

## ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ АВТОКЛАВНОМ ОБРАЗОВАНИИ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ МОНОЛИТОВ

И. А. ХИНТ,

кандидат технических наук

Физико-химические процессы образования автоклавных монолитов, формованных из смесей извести, песка и воды, до настоящего времени еще не вполне изучены. Выяснение термического эффекта этих монолитов в процессе их образования будет, несомненно, способствовать также и выяснению сущности самих процессов. В литературе мы не нашли данных о соответствующих исследованиях.

В 1953 г. нами при помощи термопар был произведен ряд непосредственных измерений температуры указанных процессов. При этом применялись следующие приемы измерений. Во-первых, образцы, снабженные термопарами, свободно помещались в лабораторный автоклав. В качестве эталона для измерения температуры и разности температур применялся образец, предварительно запаренный в течение длительного времени. В результате продолжительных опытов оказалось наиболее целесообразным выводить провода термопар из автоклава таким способом, как это показано на рис. 1.

Опыты, проведенные по такому способу, не позволили измерять термический эффект образования монолита в автоклаве, так как паропроводность сырца и запаренного образца оказались различными. В связи с этим конденсация пара в образцах протекала также различно, что воздействовало на температуру центра образца около термопары и на разность температур.

Во избежание этого недостатка образцы помещались в отдельные металлические напоростойкие сосуды (небольшие автоклавики диаметром и высотой в 50 мм), в точности равных размеров, изготовленные из одного и того же материала. Поскольку такие сосуды обладали совершенной герметичностью, то не было необходимости помещать их в автоклав. Требуемая равная температура придавалась им в масляном термостате или в обычном лабораторном сушильном шкафу. В центрах таких автоклавинок устанавливались термопары, а провода выводились наружу описанным выше способом (рис. 1).

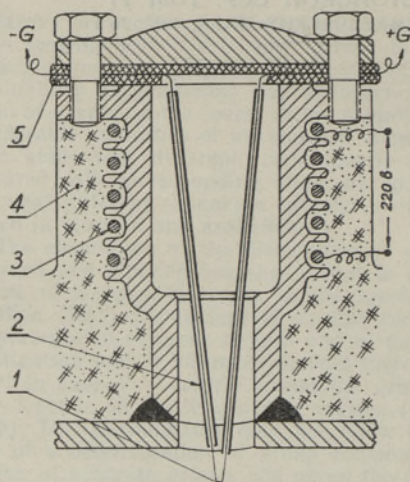


Рис. 1. Приспособление для вывода проводов термопары из автоклава: 1 — термопара (константан-нихром); 2 — керамическая изоляционная трубка; 3 — нагревательная спираль; 4 — теплоизоляция; 5 — паронитовая прокладка.

температуре  $220^{\circ}\text{C}$ , а третий выдерживался при комнатной температуре. Затем они помещались в термостат, а концы выходящих из автоклавов термопар соединялись с измерительными приборами. Один из двух ранее нагретых образцов использовался для измерения температуры образца. У второго нагретого образца, а также у того, который хранился в комнате, провода термопар соединялись с зеркальным гальванометром таким образом, что когда температура в сырце была выше, чем в дифференциально соединенном с ним ранее нагретом образце, тогда гальванометр отклонялся вправо, что считалось положительным. Температура повышалась со скоростью около  $40^{\circ}$  в час до  $182^{\circ}$  и выдерживалась на уровне выше  $180^{\circ}$  6 часов. В течение всего этого времени разность температур ( $\Delta t^{\circ}$ ) оставалась положительной. Если это явление было связано с термическим эффектом процесса монолитизации, а не с различной теплопроводностью сырца и запаренного образца, то можно было предполагать, что при повторном нагревании разности температур наблюдаться не будет или же она проявится в меньшей мере. В целях выяснения этого вопроса на следующий день термостат нагревался вновь при том же расположении образцов и той же схеме включения температуроизмерительного прибора. Результаты как этого, так и предыдущего опытов приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, положительная разность температур наблюдается и при втором опыте, но в значительно меньшей степени. Если предположить, что в последнем случае разность температур обусловлена конструкцией температуроизмерительного прибора и означает констант аппаратуры, то разность между разностями температур первого и второго опытов ( $\Delta^2 t^{\circ}$ ) должна характеризовать либо термический эффект процесса, либо различную теплопроводность образцов, либо суммарное воздействие обоих факторов. На рис. 3 графически изображена эта разность между разностями температур на осях время — разность температур и температура — разность температур.

Как видно из рисунка, в месте пробуренного в стенке автоклава отверстия приварена снабженная ребрами трубка, к концу которой приварен фланец. Отверстие фланца закрывалось при помощи болтов крышкой. Крышка отделена от фланца двойной паронитовой прокладкой, между которой проведены сплюснутые провода термопар. Чтобы избежать увлажнения вследствие конденсации пара в местах прохождения проводов, между ребрами помещен электронагреватель, при помощи которого температура фланца и его крышки поддерживается на более высоком уровне, чем температура пара в автоклаве.

Три подобных сосуда заполнялись одной и той же смесью (удельная поверхность песка в этих смесях составляла  $2500\text{ см}^2/\text{г}$ , активность — 25% CaO и влажность — 10%) таким образом, чтобы плотность смеси была во всех трех сосудах равна  $1,85\text{ г}/\text{см}^3$ . Затем сосуды герметически закрывались, после чего два из них нагревались в масляном термостате в течение 24 часов при тем-

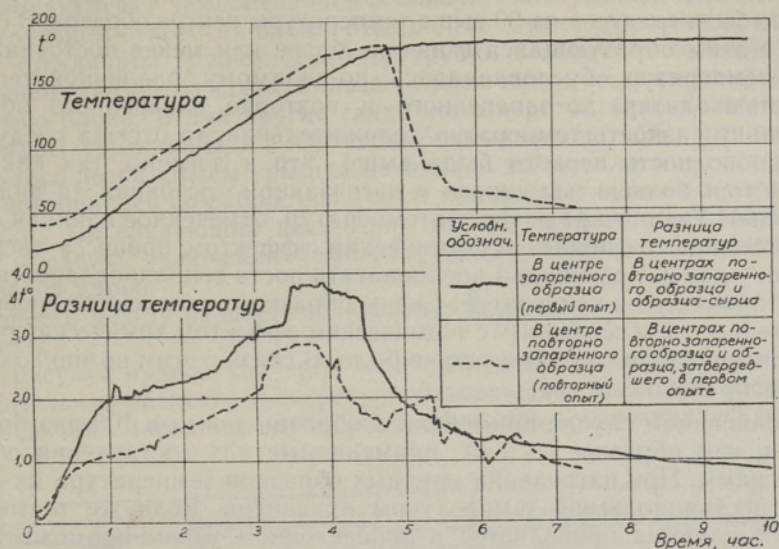


Рис. 2 Температуры и разности температур образцов при запаривании в герметически закрытом автоклаве.

