



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 233 120 A1

4(51) C 04 B 28/18
C 04 B 28/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B / 265 461 5

(22) 20.07.84

(44) 19.02.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Herr, Roland, Dr.-Ing.; Bade, Thomas, Dipl.-Ing.; Wieker, Wolfgang, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Jurga, Ursula; Priem, Gabriele, Dipl.-Chem., DD

(54) Kalk-Kieselsäure-Gemisch zur Herstellung dampfgehärteter Calciumhydrat-Formkörper

(57) Erfindungsbetreff ist ein Kalk-Kieselsäure-Gemisch zur Herstellung dampfgehärteter CS-Formkörper und ein Verfahren zur Herstellung dieser aus dem Gemisch. Die CS-Formkörper sind universell für alle Aufgaben der Wärme- und Schalldämmung bis zu 850 °C einsetzbar. Erfindungsziel ist das Vermeiden des unter hohem Aufwand durchgeführten Vorreaktionsprozesses zur Stabilisierung der Kalk-Kieselsäure-Suspension bei der Herstellung dampfgehärteter CS-Formkörper. Erfindungsaufgabe ist die Entwicklung eines Kalk-Kieselsäure-Gemisches zur Herstellung dampfgehärteter CS-Formkörper, das unter Vermeidung des Vorreaktionsprozesses zu einem sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Gel umsetzbar ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung dampfgehärteter CS-Formkörper aus einem Gemisch. Das erfindungsgemäße Kalk-Kieselsäure-Gemisch enthält als reaktionsfähige SiO₂-Komponente einen SiO₂-reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von aktivierten Silikaten mit einer in der Erfindungsbeschreibung angeführten chemischen Zusammensetzung, Korngrößenverteilung, einem spezifischen Porenvolumen und einer spezifischen Oberfläche. Die Herstellung der CS-Formkörper ist der Erfindungsbeschreibung zu entnehmen.

Erfindungsanspruch:

1. Kalk-Kieselsäure-Gemisch zur Herstellung dampfgehärteter Calciumsilikathydrat-Formkörper mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitfähigkeit und ausreichender mechanischer Festigkeit, bestehend aus einer reaktionsfähigen CaO-, einer reaktionsfähigen SiO₂-Komponente und Wasser und gegebenenfalls einer Faserkomponente, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Kalk-Kieselsäure-Gemisch als reaktionsfähige SiO₂-Komponente einen SiO₂-reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereiteten Schichtsilikaten, mit einer chemischen Zusammensetzung (in Ma.-%)

SiO ₂	zwischen	70	und	98
Al ₂ O ₃	zwischen	0,1	und	20
Fe ₂ O ₃	zwischen	0,1	und	3,5
CaO	zwischen	0,01	und	3,0
MgO	zwischen	0,1	und	10,0
TiO ₂	zwischen	0,2	und	4,5
K ₂ O	zwischen	0,01	und	3,0
Na ₂ O	zwischen	0,01	und	1,0
Cl ⁻	zwischen	0,01	und	0,50
NO ₃ ⁻	zwischen	0,01	und	0,50
Glühverlust				
1050 °C, 1 h		0,01	und	20,0

in einer Korngrößenverteilung

40 Ma.-%	kleiner als	0,5 µm
55 Ma.-%	kleiner als	1,0 µm
70 Ma.-%	kleiner als	2,0 µm
95 Ma.-%	kleiner als	5,0 µm
100 Ma.-%	kleiner als	10,0 µm

