

PŘÍPRAVA A ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI HEMIHYDRÁTU SIŘIČITANU VÁPENATÉHO

ROSTISLAV DROCHYTKA

Vysoké učení technické, katedra technologie výroby stavebních hmot
Gorkého 7, 662 38 Brno

Došlo 4. 4. 1984

Při korozi pórabetonu oxidem siřičitým byl nalezen jako primární produkt reakce hemihydrtát siřičitanu vápenatého. Hemihydrtát siřičitanu vápenatého byl laboratorně připraven různými metodami. Preparáty $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ byly identifikovány difraktograficky, DTA, TG, DTG a IČ spektrem. Morfologie jeho krystalů stanovena metodou SEM. Ukázalo se, že preparáty hemihydrtátu siřičitanu vápenatého nelze jednoznačně morfologicky ztotožnit s produktem vznikajícím při korozi pórabetonu. Preparaci při 20°C nebyl nalezen dihydrát siřičitanu vápenatého [1], [3], [5], ale vždy pouze hemihydrtát.

ÚVOD

V současném průmyslově vyspělému světu se vyskytují problémy spojené s otázkami životního prostředí. Nejagresivnějšími plynnými exhaláty v ovzduší jsou plyny kyselé povahy. Značná pozornost je nyní věnována korozivním účinkům oxidu siřičitého, jehož nejvyšší povolená průměrná denní koncentrace je $0,15 \text{ mg SO}_2$ v 1 m^3 vzduchu, nárazově i $0,5 \text{ mg SO}_2$ v 1 m^3 vzduchu.

V Brně probíhá výzkum kinetiky korozních účinků SO_2 na stavební konstrukce, zejména pórabeton. Jako jeden z meziproduktů této koroze je hemihydrtát siřičitanu vápenatého, který je potom za přístupu vlhkosti z části oxidován na hemihydrtát síranu vápenatého, popř. zde vzniká sekundárně sádrovec ihned.

Při stanovení korozních zplodin pórabetonu vyplynul požadavek přesné identifikace jednotlivých složek, zejména potom hemihydrtátu siřičitanu vápenatého. Laboratorně byla připravena tato sloučenina několika různými způsoby, včetně zkorodováním čistého tobermoritu SO_2 . Získané preparáty i produkty koroze byly podrobeny základním morfologickým, termickým, chemickým a spektrálním analýzám.

EXPERIMENTÁLNÍ POSTUP A VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Hemihydrtát siřičitanu vápenatého lze získat (a) vháněním oxidu siřičitého do vodní suspenze hydroxidu vápenatého [1], [7]; (b) reakcí plynného SO_2 s uhličitanem vápenatým ve vodní suspenzi [3], [7], [9]; (c) podvojnou reakcí siřičitanu sodného a chloridu vápenatého za studena [1], [3], [4], [7]; (d) odpařováním roztoku hydrogensiričitanu vápenatého při 80°C , případně vyšších teplotách [6], [7] nebo i na vodní lázni proudem H_2 [6] a (e) srážením vodného roztoku siřičitanu vápenatého přídavkem 70%ního etylalkoholu a koncentrovaného roztoku chloridu vápenatého a následným sušením při 50°C [7], [8].

Další z metod přípravy, překrystalování dihydrátu siřičitanu vápenatého koncentrovanou H_2SO_4 po několikadenním stání za vzniku hemihydrtátu siřičitanu vápenatého [2], byla experimentálně ověřena, ovšem s negativním výsledkem.

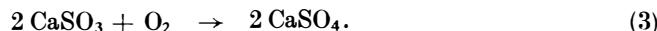
Všechny uvedené metody přípravy $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ byly experimentálně vyzkoušeny. Paralelně s tím byl korodován uměle připravený tobermorit [13] oxidem siřičitým při různé vlhkosti. Veškeré preparáty i produkty koroze byly podrobeny chemické analýze, přičemž množství siřičitanu v preparátech $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, stanovených jodometricky jako SO_2 , bylo nalezeno 48,9 %; vypočtená hodnota je 49,61 % SO_2 . Entalpionetricky bylo stanoveno 48,0 % siřičitanu jako SO_2 . Při chelatometrickém měření bylo zjištěno v původním vzorku 42,6 % CaO , na rozdíl od vypočteného 43,41 % CaO . Množství chemicky vázané vody bylo stanoveno při termické analýze, a to podle křivky TG. Experimentálně bylo prokázáno, že hmotnostní diference na křivece TG, odpovídající úbytku $1/2 \text{H}_2\text{O}$ z $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, je rovna 6,7 %, zatímco hodnota určená výpočtem činí 6,98 %. Pro přesnější stanovení bylo nutno použít atmosféru N_2 [12].