Поскольку нагревание термостатов начиналось с различных температур, то в данном случае изображение, полученное на оси время — разность температур, недостаточно характерно. Кривая на оси температура — разность температур показывает, что с самого начала повышения температуры возникла разность температур около  $1^\circ$ , сохранявшаяся константной вплоть до  $100^\circ$ . По мере дальнейшего повышения температуры (до  $150^\circ$ ) эта разность становилась еще более значительной и сохранялась таковой (т. е. более  $1^\circ$ ) вплоть до  $160^\circ$ . Затем она быстро уменьшалась, доходя практически до 0. Указанное явление можно, по нашему мнению, объяснить следующим образом.

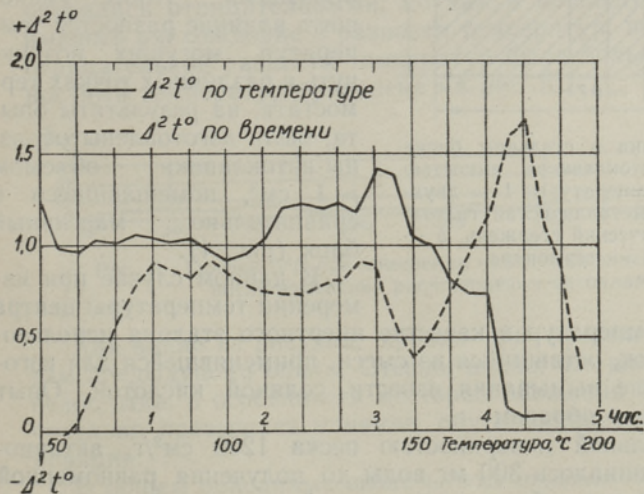


Рис. 3. График  $\Delta^2 t^\circ$  на осях времени и температуры.

В период повышения температуры температура в термостате постоянно была градусов на 20 выше температуры центра образца. В соответствии с этим образующаяся в начале более или менее постоянная разность температур обуславливалась, по-видимому, различной теплопроводностью однократно запаренного и повторно запаренного образцов. Поскольку разность температур положительная, то отсюда следует, что теплопроводность первого была выше. Это и логично, так как в нем содержится больше влаги в несвязанном состоянии (в виде жидкой воды). Увеличение разности температур, отмеченное начиная со  $110^{\circ}$ , было связано, очевидно, с термическим эффектом процесса твердения, так как у нас нет оснований предполагать роста теплопроводности сырца в этот промежуток температур. Скачкообразного изменения температуры, характерного для связанных с термическим эффектом химических реакций, при описанных опытах замечено не было. В связи с этим возникло следующее соображение.

В описанном случае применялись образцы почти в 100 раз большего объема, чем образцы ( $\sim 2$  г), применяемые для составления обычных термограмм. При нагревании крупных образцов температура их поверхности постоянно выше температуры их центра. Если же термический эффект процесса проявляется в определенном узком промежутке температур, то на поверхности он должен начаться раньше, чем в центре.

В таком случае термопара в центре образца измеряет сумму температур, образующихся от термического эффекта, и температуры, распространяющейся через теплопроводность. В связи с этим типичные скачки кривых термограмм могут у крупных образцов отсутствовать или быть менее рельефными.

Учитывая вышесказанное, было решено произвести опыты также и с небольшими образцами. Чтобы уменьшить влияние разностей температур, могущих возникнуть в различных точках термостата, на результаты опыта, были изготовлены образцы-автоклавки объемом  $\sim 1$  см<sup>3</sup>, помещавшиеся в сравнительно массивный блок (рис. 4).

В данном случае при измерении температуры центра

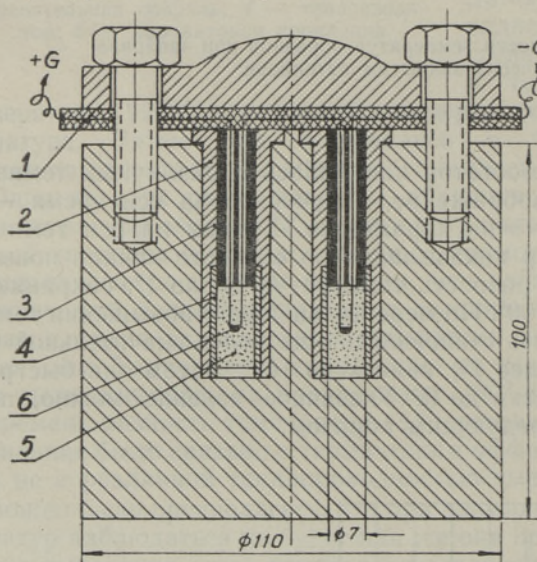


Рис. 4. Схема расположения в стальном блоке герметически закрытых автоклавинок емкостью 1 см<sup>3</sup> и измерения в них температуры: 1 — двухслойная прокладка; 2 — металлическая гильза; 3 — двухканальный керамический стержень, 5 — образец (эталон); 6 — термопара.

образца и разности температур в качестве инертного эталона использовался высушенный песок, оставшийся из смеси, применявшейся для изготовления образца, после вымывания извести соляной кислотой. Опыт производился следующим образом.

В 1,25 г смеси удельной поверхностью песка 1200 см<sup>2</sup>/г, активностью 25,4% CaO замешивалось 300 мг воды до получения равномерной влажности. Затем смесь утрамбовывалась тонкой стеклянной палочкой в

стеклянную трубку, помещенную в стальную гильзу, установленную в соответствующем отверстии блока. Место спая термопары находилось в середине стеклянной трубки. Диаметр трубки в точности соответствовал внутреннему диаметру гильзы. Гильза в свою очередь была точно притерта к отверстию блока. В два другие такие же отверстия (автоклавы) также вставлялись термопары, и в них утрамбовывалось по 1,25 г вышеуказанного сухого песка. Затем крышка автоклава закрывалась и температура в нем повышалась со скоростью  $100^\circ$  в час до достижения центром эталона  $228^\circ$ . На следующий день при тех же неизменных положениях блока и схемы включения температуроизмерительного прибора блок нагревался вновь.

Разность между разностями температур двух измерений изображена на рис. 5.