mit einem spezifischen Porenvolumen zwischen 0,50 und 2,00 cm³/g und einer spezifischen Oberfläche zwischen 50 und 250 m²/g enthält.
2. Kalk-Kieselsäure-Gemisch nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als reaktionsfähige SiO₂-Komponente den SiO₂-reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Pyrophyllit, Glimmer, Hydroglimmer, Montmorillonit, Vermiculit, Kaolinit, Dickit oder Nackrit oder deren natürlich vorkommender Gemenge wie Tone oder Kaoline oder Lehme, enthält.
3. Kalk-Kieselsäure-Gemisch nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als reaktionsfähige SiO₂-Komponente den SiO₂-reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Talk, Antigorit (Serpentin) oder Chrysotil (Faserseerpentin) enthält.
4. Kalk-Kieselsäure-Gemisch nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß es die reaktionsfähige CaO- und die reaktionsfähige SiO₂-Komponente in einem Molverhältnis von CaO:SiO₂ zwischen 0,7:1 und 1,3:1, vorzugsweise zwischen 0,95:1 und 1,05:1, enthält.
5. Kalk-Kieselsäure-Gemisch nach den Punkten 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß es ein Wasser-Gesamtfeststoff-Verhältnis zwischen 2:1 und 20:1, vorzugsweise zwischen 3:1 und 10:1, enthält.
6. Kalk-Kieselsäure-Gemisch nach den Punkten 1. bis 5., **gekennzeichnet dadurch**, daß es die Faserkomponente, vorzugsweise eine Aluminiumsilikatfaser-Komponente, in einem Faser-Gesamtfeststoff-Verhältnis zwischen 1:10 und 1:50 enthält.
7. Verfahren zur Herstellung dampfgehärteter Calciumsilikathydrat-Formkörper mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitfähigkeit und ausreichender mechanischer Festigkeit aus einem Kalk-Kieselsäure-Gemisch nach den Punkten 1. bis 6. **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Kalk-Kieselsäure-Gemisch bei einer Temperatur zwischen 20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 100°C, während einer Zeit zwischen 24 Stunden und 10 Minuten, vorzugsweise zwischen 10 und 60 Minuten, zu einem sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Gel umsetzt, anschließend das Gel formt, die grünen Formkörper hydrothermal härtet und bis zur Massekonstanz trocknet.
8. Verfahren nach Punkt 7. **gekennzeichnet dadurch**, daß man das sedimentationsstabile Kalk-Kieselsäure-Gel nach dem Pfannenguß- oder Filterpreßverfahren formt.
9. Verfahren nach Punkt 7. **gekennzeichnet dadurch**, daß die hydrothermale Härtung der grünen Formkörper in einem Autoklaven bei einem Dampfdruck zwischen 0,5 und 5 MPa während einer isothermalen Haltezeit zwischen 1 Stunde und 6 Stunden erfolgt.
10. Verfahren nach Punkt 7. **gekennzeichnet dadurch**, daß die Trocknung der hydrothermal gehärteten Formkörper bei einer Temperatur zwischen 40°C und 250°C bis zur Massekonstanz erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Kalk-Kieselsäure-Gemisch zur Herstellung dampfgehärteter Calciumsilikathydrat-Formkörper mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitfähigkeit und ausreichender mechanischer Festigkeit, bestehend aus einer reaktionsfähigen CaO-, einer reaktionsfähigen SiO₂-Komponente und Wasser und gegebenenfalls einer Faserkomponente, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Calcium-Silikathydrat-Formkörper aus dem Kalk-Kieselsäure-Gemisch. Diese Formkörper sind universell für alle Aufgaben der Wärme- und Schalldämmung im Temperaturbereich bis zu 850°C, beispielsweise für Warmedämmaufgaben im Bauwesen, Schiffsbau, Reaktor- und Trocknerbau und in der Metallurgie, einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Umsetzung von Calciumoxid CaO und/oder Calciumhydroxid Ca(OH)₂ mit Siliziumdioxid SiO₂ unter hydrothermalen Bedingungen zwecks Bildung von Calciumsilikathydratphasen mit Bindeeigenschaften ist seit vielen Jahren bekannt und bildet die Grundlage für einen bedeutenden Industriezweig bei der Herstellung von Kalksandsteinen, großformatigem Silikatbeton und

on Gassilikatbeton. Der Gassilikatbeton ist gegenwärtig der am meisten verwendete Wärmedämmstoff auf Calciumsilikatbasis. Neben den durch gasbildende Treibmittel künstlich porosierten Gassilikatbetonen wurden in der Vergangenheit zahlreiche Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Formkörpern aus Calciumsilikathydrat entwickelt. Die Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Calciumsilikathydrat-Formkörpern (im folgenden stets als CS-Formkörper bezeichnet) beruhen im wesentlichen auf der Herstellung einer sedimentationsstabilen Suspension aus feindisperser Kieselsäure, feindispersen Kalk, gegebenenfalls Faserzusätzen und Wasser, der hydrothermalen Härtung dieser Suspension im Autoklaven und der anschließenden Verdampfung des überschüssigen Wassers. Die Porosität der mikroporösen CS-Formkörper und damit verbunden ihr Masse-Leistungs-Verhältnis wird wesentlich durch den Anteil an verdampfbarstem Wasser bestimmt. CS-Formkörper mit mikroporösem Gefüge weisen wesentlich höhere Gebrauchswerteigenschaften als herkömmliche Gassilikatbetone auf; sie besitzen insbesondere niedrigere Rohdichten, geringere Wärmeleitzahlen und eine höhere Anwendungsgrenztemperatur.

