

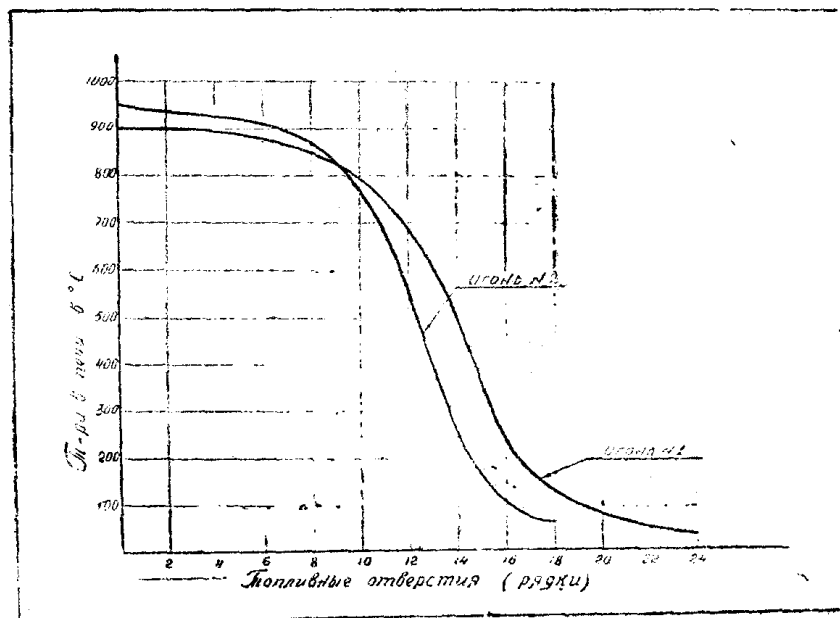
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ НА КАЧЕСТВО СТРОИТЕЛЬНОГО КИРПИЧА

П. Г. УСОВ

Добавка поваренной соли в глину при производстве строительного кирпича для сезонно-действующих заводов Сибири имеет большое значение. С понижением температуры замерзания воды представляется возможным удлинить период формования сырца за счёт более раннего начала сезона весной и позднего его окончания осенью.¹⁾

По сообщению заместителя министра промышленности строительных материалов РСФСР зимой 1951—52 гг. предполагается испытать изготовление кирпича с добавками растворимых солей в более широких масштабах [2].

В г. Томске кирпичный завод „Керамик“ начал формовать солёный кирпич осенью 1950 г. Поваренная соль в глину вводилась в твёрдом состоянии из расчёта 1,5% на сухую массу. Подсаливание глины производится в карьере при загрузке вагонетки экскаватором. Из карьера глина подаётся в питатель, затем в глиномялку, вальцы тонкого помола и ленточный пресс. Часть солёного кирпича, наформованного осенью 1950 г., пошла в зиму сырой и в течение зимы сырец высох в сушильных сараях без каких-либо заметных дефектов. Изготовление солёного кирпича продолжалось и ранней весной 1951 г., который был высушен в естественных условиях также без дефектов.



Фиг. 1. Температурное состояние печи

¹⁾ Некоторые заводы изготавливают солёный кирпич, вводя поваренную соль в глину до 2,5% [1].

Сухой солёный кирпич обжигается в бессводовой кольцевой печи с печным каналом, расположенным в земле. Печь отапливается каменным углем с загрузкой топлива сверху, через отверстия. Обжиг ведётся на два огня, так что впереди огня, на подсушке и подогреве, обычно находятся две—три камеры.

Температурное состояние камер обоих огней по одному из наших замеров показано на фиг. 1.

По данным заводских замеров, температура продуктов горения при выходе в дымовой канал не поднималась выше 70°C . Чаше она находится в границах $50\text{—}60^{\circ}\text{C}$. После обжига весь солёный кирпич вышел с большими дефектами. Это и вызвало необходимость постановки данного исследования.

Характеристика разрушения кирпичей

Боковые поверхности кирпичей на глубину до 5 мм, ребра и углы до 15 мм поражены и представляют собой материал с рыхлой структурой, которая слоями отваливается при соприкосновении. Признаков спекания в разъеденном слое не наблюдается. Окраска структуры кирпича в изломе имеет зональный характер: внутренняя часть — бледнокрасная — соответствует окраске нормального, непоражённого кирпича. Её окружает слой структуры красного цвета толщиной в 16—17 мм. Ближе к поверхности от красного слоя имеется кольцо толщиной в 3—4 мм вишнёвокрасного цвета и, наконец, на самой поверхности — слой в 3—4 мм бледнорозового цвета с переходом до серого на самой поверхности. Переходы окраски от одного цвета к другому выражены резко.

Кирпич того же завода несолёный после обжига без солёного кирпича с одинаковым режимом таких дефектов не имеет.

