

# The Study of Hydration of Sintered CaO by X-Ray Diffraction Method ŠTÚDIUM HYDRATÁCIE SPEKANÉHO CaO CESTOU RTG DIFRAKČIE

A. Miškufová, T. Havlík

*Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta  
Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko  
E-mail: Andrea.Miskufova@tuke.sk; Tomas.Havlik@tuke.sk*

## Keywords:

sintered CaO, lime, water steam hydration, X-Ray diffraction, reaction kinetics, limestone

## Abstract

The kinetic study of hydration process of sintered CaO pellets by X-Ray diffraction method was studied in this work. Sintered CaO pellets were introduced in opened system, which was continuously supplied with water steam. The actual temperature as well as relative humidity were changed by temperature change in water thermostat. Hydration experiments were realised at the selected relative humidities of 98, 57, 37 and 21 %. At chosen intervals the pellets were submitted to X-Ray diffraction phase analysis. The observed characteristics was the relative intensities  $I^{(101)}_{\text{Ca(OH)}_2} / I^{(200)}_{\text{CaO}}$  ratio. This reveals the formation of the new phase  $\text{Ca(OH)}_2$  and the missing phase CaO at the pellet surface. It follows from experimental results that temperature plays more important role in the hydration process as relative humidity. The apparent activation energy  $E_A$  of  $3.6 \text{ kJmol}^{-1}$  was determined. Based on achieved experimental results the nucleation (diffusional) concept of hydration process was specified.

## 1. Úvod

Hydratácia CaO je proces dobre známy a už mnoho rokov študovaný a využívaný najmä pre aplikácie v stavebníctve. Hlbšie štúdium a poznatky v oblasti prípravy CaO postupne posunuli výskum z oblasti stavebníctva aj do priemyslu žiaruvzdorných materiálov. CaO sa ako vysokožiaruvzdorný a stabilný oxid s množstvom nálezísk suroviny vo forme vápenca na celom svete prejavil ako sľubná surovina pre výrobu žiaromateriálu s cieľom využitia predovšetkým v hutníctve ocele.

A prečo je stredobodom pozornosti práve hydratácia CaO? Existuje istá slabina tohto materiálu, a to náchylnosť ku hydratácii aj vplyvom atmosferickej vlhkosti, čo komplikuje postup prípravy CaO žiaromateriálu a jeho následnú aplikáciu. Na hydratáciu CaO je potrebné pozeráť z dvoch hľadísk: termodynamického a kinetického. Termodynamický pohľad na hydratačnú reakciu hovorí, že v oblasti teplôt od teploty okolia do približne  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  je hodnota zmeny štandardnej Gibbsovej energie tvorby  $\text{Ca(OH)}_2$  záporná, a teda reakcia prebieha v smere tvorby hydroxidu. Na druhej strane, kinetiku tejto reakcie je zrejme možno ovplyvniť vhodným spôsobom prípravy CaO a jeho následným ošetrením. Vzhľadom na to, že každý materiál vykazuje isté zvláštnosti, po získaní spekaného produktu je potrebné sledovať a objasniť správanie sa takéhoto materiálu vo vlhkom prostredí

s definovanými podmienkami pomocou vhodnej, jednoduchej metódy s vysokou výpovednou hodnotou. V dostupnej literatúre je málo zmienok z tejto oblasti a publikované výsledky sú poväčšine získané metódou sledovania zmeny hmotností, prípadne dilatometricky. V tejto práci sa na sledovanie kinetiky hydratácie CaO, získaného jednostupňovým výpalom prírodného vápenca Host'ovce v prostredí vodnej pary použila metóda rentgenovej difrakcie tak, ako bolo popísané v [1].

