zaměňovat složky surovinové směsi odpovídajícími průmyslovými odpady.

Vliv hliníku a fluóru na hydrotermální proces byl zkoumán tak, že do směsi se zaváděly přísady Al(OH)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> a AlF<sub>3</sub>. Syntéza probíhala v rotačním autoklávu Lampart o objemu 3 l. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Získané výsledky ukázaly, že při působení hydroxidu hlinitého v umělých směsích zaměřených na získání tobermoritu, dochází ke stabilizaci fáze CSH(I). Proto se v daném případě nepodařilo tobermorit získat v čistém stavu ani v případě zvýšení teploty a prodloužení doby reakce.

Na syntézu dvobázických hydrosilikátů nemělo v uvedených podmínkách zavádění těchto přísad podstatný vliv i když bylo možno pozorovat intenzifikaci tvorby C<sub>2</sub>SH(A), který se vyznačoval submikroskopickou strukturou.

Tabulka I

Vliv přísad na hydrotermální syntézu hydrosilikátů

Poř. č.	Charakteristika výchozí směsi						Podmínky hydrotermál. procesu		Fázové složení produktu
	C/S	Voda: pevná fáze	Křemičitá složka	Přísady (hmotn. %)			°C	doba (h)	
				Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	AlF <sub>3</sub>			
1	1,0	8,0	silikagel	—	—	—	165	7	C—S—H(I) (kontrolní)
2	1,0	8,0	silikagel	—	1,0	—	125	2	C—S—H(I) + stopy 11 Å-tobermoritu
3	1,0	8,0	silikagel	—	5,0	—	125	2	C—S—H(I) + příměs 11 Å-tobermoritu
4	1,0	8,0	silikagel	—	10,0	—	125	2	C—S—H(I) + 11 Å-tobermorit + CaF <sub>2</sub>
5	1,82	4,0	křemen	—	—	—	240	60	C <sub>2</sub> SH(C) (kontrolní)
6	2,0	6,0	křemen	—	—	1,0	220	20	C <sub>2</sub> SH(C) + hillebrandit
7	2,0	6,0	křemen	—	—	5,0	220	20	C <sub>2</sub> SH(C)
8	2,0	6,0	křemen	—	—	10,0	220	20	C <sub>2</sub> SH(C) + hillebr. + stopy C <sub>2</sub> SH(A) + CaF <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>
9	0,8	18,0	křemen	10,0	—	—	175	24	11 Å-tobermorit + C—S—H(I)
10	0,8	18,0	křemen	—	—	4,8	175	24	11 Å-tobermorit + C—S—H(I)
11	2,0	10,0	silikagel	—	1,0	—	175	48	hillebrandit
12	2,0	10,0	silikagel	—	5,0	—	160	20	hillebrandit + stopy C <sub>2</sub> SH(A)
13	2,0	10,0	silikagel	—	—	—	175	72	C <sub>2</sub> SH(A) (kontrolní)
14	2,0	10,0	silikagel	1,0	—	—	165	20	C <sub>2</sub> SH(A)
15	2,1	10,0	silikagel	—	1,0	—	140	48	hillebrandit + C <sub>2</sub> SH(A)
16	2,1	10,0	silikagel	—	5,0	—	125	72	hillebrandit + C <sub>2</sub> SH(A)
17	2,0	10,0	silikagel	—	—	1,0	165	20	hillebrandit + C <sub>2</sub> SH(A) + stopy C—S—H(I)
18	2,0	10,0	silikagel	—	—	5,0	165	20	C <sub>2</sub> SH(A) + hillebrandit + C—S—H(I)
19	2,0	10,0	silikagel	—	—	4,8	175	10	C <sub>2</sub> SH(A)
20	2,0	8,0	silikagel	—	—	4,8	175	24	hillebrandit

Výzkum syntézy hydrosilikátů v podmínkách z průmyslových odpadů

Vliv fluóru na hydrotermální procesy je značný. Přidávání kyseliny fluorokřemičité umožňuje intenzifikovat hydrotermální procesy — snižovat teplotu a zkracovat dobu syntézy některých hydrosilikátů. Bylo rovněž zjištěno, že příměsi této kyseliny nepříspěvají ke stabilizaci přechodné složky CSH(I).

