

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ, М. А. МАТВЕЕВ
и С. И. ЮРЧИК

**К ТЕОРИИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКАТНЫХ
СТРОЙМАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ДОБАВОК
КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ**

Еще в 1936 г. нами ⁽¹⁾ было показано, что многие растворимые соли металлов, особенно хлориды и гидраты щелочных металлов, в значительной мере ускоряют процесс гашения извести, будучи введены в небольшом количестве в воду гашения.

Так например, известь, полученная обжигом чистого мела при 1100°, при гашении ее водой в течение 1 часа выделила тепла около 230 кал/г. При добавке в воду гашения 1% хлористого кальция за то же время выделилось тепла около 290 кал/г, а при добавке в воду гашения той же извести 1% едкого натра тепла выделилось за то же время уже 338 кал/г.

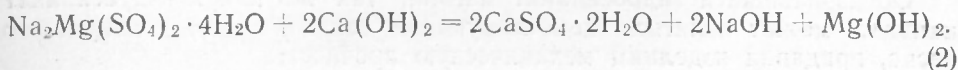
Исследования, проведенные нами ⁽²⁾ по интенсификации производства силикатного кирпича с добавкой в песчано-известковую смесь 2,5—3% гранулированного силиката натрия (гидросиликат натрия малой степени гидратации), показали возможность сократить время гидротермальной обработки до 4 час. вместо 8—10 час. при одновременном снижении запарочного давления до 4—2 атм. вместо 8—9 атм. Механическая прочность силикатного кирпича, полученного по сокращенному режиму гидротермальной обработки, значительно повышается за счет увеличенного количества образовавшегося гидросиликата кальция; водостойчивость и морозостойкость кирпича при этом повышаются ⁽³⁾.

Наши исследования ⁽⁴⁾ показали, что многие кристаллогидраты сульфатов металлов, каковы, например, эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, рейхардит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, астраханит $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, а также $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, значительно ускоряют процесс гашения извести. Это обстоятельство позволило нам использовать указанные кристаллогидраты в качестве добавок (2—3%) в известково-песчаную смесь при интенсификации технологического процесса производства силикатных строительных материалов в условиях гидротермальной обработки.

В условиях гидротермальной обработки смеси кварцевого песка с известью в присутствии, например, мирабилита протекает реакция взаимодействия его с $Ca(OH)_2$ с образованием едкой щелочи и гипса согласно реакции:



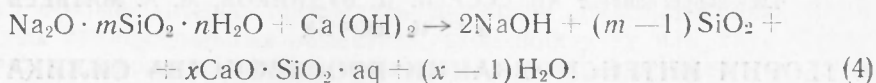
При введении в ту же смесь астраханита реакция протекает с образованием гипса, едкой щелочи и гидрата окиси магния согласно уравнению



Образовавшаяся в результате реакций (1) и (2) едкая щелочь в условиях гидротермальной обработки песчано-известковой смеси ускоряет гашение непогасившихся частиц извести в смеси и корродирует частицы кварцевого песка, сообщая ему повышенную химическую активность. Последний, вступая в химическое взаимодействие с едкой щелочью, образует $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ согласно реакции:



Образовавшийся гидросиликат натрия в условиях гидротермальной обработки химически взаимодействует с известью песчано-известковой смеси согласно реакции:



Выделяющийся по реакции (4) активный кремнезем энергично реагирует с свободной известью песчано-известковой смеси, при этом образует дополнительное количество гидросиликата кальция — основного фактора, определяющего механическую прочность силикатных изделий. Образование гидросиликата кальция в этом случае протекает по следующей реакции:

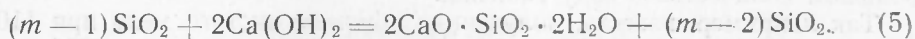


Таблица 1

Предел прочности образцов при сжатии (в кг/см²)
(состав смеси: 93% песок + 7% CaO)

№ шихт	Концентрация раствора в %	Добавка		
		мирабилит	эпсомит	астраханит
1	Вода	2,2	2,2	2,5
2	1	4,1	3,1	2,9
3	2	5,3	3,3	3,3
4	5	6,9	5,6	6,6
5	7	8,9	7,2	8,1

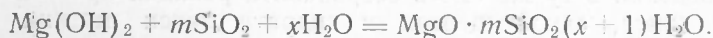
В табл. 1 приведены результаты испытания по влиянию кристаллогидратов: эпсомита, астраханита и мирабилита на механическую прочность образцов $3 \times 3 \times 3$ см, приготовленных из песчано-известковой смеси (93% песок + 7% CaO) и подвергнутых гидротермальной обработке в течение 4 час. при давлении пара 2 атм.

Из табл. 1 видно, что затворение песчано-известковой смеси раствором кристаллогидратов сульфата значительно повышает механическую прочность.