## 2. Teoretická časť

V práci [1] je zhrnutý súčasný stav problematiky a teoretický prehľad, kde sa potvrdili úvahy o afinitě CaO žiaromateriálu k vode a naznačili niektoré smery, ako chrániť materiál pred vlhkosťou. Zároveň sa študovala kinetika hydratácie spekaného CaO, pripraveného z vápenca z lokality Gombasek, Slovensko. V tejto práci sa študovala kinetika hydratácie CaO žiaromateriálu, pripraveného jednostupňovým výpalom vápenca z lokality Host'ovce, s cieľom objasniť správanie sa tohto materiálu, ako aj s cieľom hľadania jednotiacich kinetických parametrov pre rôzne CaO materiály.

Voľba rentgenovej difrakcie pre štúdium kinetiky hydratácie CaO je založená na vysokej výpovednej schopnosti tejto metódy a čoraz častejšie sa používa pre praktické aplikácie v štúdiu najrozličnejších procesov [2, 3]. Keďže v tomto prípade sa sleduje proces, ktorého prejavom je vznik  $\text{Ca(OH)}_2$  a postupný zánik CaO, a zároveň sú difrakcie týchto látok výborne odlišiteľné, táto metóda poskytuje elegantné získanie hodnoverných výsledkov.

## 3. Experimentálna časť

Pre experimenty bol použitý prírodný vápenec z lokality Host'ovce, Slovensko, ktorého chemické zloženie je v tab.1. Rentgenová kvalitatívna difrakčná fázová analýza preukázala prítomnosť kalcitu  $\text{CaCO}_3$ , JCPDS index 5-586.

Vzorky vápenca sa pomleli v laboratórnom vibračnom mlyne VM 4 (Česko). V predchádzajúcej práci [4] sa študoval proces mletia vápenca a na základe analýzy profilu difrakčných línií sa určila optimálna doba mletia 10 min a navážka 100 g. Tieto hodnoty sa použili aj v tejto práci pre mletie vápenca z lokality Host'ovce. Niektoré jeho charakteristiky sú uvedené v tab.2.

Mleté vzorky sa zlisovali do tvaru peliet o rozmere  $20 \times 10 \text{ mm}$  tlakom 30 MPa. Vzorky sa vypaľovali jednostupňovo zvoleným režimom do maximálnej teploty  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  s výdržou 2 hod. Po výpale sa zmerala objemová hmotnosť, zdanlivá pórovitosť a objemové zmrštenie vypálených vzoriek. Výsledky sú uvedené v tab.3.

**Tab. 1:** Chemické zloženie vápenca Hostovce

Zloženie	Množstvo [hmot. %]
CaO	51,76
MgO	0,5
SiO <sub>2</sub>	1,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6
SŽ	43,61

**Tab. 2:** Niektoré charakteristiky mletého vápenca

Vápenec	Hustota* [g.cm <sup>-3</sup> ]	Merný povrch** [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	Zrornosť ***
Hos ovce	2,76	6,65	98 % pod 60 m

\*Hustota meraná na prístroji AccuPyc 1330 V1.00; \*\* Merný povrch meraný metódou BET; \*\*\* Zrornosť meraná na laserovom rastersedimentografe Sympatec Hellos