Das Hauptproblem, hochleistungsfähige CS-Formkörper nach diesem Verfahren zu entwickeln besteht nun darin, eine sedimentationsstabile Suspension mit einem hohen Wasser-Feststoff-Verhältnis herzustellen, um dem resultierenden Formkörper eine geringere Rohdichte, eine hohe Porosität und eine niedrige Wärmeleitzahl zu verleihen.

Nun wurde versucht, die Stabilität der Kalk-Kieselsäure-Suspensionen, die eine Schlüsselstellung im Verfahren einnimmt, dadurch zu verbessern, indem die technisch nur sehr schwer mahlbare SiO_2 -Komponente Quarzsand durch andere SiO_2 -Quellen, wie beispielsweise Diatomeen-Erde, expandierten Perlit, Fällungskieselsäure oder pyrogen hergestellte Kieselsäure ersetzt wurde.

Die Verwendung von Diatomeen-Erde (US-PS 3501 324) oder von Perlit (DE-AS 2627823) oder von Fällungskieselsäure (DE-AS 2601 683) oder von pyrogener Kieselsäure (DE-AS 2454857) als SiO_2 -Quelle hat bei der Herstellung von hochporösen CS-Formkörpern vergleichsweise zum Einsatz von feingemahlenem Quarzsand schon bedeutende Vorteile erbracht. Dadurch ist es nicht nur möglich geworden, die Werkstoffkennwerte Rohdichte und Wärmeleitzahl bedeutend zu senken, sondern auch quarzfreie, beim Trennen und Fügen keine quarzhaltigen Stäube emittierenden CS-Formkörper herzustellen.

Eine nähere Analyse der genannten Reaktionsgemische und Verfahren zeigt jedoch, daß diese SiO_2 -Rohstoffe in der Regel immer noch eine zu geringe chemische Aktivität aufweisen, was dem Fachmann bereits bei der Kenntnisnahme der Daten der spezifischen Oberfläche dieser SiO_2 -Quellen verständlich wird und was sich auch dadurch äußert, daß der in allen Verfahren beschriebene Vorreaktionsprozeß zur Bildung sedimentationsstabiler Kalk-Kieselsäure-Gele durch eine Reihe von verfahrenstechnischen Maßnahmen wie beispielsweise

- Erhöhung des chemischen Lösungsvermögens der wäßrigen Phase durch Zugabe von Chemikalien
- Durchführung des Vorreaktionsprozesses unter hydrothermalen Bedingungen
- Verwendung von Suspensionsstabilisierungsmitteln
- Einsatz von Kalkhydratsuspensionen mit besonders hohem Sedimentvolumen

gestützt werden muß.

So wurde beispielsweise in der DE-Patentschrift 2627823 ein chemisches Verfahren zur Aktivierung von Perlit durch den Zusatz von hochbasischen Verbindungen, vorrangig von Alkaliwasserglas, angewendet, mit dem Ziel, die Kieselsäureumsetzung in den Kalk-Perlit-Suspensionen und damit verbunden die Calciumsilikathydratgelbildung zu beschleunigen.

Weiterhin existieren eine Anzahl von thermischen Aktivierungsverfahren, bei denen der Vorreaktionsprozeß zur Bildung amorph oder halbkristalliner Calciumsilikathydratgele unter hydrothermalen Bedingungen bei Sattedampfdrücken entweder bis zu 0,8 MPa (DE-OS 2751 660) oder bei Sattedampfdrücken bis zu 1,7 MPa (DE-AS 2454875) durchgeführt wird.

Darüber hinaus wurden auch zahlreiche Versuche unternommen, die Sedimentation der Kalk-Kieselsäure-Suspensionen durch feindisperse Zusatzstoffe, beispielsweise durch den Zusatz des stark quellfähigen Dreischichttonminerals Bentonit (DE-PS 2832 125; US-PS 3501 324) oder beispielsweise durch den Zusatz von synthetischem Tobermorit und/oder Xonotlit (DE-PS 1012857) oder durch den Zusatz von synthetisch hergestelltem, aber nicht näher charakterisierten Calciumsilikathydraten (DE-PS 2832 125) zu verhindern oder zumindest zu vermindern. Dem gleichen Ziel dient auch die Verwendung von hochfeinteiligem, gemahlenem Asbest, wobei aber neben der Suspensionsstabilisierung gleichermaßen eine Steigerung der Biegezug- und Druckfestigkeit des Endproduktes bewirkt wird.

Eine weitere Verfahrensvariante zur Verhinderung des Absetzens der in der Regel zu groben Kieselsäurepartikel in Kalk-Kieselsäure-Suspensionen ist der Einsatz von speziell hergestellten Kalkhydratsuspensionen mit einem hohen Sedimentvolumen (DE-AS 27 12559) oder die Verwendung von hochreaktivem Branntkalk, der in einem Heißlöschverfahren (DE-AS 2537 687) zu einer feindispersen Calciumhydroxiddispersion umgesetzt wird.