Takto experimentálně stanovená hodnota úbytku vody a i rentgenografická difrakční analýza vyloučily možnost výskytu dihydrátu siřičitanu vápenatého při teplotách okolo 20 °C i ve vodním prostředí, jak bylo uvedeno [1], [3], [5].

Z termických křivek meziproduktu koroze, jakož i v zorku hemihydruatu siřičitanu vápenatého, připraveného různými laboratorními metodami (a), (b) a (e) (obr. 3) vyplývá, že při 390–400 °C dochází k disociaci chemicky vázané vody z hemihydruatu siřičitanu vápenatého podle vztahu:



Na tuto reakci okamžitě navazuje rozklad a současná oxidační reakce CaSO_3 podle rovnice:



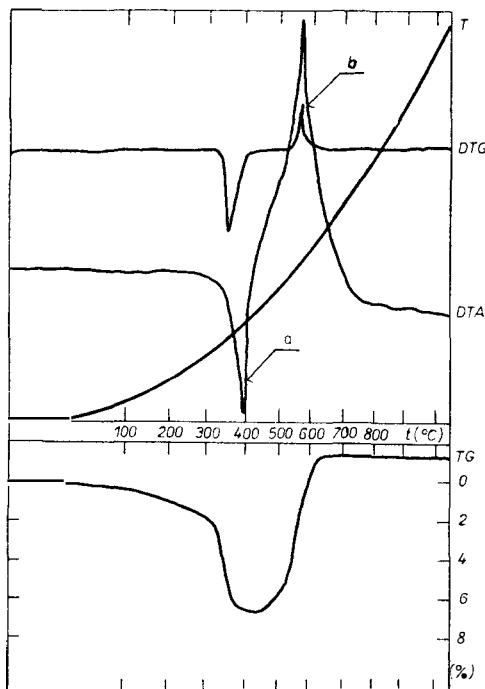
Rovnice (3) je na křivece DTA charakterizována exotermním maximem při teplotě 580 °C a na křivece TG maximálním nárůstem hmotnosti. Kvantitativně bylo stanoveno, že reakce (3) proběhla pouze ze 70 %. Je proto pravděpodobné, že reakce (3) byla při termických analýzách v normální atmosféře překryta reakcí (2), a tím jsou procentuální hodnoty u reakce (3) mírně zkresleny. Produkty termických analýz byly vždy při daných teplotách prokázány rentgenograficky.

Reakce (2) a (3) jsou v rozporu s [4] a [6], kde se uvádí výskyt CaS při teplotách do 800 °C. Vzhledem k přesně nedefinovanému oxidačnímu prostředí a rychlému nárůstu teplot při termickém rozboru (10 °C/min), nebyl při termických analýzách CaS nalezen.

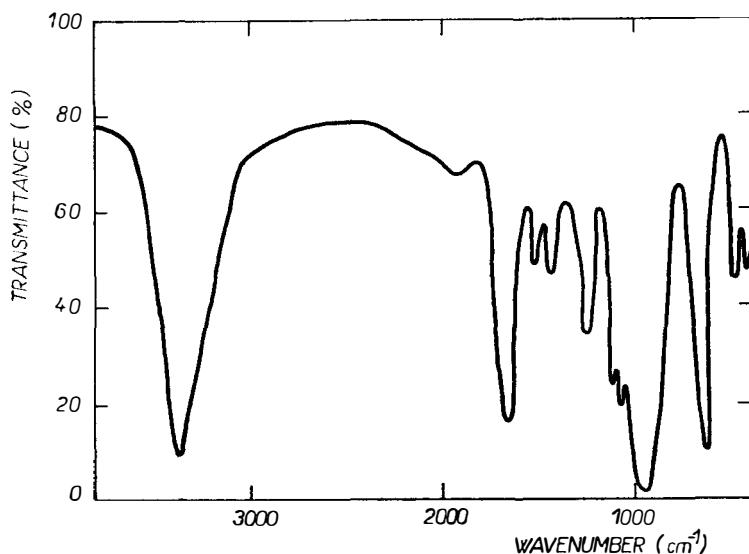
Při rentgenografických difrakčních analýzách preparátů hemihydruatu siřičitanu vápenatého a i produktů koroze byly difrakční linie shodné s [7]; (3,14; 3,77; 2,61; 1,67; 1,62). Navíc se u všech vzorků ještě vyskytla difrakce 0,245 nm. Tato linie je sice uváděna ve starším vydání ASTM [10], ovšem ve spektru pod názvem dihydrát siřičitanu vápenatého. Nové vydání ASTM [11] již celý tento soubor difrakcí včetně uvedené linie identifikuje pod názvem hemihydruát siřičitanu vápenatého — hlavní korekce. V Powder Diffraction File, Sets 1–5, karta 4-0588 z roku 1967 se difrakční čára 0,245 nm neuvádí. Uváděná měření byla provedena na rentgenovém difraktometru Philips.

