

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ

**ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНО-ИЗВЕСТКОВОГО  
МАТЕРИАЛА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ**

Разрушение кристаллической решетки каолинита и, тем более, нарушение химической связи между глиноземом и кремнеземом около температуры 800—900° сообщает последним значительную реакционную способность по отношению к гидрату окиси кальция в водной среде. Поглощая гидрат окиси кальция,  $\text{SiO}_2$  образует коллоидный  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При образовании гидрокальциевого силиката происходит процесс твердения и нарастания прочности образцов из смеси обожженной глины и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при хранении их в воде. Прочность изделий при этом тем выше, чем ближе была температура обжига глины к 800° (1). Гидротермальная обработка, особенно под давлением, значительно ускоряет процесс образования гидрокальциевого силиката и повышает прочность изделий.

Значительное поглощение гидрата окиси кальция и твердение образцов из смеси глины с известью наблюдается у многих и непрокаленных глин.

В качестве исходного материала нами была взята глина следующего химического состава:  $\text{SiO}_2$  76,85%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,09%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7,25%;  $\text{CaO}$  0,55%;  $\text{Mg}$  следы; щелочи 0,64%; потери при прокаливании 7,29%.

На рис. 1 приведены кривые скорости поглощения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  каолином и глиной и для сравнения активным кремнеземом и глиноземом, предварительно высушенными при 120°. Скорость поглощения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в водной среде определялась по электропроводности.

Явление поглощения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  глиной в водной среде и твердение ее при наличии извести дало нам основание предполагать возможность получения безобжиговых глино-известковых строительных материалов.

Призмы, сформованные из увлажненной смеси глины с известью (7%) и высушенные, при хранении в воде не размывались в течение года (2). Отпрессованные кубики со стороной размером 1,41 см (давление 150 кг/см<sup>2</sup>) из увлажненной смеси глины с известью (8%) имели прочность при сжатии в воздушно-сухом состоянии 28 кг/см<sup>2</sup> и выше, что зависит от дисперсности свободного кремнезема в глине, количества добавляемого  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и прессового давления.

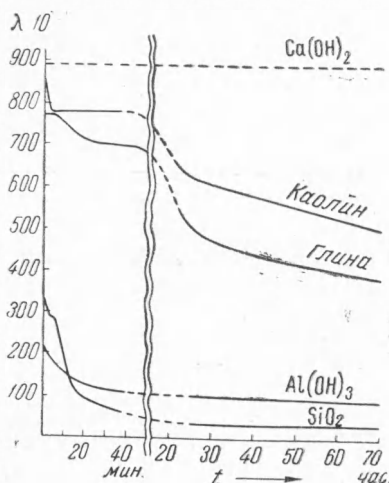


Рис. 1

При гидротермальной обработке глино-известковых образцов прочность их значительно повышается (см. табл. 1).

Поглощение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  глиной, неразмываемость образцов из смеси глины с известью и их твердение при гидротермальной обработке связаны с образованием гидрокальциевых силиката и алюмината. Кубики,

Таблица 1

Предел прочности при сжатии  
(в  $\text{кг}/\text{см}^2$ )

(состав массы: 92% глины и 8%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

Возд.-сухие образцы	Гидротерм. обработка в течение 14 час. без давления	Гидротерм. обработка под давлением 8 атм. в течение 8 час.
28	65	135

отпрессованные под давлением  $500 \text{ кг}/\text{см}^2$  из шихт, приведенных в табл. 2, после гидротермальной обработки под давлением 8 атм. в течение 8 час. были испытаны на сжатие в воздушно-сухом состоянии и после хранения в воде 4 и 7 дней (см. табл. 2).

Данные табл. 2, как нам кажется, говорят о том, что твердение глино-известковых материалов, подвергнутых гидротермальной обработке, происходит не только за счет образования

гидрокальциевого силиката, но и гидроалюмината кальция.