Из рисунка видно, что при  $\sim 70^\circ$  образовалась небольшая ( $0,05^\circ$ ) положительная разность температур, оставшаяся более или менее неизменной до  $150^\circ$ . Затем она несколько увеличилась и удерживалась на одном

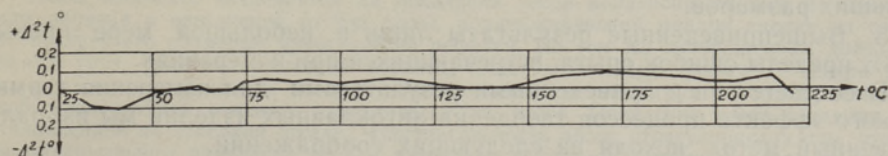


Рис. 5. График  $\Delta^2 t^\circ$  при измерении приспособлением, показанным на рис. 4.

и том же уровне до достижения максимальной температуры. При этом разности температур находились в общем в непосредственной близости к пределу ошибки опыта ( $0,01^\circ$ ), будучи в 10 раз меньше, чем при опытах с образцами в 100 раз более крупного размера. Чтобы получить представление о влиянии расположения автоклава в блоке на результаты опыта, предыдущий опыт был повторен таким образом, что заполненный сырьевой смесью автоклава и дифференциально соединенный с ним автоклава с эталонным песком были переменены местами. Провода, положение блока и его расположение в термостате остались точно такими же, как при первом опыте.

Выяснилось, что влияние месторасположения автоклава в блоке настолько велико, что разности температур в обоих циклах запаривания оказались отрицательными, но как в предыдущем опыте, так и здесь имелось расхождение в разности температур: во втором опыте величина отрицательной разности температур была больше. Разность между разностями температур приведена на рис. 6.

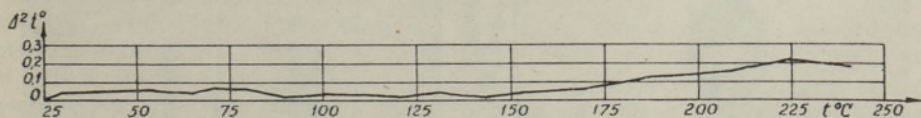


Рис. 6. График  $\Delta^2 t^\circ$  при измерении приспособлением, показанным на рис. 4, после изменения расположения автоклава в блоке.

Как видно из рисунка, кривая  $\Delta^2 t^\circ$  протекала аналогично результатам предыдущего опыта. Отсюда видно, что влияние экспериментального недостатка, в особенности месторасположения блока в термостате, значительно превышает влияние, обуславливаемое термическим эффектом реакции.

В общем описанные выше опыты позволили сделать нижеследующие выводы:

1. При автоклавной монолитизации известково-песчаных смесей не имеется определенных промежутков температуры, в которых процессы, обладающие термическим эффектом, происходят в объеме, позволяющем их регистрацию аппаратурой, обычно применяемой при составлении термограмм. Следовательно, для фиксирования термических эффектов калориметрические или иные методы должны быть более подходящими, чем термографические.

2. В течение процесса монолитизации происходит некоторое уменьшение суммарной энергии твердеющих материалов.

3. При смесях большей дисперсности, если температура в автоклаве повышается достаточно медленно, процессы, обладающие экзотермическим эффектом, успевают завершиться в течение периода повышения температуры. Экзотермический эффект имеется и при температурах ниже  $100^{\circ}$ .

4. Термический эффект процессов автоклавного твердения известково-песчаных смесей проявляется нагляднее при применении образцов больших размеров.

5. Вышеприведенные результаты лишь в небольшой мере превышают пределы ошибок опыта, встречающихся при измерениях.

В соответствии с приведенными результатами для измерения термического эффекта процессов твердения автоклавных изделий мы избрали косвенный метод, исходя из следующих соображений.

Как показали измерения, давление пара и температура в сконструированных нами паровом котле и автоклаве поддерживаются при помощи соответствующего автомата на требуемой высоте со сравнительно большой точностью. При этом состояние образца отлично просматривается в течение всего автоклавного процесса через соответствующее смотровое окошечко<sup>[1]</sup>. Поместив сырой образец на находящиеся в самом автоклаве специальные весы, показания которых регистрируются через то же окошечко, впускали в автоклав пар. При этом вес образца должен увеличиваться за счет конденсирующейся в него воды вплоть до того момента, когда температура образца сравняется с температу-

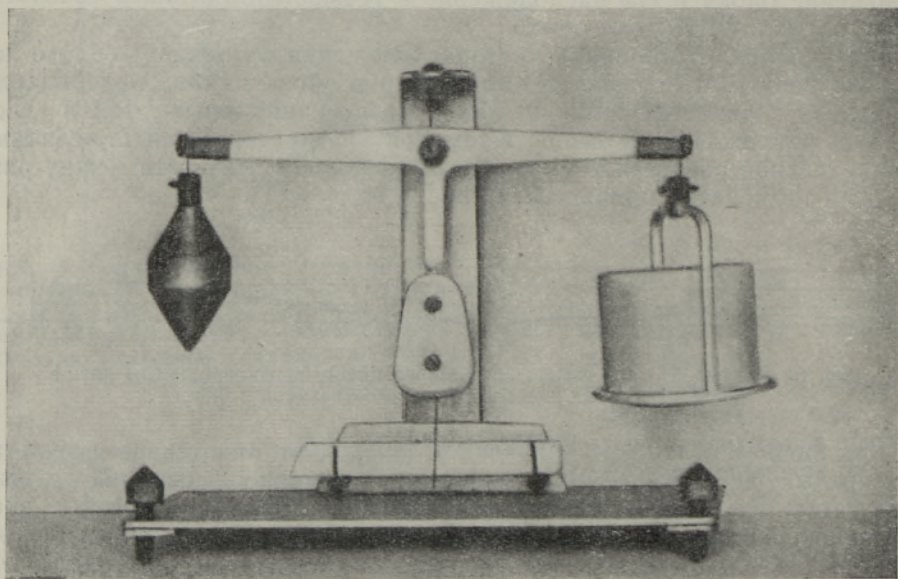


Рис. 7. Весы для наблюдения за изменениями веса образцов в автоклаве.

рой в автоклаве или когда поры образца будут полностью насыщены водой. После же достижения константной температуры изменение веса образца зависит уже от термического эффекта процесса твердения. Если такой эффект отсутствует, то вес образца должен оставаться постоянным до момента выпуска пара. При наличии эндотермического эффекта и при том условии, что поры не заполнены водой, увеличение веса образца под действием конденсации воды в его порах должно продолжаться. В случае же экзотермии часть воды должна испариться из пор и вес образца уменьшится.

В соответствии с этим была разработана следующая экспериментальная методика.

Исследуемые образцы помещались на весы, изображенные на рис. 7. Рычаг равновесия в центре прикреплен к штативу при помощи бронзовых пружин шириной 0,3 мм. На равных расстояниях (65 мм) от мест закрепления рычага при помощи такой же пружины к рычагу прикреплен поддерживающий образец поддон и уравновешивающий вес образца свинцовый груз.