Metodou rastrovací elektronové mikroskopie byly zjištěny u čistého preparátu $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ shluky destičkovitých krystalů hemihydruátu siřičitanu vápenatého (obr. 1, 2). Na snímcích korodovaného tobermoritu (obr. 5, 6) nelze jednoznačně morfologicky $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ určit, i když byl identifikován rentgenograficky a IČ spektrem.

Příprava a základní vlastnosti hemihydrátu siřičitanu vápenatého



Obr. 3. Záznam termické analýzy vzorku hemihydruátu siřičitanu vápenatého; a — disociace $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, b — oxidace CaSO_3 .



Obr. 4. Záznam infračervené absorpční spektrografie vzorku hemihydrátu siřičitanu vápenatého.

Na záznamu infračervené absorpcí analýzy (obr. 4) jsou zachyceny silné absorpní pásy při 3390 a 1680 cm^{-1} , odpovídající absorpcí molekul H_2O . Maximum je zaznamenáno při 970 cm^{-1} , které přísluší absorpcím siřičitanového iontu. Na záznamu jsou rovněž patrný selektivní vibrační pásy kolem 650 , 1110 a 1140 nebo i kolem 1220 cm^{-1} , jež jsou rozdílné od sádrovce, popř. hemihydruátu síranu vápenatého.

Všechny uvedené zkoušky hemihydruátu siřičitanu vápenatého jsou natolik selektivní, že mohou sloužit pro kvalitativní popř. kvantitativní stanovení této sloučeniny v korozních zplodinách stavebních látek.

Literatura

- [1] Muspratt J. S.: Lieb. Ann. 50, 259 (1844).
- [2] Trautz M., Pakschwer S.: J. prakt. Chemie 122 (1929).
- [3] Röhring A.: J. prakt. Chemie 37, 217 (1888).
- [4] Seubert K., Elten M.: Z. anorg. Chemie 4, 44 (1893).
- [5] Rammelsberg C.: Ann. d. Physik u. Chemie (2) 67, 245 (1846).
- [6] Foerster F., Kubel K.: Z. anorg. Chemie 139, 261 (1924).
- [7] Mathews F. W., McIntosh A. O.: Canad. J. Res. B 26, 747 (1984).
- [8] Romero M. S., Gonzales E. L.: A. Espan. 42, 315 (1946).
- [9] Kelley K. K., Moore G. R.: J. Am. Chem. Soc. 66, 293 (1944).
- [10] American society for testing materials. (3, 16; 2,62), Philadelphia, 1942.
- [11] American society for testing materials, Philadelphia 1967.
- [12] Lukas W., Röck R., Unterlechner P.: Tonindustrie Ztg. 106, (1) (1982).
- [13] Šauman Z.: *Chemismus výroby autoklávovaných stavebních hmot*, Brno 1973.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФИТА ДВУХВАЛЕНТНОГО КАЛЬЦИЯ

Ростислав Дрохитка

кафедра технологии производства строительных материалов
Политехнического института, 662 38 Брно

Одновременно с лабораторным получением полугидрата сульфита двухвалентного кальция оставили в коррозионной среде SO_2 и искусственно полученный тоберморит [13]. Как препараты, так и промежуточный продукт коррозии — $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{ H}_2\text{O}$ подвергали химическому, спектральному, морфологическому и термическому анализу (рис. 1—6).

При спектральном абсорбционном анализе появляется характерная абсорбционная полоса, принадлежащая абсорбции молекул H_2O при 3390 и 1680 cm^{-1} и абсорбции сульфитного иона при 970 cm^{-1} . Кроме того видны еще селективные полосы около 650 , 1110 , 1140 и 1220 cm^{-1} , которые отличаются от дигидрата и полугидрата сульфита двухвалентного кальция.