Intenzifikační účinky kyseliny fluorokřemičité se zřejmě dají objasnit vlastní podstatou této přísady a vlastnostmi sloučenin fluóru.

Fluór je velmi aktivní jak v zásaditém, tak i v kyselém prostředí. Působí na rozrušení vazby Si—O—Si, aktivuje procesy rozpouštění, které podmiňují tvorbu hydrosilikátů vápenatých. Společné účinky hliníku a fluóru byly zkoumány při zavádění přísady  $AlF_3$  do umělých směsí, jež sestávaly z CaO a  $SiO_2$ . Fluorid hlinitý podporuje tvorbu některých hydrosilikátů vápenatých. Nejsnadněji probíhá syntéza CSH(I). Proces tvorby  $C_2SH(A)$  a hillebranditu v umělých směsích závisí na množství přísady a druhu křemičité složky a je rovněž citlivý na rozmezí teplot, následkem čehož je možno často pozorovat vzájemně příměsi těchto dvou hydrosilikátů, jak je patrné z údajů v tab. I.

Pokusy byly zaměřeny na stanovení optimálního množství přísad a optimální podmínky hydrotermálního zpracování pro následující hydrosilikáty: CSH(I),  $C_2SH(A)$ , hillebranditu a  $C_2SH(C)$ . Při syntéze tobermoritu bylo pozorováno značné množství CSH(I). Čistý tobermorit se nepodařilo získat.

### Náhrada jedné složky

Procesy tvorby hydrosilikátů vápenatých, při náhradě křemičité složky surovinové směsi odpady vznikajícími při výrobě fluoridu hlinitého, mají analogický charakter jako při působení přísad sloučenin fluóru ve výše sledovaných umělých směsích.

V dané sérii pokusů se pro sestavování surovinových směsí jako vápenné složky používal CaO p. a. Křemičitá složka byla plně nahrazena odpadem z výroby fluoridu hlinitého. Tento odpad představuje vysoce reaktivní silikagel o měrném povrchu  $300-500 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$  i vyšším, který obsahuje příměsi sloučenin fluóru, převážně kyselin a fluoridu hlinitého. Při zkouškách se používalo odpadu vznikajícího při výrobě fluoridu hlinitého v Kedajnjanském chemickém kombinátu (Litevská SSR), jenž měl následující chemické složení (% hmotn.):  $SiO_2$  63—87 %; sloučeniny fluóru (v přepočtu na fluorid hlinitý) 2—9,2 %; ztráta žiháním — 11,0—22,7 %; CaO — 0,2—0,5 %;  $Na_2O$  — 0,1—0,3 %. Výchozí surovinové složky — CaO a uvedené odpady byly upraveny na velikost částic  $<63 \mu\text{m}$ . Syntéza probíhala v suspenzích v rotačním autoklávu Lampart. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Je charakteristické, že při syntéze tobermoritu je možno pozorovat výraznou stabilizaci CSH(I) v produktu hliníkem; vzhledem k tomu nebyl čistý tobermorit získán ani při prodloužení hydrotermálního procesu na 3 dny při  $175^\circ\text{C}$ . Dokonce při režimu  $260^\circ\text{C} - 16 \text{ h}$  bylo možno v produktu společně s tobermoritem pozorovat příměsi CSH(I). Je to zřejmě z křivek (obr. 1). Exotermické efekty sloučenin CSH(I) je možno pozorovat při 780, 800 a  $820^\circ\text{C}$ . Tento posun exotermických efektů ve směru k vyšším teplotám při prodloužení syntézy ukazuje na zvýšení zásaditosti CSH(I).