При введении в песчано-известковую смесь в качестве интенсифицирующей добавки сульфата магния в виде природных минералов: эпсомита, рейхардита или другого кристаллогидрата сульфата двувалентного металла, например железного купороса, в условиях гидротермальной обработки протекает реакция согласно уравнению:

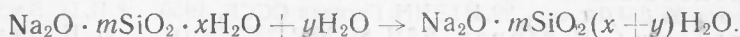


Образующиеся при этом гидраты кальция и магния в паровой среде взаимодействуют с активным кремнеземом с образованием гидросиликатов. Так, в случае применения в качестве добавки природного эпсомита реакция, возможно, протекает по уравнению:



Образовавшийся гидросиликат магния, так же как и гидросиликат кальция, может являться цементирующей связкой частиц кварцевого песка, придавая изделиям механическую прочность.

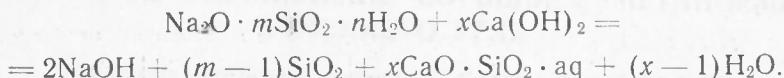
Гранулированный силикат натрия, введенный в качестве добавки в песчано-известковую смесь, в условиях ее гидротермальной обработки гидратируется согласно реакции:



Принимая $x + y = n$, состав гидросиликата выразится общей формулой:



Одновременно в условиях гидротермальной обработки песчано-известковых изделий гидросиликат натрия вступает в химическое взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуя едкую щелочь и гидросиликат кальция по следующему уравнению:



Образовавшийся при этом NaOH и активный кремнезем (см. уравнение (3)), вступая в химическое взаимодействие, снова образуют гидросиликат натрия, а последний, взаимодействуя с известью, образует гидросиликат кальция и т. д.

Из предыдущего следует, что наиболее активными интенсификаторами технологического процесса производства силикатных строительных материалов являются гранулированный силикат натрия и астраханит^(4, 5). Указанные добавки, будучи введены в песчано-известковую смесь, в условиях ее гидротермальной обработки способствуют образованию повышенного количества кремнезема и гидросиликатной связи, определяющей прочность и другие свойства силикатных строительных изделий.

Практически при введении в смесь кварцевого песка и извести 2—3% гранулята, астраханита и эпсомита давление пара в запарочных автоклавах снижается до 4—2 атм., сокращается время гидротермальной обработки изделий до 4 час. без снижения их прочности.

Проведенные нами исследования установили также весьма положительное влияние добавки вышеуказанных кристаллогидратов к трепельно-известково-песчаной смеси.

В табл. 2 приведены результаты испытаний полученных нами образцов силикатных изделий, прошедших гидротермальную обработку по сокращенному режиму (4 часа при давлении пара в 2 атм.).

Из данных табл. 2 следует, что введение в трепельно-известково-песчаную смесь небольшого количества кристаллогидратов сульфатов дву- и одновалентных металлов в виде слабого раствора ускоряет процесс гашения извести и позволяет получать качественные силикатные строительные материалы на основе негашеной извести по сокращенному режиму гидротермальной обработки.

Таблица 2

Предел прочности образцов при сжатии (в кг/см²)
(состав массы: 83% песок + 7% известь + 10% трепел)

№№ шихт	Концентрация раствора в %	Добавка		
		мирабилит	эпсомит	астраханит
1	Вода	40,5	40,5	36,6
2	1	60,2	63,1	50,4
3	3	100,0	80,5	66,6
4	7	113,4	94,4	105,6
5	10	116,7	104,6	103,3

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Будников и Л. Г. Гулинова, Укр. хим. журн., 11, кн. 3, 275 (1936).
² М. А. Матвеев и С. И. Юрчик, Ускорение производства силикатного кирпича ТЭКСО, карта № 254/14, сер. 29, ИТЭИН, Госплан СССР, 1950. ³ П. П. Будников, М. А. Матвеев и С. И. Юрчик, ДАН, 81, № 2, 255 (1951). ⁴ П. П. Будников, М. А. Матвеев и С. И. Юрчик, Докл. АН УССР, № 6, 408 (1951). ⁵ М. А. Матвеев и С. И. Юрчик, Докл. АН УССР, № 4, 253 (1951).

№ п/п	Исходные материалы	Условия	Результаты
1	Силикатный кирпич ТЭКСО	1000°C, 10 мин	Улучшение свойств
2	Силикатный кирпич ТЭКСО	1000°C, 20 мин	Улучшение свойств
3	Силикатный кирпич ТЭКСО	1000°C, 30 мин	Улучшение свойств
4	Силикатный кирпич ТЭКСО	1000°C, 45 мин	Улучшение свойств
5	Силикатный кирпич ТЭКСО	1000°C, 60 мин	Улучшение свойств

В процессе исследования установлено, что при нагревании силикатного кирпича ТЭКСО в течение 10-60 минут при температуре 1000°C происходит изменение его свойств. В частности, наблюдается увеличение прочности и долговечности материала. Эти изменения наиболее выражены при нагревании в течение 45-60 минут. Таким образом, можно сделать вывод, что кратковременное нагревание силикатного кирпича ТЭКСО при температуре 1000°C способствует улучшению его эксплуатационных характеристик.