Die aufgeführten Techniken und Verfahrensvarianten zur chemischen, thermischen und mechanischen Stabilisierung von Kalk-Kieselsäure-Suspensionen sind mit einem erheblichen stofflichen, energetischen und technologischem Aufwand verbunden, wodurch aber die Nachteile in Bezug auf die Eigenschaften der Endprodukte nicht in gewünschtem Maße beseitigt werden.

Verwendet man beispielsweise Bentonit in ausreichenden Mengen, um die Sedimentation der Kalk-Kieselsäure-Suspension so zu verzögern, daß ein Calciumsilikathydratformkörper von niedriger Rohdichte entsteht, so erreicht ein derartiger Formkörper nur eine geringe mechanische Festigkeit und hohe Schwindwerte beim Trocknungsprozeß.

Durch die Verwendung von feingemahlenem Asbest kann man sowohl die Stabilität von Kalk-Kieselsäure-Suspensionen verbessern, als auch Calciumsilikathydratformkörper mit niedriger Rohdichte und hoher Biegezugfestigkeit erzeugen, jedoch werden bei der Verarbeitung dieser Materialien beim Trennen und Fügen auf der Baustelle erhebliche Mengen an asbesthaltigen Stäuben freigesetzt, so daß die mit diesen Arbeiten betrauten Personen einer erheblichen Gesundheitsgefährdung unterliegen. Verzichtet man aber auf den Einsatz von Asbest, so neigen die gehärteten CS-Formkörper beim Trocknungsprozeß zur Rißbildung, so daß diese Produkte praktisch unbrauchbar sind.

Die Hauptnachteile der bekannten Verfahren zur Herstellung von mikroporösen CS-Formkörpern mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitzahl und ausreichender mechanischer Festigkeit bestehen insgesamt gesehen darin, daß zur chemischen, thermischen oder mechanischen Stabilisierung der Kalk-Kieselsäure-Suspensionen ein hoher zusätzlicher energetischer und/oder technologischer Aufwand erforderlich ist, so daß die Herstellung und Verwendung von mikroporösen CS-Formkörpern mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitzahl und ausreichender mechanischer Festigkeit weder im Bauwesen, noch im Schiffsbau, noch in der Verfahrenindustrie in einem Maße erfolgte, der den gegenwärtigen Forderungen zur Einsparung von Wärmeenergie durch Einsatz von Dämmstoffen mit einem hohen Masse-Leistungs-Verhältnis gerecht wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Vermeiden des unter hohem zusätzlichem energetischem und/oder technologischem Aufwand durchgeführten Vorreaktionsprozesses zur chemischen, thermischen oder mechanischen Stabilisierung der Kalk-Kieselsäure-Suspension bei der Herstellung dampfgehärteter Calciumsilikathydrat-Formkörper mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitzahl und ausreichender mechanischer Festigkeit.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Kalk-Kieselsäure-Gemisch zur Herstellung dampfgehärteter Calciumsilikathydrat-Formkörper mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitzahl und ausreichender mechanischer Festigkeit, bestehend aus einer reaktionsfähigen CaO -, einer reaktionsfähigen SiO_2 -Komponente und Wasser und gegebenenfalls einer Faserkomponente zu entwickeln, das unter Vermeidung des Vorreaktionsprozesses zu einem sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Gel umsetzbar ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung dampfgehärteter Calciumsilikathydrat-Formkörper aus dem Kalk-Kieselsäure-Gemisch.

Merkmale der Erfindung

Es wurde ein Kalk-Kieselsäure-Gemisch zur Herstellung dampfgehärteter Calciumsilikathydrat-Formkörper mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitzahl und ausreichender mechanischer Festigkeit, bestehend aus einer reaktionsfähigen CaO -, einer reaktionsfähigen SiO_2 -Komponente und Wasser und gegebenenfalls einer Faserkomponente, gefunden. Dieses Kalk-Kieselsäure-Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß es als reaktionsfähige SiO_2 -Komponente einen SiO_2 -reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereiteten Schichtsilikaten, mit einer chemischen Zusammensetzung (in Ma.-%)