Získané výsledky, pokud se týká stabilizace CSH(I), potvrzují výzkumy Kalouskovy [10], který poukázal na to, že ion  $Al^{3+}$  může v tobermoritu nahradit ion  $Si^{4+}$ . Takto vzniklý tobermorit má vlastnosti blízké normálnímu tobermoritu a stupněm krystalizace se blíží hydrosilikátům typu CSH(I). V našich výzkumech při syntéze xonotlitu je možno pozorovat příměsi tobermoritu v množství 10—15 % i při zvýše-

Tabulka II

Výsledky hydrotermálního zpracování hydrosilikátů s využitím odpadů

Poř. č.	Charakteristika výchozí směsi				Podmínky hydromálního procesu		Fázové složení produktu
	C/S	Voda: pevná fáze	křemičitá složka	CaO	°C	doba (h)	
1	1,0	8,0	silikagel	p. a.	165	7	C—S—H(I) (kontrolní)
2	1,0	8,0	odpady	p. a.	165	3	C—S—H(I)
3	1,0	8,0	odpady	p. a.	165	1	C—S—H(I)
4	1,0	8,0	odpady	p. a.	150	5	C—S—H(I)
5	1,0	8,0	odpady	p. a.	125	2	C—S—H(I) (optimální)
6	1,0	8,0	odpady	p. a.	100	0	C—S—H(I) + 2,6 % Ca(OH) <sub>2</sub>
7	2,0	10,0	silikagel	p. a.	235	72	hillebrandit (kontrolní)
8	2,0	12,0	odpady	p. a.	200	28	hillebr. + stopy C <sub>2</sub> SH(C)
9	2,0	10,0	odpady	p. a.	175	28	hillebrandit
10	2,0	10,0	odpady	p. a.	175	48	hillebr. + C <sub>2</sub> SH(C)
11	2,0	10,0	odpady	p. a.	175	10	hillebrandit (optimální)
12	2,0	12,0	odpady	p. a.	200	10	hillebrandit
13	1,82	4,0	křemen	p. a.	240	60	C <sub>2</sub> SH(C) (kontrolní)
14	1,82	5,0	odpady	p. a.	240	10	C <sub>2</sub> SH(C)
15	2,0	6,0	odpady	p. a.	240	30	C <sub>2</sub> SH(C)
16	2,0	7,0	odpady	p. a.	220	20	C <sub>2</sub> SH(C) (optimální)
17	2,1	5,0	odpady	p. a.	240	10	C <sub>2</sub> SH(C)
18	2,5	6,0	odpady	p. a.	240	20	C <sub>2</sub> SH(C) + stopy hillebr.

ni teploty z 300 °C (kontrolního vzorku, který neobsahoval žádné odpady) na 350 °C a prodlevě 6 h.

Na základě předchozích výsledků byla stanovena možnost syntézy některých hydrosilikátů vápenatých s použitím odpadů vznikajících při výrobě fluoridu hlinitého. Bylo stanoveno optimální složení surovinových směsí i režimů hydrotermálního zpracování, jež jsou pro jednotlivé hydrosilikáty tyto: CSH(I) — 125 °C — 2 h; hillebrandit 175 °C — 10 h; C<sub>2</sub>SH(C) — 220 °C — 20 h. Při srovnání s kontrolními vzorky (směsi poř. č. 1, 3, 11 tab. II) byla konstatována značná intenzifikace procesů (č. 5, 11 a 16). Na základě získaných výsledků bylo možno provádět nové způsoby syntézy hydrosilikátů vápenatých [11, 12].

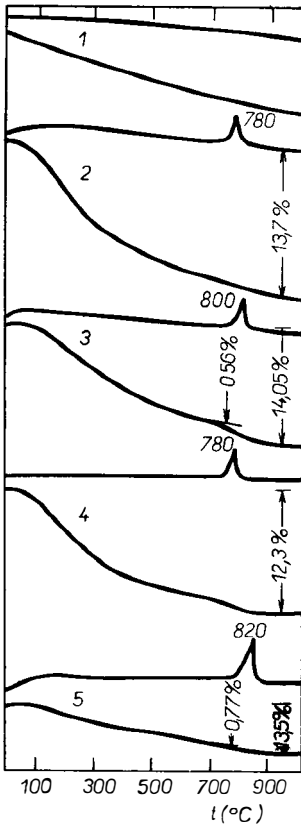
Syntetizované hydrosilikáty jsou netoxické, vyznačují se vysokou bělostí a dobrou kvalitou. Měrný povrch se pohybuje v rozmezí 1600—3000 m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>. Provozní zkoušky jejich využití v papírenském a gumárenském průmyslu ukázaly, že těchto hydrosilikátů může být použito jako plniva při výrobě typografického papíru a bílé i barevné pryže.