Чтобы избежать воздействия на показания весов конденсирующейся на поверхности образца и стекающей оттуда воды, поддерживающий поддон сделан из соответствующей его размерам алюминиевой решетки. По тем же соображениям дополнительный груз, уравновешивающий образец, имеет коническую форму. С центра рычага спускается стержень, к которому прикреплена стрелка и груз с регулируемой высотой, позволяющей изменять чувствительность весов. Показания весов читаются на установленной за стрелкой шкале. Чувствительность весов отрегулирована так, чтобы при максимальном изменении веса в автоклаве показания стрелки остались в пределах делений шкалы.

При нормировании шкалы груз помещался на поддон образца таким образом, чтобы стрелка находилась на середине шкалы. Добавлением грузов по одному грамму на одну и затем на другую половину весов было определено значение одного деления весов в граммах. Результаты нормирования были занесены на график, применявшийся при вычислениях.

Нормирование производилось в начальном периоде опытов, в начале и конце каждого опыта. Так как результаты полностью совпадали, в дальнейшем ходе опытов нормирование производилось лишь после ремонта весов.

До того, как приступить к исследованию термического эффекта вышеуказанным способом, предварительно исследовался сырьевой материал силикальцитных образцов. Известь, применявшаяся при всех опытах, гасилась в порошок при давлении 4 ати и хранилась в герметически закрытых сосудах. Для исследования извести из нее при 15% влажности формовались образцы с объемным весом сухого вещества  $1,2 \text{ г/см}^3$ . Такой объемный вес обеспечивал наличие достаточного количества свободных пор, необходимых для полной конденсации воды в образце. Удельный вес извести, необходимый для вычисления объема пустых пор, измерялся пикнометрическим методом при помощи спирта, воды и ксилола и оказался равным  $2,25 \text{ г/см}^3$ .\*

Весы с образцом помещались в автоклав, давление пара в котором равномерно повышалось при помощи автоматического регулятора до 10 ати в течение 1 часа. Образец выдерживался под этим давлением в течение 9 часов. Выпуск пара производился равномерно в течение 1 часа 15 минут. До поднятия давления образец в автоклаве весил 80,8 г и содержал 71,2 г сухого вещества  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  и 9,6 г воды. В период поднятия пара вес образца увеличился на 11,5 г и затем, в течение нескольких часов, еще на 0,6 г. Далее, до конца режима, вес образца оставался постоянным.

Предполагая, что образец в момент достижения максимального веса обладал температурой, равной температуре в автоклаве, т. е.  $182^\circ$ , и что необходимое для этого (от начальной температуры  $16^\circ$  до конечной  $182^\circ$ )

\* Анализы проводил сотрудник Института строительства и строительных материалов АН ЭССР К. К. Эскуссон.

количество тепла достигалось за счет конденсирующейся в нем воды, а также зная удельную теплоемкость (1 кал/г град) и среднюю теплоту конденсации воды в этом температурном промежутке (540 кал/г град), мы вычисляли удельную теплоемкость извести следующим образом:

1) количество тепла, освобождающееся при конденсации 12,1 грамма воды, равно

$$12,1 \cdot 540 = 6534 \text{ кал};$$

2) расход тепла на нагревание воды, находящейся в образце в начале запаривания, до 182° равен

$$9,6 \cdot 166 = 1594 \text{ кал};$$

3) количество тепла, израсходованное в период впуска пара на повышение температуры непрерывно конденсирующейся в образец воды до конечной температуры 182°, равно

$$12,1 \cdot 166 \cdot \frac{1}{4} = 502 \text{ кал};$$

4) количество тепла, израсходованное на повышение температуры извести, равно

$$6534 - 1594 - 502 = 4438 \text{ кал};$$

5) удельная теплоемкость извести равна

$$\frac{4438}{166 \cdot 71,2} = 0,375 \text{ кал/г град.}$$

Аналогично предыдущему определялись и вычислялись удельные теплоемкости нескольких различных видов извести и песка. Результаты этих вычислений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Описание материала	Определенная удельная теплоемкость, кал/г град
Примененная в опытах техническая известь, гашенная в автоклаве	0,38
Техническая известь, гашенная в гасительном барабане Опытного завода	0,38
Чистая известь без дополнительного гашения под давлением	0,32
Неудовлетворительно гашенная известь, обусловившая на изделиях выбивку	0,24
Природный песок карьера завода «Кварц»	0,26
Дезинтегрированный песок с удельной поверхностью 1450 см <sup>2</sup> /г	0,20
Дезинтегрированный песок с удельной поверхностью 368 см <sup>2</sup> /г	0,21

Исходя из приведенных в таблице данных, при последующих вычислениях термического эффекта, образующегося в процессе твердения известково-песчаных изделий, у всех песков за удельную теплоемкость принималось 0,22 кал/г град и у извести — 0,38 кал/г град.

Известково-песчаные образцы, использованные для определения термического эффекта, изготовлялись из смесей, обладавших активностью и подготовкой, приведенными в табл. 2.

Запаривание образцов производилось на тех же весах при вышеприведенных условиях и одинаковых автоклавных режимах. Вес образцов и температура в автоклаве регистрировались в течение всего периода запаривания.



Таблица 2

Подготовка смесей	Удельная поверхность песка, $\text{см}^2/\text{г}$	Активность смеси, % CaO	Объемный вес образцов							
			1,5 $\text{г}/\text{см}^3$				1,8 $\text{г}/\text{см}^3$			
			Влажность, %	Содержание сухого вещества в образце, г			Влажность, %	Содержание сухого вещества в образце, г		
				песка	изве- сти	всего		песка	изве- сти	всего
Пропущенная через дезинтегратор смесь песка и гашеной известки	1108	15,0	9,8	54,3	15,7	70,0	4,6	59,8	17,4	77,2
То же	939	16,0	9,9	53,1	16,8	69,9	3,6	59,6	18,9	78,5
То же	387	7,7	10,7	61,5	7,9	69,4	3,5	69,8	9,1	78,9
То же	324	8,7	9,9	60,8	9,1	69,9	3,6	68,5	10,3	78,8

Термический эффект образцов вычислялся по изменениям показаний весов во время запаривания по описанному выше принципу, исходя из следующих упрощающих предпосылок.

1. Температура образца повышается только за счет теплоты конденсирующегося в него водяного пара. Обмен теплоты через излучение и теплопроводность не учитывается.

2. Конденсационным теплом водяного пара в периоды поднятия и спуска давления пара считалось арифметическое среднее от величин конденсационного тепла, соответствовавших начальной и конечной температурам тех же периодов.