SiO_2	zwischen 70	und 98
Al_2O_3	zwischen 0,1	und 20
Fe_2O_3	zwischen 0,1	und 3,5
CaO	zwischen 0,01	und 3,0
MgO	zwischen 0,1	und 10,0
TiO_2	zwischen 0,2	und 4,5
K_2O	zwischen 0,01	und 3,0
Na_2O	zwischen 0,01	und 1,0
Cl^-	zwischen 0,01	und 0,50
NO_3^-	zwischen 0,01	und 0,50
Glühverlust 1050°C, 1 h	zwischen 0,01	und 20,0

in einer Korngrößenverteilung

40 Ma.-%	kleiner als 0,5 μm
55 Ma.-%	kleiner als 1,0 μm
70 Ma.-%	kleiner als 2,0 μm
95 Ma.-%	kleiner als 5,0 μm
100 Ma.-%	kleiner als 10,0 μm

mit einem spezifischen Porenvolumen zwischen 0,50 und 2,00 cm^3/g und einer spezifischen Oberfläche zwischen 50 und 250 m^2/g enthält.

Als besonders vorteilhaft kann das Kalk-Kieselsäure-Gemisch als reaktionsfähige SiO_2 -Komponente den SiO_2 -reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Pyrophyllit, Glimmer, Hydroglimmer, Montmorillonit, Vermiculit, Kaolinit, Dickit oder Nackrit oder deren natürlich vorkommender Gemenge wie Tone oder Kaoline oder Lehme, enthalten.

Als besonders vorteilhaft kann ferner das Kalk-Kieselsäure-Gemisch als reaktionsfähige SiO_2 -Komponente den SiO_2 -reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Talk, Antigorit (Serpentin) oder Chrysotil (Faserserpentin) enthalten.

Die reaktionsfähige CaO - und die reaktionsfähige SiO_2 -Komponente des Kalk-Kieselsäure-Gemisches hat ein Molverhältnis von $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ zwischen 0,7:1 und 1,3:1, vorzugsweise zwischen 0,95:1 und 1,05:1. Als reaktionsfähige CaO -Komponente kann an sich bekannter Branntkalk und/oder Kalkhydrat mit hohem CaO -Gehalt eingesetzt werden.

Das Kalk-Kieselsäure-Gemisch kann ein Wasser-Gesamtfeststoff-Verhältnis zwischen 2:1 und 20:1, vorzugsweise zwischen 3:1 und 10:1 und gegebenenfalls die Faserkomponente, vorzugsweise eine Aluminiumsilikatfaser-Komponente, in einem Faser-Gesamtfeststoff-Verhältnis zwischen 1:10 und 1:50 enthalten.

Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung dampfgehärteter Calciumsilikathydrat-Formkörper mit niedriger Rohdichte, geringer Wärmeleitzahl und ausreichender mechanischer Festigkeit aus dem erfindungsgemäßen Kalk-Kieselsäure-Gemisch gefunden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Kalk-Kieselsäure-Gemisch bei einer Temperatur zwischen 20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 100°C, während einer Zeit zwischen 24 Stunden und 10 Minuten, vorzugsweise zwischen 10 und 60 Minuten, zu einem sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Gel umsetzt, anschließend das Gel formt, insbesondere mittels des Pfannenguß- oder Filtermeßverfahrens, die grünen Formkörper hydrothermal härtet, insbesondere in einem Autoklaven bei einem Dampfdruck zwischen 0,5 und 5 MPa während einer isothermalen Haltezeit zwischen 1 Stunde und 6 Stunden, und die hydrothermal gehärteten Formkörper bei einer Temperatur zwischen 40°C und 250°C bis zur Massekonstanz trocknet.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren SiO_2 -reichen Aufbereitungsrückstände fallen unter anderem bei den chemisch-technischen Verfahren der salz- und/oder salpetersauren Aluminiumextraktion aus thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schichtsilikaten und bei den chemisch-technischen Verfahren der salz- und/oder salpetersauren Nickel- und Magnesiumextraktion aus thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten an und weisen neben einer