При дальнейших исследованиях в качестве исходного материала нами была взята глина следующего химического состава:  $\text{SiO}_2$  69,81%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,74%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,69%;  $\text{FeO}$  0,06%;  $\text{CaO}$  1,52%;  $\text{MgO}$  1,63%; щелочи 1,49%; потери при прокаливании 6,11%.

Таблица 2

	Каолин * + 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + 2 $\text{SiO}_2$ (активн.) + 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ + 2 $\text{SiO}_2$ (песок) + 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{SiO}_2$ (активн.) + 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ + 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Каолин * + 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1% $\text{CaCl}_2$	Песок + 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Возд.-сухой . . . . .	237	180	160	40	375	195	210 $\text{кг}/\text{см}^2$
Через 4 дня . . . . .	140	100	150	45	325	130	170
Через 7 дней . . . . .	160	125	135	62	300	160	160

\* Каолин предварительно обработан паром под давлением 8 атм. в течение 8 час.

Зерновой состав глины: зерен  $> 0,2 \text{ мм}$  6,57%,  $0,2-0,002 \text{ мм}$  60%,  $0,002-0,00017 \text{ мм}$  17%,  $< 0,00017 \text{ мм}$  15,30%.

Кривая нагревания глины указанного состава (см. рис. 2) показывает, что до  $400-420^\circ$  происходит постепенная потеря воды, после чего кривая довольно резко изменяется и вода быстро выделяется, затем кривая выравнивается. Эндотермическая остановка наблюдается при  $540-575^\circ$ , что соответствует образованию метакаолинита. Экзотермический эффект при  $945^\circ$  соответствует началу муллитизации.

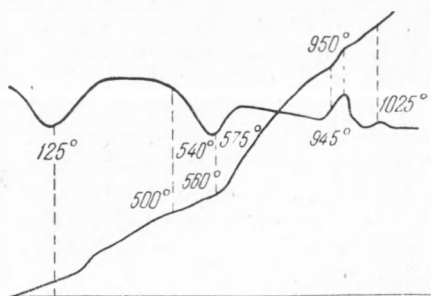


Рис. 2

К глине добавлялось от 7 до 8%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Тщательно перемешанная масса с влажностью 11% подвергалась прессованию на прессе с

вращающимся столом под давлением 140 кг/см<sup>2</sup>. Отформованный сырьевой глино-известковый кирпич в воздушно-сухом состоянии имел предел прочности при сжатии 41 кг/см<sup>2</sup>, между тем как прочность песчано-известкового кирпича не превышала 1,5—2 кг/см<sup>2</sup>. Глино-известковый кирпич подвергался гидротермальной обработке под давлением 7 атм. в течение около 8 час. Извлеченный из заводского автоклава глино-известковый кирпич показал предел прочности при сжатии 138 кг/см<sup>2</sup>, между тем как силикатный кирпич с таким же содержанием извести, подвергнутый гидротермальной обработке под давлением в тех же условиях, показал предел прочности в воздушно-сухом состоянии 119 кг/см<sup>2</sup>.

В отличие от обычного обожженного глиняного кирпича глино-известковый кирпич гидротермальной обработки под давлением обладает гидравлическими свойствами — с течением времени наблюдается рост прочности, особенно при хранении в воде (см. табл. 3).

Таблица 3

Предел прочности при сжатии (в кг/см<sup>2</sup>)

Условия хранения кирпича	Сроки хранения			
	■	3 мес.	6 мес.	10 мес.
На воздухе . . . . .	138	160	171	189
В воде . . . . .	—	146	152	163

По данным Института местных строительных материалов (1950 г.), глино-известковый кирпич, полученный из смеси 94% глины и 6% извести, после обработки паром под давлением при воздушном хранении, имел предел прочности при сжатии 154 кг/см<sup>2</sup>, а через год 192 кг/см<sup>2</sup>. При хранении в воде в возрасте 1 дня предел прочности при сжатии кирпич имел 94 кг/см<sup>2</sup>, а через год 185 кг/см<sup>2</sup>. Предел прочности на изгиб — 30,1 кг/см<sup>2</sup>.