3. При изменении веса не учитывалось различие в объемах образца и уравнивающего его дополнительного груза и обусловленное этим различие изменений веса, что связано с изменением плотности пара во время запаривания. Соответствующие вычисления показали, что их влияние находится вне пределов точности взвешивания.

Результаты названных вычислений приведены в табл. 3. В этой таблице показаны также прочность на сжатие и относительное количество образовавшейся при запаривании растворимой  $\text{SiO}_2$ .

Из табл. 3 видно, что определенный вышеописанным образом термический эффект, проявляющийся при образовании силикальцитных изделий, формованных из дезинтегрированных смесей, существенно не зависит от их дисперсности и активности и от количества известки, входящейся на единицу поверхности песка и смеси. В то же время зависимость его от объемного веса изделия очевидна. Интересно отметить, что при меньшем объемном весе термический эффект значительно больше, чем в случае более плотных образцов. В целом таково же положение с образованием растворимой  $\text{SiO}_2$ . У образцов меньшей плотности растворимой  $\text{SiO}_2$  образуется больше. Видно также, что прочность на сжатие изделий при различной дисперсности песка и разной активности известки с увеличением содержания растворимой  $\text{SiO}_2$  не повышается, как это утверждают некоторые авторы (РОСНИИМС).

В целях получения более детального представления о протекании термического процесса во время запаривания были произведены вышеописанные вычисления термического эффекта также и по отдельным про-

Таблица 3

Удельная поверхность песка, $\text{см}^2/\text{г}$	Активность смеси, % СаО	Объемный вес смеси $1,5 \text{ г}/\text{см}^3$			Объемный вес смеси $1,8 \text{ г}/\text{см}^3$			Количество СаО в смеси на $1 \text{ м}^2$ поверхности, г
		Вычисленный термический эффект при поднятии и выдерживании давления пара, кал/г	Прочность образца на сжатие, $\text{кг}/\text{см}^2$	Растворимая $\text{SiO}_2$ , %	Вычисленный термический эффект при поднятии и выдерживании давления пара, кал/г	Прочность образца на сжатие, $\text{кг}/\text{см}^2$	Растворимая $\text{SiO}_2$ , %	
1108	15,0	31	491	23,0	20	892	19,6	1,7
939	16,0	50	463	23,9	15	908	21,4	2,3
387	7,7	38	184	10,2	20	367	9,0	2,2
324	8,7	34	222	10,9	15	412	10,7	3,1
Природный, смешанный	6,9	—	—	—	14	—	—	—
вручную	—	—	—	—	—	—	—	—
Среднее	—	38	—	—	17	—	—	—

Примечание. В опыте использовалась смесь извести и песка, пропущенная через дезинтегратор. Активность извести была 70%.

межуткам, зарегистрированным в течение всего процесса запаривания. Результаты этих вычислений изображены графически на рис. 8 и 9.

Из рисунков видно, что кривые проходят во всех случаях в пределах ошибки опыта примерно одинаково. В период поднятия пара подъем происходит более круто, причем он продолжается и в период постоянного давления пара, однако уже с меньшей крутостью. Примерно через

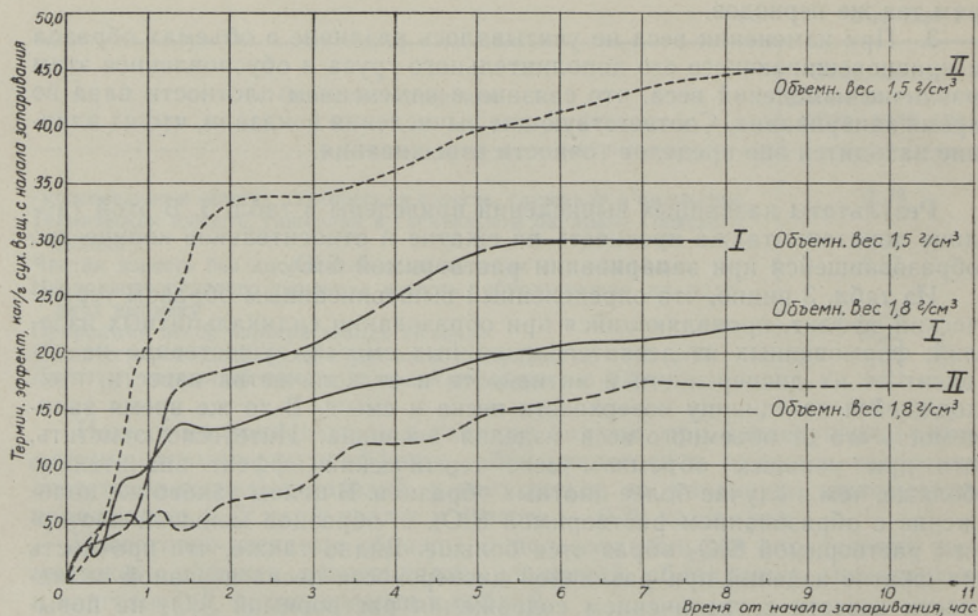


Рис. 8. Протекание термического эффекта у смесей I и II (с удельной поверхностью песка соответственно  $1108$  и  $939 \text{ см}^2/\text{г}$ ) по отдельным промежуткам измерений.

6—8 часов после начала запаривания подъем кривой прекращается. Как в дальнейшем будет явствовать из одного специального опыта, при длительном запаривании кривая начинает опускаться. Незакономерная форма кривой в начальный период поднятия давления пара обусловливается, по-видимому, тем, что температура образца незакономерно отстает от температуры, зарегистрированной в автоклаве. Кроме того, в период сравнительно быстрого роста температуры ошибки при измерениях температуры более значительны, чем в период постоянного давления пара.

Принимая во внимание вышеупомянутую схему вычисления, по которой термический эффект определяется по разности между количеством воды, фактически конденсировавшейся в образец, и теоретически вычисленным количеством конденсата, необходимым для нагревания до соответствующей температуры, случаи, когда температура образца отстает от температуры в автоклаве, должны в наших вычислениях отображаться в виде экзотермического эффекта. Этим объясняется также кажущийся большой эффект, проявляющийся при температуре ниже  $100^{\circ}$ .

Как видно из табл. 3, суммарный экзотермический эффект образования силикальцитных изделий невысоких объемных весов составляет около 40 калорий на один грамм сухого вещества. Поскольку же литые силикальцитные изделия Опытного завода МПСМ ЭССР обладают примерно такими же объемными весами, надо полагать, что при заводском изготовлении изделий вычисленный выше экзотермический эффект проявляется в таком же порядке. Принимая во внимание, что в автоклав одновременно загружается  $15 \text{ м}^3$  силикальцитных изделий, проявляющийся при их запаривании суммарный экзотермический эффект должен составить около  $1,6 \cdot 15 \cdot 40 = 960$  тоннакалорий, или около  $960 : 540 = 1,8$  тонны экономии пара.