günstigen chemischen Zusammensetzung eine hohe Dispersität, eine hohe spezifische Oberfläche und innere, funktionelle Hydroxylgruppen auf. So bestehen die einsetzbaren Aufbereitungsrückstände entsprechend ihrer mineralogischen Zusammensetzung zu 75 bis 95 Ma.-% aus Stoffen, die gegenüber alkalischen Lösungen sehr reaktionsfreudig sind, vorrangig aus röntgenamorpher Kieselsäure, aber auch aus reaktionsfähigem Metakaolinit. Das hochporöse Gefüge der Rückstandskieselsäure weist eine feinkapillare Porenstruktur mit einem spezifischen Porenvolumen zwischen 0,50 und 2,00 cm³/g auf. Die spezifische Oberfläche, gemessen nach BET, liegt im Wertebereich zwischen 50 und 250 m²/g. Die jeweilige Größe der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Porenvolumens der Rückstandskieselsäure ist vom Grad des Ausbringens der Verkomponenten Aluminium oder Magnesium aus den thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten abhängig. Infolge der günstigen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, der großen und leicht zugänglichen inneren Oberfläche der Extraktionsaufbereitungsrückstände sowie der Belegung der inneren Oberfläche mit funktionellen Hydroxylgruppen haben diese Rückstandskieselsäuren eine überdurchschnittlich hohe chemische Reaktionsfähigkeit gegenüber Calciumhydroxidlösungen. So beträgt die CaO-Bindung pro 1 g Extraktionsaufbereitungsrückstand bei einer Reaktionstemperatur von 20°C, ermittelt in Schüttelversuchen mit anfänglich gesättigter Calciumhydroxidlösung und einem Molverhältnis von CaO:SiO₂ + Al₂O₃ gleich 1:1 nach

1 Tag zwischen 160 und 190 mg CaO/1 g SiO₂-Rückstand
 3 Tagen zwischen 250 und 360 mg CaO/1 g SiO₂-Rückstand
 8 Tagen zwischen 500 und 600 mg CaO/1 g SiO₂-Rückstand.

Das Kalkbindungsvermögen der erfindungsgemäß einzusetzenden Rückstandskieselsäure übersteigt damit wesentlich, insbesondere im frühen Reaktionszeitraum das Kalkbindungsvermögen des hochdispersen SiO₂-Staubes, der als Nebenprodukt bei der Silizium- und der Ferrosiliziumproduktion anfällt und der entsprechend den Darlegungen in der Auslegeschrift DE-45 2454857 für die Herstellung von CS-Formkörpern als sehr geeignet befunden wurde. Für die SiO₂-Rückstände aus der Silizium- und der Ferrosiliziumproduktion wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie oben beschrieben, folgende Werte der CaO-Bindung gefunden, und zwar nach

1 Tag zwischen 40 und 60 mg CaO/1 g SiO₂-Staub
 3 Tagen zwischen 70 und 90 mg CaO/1 g SiO₂-Staub
 7 Tagen zwischen 140 und 160 mg CaO/1 g SiO₂-Staub
 8 Tagen zwischen 300 und 400 mg CaO/1 g SiO₂-Staub.

Die wesentlich höhere chemische Reaktivität der erfindungsgemäß einzusetzenden Kieselsäure aus der Extraktionsaufbereitung von Schichtsilikaten im Vergleich zur chemischen Reaktivität des SiO₂-Staubes, der als Nebenprodukt der Silizium- und der Ferrosiliziumproduktion anfällt, zeigt auch der Vergleich der Löslichkeit bei der SiO₂-Rückstände in Alkalilauge. Ausgehend von einem jeweils konstanten Verhältnis von Lauge zu Feststoff werden in Abhängigkeit von der Augenkonzentration bei 25°C und einer Umsetzungszeit von 3 h folgende SiO₂-Umsätze (in %) gefunden:

Augen- konzentration nMol KOH/l	SiO ₂ -Umsatz (Ma.-%)	
	SiO ₂ -Rückstand Extraktionsverfahren	SiO ₂ -Staub Ferrosilizium- produktion
1	7 ... 10	3 ... 4
1,15	30 ... 35	4 ... 6
1,30	40 ... 50	5 ... 12
1,50	45 ... 55	5 ... 12
1,90	50 ... 55	8 ... 15

Die Untersuchungen zur Herstellung einer sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Suspension mit einem hohen Wasser-Feststoff-Verhältnis haben nun ergeben, daß auf Grund dieser hohen und sehr schnell einsetzenden Kalkbindung in dem erfindungsgemäß einsetzbaren Kalk-Kieselsäure-Gemisch in technologisch einfacher Weise sedimentationsstabile Kalk-Kieselsäure-Gele hergestellt werden können, ohne, daß die aufgeführten Praktiken zur Stützung des technologischen Prozesses, wie

- Durchführung des Vorreaktionsprozesses unter hydrothermalen Bedingungen
- Verwendung von Suspensionsstabilisierungsmitteln
- Erhöhung des chemischen Lösungsvermögens der wäßrigen Phase durch Zugabe von Chemikalien
- Einsatz von Kalkhydratsuspensionen mit besonders hohem Sedimentvolumen zwingend erforderlich sind.