#### Náhrada dvou složek

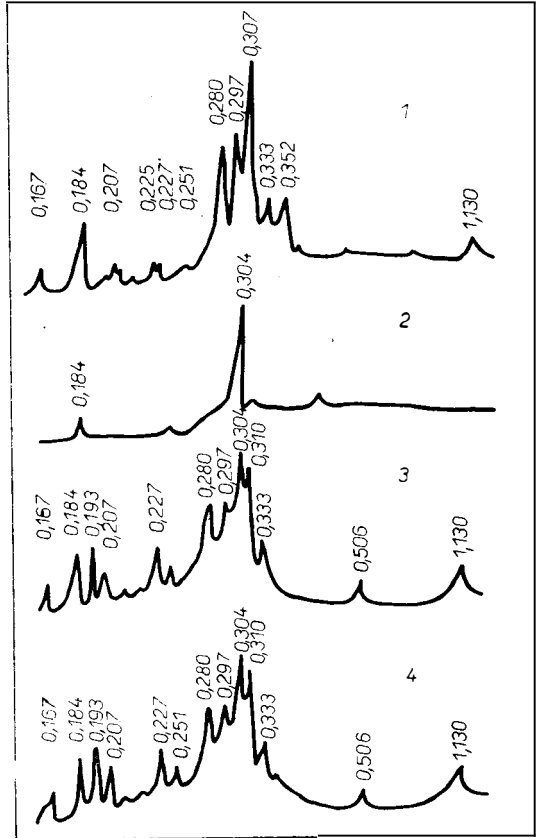
V další sérii zkoušek byly studovány procesy tvorby hydrosilikátů vápenatých při úplné záměně čistých složek výchozí směsi průmyslovými odpady. Jako křemičitá složka byly použity výše uvedené odpady, které vznikají při výrobě fluoridu hlinitého, a jako vápenná složka byly použity vypálené saturační kaly vznikající při výrobě cukru. Jde o jemně disperzní uhlíčitan vápenatý obsahující organické

příměsí. Chemické složení (% hmotn.) je:  $\text{CaCO}_3$  63–85,5;  $\text{MgCO}_3$  2,7–7,4; organické látky 6,3–16,8  $\text{SiO}_2$  2,9–7,2. Tyto kaly byly vypalovány při teplotě  $950^\circ\text{C}$  po dobu 2–3 h, obsah aktivní složky 74–81,5 % ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ), měrný povrch dosahoval  $500\text{ m}^2\text{ kg}^{-1}$ .

Z uvedených surovin byly připraveny výchozí směsi a na nich studovány zvláštnosti tvorby hydrosilikátů za daných podmínek syntézy a složení výchozí surovinové směsi. Získané výsledky ukázaly, že komplexní využití uvedených odpadů umožňuje přípravu některých hydrosilikátů vápenatých s vysokou výtěžností



Obr. 1. Křivky DTA a TG produktů syntézy tobermoritu; 1 — kontrolní (bez odpadů), 2 — s použitím odpadů při  $140^\circ\text{C}$  — 12 h, 3 — dto při  $150^\circ\text{C}$  — 24 h, 4 — při  $160^\circ\text{C}$  — 6 h, 5 — při  $260^\circ\text{C}$  — 16 h.