**Tab. 3:** Charakteristiky spekaných CaO vzoriek (Hostovce)

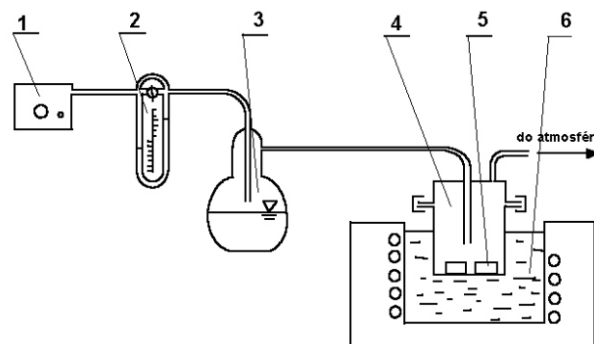
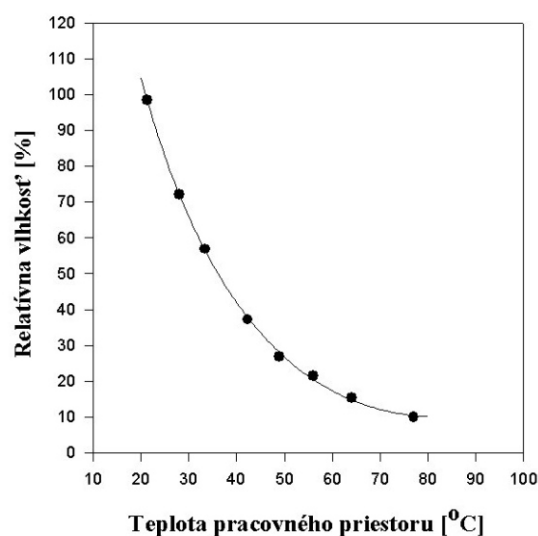
OH sur [g.cm <sup>-3</sup> ]	OH vyp [g.cm <sup>-3</sup> ]	OH [% TH]	OZ [%]	PZ [%]	PS [%]
1,80	3,10	93	65,83	0	7,7

OH sur – objemová hmotnosť surových výliskov, OH vyp – objemová hmotnosť vypálených vzoriek, OZ – objemové

Experimenty hydratácie spekaných CaO vzoriek sa realizovali v atmosfére, obsahujúcej vodnú paru. Pre tento účel sa skonštruovala aparátúra, ktorej schéma je zobrazená na obr.1.

V každom experimente sa použilo viacero vzoriek kvôli štatistickej presnosti, pričom sa vzorky (5) vložili do skleneného reaktora (4), ktorý bol umiestnený vo vodnom termostate (6). Prostredníctvom vzduchového čerpadla (1) sa z generátora vodnej pary (3) do reaktora (4) vŕhávalo definované množstvo vodnej pary pri zvolenom prietoku 150 ml.min<sup>-1</sup>. Zmenou nastavenia teploty na vodnom termostate (6) sa menila aktuálna teplota a relatívna vlhkosť v pracovnom priestore. Zmeny teploty a relatívnej vlhkosti pracovného priestoru boli kontinuálne zaznamenávané v datovej forme pomocou meracieho systému HYGROTEC<sup>®</sup>. Získaná závislosť relatívnej vlhkosti od teploty pracovného priestoru je zobrazená na obr. 2.

Experimenty hydratácie sa realizovali v atmosfére s relatívnou vlhkosťou 98, 57, 37, 21 %. V intervale približne každých 10 hodín sa vzorky podrobili sledovaniu rentgenovou difrakčnou fázovou analýzou na difraktometri DRON 2,0 (Lomo Leningrad, ZSSR). Sledoval a vyhodnocoval sa pomer množstva vznikajúceho

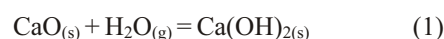
**Obr. 1:** Schéma aparátúry pre hydratačný test (1 – membránové čerpadlo; 2 – prietokomer; 3 – generátor vodnej pary; 4 – sklenený reaktor; 5 – vzorky spekaného CaO; 6 – vodný termostat)**Obr. 2:** Závislosť relatívnej vlhkosti od teploty v pracovnom priestore

Ca(OH)<sub>2</sub> na povrchu vzorky ku zanikajúcej CaO cestou porovnávaní integrálnych intenzít (101)<sub>(CaOH)<sub>2</sub></sub> a (200)<sub>CaO</sub>. Tento pomer po korekciách na absorpciu reprezentoval prírastok novej fázy Ca(OH)<sub>2</sub> a ubúdanie pôvodnej fázy CaO na povrchu vzorky. Na obr. 3 je znázornený skutočný vzhľad difrakcií, meraných počas hydratácie CaO v prostredí vodnej pary.