Die Herstellung der sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Gele erfolgt dadurch, daß man die Rückstandskieselsäure aus der chemischen Extraktionsaufbereitung von Schichtsilikaten mit Branntkalk und/oder Kalkhydrat in einem molaren Verhältnis von CaO:SiO₂ wie 0,7:1 bis 1,3:1, vorzugsweise von 0,95:1 bis 1,05:1 vermischt und eine Aufschlammung mit einem Wasser-Gesamtfeststoff-Verhältnis von 2:1 bis 20:1, vorzugsweise von 3:1 bis 10:1 herstellt. Die Bildung eines sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Gels kann nun sowohl bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von 20 bis zu 24 h als auch bei erhöhter Temperatur bis zu 100°C und Normaldruck vorgenommen werden, wobei sich die Geschwindigkeit der Gelbildung nach dem bekannten Temperatur-Zeit-Gesetz zur Beschleunigung chemischer Reaktionen bei einer Steigerung der Temperatur um jeweils 10°C etwa verdoppelt. Bei 90°C-Durchwärmung ist die Bildung eines sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Gels nach etwa 10 Minuten abgeschlossen.

Das Wasser-Gesamtfeststoff-Verhältnis, das bei der Herstellung des Kalk-Kieselsäure-Gels zur Anwendung kommt, wird wesentlich durch den nachfolgenden Schritt der Formgebung des Kalk-Kieselsäure-Gels bestimmt.

Bei der Anwendung des Pfannengußverfahrens werden Wasser-Gesamtfeststoff-Verhältnisse der Suspension von 2:1 bis 7:1 bevorzugt, wohingegen bei der Anwendung des Filterpreßverfahrens die Anwendung von Wasser-Gesamtfeststoff-Verhältnissen von 7:1 bis 30:1 möglich ist. Bei der Anwendung des Filterpreßverfahrens wird der Wassergehalt des Gels im Filterpreßprozeß auf Werte vermindert, die dann dem Wassergehalt der Formlinge des Pfannengußverfahrens entsprechen. Die hydrothermale Härtung der Kalk-Kieselsäure-Formkörper erfolgt mit Dampf im Autoklaven.

Die Bedingungen, unter denen die grünen CS-Formkörper im Autoklaven gehärtet werden, beeinflussen wesentlich die Phasenbildung der Calciumsilikathydrate und damit verbunden den Gebrauchswert der fertigen CS-Formkörper.

Bei einem Dampfdruck zwischen 0,5 und 2 MPa und einer isothermen Haltezeit von 2 bis 6 h entsteht als Reaktionsprodukt

überwiegend das wasserreiche Calciumsilikathydrat Tobermorit. Bei einem Dampfdruck zwischen 2 und 5 MPa und einer isothermen Haltezeit zwischen 1 und 6 h wird als Reaktionsprodukt überwiegend das wasserarme Calciumsilikathydrat Xonotlit gebildet. Die Bildung des wasserarmen Calciumsilikathydrates Xonotlit ist sehr erwünscht, weil der fertiggestellte CS-Formkörper bei thermischer Belastung weniger chemisch gebundenes Wasser abspaltet und deshalb eine geringere Brennschwindung und eine höhere Anwendungsgrenztemperatur aufweist.

Die hydrothermal gehärteten Formkörper werden nach der Entnahme aus dem Autoklaven im Temperaturbereich von 40 bis zu 250°C bis zur Massekonstanz getrocknet. Man erhält Formkörper, die auch ohne Zusatz von bewehrenden Fasern vollständig rissefrei sind.

Nach dem erfindungsgemäßen Gemisch und Verfahren können in technologisch einfacher Weise mikroporöse CS-Formkörper mit Rohdichten von 0,14 bis 0,20 kg/dm³ hergestellt werden. Die Herstellung von CS-Formkörpern mit höherer Rohdichte ist völlig problemfrei. Die Gesamtporosität der CS-Formkörper liegt zwischen 85 und 92 Vol.-%. Ihre Druckfestigkeit schwankt in Abhängigkeit von der Rohdichte zwischen 0,4 und 1,2 MPa. Bei Verwendung von bewehrenden Fasern, beispielsweise von Aluminiumsilikatfasern, können sowohl die Biegezugfestigkeit als auch die Druckfestigkeit über die genannten Festigkeitswerte hinaus gesteigert werden.

Das Erzeugnis eignet sich als thermisches Isoliermaterial im Temperaturfeld bis zu 800°C, wobei die Anwendungsgrenztemperatur von 800°C durch den 2%-Wert der linearen Brennschwindung nach 24-h-Temperaturbeaufschlagung bestimmt wird.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1

53 Masseteile Calciumhydroxid (97,5% CaO im geglähten Zustand) und 47 Masseteile des SiO₂-reichen Aufbereitungsrückstandes aus der Mineralsäuren Laugung von thermisch vorbehandelten Aluminiumschichtsilikaten werden mit Wasser vermischt, bis die Masse des Wassers das 6,3fache des Feststoffgehaltes beträgt. Die erhaltene Suspension wird zunächst in einem Turborührer homogenisiert und dann unter weiterem leichtem Rühren von Raumtemperatur auf 90°C erhitzt und während einer Haltezeit von 20 min unter fortwährendem leichtem Rühren zu einem sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Gel umgesetzt.

