

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. М. БУТТ и С. А. КРЖЕМИНСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ
И ГИДРОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ В УСЛОВИЯХ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ***(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 I 1952)*

Условия образования гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, являющихся основным цементирующим веществом известково-силикатных материалов автоклавного твердения, были предметом ряда исследований⁽¹⁻⁴⁾. Однако до сих пор еще точно не установлен состав возникающих новообразований и не изучена зависимость свойств материалов от состава и структуры получающихся гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

В настоящей работе были синтезированы гидросиликаты и гидроалюминаты кальция путем гидротермальной обработки смесей, состоящих из тонкодисперсных чистых исходных материалов — гидрата окиси кальция, кристаллического кремнезема, силикагеля, кристаллического глинозема и алюмогеля. В синтезированных продуктах определялось содержание свободных и связанных окиси кальция и кремнекислоты, гидратной воды и связанной углекислоты. По результатам анализа были рассчитаны составы образовавшихся гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

В табл. 1 приведены результаты испытания образцов, подвергнутых гидротермальной обработке при различных режимах. Из данных табл. 1 видно, что при гидротермальной обработке под давлением 8 ати (173—174°) в течение 8 часов образцы первых пяти составов показали значительную прочность. Наибольшей прочностью обладают образцы первого состава, в котором общее содержание извести является наименьшим из всех (38,1%). С увеличением содержания извести в исходных смесях прочность понижается. Образцы составов №№ 6—10, изготовленных на основе силикагеля, показывают по сравнению с образцами на основе кристаллического кремнезема (№№ 1—5) относительно более низкую прочность; закономерного изменения прочности в зависимости от содержания извести для этих составов не наблюдается. С увеличением содержания извести прочность образцов на основе кристаллического глинозема сначала повышается, а потом понижается, а на основе алюмогеля — с увеличением содержания извести наблюдается понижение прочности.

В образцах, изготовленных на основе кристаллического кремнезема, связалось значительно меньшее количество извести по сравнению с образцами, изготовленными на основе силикагеля. Прочность же первых образцов в 3—6 раз больше прочности вторых. Меньшую прочность образцов на основе силикагеля можно объяснить более высокой водопотребностью этих составов, а также особенностями структуры самих новообразований. В случае применения в качестве исходного материала

Результаты испытания образцов, запаренных при различных режимах гидротермальной обработки

№№ составов	Исходное соотношение		Состав сырьевой смеси в %					Вода для затворения в %	Предел прочности при сжатии в кг/см ²			
	CaO SiO ₂	CaO Al ₂ O ₃	гидрат окиси каль- ция	кристаллич. кремне- зем	силикатель	кристаллич. глино- зем	алюмогель		запаривание при 8 ати в течение 8 час.	запаривание при 8 ати в течение 48 час.	запаривание при 16 ати в течение 16 час.	пропаривание при 85—95° в течение 48 час.
1	1:2	—	38,1	61,9	—	—	—	13	464	601	600	143
2	1:1	—	54,9	45,1	—	—	—	18	403	371	463	94
3	3:2	—	64,9	35,1	—	—	—	20	321	275	157	71
4	2:1	—	71,2	28,8	—	—	—	22	214	239	102	57
5	3:1	—	78,6	21,4	—	—	—	20	193	96	74	41
6	1:2	—	32,3	—	67,7	—	—	50	99	71	61	71
7	1:1	—	48,4	—	51,6	—	—	46	116	193	73	73
8	3:2	—	58,7	—	41,3	—	—	44	48	45	11	10
9	2:1	—	65,5	—	34,5	—	—	37	72	102	30	43
10	3:1	—	74,0	—	26,0	—	—	21	47	72	60	12
11	—	1:1	41,6	—	—	58,4	—	22	122	107	73	113
12	—	2:1	58,7	—	—	41,3	—	27	194	102	234	93
13	—	3:1	68,1	—	—	31,9	—	22	107	79	188	81
14	—	4:1	74,0	—	—	26,0	—	20	81	80	137	50
15	—	1:1	32,3	—	—	—	67,7	11,5	249	153	143	71
16	—	2:1	48,8	—	—	—	51,2	13	147	92	102	62
17	—	3:1	58,8	—	—	—	41,2	13	71	53	98	62
18	—	4:1	65,5	—	—	—	34,5	11,5	98	91	72	81

кристаллического кремнезема в продуктах реакции образуется большее количество кристаллической фазы, чем в случае применения силикателя. Применение в качестве исходного материала алюмогеля также вызы-

