Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Reinhard Trettin, Technische Universität Berlin
Karin Barth, Technische Fachhochschule Berlin

Problemstellung

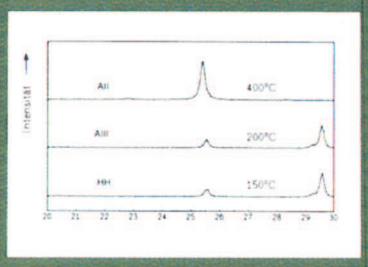
Für einige technische Anwendungen von Calciumsulfaten ist das Dehydratationsverhalten von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ unter verschiedenen äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck) von Interesse. Über die Mechanismen, die im Verlauf der Dehydratation zur Umwandlung der Kristallstrukturen führen, besteht bisher noch keine einheitliche Auffassung (Kristallisation über die Lösungsphase, topotaktische Reaktion). Auch über die Stabilität von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ bei thermischer Behandlung ist relativ wenig bekannt, während der Übergang vom Halbhydrat zum Anhydrit III durch Abriel et al. /1/ und Kutzel et al. /2/ weitgehend aufgeklärt wurde.

Anhand des Ablaufs der thermischen Dehydratation im Hochvakuum sollte insbesondere der verminderte Einfluß der wäßrigen Phase bei den Phasenumwandlungen und die besonderen Eigenschaften der Dehydratationsprodukte bei der Rehydratation näher untersucht werden.

Zur Prüfung der Stabilität von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ wurden unterschiedliche Experimente bei verschiedenen Temperaturen, Temperaturgradienten im Vakuum und bei Normaldruck durchgeführt.

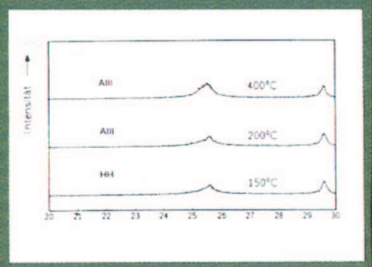
Pulverdiffraktogramme von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

- Messung an Luft



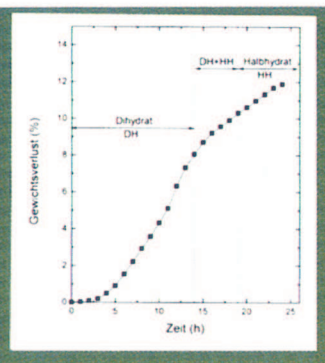
Pulverdiffraktogramme von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

- Messung im Vakuum



Verlauf der H_2O-Abgabe bei der Dehydratation

- 100°C, Luftdruck



Spezifische Oberfläche und Porenverteilung der Dehydratationsprodukte

- N_2-Adsorption

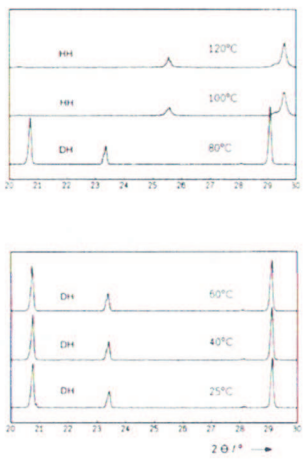
Dehydratisierung von Dihydrat	Spezifische Oberfläche (m^2/g)
unbehandelt	0.8
400°C, Luftdruck	13.3
400°C, Hochvakuum	14.7

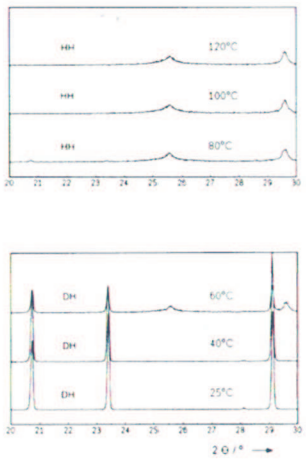
Experimentelles

Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten mit dem Diffraktometer D5000 (Siemens) mit einer evakuierbaren Hochtemperaturkammer.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (nach BET) und der Porenvolumenverteilung wurde eine vollautomatische Gasadsorptionsapparatur ASAP2000+ (Micromeritics) eingesetzt.