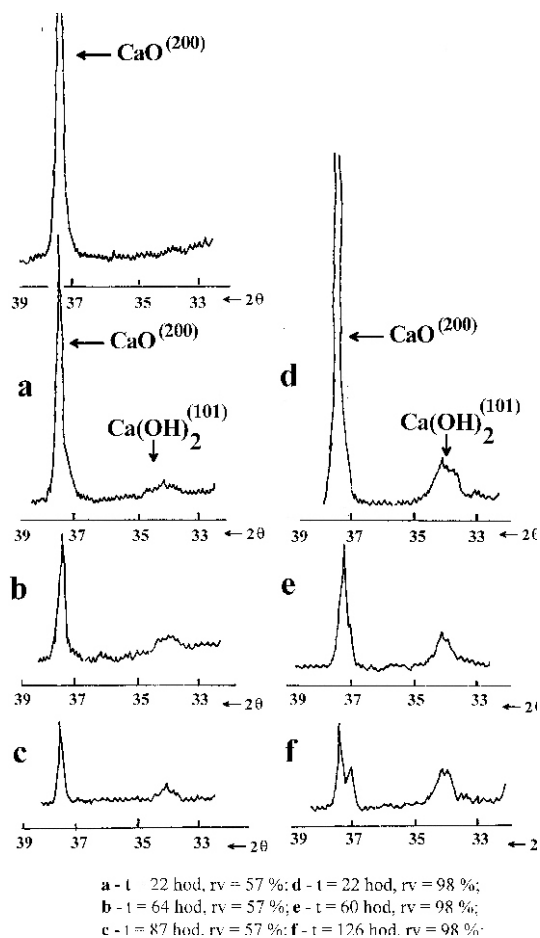
Po ukončení jednej sady experimentov sa povrch vzorky zbrúsil a vyleštil za účelom odstránenia prítomného hydroxidu vápenatého. Táto skutočnosť sa následne overila rtg difrakčnou fázovou analýzou. Ani po ukončení poslednej štvrtej sady experimentov sa vzorka do hĺbky neporušila hydratáciou a teda všetky merania možno považovať za reprezentatívne.

#### 4. Výsledky a diskusia

CaO reaguje s vodnou parou podľa rovnice



Hydratácia CaO je v prostredí vodnej pary je ovplyvňovaná teplotou, relatívnou vlhkosťou ako aj



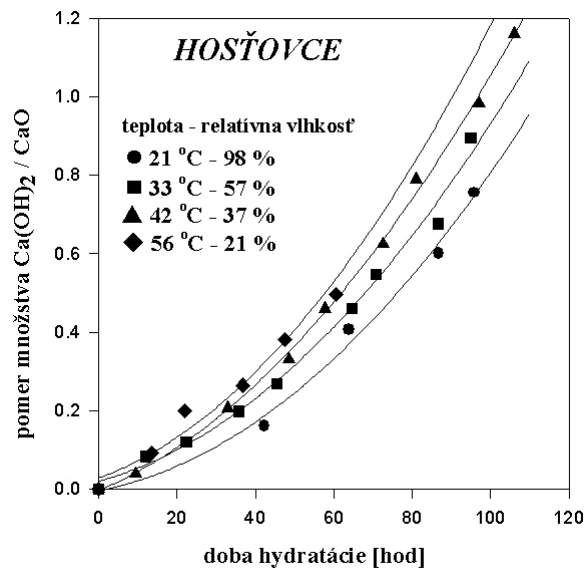
Obr. 3: Skutočný vzhľad difrakcií v priebehu hydratačného testu

časom. Obr. 4 znázorňuje kinetické krivky hydratácie spekaného CaO Hostějovce pri různých teplotách a ekvivalentných relatívnych vlhkostiach.