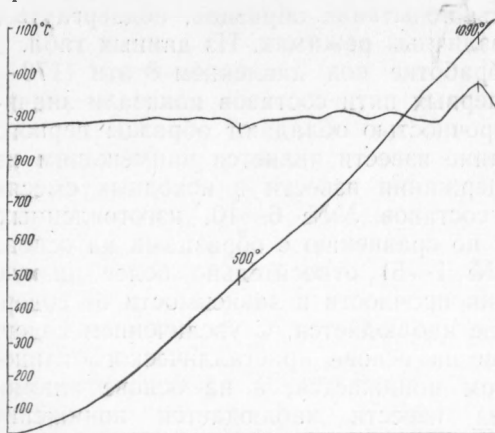


Рис. 1. Термограмма образца № 1 с соотношением CaO к SiO₂=1:2 (без ускорителей твердения)

вает значительно большее связывание свободной извести, чем применение кристаллического глинозема.

Расчеты составов образующихся гидросиликатов показывают, что в смесях с отношением CaO к SiO₂ 1:2 и 1:1 образуется однокальциевый гидро-силикат с одной молекулой воды (CaO · SiO₂ · H₂O). В смесях 2:1 образуется полуторакальциевый гидросиликат. Из составов на основе Al₂O₃ менее основные смеси дают новообразования, приближающиеся к двухкальциевому гидроалюминату, а более основные — к соединению с примерным составом 3CaO · Al₂O₃ · 6H₂O.

В случае запаривания при 8 ати в течение 48 час. образцы на основе извести и кристаллического кремнезема или силикателя показали увели-

чение прочности лишь в отдельных случаях. Для некоторых составов наблюдается даже снижение прочности. Наибольшую прочность (601 кг/см²) дал состав № 1 с наименьшим количеством гидрата окиси кальция. При запаривании в течение 48 час., так же как и в течение 8 час., образцы на основе кристаллического кремнезема показали значительно более высокую прочность, чем образцы на основе силикагеля. Образцы на основе глинозема и алюмогеля при длительном нагревании показали снижение прочности.

При 48-часовой гидротермальной обработке исходные вещества прореагировали более полно, чем при 8-часовой; содержание свободной извести резко понизилось. В менее основных смесях 1:1 и 1:2 вся известь вошла в реакцию с SiO₂ и Al₂O₃; понизилось содержание свободной кремнекислоты и глинозема. Состав смесей 1:1 и 1:2 примерно соответствует однокальциевому гидросиликату с одной молекулой воды. По мере увеличения содержания извести основность гидросиликата кальция возрастает, доходя до трехкальциевого гидросиликата. Образцы на основе глинозема отвечают по своему составу примерно трехкальциевому гидроалюминату, а при соотношении CaO к Al₂O₃, равному 4:1, образуется четырехкальциевый гидроалюминат. Количество связанной воды соответствует 5—6 молекулам.

Гидротермальная обработка образцов при 16 ати (202—203°) в течение 16 час. показала, что прочность образцов при более высоком давлении и температуре в большинстве случаев уменьшается. Лишь в отдельных случаях наблюдается увеличение прочности. Как и при двух других режимах запаривания, прочность образцов на основе кристаллического кремнезема значительно выше, чем на основе силикагеля. При данном режиме по мере увеличения содержания извести в исходных смесях получаются более основные гидросиликаты: от одно- до трехкальциевого, с одной молекулой связанной воды. Смеси из извести и глинозема состава 1:1 и 2:1

Таблица 2

Влияние ускорителей твердения на свойства продуктов гидротермальной обработки (8 ати в течение 8 час.)

Исходное соотношение		Вид и дозировка ускорителя	Предел прочности при сжатии в кг/см ²	Содержание свободной CaO в %
CaO SiO ₂	CaO Al ₂ O ₃			
1:2	—	Без ускорителя	464	15,60
1:1	—		403	25,10
3:2	—		321	44,40
—	1:1		122	0,40
—	2:1		194	2,93
1:2	—	1% NaCl	748	нет
1:1	—		615	11,60
3:2	—		420	25,90
—	1:1		160	0,24
—	2:1	173	2,22	
1:2	—	2% CaCl ₂	478	17,62
1:1	—		346	26,60
3:2	—		206	46,87
—	1:1		127	0,78
—	2:1	132	15,47	
1:2	—	3% растворимого стекла	774	7,12
1:1	—		648	18,15
3:2	—		624	16,83
—	1:1		137	1,25
—	2:1		183	0,42
1:2	—	3% AlCl ₃	478	11,94
1:1	—		305	27,49
3:2	—		209	31,12
—	1:1		142	0,83
—	2:1	132	9,38	