Das Kalk-Kieselsäure-Gel wird nach dem Pfannengußverfahren in Formkörper umgewandelt und in einem Autoklaven bei 240°C über eine Haltezeit von 4 h gehärtet. Dabei werden aus dem amorphen Calciumsilikathydratgel kristalline Calciumsilikathydrate gebildet. Mit Hilfe des Guinier-Röntgenverfahrens wurde gefunden, daß sich das hochporöse Calciumsilikathydratgerüst aus einer Mischung von Xonotlit und Tobermorit aufbaut. Das Umsatzprodukt ist vollständig quarzfrei.

Die gehärteten Formkörper werden bei 120°C über einen Zeitraum von 24 h bis zur Massekonstanz getrocknet. Man erhält ein Formerzeugnis mit einer Rohdichte von 0,14 kg/dm³ und einer Druckfestigkeit von 0,5 MPa. Die Wärmeleitzahl, die mit Hilfe der Heizdrahtmethode bestimmt wurde, beträgt bei einer Körpertemperatur von 120°C 0,06 W/m · K. Als Anwendungsgrenztemperatur werden 800°C empfohlen, weil die Brennschwindung bei 780°C und einer Temperaturbeaufschlagungsdauer von 24 h einen Wert von 1,8% hat und sehr nahe am zulässigen 2%-Grenzwert der linearen Brennschwindung liegt.

Beispiel 2

51 Masseteile Calciumhydroxid (97,5% CaO in geglähten Zustand) und 45 Masseteile des SiO₂-reichen Aufbereitungsrückstandes aus der Mineralsäuren Laugung von thermisch vorbehandelten Aluminiumschichtsilikaten werden mit 4 Masseteilen Aluminiumsilikatfaser und Wasser vermischt, bis die Masse des Wassers das 6,5fache des Feststoffgehaltes beträgt. Die Suspension wird in einem Turborührer homogenisiert und dann unter weiterem leichtem Rühren auf 90°C erhitzt und während einer Haltezeit von 20 Minuten unter fortwährendem leichtem Rühren zu einem Sedimentationsstabilen Kalk-Kieselsäure-Faser-Gel umgesetzt.

Das Kalk-Kieselsäure-Faser-Gel wird nach dem Pfannengußverfahren geformt und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben gehärtet und getrocknet.

Man erhält ein völlig rissefreies Formerzeugnis mit einer Rohdichte von 0,145 kg/dm³ und einer Druckfestigkeit von 1,1 MPa. Die Wärmeleitzahl bei 120°C beträgt 0,06 W/m · K. Die Brennschwindung nach 24-h-Temperaturbeaufschlagung bei 780°C beträgt 1,7%, so daß eine Anwendungsgrenztemperatur von 800°C vorliegt.

Beispiel 3

53 Masseteile Calciumhydroxid (97,5% CaO im geglähten Zustand) und 47 Masseteile des SiO₂-reichen Aufbereitungsrückstandes aus der Mineralsäuren Laugung von thermisch vorbehandelten Aluminiumschichtsilikaten werden mit Wasser vermischt, bis die Masse des Wassers das 12fache des Feststoffgehaltes beträgt. Die erhaltene Suspension wird zunächst in einem Turbomixer homogenisiert und dann unter weiterem Rühren von Raumtemperatur auf 90°C erhitzt und während einer Haltezeit von 20 Minuten zu einer Kalk-Kieselsäure-Suspension umgesetzt, die röntgenamorphes Calciumsilikathydrat enthält.

Die Kalk-Kieselsäure-Suspension wird nach dem Filterpreßverfahren in Formkörper umgewandelt, die ein Wasser-Feststoff-Verhältnis von 5,1:1 aufweisen. Die Formkörper werden unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 1 beschrieben, gehärtet und getrocknet.

Man erhält ein völlig rissefreies Formerzeugnis mit einer Rohdichte von 0,175 kg/dm³ und einer Druckfestigkeit von 0,65 MPa. Die Wärmeleitzahl bei 120°C beträgt 0,065 W/m · K. Die Brennschwindung nach 24-h-Temperaturbeaufschlagung bei 790°C beträgt 1,9%.