Obr. 2. Rentgenometrické difrakční záznamy tobermoritu; 1 — kontrolní (na bázi reaktivních látek), 2 — produkt syntézy z odpadů vznikajících při výrobě fluoridu hliníového a  $\text{CaO}$  při  $150^\circ\text{C}$  — 24 h, 3 — na bázi směsi skládající se plně z odpadů (křemičitých i vápenných) při  $130^\circ\text{C}$  — 24 h, 4 — dto při  $130^\circ\text{C}$  — 12 h.

výsledného produktu (řádově 90 %). Jako nejzajímavější se jeví technická syntéza tobermoritu. Využívání vápenných odpadů pro sestavení surovinových směsí prakticky umožnilo vyhnout se tvorbě stabilní fáze CSH(I). Proto byl 11,3 Å-tobermorit získán s nižším obsahem příměsí CSH(I) a při nižší teplotě (obr. 2).

## ZÁVĚR

Práce podává přehled o možnostech syntézy některých hydrosilikátů vápenatých, především pak při využití odpadních produktů z výroby fluoridu hlinitého a saturačních kalů z cukrovarnictví.

Pro syntézu z čistých složek byly stanoveny optimální hydrotermální podmínky pro hillebrandit — 235 °C/72 h a C<sub>2</sub>SH(A) — 175 °C/72 h. Využití křemičitých odpadních produktů z výroby fluoridu hlinitého v kombinaci s čistým CaO je možné za následujících hydrotermálních podmínek: CSH(I) — 125 °C/2 h; hillebrandit — 175 °C/10 h; C<sub>2</sub>SH(C) — 220 °C/20 h; při kombinaci uvedených křemičitých surovin s vápennou složkou z vypálených saturačních kalů byl získán 11,3 Å-tobermorit při 130 °C/12 h.

Výsledky výzkumů umožnily uskutečnit syntézu hydrosilikátů [13] a mohou sloužit pro stanovení dalších možností komplexního využívání průmyslových odpadů ve výrobě stavebních hmot.

## LITERATURA

- [1] Taylor H. F.W.: *Chimija cementov*, Moskva 1969.
- [2] Kalousek G. L., Prebus A. F.: *Journ. Am. Ceram. Soc.* 41 (4) (1958).
- [3] Butt Ju. M., Raškovič L. N.: *Tverdenije vjažuščich pri povyšennych temperaturach*. Strojizdat, Moskva 1965.
- [4] Timašev V. V., Čekunova E. V., Nikonova S. N.: *Sborník všesv. sem. Hydrosilikáty kalcia a jejich použití*, str. 122, Kaunas 1980.
- [5] Kuaťbajev K. K.: *Sborník všesv. sem. Hydrosilikáty kalcia a jejich použití*, str. 69, Kaunas 1980.
- [6] Kornejev V. I.: *Sborník všesv. sem. Hydrosilikáty kalcia a jejich použití*, str. 67, Kaunas 1980.
- [7] Martinosjan G. G., Manveljan M. G.: *Arménský chemický žurnál*, Jerevan, 40 [11], 890 (1977).
- [8] Garmute A., Chromý S.: *Silikáty* 27, 317 (1973).
- [9] Garmute A., Paragiene O.: *Sborník: Rozvoj technických věd v Litevské SSR a využití jeho výsledků*, str. 27, Kaunas 1978.
- [10] Kalousek G. L.: *Journ. Am. Ceram. Soc.* 40 (3) (1957).
- [11] Sasnauskas K., Garmute A.: *Sposob polučeniya gydrosilikatov kalcija*. Autorské osvědčení SSSR č. 597637 S-01-V 33/24 (1976).
- [12] Garmute A.: *Sposob sinteza gillebrandita*, autorské osvědčení SSSR č. 768759 S-01-V 33/24 (1979).
- [13] Garmute A., Balandis, A., Augonis A.: *Sborník všesv. sem. Hydrosilikáty kalcia a jejich použití*, s. 48, Kaunas 1980.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА КАЛЬЦИЕВЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Антоние Гармуте

*Каунаский политехнический институт, Литовская ССР*

В публикуемой работе рассматриваются некоторые вопросы оптимизации синтеза кальциевых гидросиликатов. Автором исследуется влияние условий синтеза и внедрение добавок, содержащих фтор и алюминий в искусственные сырьевые смеси. Рассматриваются особенности образования и устанавливаются возможности синтеза важнейших кальциевых гидросиликатов использованием агрессивных отходов, содержащих фтор, получаемых при производстве фторида алюминия. Уделяется внимание целесообразности оптимизации синтеза, основывающегося на использовании соответствующих свойств промышленных отходов. Было доказано преимущество комплексного использования тонкодисперсионных промышленных отходов, выделяющихся

пригодным химическим составом и активными физическими свойствами для получения кальциевых гидросиликатов, именно тоберморита.