При рентгеновском дифракционном анализе идентифицировали у всех проб дифракционную линию $0,245\text{ nm}$, которая не приводится в [7].

На кривых ДТА при температурах 390 — $400\text{ }^\circ\text{C}$ заметили реакцию, выраженную уравнением (1) и при температуре $580\text{ }^\circ\text{C}$ реакцию, принадлежащую уравнениям (2) и (3). Термическая гравиметрия вместе с рентгеновской дифракционной записью исключают присутствие дигидрата кальция при температурах около $20\text{ }^\circ\text{C}$ [1], [3], [4].

Работу дополнили еще измерением, проводимым с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 1, 2, 5, 6). На основании проведенных испытаний получили основное представление относительно основных свойств полугидрата сульфита двухвалентного кальция, подобных при коррозии строительных материалов.

Rис. 1. Образец полугидрата сульфита двухвалентного кальция, полученный лабораторным путем, большее увеличение.

Příprava a základní vlastnosti hemihydruatu sířičitanu vápenatého

Рис. 2. Образец полугидрата сульфита двувалентного кальция, полученного лабораторным путем.

Рис. 3. Запись термического анализа образца полугидрата сульфита двувалентного кальция: а — диссоциация $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, б — окисление CaSO_3 .

Рис. 4. Запись инфракрасной абсорбционной спектрографии образца полугидрата сульфита двувалентного кальция.

Рис. 5. Тоберморит, подвергшийся коррозии, вызванной оксидом четырехвалентной серы. Дифрактографически идентифицировали полугидрат сульфита двува-

лентного кальция и гипс.

Рис. 6. Тоберморит после 70-дневной коррозии оксидом четырехвалентной серы. Были идентифицированы продукты коррозии: полугидрат сульфита двувалентного кальция и гипс.

PREPARATION AND BASIC PROPERTIES OF CALCIUM SULPHITE HEMIHYDRATE

Rostislav Drochytka

Technical University, Department of the Manufacturing Technology of Building Materials, 662 38 Brno

Simultaneously with the laboratory preparation of calcium sulphite hemihydrate, artificially prepared tobermorite [13] was exposed to the corrosive medium of SO_2 . The substances, as well as the corrosion intermediate product, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, were subjected to chemical, spectral, morphological and thermal analyses (Figs. 1—6).

Spectral absorption analysis produced the characteristic absorption band corresponding to the absorption of H_2O molecules at 3390 and 1680 cm^{-1} , and absorption of the sulphite ion at 970 cm^{-1} . There further appeared selective bands at about 650 , 1110 , 1140 and 1220 cm^{-1} , which differ from both dihydrate and hemihydrate of calcium sulphate.

X-ray diffraction analysis revealed a diffraction line at $0,245 \text{ nm}$ in all the samples; the line is not included in [7].

The DTA curve at temperatures of 390 — 400°C showed the reaction expressed by equation (1), at 580°C the reactions corresponding to equation (2) and (3). Thermal gravimetric analysis together with the X-ray diffraction pattern have ruled out the existence of calcium sulphite dihydrate at temperatures of about 20°C [1], [3], [4].

The study was supplemented with measurements using scanning electron microscopy (Figs. 1, 2, 5, 6). The respective tests provide a brief survey of the basic properties of calcium sulphite hemihydrate which arises in the corrosion of building materials.

Fig. 1. Sample of calcium sulphite hemihydrate, prepared in laboratory, at higher magnification. SEM.

Fig. 2. Sample of calcium sulphite hemihydrate prepared in laboratory. SEM.

Fig. 3. Thermal analysis record of calcium sulphite hemihydrate; a — dissociation of $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, b — oxidation of CaSO_3 .

Fig. 4. Infrared absorption spectrogram of a calcium sulphite hemihydrate sample.