При обжиге только одного солёного кирпича он поражается настолько сильно, что весь выходит браком. После обжига солёного кирпича в смеси с несолёным солёный кирпич поражается меньше; вместе с этим наблюдается заметное поражение с поверхности и несолёного кирпича. Зональная структура в изломе у солёного кирпича, обожжённого вместе с несолёным, заметна ясно, но она выражена слабее, чем при обжиге только одного солёного кирпича. При этом также наблюдается зональная структура в изломе и у несолёных кирпичей.

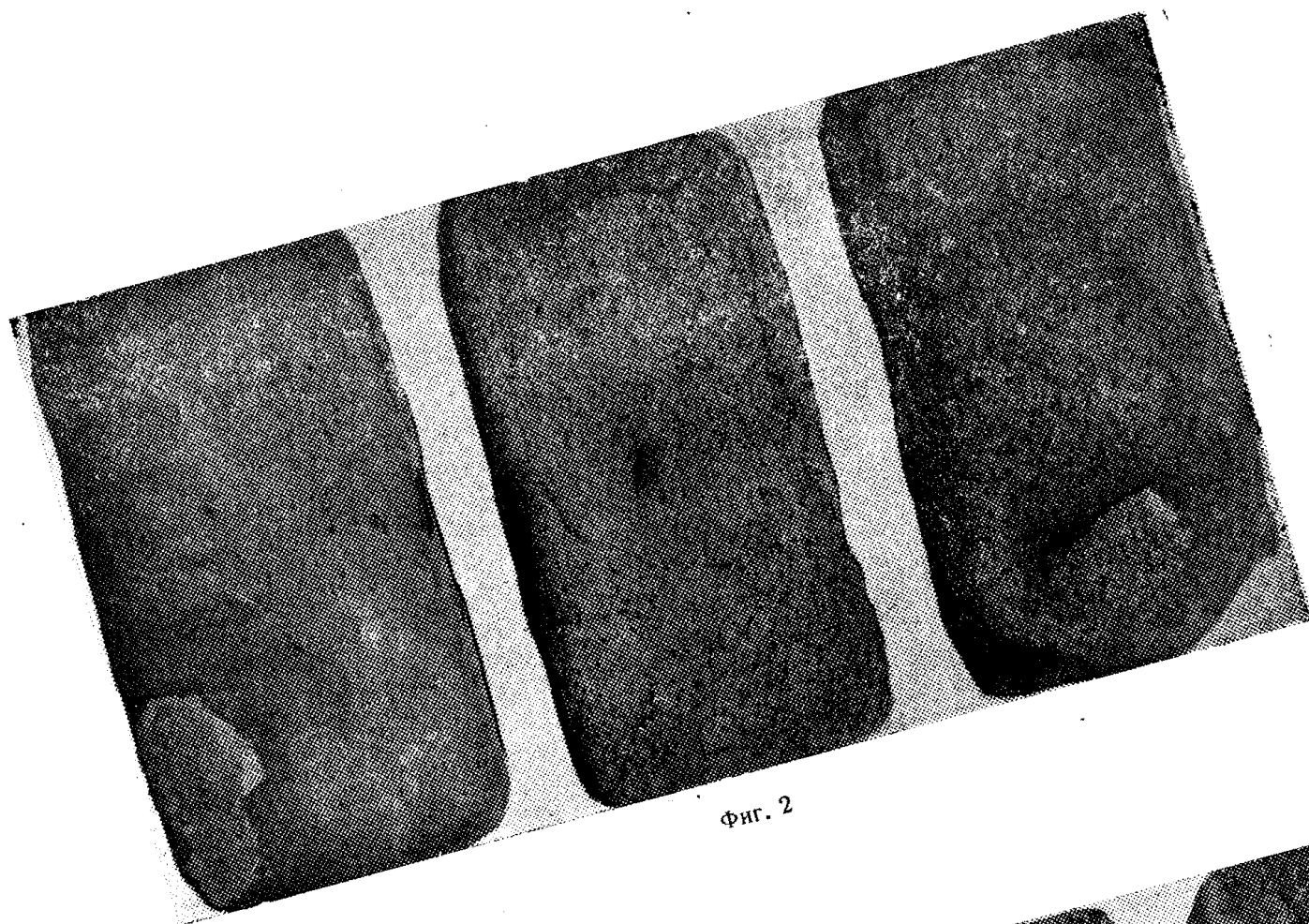
Характерно, солёный кирпич и несолёный как при раздельном обжиге, так и в смеси друг с другом совершенно не обнаруживают признаков разъедания в местах наложения друг на друга, т. е. в местах, которые не омывались продуктами горения.