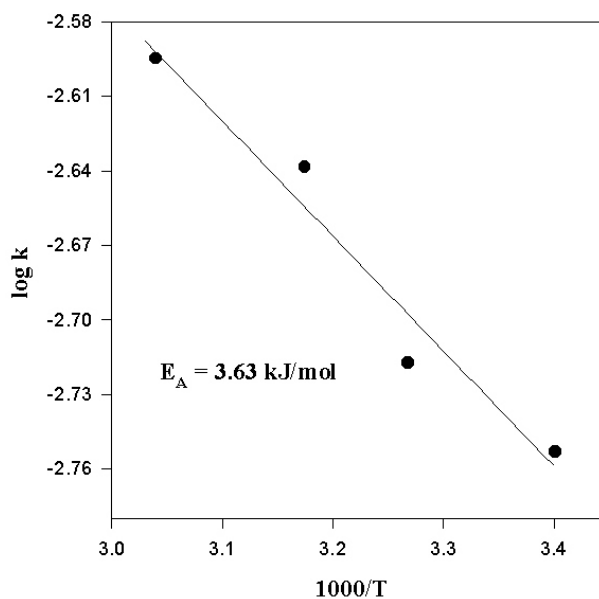
Z porovnania vplyvu vlhkosti a teploty vyplýva, že proces prebieha progresívnejšie so zvyšujúcou sa teplotou v pracovnom priestore, hoci vlhkosť klesá. Exponenciálny priebeh kriviek naznačuje fakt, že objem vznikajúceho  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je väčší, ako by vyplývalo z priebehu chemickej reakcie (1) vzhľadom na to, že hustota  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\rho_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 2.23 \text{ g cm}^{-3}$ ) je nižšia, ako hustota CaO ( $\rho_{\text{CaO}} = 3.4 \text{ g cm}^{-3}$ ) a rtg difrakcia zaznamenáva objemové podiely zložiek. Obr. 4. zobrazuje časovú závislosť množstva novovzniknutej fázy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na medzifázovom rozhraní, získaného pomocou rtg difrakčnej fázovej analýzy ako pomer množstva vznikajúcej fázy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a zanikajúcej fázy CaO.

Teplota zrejme najviac ovplyvňuje proces hydratácie a jej mechanizmus. Vplyv teploty na hydratáciu zachytáva Arrheniova závislosť, zobrazená na obr. 5.

Z Arrheniovej rovnice sa vypočítala hodnota zdanej aktivačnej energie  $E_A = 3.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ , čo by mohlo naznačovať, že rýchlosť kontrolujúcim krokom reakcie by mohla byť difúzia resp. nukleácia. Táto hodnota je v dobrej zhode s nameranou hodnotou  $E_A = 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pre hydratáciu CaO, pripraveného z vápenca lokality Gombasek [1].



Obr. 4: Kinetika hydratácie spekaného CaO

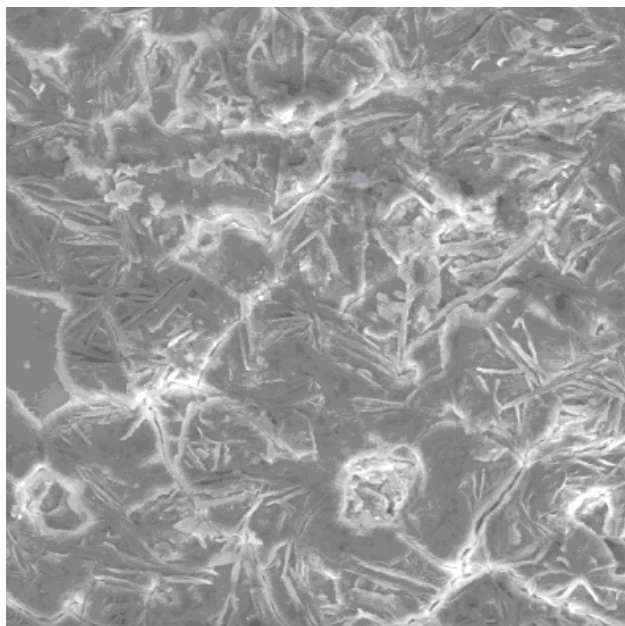


Obr. 5: Arrheniova závislosť hydratácie CaO

Profil difrakcií, zobrazených na obr. 3 naznačuje, že fázy, s postupom procesu hydratácie vykazujú čoraz vyššiu defektnosť štruktúry, reprezentovanú rozširovaním difrakcií, až ich štiepením. Obr. 6 zobrazuje povrch hydratovanej tablety CaO pokrytej vzniknutým  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