Присутствие фторсодержащих примесей поддерживает интенсификацию процессов синтеза. На образование кальциевых гидросиликатов оказывают влияние как силикатная, так и кальциевая компоненты, однако можно проводить гидротермический синтез только из сырьевых смесей, полученных из промышленных отходов. Для технического синтеза кальциевых гидросиликатов оказывается рассматриваемый метод целесообразным и экономически пригодным.

*Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ продуктов синтеза тоберморита; 1 — контрольные (без отходов), 2 — с применением отходов при температуре 140 °С и времени 12 часов, 3 — с применением отходов при температуре 150 °С и времени 24 часов, 4 — с применением отходов при температуре 160 °С и времени 6 часов, 5 — с применением отходов при температуре 260 °С и времени 16 часов.*

*Рис. 2. Рентгенометрические дифракционные записи тоберморита; 1 — контрольные (на основе реагирующих веществ), 2 — продукт синтеза из отходов, получаемых при производстве фторида алюминия и СаО при температуре 150 °С и времени 24 часов, 3 — на основе смесей, состоящих полностью из отходов (силикатных и кальциевых) при температуре 130 °С и времени 24 часов, 4 — на основе смесей, состоящих полностью из отходов (силикатных и кальциевых) при температуре 130 °С и времени 12 часов.*

## RESEARCH OF THE SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROSILICATES FROM INDUSTRIAL WASTE MATERIALS

Antonie Garmute

*Kaunas Polytechnical Institute, Lithuanian SSR*

Some problems involved in the optimizing of the synthesis of calcium hydrosilicates were studied. The effect of the synthesis conditions and that of the introduction of fluorine and aluminium-containing additions to artificial raw-material mixtures were investigated. Particular features of the formation were studied and the conditions were determined for synthesizing the more significant calcium hydrosilicates while using aggressive fluorine containing waste materials arising in the production of aluminium fluoride. Usefulness of complex utilization of finely-dispersed industrial wastes has been demonstrated on the condition that the materials have a suitable chemical composition and active physical properties suitable for the creation of calcium hydrosilicates, especially tobermorite.

The presence of fluorine-containing admixtures promotes intensification of the synthesis processes. Both the silicate and calcium component influence the formation of calcium hydrosilicates; however, the hydrothermal synthesis can be effected even from raw-material mixes formulated solely from industrial waste materials. The process is fully feasible for technical synthesis of calcium hydrosilicates.

*Fig. 1. DTA and TG curves of tobermorite synthesis products;*

*1 — standard specimen (without waste materials), 2 — with the use of waste materials at 140 °C for 12 hrs, 3 — the same at 150 °C for 24 hrs, 4 — the same at 160 °C for 6 hrs, 5 — the same at 260 °C for 16 hrs.*

*Fig. 2. X-ray diffraction patterns of tobermorite;*

*1 — standard specimen (based on pure reagents), 2 — a synthesis product obtained by a hydrothermal reaction between a waste from aluminium fluoride production and CaO at 150 °C for 24 hrs, 3 — obtained from a mix formulated fully from silicate and calcareous waste materials and reacted at 130 °C for 24 hrs, 4 — the same at 130 °C for 12 hrs.*

SYNTEZA A VLASTNOSTI ANORGANICKÝCH A ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN S ŘETĚZOVOU A VRSTEVNOU STRUKTUROU (F. Day: Low-dimensional solids, Chemistry in Britain April 1983 str. 306).

Chemici splnili požadavek fyziků a připravili nové sloučeniny s neobvyklými magnetickými, optickými a elektrickými vlastnostmi, které slibují řadu možností využití v elektronice.

V. Šatava