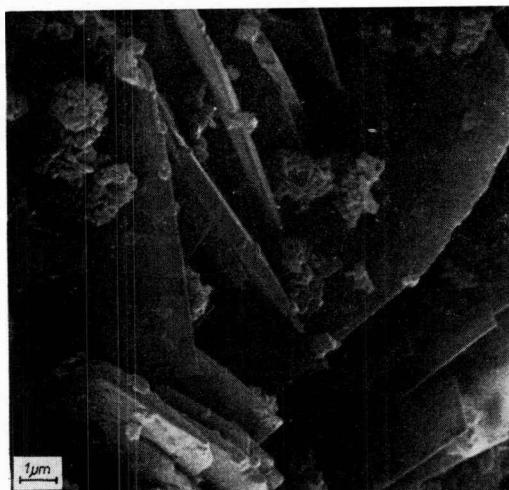
Fig. 5. Tobermorite corroded by sulphur dioxide. Calcium sulphite hemihydrate and gypsum were identified diffractographically. SEM.

Fig. 6. Tobermorite after 70-day exposure to sulphur dioxide. The corrosion products were identified as calcium sulphite hemihydrate and gypsum. SEM.

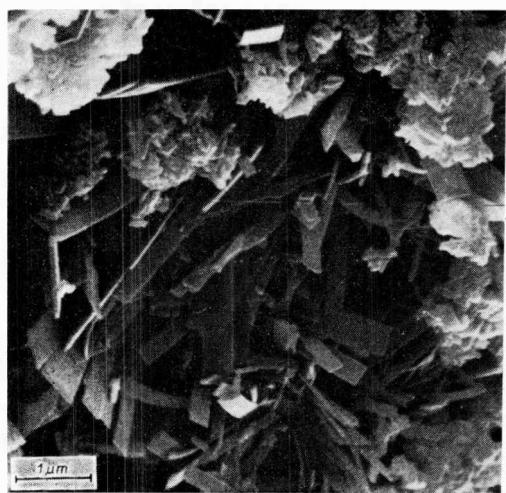
CHIMIČESKAJA TECHNOLOGIA STEKLA I SITALLOV (Chemická technologie skla a skelně krystalických materiálů). Strojizdat, Moskva 1983, 432 str. Cena 1 r. 80 kop.

Kniha je základní vysokoškolskou učebnicí pro studium specializace: Chemická technologie skla a skelně krystalických materiálů. Tato učebnice, kterou redigoval N. M. Pavluškin, je dílem širokého autorského kolektivu.

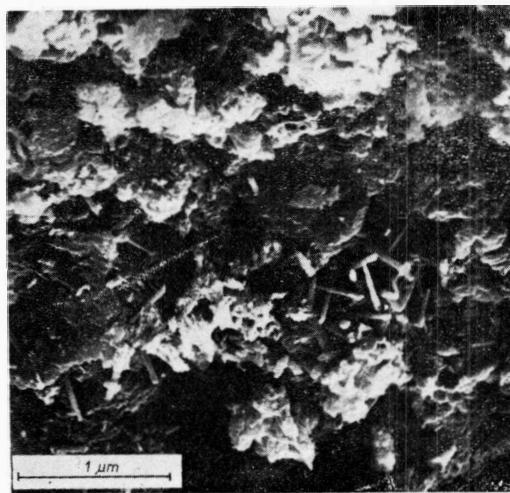
Příprava a základní vlastnosti hemihydáru siřičitanu vápenatého



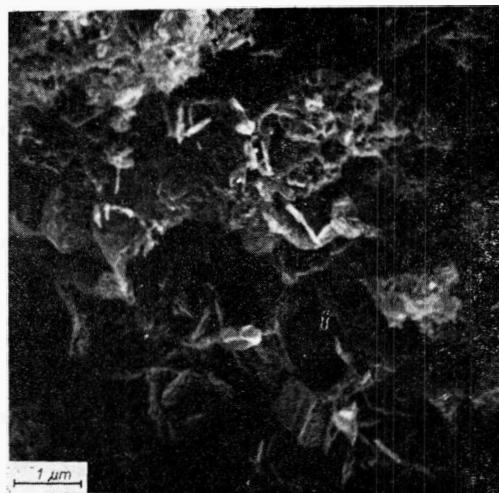
Obr. 1. Vzorek hemihydáru siřičitanu vápenatého, laboratorně připraveného. SEM.



Obr. 2. Vzorek hemihydáru siřičitanu vápenatého, laboratorně připraveného. SEM.



Obr. 5. Oxidem siřičitým zkorodovaný tobermorit. Difraktograficky identifikován hemihydrát siřičitanu vápenatého a sídrovec. SEM.



Obr. 6. Tobermorit po 70denní korozi oxidem siřičitým. Produkty koroze identifikovány: hemihydrát siřičitanu vápenatého a sídrovec. SEM.