## 5. Záver

V práci sa študovala hydratácia spekaných CaO peliet s objemovou hmotnosťou  $3,10 \text{ g cm}^{-3}$  v prostredí vodnej pary rentgenovou difrakčnou fázovou analýzou. Hydratáciu CaO ovplyvňuje teplota, relatívna vlhkosť a doba hydratácie. Zistilo sa však, že teplota ovplyvňuje hydratáciu CaO vo väčšej miere ako relatívna vlhkosť. Vypočítaná hodnota zdanej aktivačnej energie rovná  $3.63 \text{ kJ mol}^{-1}$  naznačuje, že proces je pri daných



**Obr. 6:** SEM mikrofotografia povrchu hydratovanej tablety CaO

podmienkach kontrolovaný difúznymi pochodmi resp. nukleáciou. Relatívne nízky obsah vlhkosti v atmosfére 20 % je dostačujúci na priebeh hydratácie CaO.

Na základe doteraz publikovaných výsledkov možné usúdiť, že dôležitým ukazovateľom životnosti CaO je predovšetkým jeho objemová hmotnosť. Pelety s objemovou hmotnosťou od  $2,1 - 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$  sa porušili pri hydratácii po približne 50 hodinách [5], v tomto prípade však vzorky s objemovou hmotnosťou  $3,10 \text{ g.cm}^{-3}$  nevykazovali žiadnu deštrukciu ani po 250 hodinách a viacnásobnom prebrúsení povrchu. Preto jednou z ciest, ako získať CaO materiál vysokej kvality a s vysokou hydratačnou odolnosťou je získať materiál s objemovou hmotnosťou blížiacou sa teoretickej hustote CaO.

V práci sa použila doteraz nepublikovaná metóda pre tieto účely posúdenia kvality CaO materiálu, a to štúdium kinetiky hydratačného procesu pomocou rentgenovej difrakčnej fázovej analýzy. Ukázalo sa, že s ohľadom aj na priaznivé rozloženie difrakcií sledovaných fáz, je táto metóda perfektným nástrojom s vysokou výpovednou hodnotou a poskytuje reprezentatívnejšie výsledky ako metóda sledovania hmotnostného prírastku, či dilatometria. Na druhej strane však, materiál vykazuje poruchy kryštálovej štruktúry a preto v budúcnosti bude nutné merať a vyhodnocovať získané výsledky precíznejším spôsobom využitím a spracovaním celého difrakčného profilu.

#### *Podakovanie*

*Táto práca vznikla bola riešená v rámci grantového projektu VEGA MŠ č. 1/9379/02.*

#### **Literatúra**

1. Miškuřová A., Havlík T.: Study of Vapor-Phase Hydration of CaO, *Acta Metallurgica Slovaca*, **4**, Special Issue 4/2001, 133 - 139.
2. Chung F. H., Smith D.K.: Industrial Application of X-Ray Diffraction, Marcel Dekker Inc. , New York 2000, s. 1006.
3. Snyder R. L., Fiala J., Bunge H.: Deffect and Microstructure Analysis by Diffraction, Oxford University Press, s. 785.
4. Miškuřová A., Kuffa T., Havlík T., Trpčevská J.: Vplyv mletia suroviny na prípravu CaO žiarovzdorného materiálu, *Materials Structure*, vol. **8**, n. 1 (2001).
5. Williams A. E: The Fabrication of Pure CaO and Study of its Hydration, *Transaction of the British Ceramic Society*, 50, 5, 1951, 215-224.