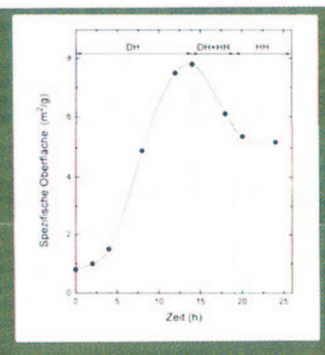
Der Verlauf der Wärmeentwicklung während der Hydratation wurde mit einem Wärmeleitungskalorimeter (Gonotek) bestimmt.

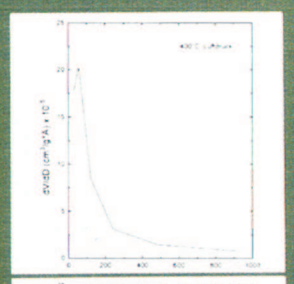


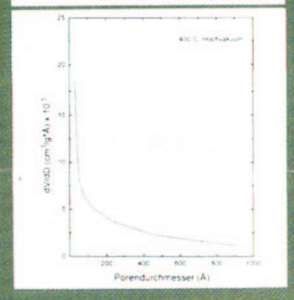


Verlauf der spezifischen Oberfläche bei der Dehydratation

- 100°C, Luftdruck







Literatur

[1] Abriel, W., Resdorf, K.: Kristallzucht und röntgenographische Untersuchungen an $CaSO_4 \cdot H_2O_{II/III}$. Z. Kryst. 170/171 (1985) 1-2

[2] Kutzel, H.-J., Hauner, M.: Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III. Zement-Kalk-Gips 40 (1987) 628-632

REM-Aufnahmen

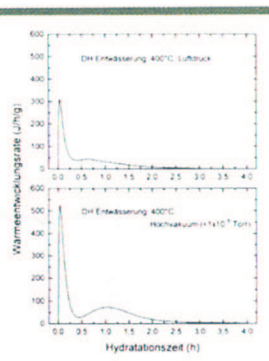
a) Ausgangsprobe

b) Dehydratationsprodukt / 400°C, HV

c) Hydratisiertes Dehydratationsprodukt / 400°C, HV

Hydratationsverlauf der Dehydratationsprodukte

- DCA



Ergebnisse

- Die temperaturabhängigen Pulver-Beugungsexperimente im Hochvakuum ($>10^{-5}$ Torr) zeigten, daß die Umwandlungen des $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ zu Halbhydrat und Anhydrit III bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Im Gegensatz zur Dehydratation von Dihydrat unter Normaldruck wurde im Temperaturbereich bis 400°C jedoch keine Umwandlung zum Anhydrit II beobachtet. Ursache dafür könnte der schlechtere Ordnungszustand oder die Abwesenheit von H_2O sein.
- Die zunehmende Reflexverbreiterung und Abnahme der Intensität bei einer Dehydratation im Hochvakuum resultiert aus einer Abnahme der Kristallitgrößen, einem Ansteigen von Gitterverzerrungen sowie einer Erhöhung des röntgenamorphen Anteils der Dehydratationsprodukte. Die Verringerung des Ordnungszustandes korreliert gut mit einer entsprechenden Zunahme der spezifischen Oberfläche und Porosität.
- Ein erheblicher Anteil des in der Schichtstruktur gebundenen H_2O des Dihydrates kann abgegeben werden, ohne daß eine röntgenographisch nachweisbare Phasenumwandlung zum Halbhydrat erfolgt. Die Menge des abgegebenen H_2O hängt dabei von der Temperatur, dem Temperaturgradienten und dem H_2O-Partialdruck ab.