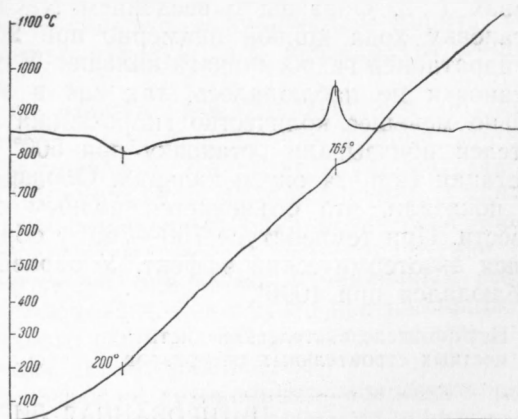


Рис. 2. Термограмма образца № 2 с соотношением CaO к SiO₂=1:2 (с добавкой 1% NaCl)

при более высоком давлении дают двухкальциевые гидроалюминаты, а более основные смеси при повышенных давлениях дают соединения, соответствующие по своему составу трехкальциевому гидроалюминату с 5—6 молекулами воды.

Прочность образцов, подвергнутых гидротермальной обработке при нормальном атмосферном давлении и температуре 80—95° в течение 48 час., оказалась значительно более низкой. В смесях на основе гидрата окиси кальция и кристаллического кремнезема лишь незначительное количество гидрата окиси кальция вошло в реакцию. В смесях же на основе силикагеля, кристаллического глинозема и алюмогеля известь связывалась в гораздо большей степени, хотя прочность образцов оставалась невысокой.

Были проведены также опыты с применением ускорителей твердения при гидротермальной обработке под давлением в 8 ати в течение 8 час. Полученные результаты приведены в табл. 2. Введение в исходную смесь 1% NaCl значительно повышает прочность образцов на основе кристаллического кремнезема, причем прочность этих образцов понижается с увеличением общего содержания извести. Наиболее высокую прочность (748 кг/см²) показали образцы с соотношением извести и кремнезема 1 : 2. Прочность образцов из смеси состава 1 : 1 на основе кристаллического глинозема при введении 1% NaCl увеличивается, а образцов более основного состава уменьшается. Исходные вещества при добавке NaCl прореагировали более полно, чем без добавки. Введение в смесь 2% CaCl₂ не вызывает повышения прочности образцов. С добавкой CaCl₂ меньшее количество извести вступило в реакцию по сравнению с чистыми смесями.

Прочность образцов на основе кремнезема с введением растворимого стекла (5) значительно возрастает и достигает для состава 1 : 2 величины 774 кг/см². С увеличением общего содержания извести в исходных смесях прочность образцов несколько понижается. Известь в этом случае усваивается также более полно. На образцы, изготовленные из гидрата окиси кальция и глинозема, введение растворимого стекла не оказывает положительного влияния. При введении AlCl₃ в большинстве случаев наблюдается снижение прочности образцов.

Продукты гидротермальной обработки образцов из гидрата окиси кальция и кремнезема без добавок (рис. 1), а также с введением 1% NaCl (рис. 2) были исследованы методом термографического анализа. Исходное молекулярное соотношение извести и кремнезема во всех составах 1 : 2. Образцы с введением NaCl показывают на термограмме остановку хода кривой примерно при 200°, вызываемую, по видимому, дегидратацией гидросиликата кальция. У образцов без ускорителей такой остановки не наблюдалось, так как в этом случае образуется значительно меньшее количество гидросиликата кальция. Образцы без ускорителей показывали остановку при 500°, близкую к температуре дегидратации гидрата окиси кальция. Образцы с 1% NaCl такой остановки не показали, что объясняется полным связыванием в них свободной извести. При температуре 760—765° у образцов с добавкой NaCl наблюдался экзотермический эффект. У образцов без добавки такой эффект наблюдался при 1090°.

Научно-исследовательский институт
местных строительных материалов

Поступило
4 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Волженский, Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах, 1944. ² А. И. Крягова, ЖПХ, 11, в. 7—8 (1933). ³ Sh. Nagai, Z. anorg. u. allg. Chem., 206, Н. 2 (1932). ⁴ Sh. Nagai, ibid., 207, Н. 3 (1932). ⁵ М. А. Матвеев, С. И. Юрчик, Ускорение производства силикатного кирпича, ТЭКСО, карта 254/14, сер. 29, ИТЭИН Госплана СССР, 1950.