В целях более детального выяснения, зависит ли термический эффект при равной дисперсности песка от количества извести в смеси, песок, размолотый в дезинтеграторе до удельной поверхности  $1108 \text{ см}^2/\text{г}$ , был тщательно перемешан вручную с четырьмя различными количествами из-

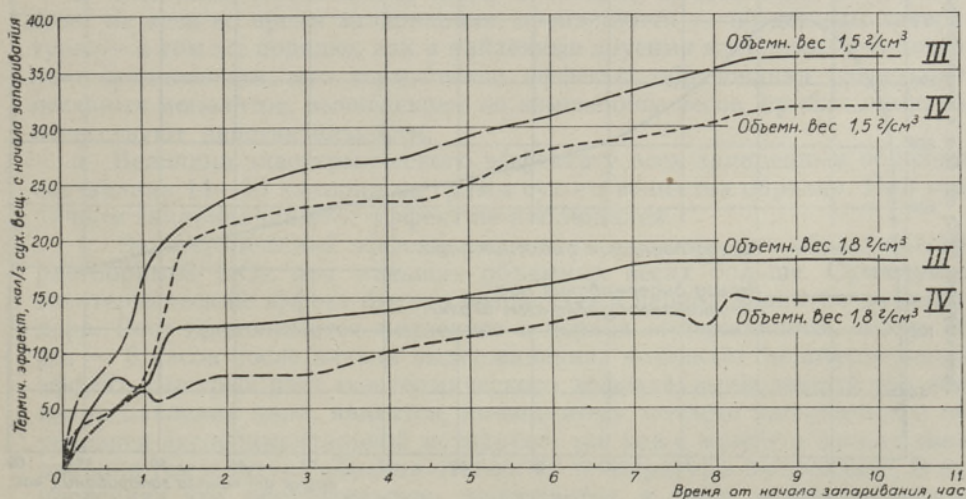


Рис. 9. Протекание термического эффекта у смесей III и IV (с удельной поверхностью песка соответственно 387 и  $324 \text{ см}^2/\text{г}$ ) по отдельным промежуткам измерений.

вести. Из подготовленных таким образом смесей были изготовлены образцы с объемным весом 1,8. Затем эти образцы были подвергнуты запариванию, во время которого вышеописанным способом были зарегистрированы изменения их веса. Данные, характеризующие указанные образцы и проявившийся при их запаривании термический эффект, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Удельная поверхность песка, см <sup>2</sup> /г	Активность смеси, % СаО	Суммарный термический эффект, кал/г	Прочность образца на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	Количество растворимой SiO <sub>2</sub> , %
1108	3,5	18	198	5,1
1108	10,0	19	477	16,3
1108	15,2	24	708	18,3
1108	25,0	24	673	16,7

Из таблицы видно, что при одном и том же песке и равной плотности образца проявляющийся при монолитизации экзотермический эффект не зависит сколько-нибудь существенно от активности смеси. При этом в прочности образца и в количестве образующейся во время запаривания растворимой SiO<sub>2</sub> происходят в зависимости от активности смеси заметные изменения.

Чтобы выяснить, проявляется ли в какой-либо мере определенный вышеописанным способом термический эффект в уже затвердевших образцах, из дезинтегрированной смеси с удельной поверхностью песка 1285 см<sup>2</sup>/г и активностью 23,8% СаО был изготовлен образец с объемным весом 1,6. Изменения веса образца во время запаривания регистрировались описанным выше способом. Вычисления дали экзотермический эффект в 48 кал/г. На следующий день образец вновь запаривался при тех

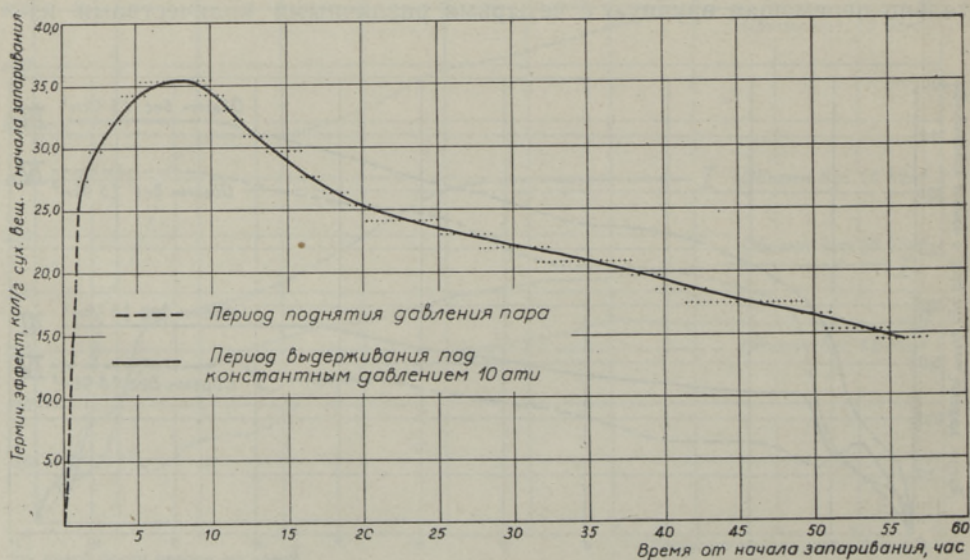


Рис. 10. Термический эффект образца в автоклаве при длительном запаривании. (Удельная поверхность песка 2474 см<sup>2</sup>/г; объемный вес 1,6 г/см<sup>3</sup>; активность смеси 33% СаО; формовочная влажность 8,9%.)

же условиях. Вычисления, произведенные по тому же способу, показали эндотермический эффект величиной в 8 кал/г.

Были произведены также измерения веса образца в течение продолжительного времени (56 часов). Песок вместе с гашеной известью размалывался в дезинтеграторе. Активность смеси — 33% CaO, удельная поверхность песка в нем — 2474 см<sup>2</sup>/г, объемный вес образца — 1,6 г/см<sup>3</sup>. Результаты названного опыта изображены на рис. 10.

Как видно из рисунка, экзотермический эффект в образце проявляется в течение первых 8 часов запаривания. Суммарная величина эффекта — 36 кал/г. При дальнейшем запаривании проявляется эндотермия. Падение кривой эндотермии вначале крутое, при дальнейшем запаривании (через 20 часов) оно менее резко. Не имеется признаков того, чтобы этот процесс закончился и после 56 часов. В сумме экзотермический эффект уменьшился до 14 кал/г.