Рост прочности автоклавного глино-известкового кирпича во влажной атмосфере указывает на проявление гидравлических свойств глины в результате гидротермальной обработки ее под давлением.

Водопоглощение глино-известкового кирпича, подвергнутого гидротермальной обработке под давлением, находилось в пределах 14—17%. Морозостойкость при 15-кратном замораживании в насыщенном водою состоянии кирпич выдержал, но несколько снизил прочность: со 123 до 92 кг/см<sup>2</sup>. Теплопроводность практически такая же, как и обычного кирпича.

Физико-механические показатели автоклавного глино-известкового кирпича, как показали наши исследования, повышаются с введением в шихту трепела, опоки гранулированного доменного шлака, вулканического пепла и др. (3).

Нами показано также, что при нагревании тесной смеси глины с известью в определенной пропорции при температуре 700° при одновременном прессовании под давлением около 700—800 кг/см<sup>2</sup> получается спекшийся материал, обладающий гидравлическими свойствами, близкими к цементу. Между тем как та же смесь, обожженная при той же температуре (700°), но без давления, дает продукт с весьма слабыми гидравлическими свойствами. При этих условиях только начинает появляться реакция в твердой фазе с образованием первичных силикатов кальция. Совместное действие давления и температуры сопровождается явлением пластической деформации и возрастанием активности компо-

нентов, т. е. появлением химического фактора. Давление при относительно низких температурах является серьезным фактором, ускоряющим реакции в твердом состоянии, и весьма эффективно может воспроизводить природный процесс, известный под названием «динамический метаморфизм» (4).

Проявление гидравлических свойств мы имеем также и у строительного кирпича, отформованного из тонкозернистой однородной спондиловой глины, содержащей до 20—25%  $\text{CaCO}_3$  (глины киевского яруса, палеоген). Мы отформовали из спондиловой глины стандартные образцы размером  $7 \times 7 \times 7$  см методом полусухого прессования (влажность массы 11%, прессовое давление  $200 \text{ кг/см}^2$ ). Образцы, обожженные при температуре около  $1000^\circ$ , подверглись гидротермальной обработке под давлением около 8 атм. в течение 8 час. (см. табл. 4).

Таблица 4

Условия обработки и хранения образцов	Предел прочности при сжатии в $\text{кг/см}^2$	
	через сутки	через 3 мес.
Обжиг при температуре $1000^\circ$ . Хранение на влажном воздухе . . . . .	155	185
Обработка паром под давлением 8 атм. Хранение на влажном воздухе . . . . .	230	260

Рост прочности кирпича из спондиловой глины при хранении его на влажном воздухе объясняется образованием при обжиге  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Последний на влажном воздухе подвергается процессу гидратации с образованием геля гидросиликата кальция  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , заполняющего поры кирпича. С течением времени гель гидросиликата кальция кристаллизуется, причем плотность и прочность кирпича значительно повышаются.

Поступило  
10 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. К. Антонец, Гидравлические свойства каолинистых глин, 1931.  
<sup>2</sup> П. П. Будников, Тр. Экспер. ин-та силикатов, в. 21, 97 (1927); М. И. Хигерович, Сельхоз. постройка, № 9 (1930); Л. О. Мелиневский, Теория и практика производства местных стройматериалов из глиноизвестковых масс, Киев, 1936.  
<sup>3</sup> П. П. Будников, Строит. промышл., № 11—12, 773 (1928); Достижения советской науки в области силикатов за 30 лет, М., 1949, стр. 39; Керамическая технология, Харьков, 1927, стр. 224 и 2-е изд., II, 1933, стр. 230. <sup>4</sup> П. П. Будников и Л. М. Блюмен, Тр. Химико-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 16, № 2, 73 (1949).