В целях проверки точности результатов взвешивания образцов в автоклаве было произведено несколько дополнительных опытов. Эти опыты проводились таким образом, что исследуемые пески или образцы помещались в равных условиях на обе стороны весов. При запаривании песков два различных песка помещались на обе стороны весов в одинаковых по весу коробочках из одной и той же фильтровальной бумаги. Пески не увлажнялись, и навески ставились в коробочки сухими. Образцы формовались при точно равных влажностях, весе и объемном весе, при одинаковой форме и размерах образца. Запаривание и регистрация изменений веса песков и образцов производились аналогично описанному выше.

Данные этих опытов также подтверждают вышеприведенные результаты.

### Общие выводы

1. Непосредственные измерения термодатчиками, а также вычисления изменений весов образца в автоклаве в части определения термического эффекта образования известково-песчаных материалов дают результаты одного и того же направления.

2. Удельные теплоемкости песка и извести, вычисленные по изменениям их веса во время запаривания, проявляются — по данным литературы — в том же порядке, как и найденные другими методами. Это позволяет предполагать, что термические эффекты образования известково-песчаных монолитов, вычисленные по изменениям весов, приближенно соответствуют действительности.

3. Величина экзотермического эффекта у всех запаренных образцов составляла 14—50 калорий на грамм сухого вещества образца. При вторичном запаривании этот эффект не наблюдался.

4. Экзотермический эффект, равно как и количество образующейся растворимой SiO<sub>2</sub>, при меньших объемных весах больше. Суммарный экзотермический эффект быстро возрастает в период поднятия давления пара. Рост продолжается медленнее в период выдерживания, затем, через ~ 8 часов после начала выдерживания, возникает эндотермический эффект. Быстрый рост экзотермического эффекта, вычисленный при поднятии давления пара, является, по-видимому, отчасти кажущимся и обусловлен экспериментальной методикой, так как с момента начала запаривания температура образца отстает от температуры в автоклаве. В вычислениях это обстоятельство выражается в виде экзотермического эффекта. Экзотермия проявляется у всех образцов более или менее одинаково.

5. Увеличение количества извести в образце (до оптимального) повышает его прочность, но при этом существенного изменения экзотермического эффекта не замечается. Количество же растворимой  $\text{SiO}_2$  увеличивается.

6. Монолиты с меньшими объемными весами имеют больший термический эффект.

Приведенные результаты исследования трудно объяснить на основании теории образования известково-песчаных материалов, по которой монолит образуется под влиянием гидросиликата кальция, возникающего при реакции водных растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

Если же принять во внимание приведенные нами ранее точки зрения на образование известково-песчаного монолита<sup>[1]</sup> и, в особенности, если предположить, что замеченный термический эффект связан именно с образованием водных растворов сырьевых материалов, главным образом раствора  $\text{SiO}_2$ , и что структура изделий и связанная с ней прочность образуется в основном в процессах диффузии, типичных для происходящих в твердой фазе реакций, то наши выводы станут более понятными.

У сырья меньшей плотности (с меньшим объемным весом) контакт между частицами извести и песка хуже, и жидкой воды в их порах находится относительно больше. Поэтому в этих системах имеются лучшие предпосылки для образования водных растворов сырьевых материалов, чем для соединения их в процессах диффузии. Естественно, соответственно больше и термический эффект. В том же направлении воздействуют меньшая гомогенность смеси и меньшая дисперсность песка. Увеличение количества извести не улучшает условий растворимости сырьевых материалов, в связи с чем не было возможно заметить изменение термического эффекта. Но при активизированном в дезинтеграторе песке высокой дисперсности (удельная поверхность  $1108 \text{ см}^2/\text{г}$ ) с увеличением содержания извести процессы диффузии развивались более интенсивно. Структура изделий совершенствовалась и соответственно повышались прочность на сжатие и количество растворимой  $\text{SiO}_2$ , перешедшей в новое структурное состояние.

Кроме того, при образовании монолитов с худшими строительно-техническими показателями (меньшая плотность изделия, худшее смешение и меньшая дисперсность смеси) термический эффект, по-видимому, больше. Возможно, что это интересное явление можно будет в будущем практически использовать при интерпретации образования структур с небольшой погодоустойчивостью и слабой стойкостью против коррозии. В этой части в дальнейшем следует произвести соответствующие специальные исследования.

В заключение автор выражает глубокую благодарность инженерам Х. Тоомель, В. Рюютель, К. Эскуссон и техникам А. Пыльд и А. Кильксон, принимавшим участие в настоящей работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Хинт, О некоторых основных вопросах автоклавного изготовления известково-песчаных изделий, Таллин, Эстгосиздат, 1954.

*Институт строительства и строительных материалов  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
7 II 1957

## LUBJA-LIIVA SEGUST VALMISTATUD MONOLIITIDE AUTOKLAAVSEL KUJUNEMISEL TOIMUVATE PROTSSESSIDE TERMIILISE EFEKTI MÖÖTMISEST

J. Hint,  
tehniliste teaduste kandidaat

### Resümee

Lubja-liiva segudest vormitud toodete autoklaavsel kujunemisel toimuvad protsessid ja nende termiline iseloom on senini lõplikult selgitamata. 1953. aastal tegi autor rea katseid nende protsesside termilise efekti otseseks mõõtmiseks termopaaride abil. Sellega ühenduses lahendati rida metoodilisi küsimusi. Selgitati välja termopaaride juhtmete ots-tarbekohane väljatoomisviis autoklaavist (joon. 1) ja töötati välja nii eraldi kui ka metallploki sees asetsevate spetsiaalsete väikeste hermeetiliselt suletud proovikehade-autoklaavide konstruktsioon (joon. 4). Autoklaavis asetseva proovikehade keskpunkti temperatuuri mõõtmisel saavutati täpsus  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . Nende mõõtmiste abil ei olnud võimalik fikseerida termilise efekti suurust. Katsete kordamise kaudu, muutmata mõõtmisüsteemis proovikehade paigutust ja elektrilisi lülitusi temperatuuride mõõtmiseks, saadi andmed temperatuuride diferentside erinevuste kohta, nn.  $\Delta^2\theta$  kõverate jaoks (joon. 2 ja 3). Need leiti vastavate korduskatsetulemuste mahaarvamise teel esimese katse tulemustest. Analüüsides neid kõveraid oli võimalik kõige üldisemal kujul fikseerida vaid seda, et lubja-liiva segude autoklaavsel kivinemisel esineb termiline efekt suhteliselt pika ajavahemiku kestel ja on summaarselt eksotermilise iseloomuga.

1955/1956. aastal töötati välja kaudne meetod termilise efekti mõõtmiseks. Selle aluseks on järgmine kaalutus: küllalt poorse proovikeha kaal peab autoklaavi auru sisse-laskmisel suurenema sinna kondenseeruva vee arvel momendini, mil proovikeha temperatuur on võrdustunud aururuumi temperatuuriga. Konstantse temperatuuri saavutamise järel aga on proovikeha kaal kivinemisprotsesside termilisest efektist. Autoklaavis toimub proovikehade raskuse muutumise fikseerimine spetsiaalse kaalu abil (joon. 7), mis on paigutatud autoklaavi ja mille mõõteskaalat jälgitakse läbi vaateakna [1]. Autoklaav ise ja kõik sinna asetatud esemed ning toorproovikehad soojenevad aurusurve tõstmise perioodil ainult auru kondenseerumise tagajärjel. Teades proovikeha soojusmahutavust on võimalik teoreetiliselt välja arvutada proovikeha maksimaalse temperatuuri saavutamiseks vajalikku kondensaadi hulka. Selle ja proovikehasse tegelikult kondenseerunud veehulkade vahe annab võimaluse termilise efekti arutamiseks auru tõstmise perioodil. Konstantse aurusurve juures toimuvad kaalumutused saab aga otseselt ümber arvutada termiliseks efektiks.

Sellisel meetodil määrati katsetel kasutatud toormaterjalide erisoojused (tabel 1) ja mitmesuguse erineva koosseisuga ning tihedusega proovikehade summaarne termiline efekt (tabel 3 ja 4). Viimase muutuse dünaamika on kujutatud joonistel 8, 9 ja 10.

Kirjeldataud mõõtmised näitavad, et lubjast ja liivast valmistatud monoliitide kujunemisel esineva eksotermilise efekti suurus on segude iseloomust ja toodete tihedusest. Katsetel mõõdetud suurused olid  $14\div 50$  kalorit proovikeha kuivaine grammi kohta.

Lõpuks olgu märgitud, et kõnesolevad katsetulemused on rohkem kooskõlas autori varem avaldatud seisukohtadega kui vastava senini üldist tunnustust leidnud teooriaga lubjast ja liivast valmistatud toodete struktuuri kujunemise kohta [1].

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut

Saabus toimetusse  
7. II 1957

## MESSUNGEN DES THERMISCHEN EFFEKTS VON PROZESSEN, DIE BEI DER AUTOKLAVEN ANFERTIGUNG VON KALKSANDMONOLITHEN STATTFINDEN

J. Hint

### Zusammenfassung

Die bei der Anfertigung von Kunststeinen aus Kalksandmischungen stattfindenden Prozesse und ihr thermischer Charakter sind bisher noch nicht eingehend geklärt worden. Im Jahr 1953 wurde vom Autor eine Reihe von Versuchen angestellt, die eine Vermessung des thermischen Effekts dieser Prozesse mittels des Thermoelements bezweckten.

In Verbindung damit wurden etliche methodische Fragen gelöst. Es wurde eine Methode zur Herausführung der Drähte des Thermoelements aus dem Härtekessel (dem Autoklav) (Abb. 1) wie auch die Konstruktion gesonderter und in Metallblöcke eingebauter kleiner, hermetisch verschlossener spezieller Härtekessel ausgearbeitet.

Doch konnte durch diese Messungen die Grösse des thermischen Effekts nicht festgestellt werden. Bei der Wiederholung dieser Versuche, ohne die Stellung der Probewürfel im Mess-System oder der elektrischen Kontakte, die der Temperaturmessung dienen, irgendwie zu verändern, wurden Angaben über die Verschiedenheiten der Temperaturdifferenzen für die sogenannten Kurven  $\Delta^2 t$  ermittelt. Sie wurden durch Subtraktion der beim wiederholten Versuch erzielten Resultate von den Angaben des ersten Versuchs gefunden.

Durch Analyse der Kurven war im allgemeinen nur feststellbar, dass bei der autoklaven Abhärtung der Kalksandmischungen sich ein thermischer Effekt von verhältnismässig langer Dauer zeigt, der summarisch einen exothermischen Charakter aufweist.

Im Jahre 1955/1956 wurde eine indirekte Methode zur Messung des thermischen Effekts ausgearbeitet. Ihr liegt folgender Gedankengang zugrunde.

Während der Dampfdruck im Härtekessel gesteigert wird, vergrössert sich nämlich das Gewicht des porösen Probewürfels auf Kosten des sich darauf verdichtenden Dampfes. Es dauert das bis zum Zeitpunkt, wo die Temperatur des Probewürfels die im Härtekessel herrschende Temperatur erreicht hat. Nachdem eine konstante Temperatur erlangt ist, hängt das Gewicht des Probewürfels vom thermischen Effekt des Versteinerungsprozesses ab.

Gewichtsänderungen, die die Probewürfel im Härtekessel erfahren, werden mittels einer speziellen Waage fixiert (Abb. 7), die im Härtekessel angebracht ist und deren Skala durch ein Guckfenster verfolgt werden kann [1].

Der Härtekessel und alle in ihm befindlichen Körper und Rohstücke erwärmen sich in der Periode der Erhöhung des Dampfdrucks nur durch Kondensierung des Dampfes. Da aber die Wärmekapazität des Probewürfels bekannt ist, so ist es möglich, die zur Erreichung maximaler Temperatur benötigte Menge des Kondensats theoretisch zu errechnen.

Die Differenz zwischen dieser und der faktischen Menge des im Probewürfel befindlichen kondensierten Wassers gibt die Möglichkeit, den thermischen Effekt während der Dampfdrucksteigerung zu ermitteln.

Bei konstantem Dampfdruck kann man aber die stattfindenden Gewichtsänderungen direkt in thermischen Effekt umrechnen. Nach dieser Methode ist die spezifische Wärme der im Laufe der Versuche benutzten Rohmaterialien (Tabelle 1), sowie der summarische Effekt etlicher Probewürfel von verschiedener Zusammensetzung und Dichte festgestellt worden (Tabelle 3 und 4). Die Dynamik der Veränderung dieses Effekts ist auf Abb. 8, 9 und 10 graphisch dargestellt.

Die beschriebenen Messungen zeigten, dass die bei der Bildung von Kalksandmonolithen erreichbare Grösse des exothermischen Effekts vom Charakter der Mischungen und der Dichte der Probewürfel abhängt. Die im Laufe der Versuche gemessenen Grössen ergaben 14÷50 Kalorien auf je ein Gramm der trockenen Probewürfelmasse. Zusammenfassend kann man behaupten, dass die Resultate der Versuche, insofern sie die Probleme der Struktur von Kalksanderzeugnissen angehen, mit den vom Autor früher vertretenen Standpunkten im Einklang stehen.

*Institut für Bauwesen und Baumaterialien  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*

Eingegangen  
am 7. Febr. 1957