Образцы поражённых солёных кирпичей во время обжига показаны на фиг. 2 и 2'.

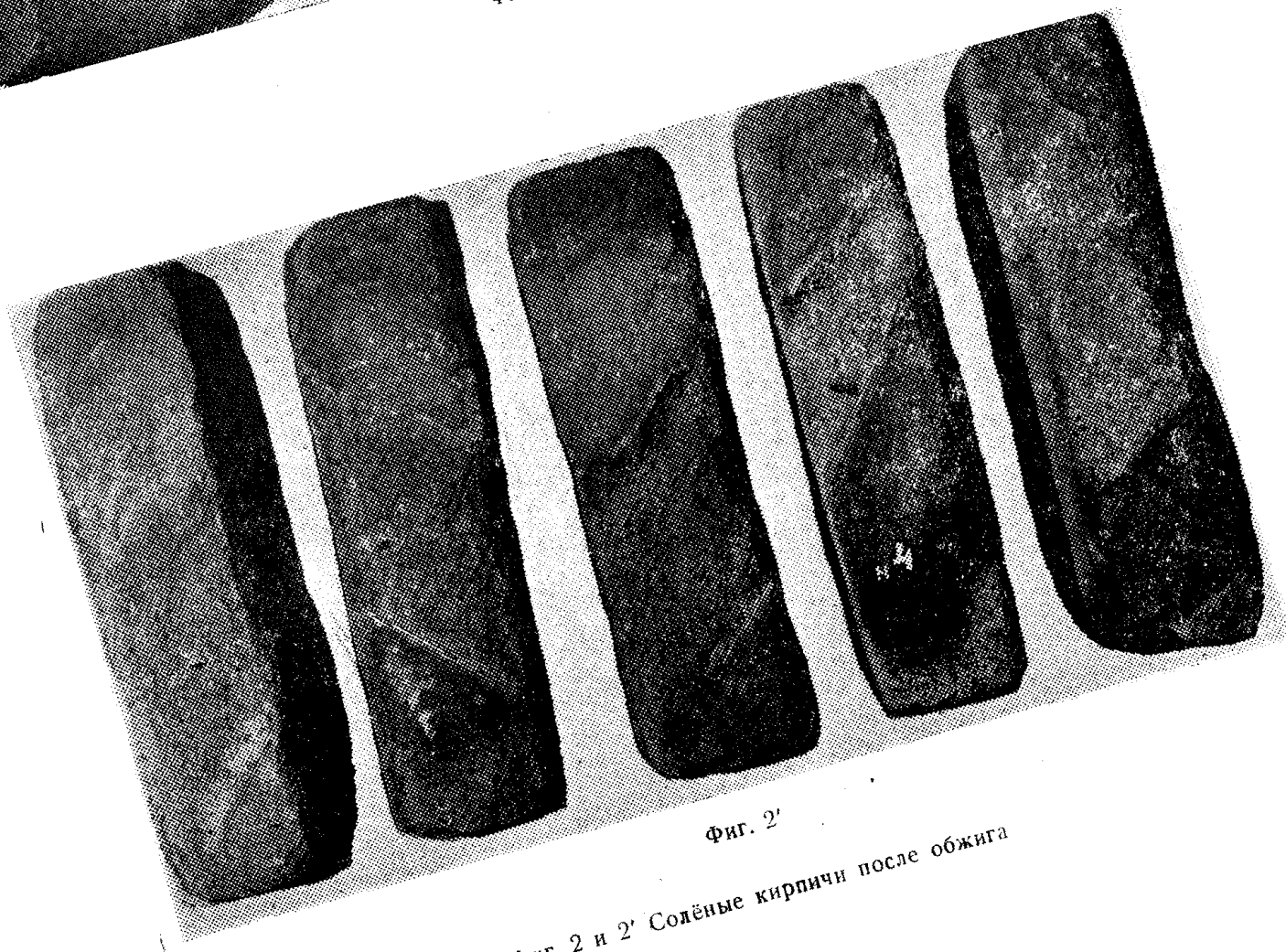
Наружная зона бледнорозового цвета, с переходом на поверхности в серый, имеет настолько малую прочность, что она легко осыпается при прикосновении руками и испытать её не представилось возможным.

Кирпич несолёный с того же завода при испытании механической прочности на малых образцах имел средний показатель на сжатие 120 кг/см^2 , а при испытании по ГОСТУ — марку „100“ с совершенно правильной формой. Таким образом, внутренняя зона пораженного кирпича по данным испытаний не только по цвету, но и по физико-механическим свойствам соответствует нормальному кирпичу, изготовленному без добавок соли. Прочность красной, пораженной зоны на 25—30% ниже здоровой части кирпича.

Завод работает на обычных красных кирпичных глинах химического состава (табл. 3).

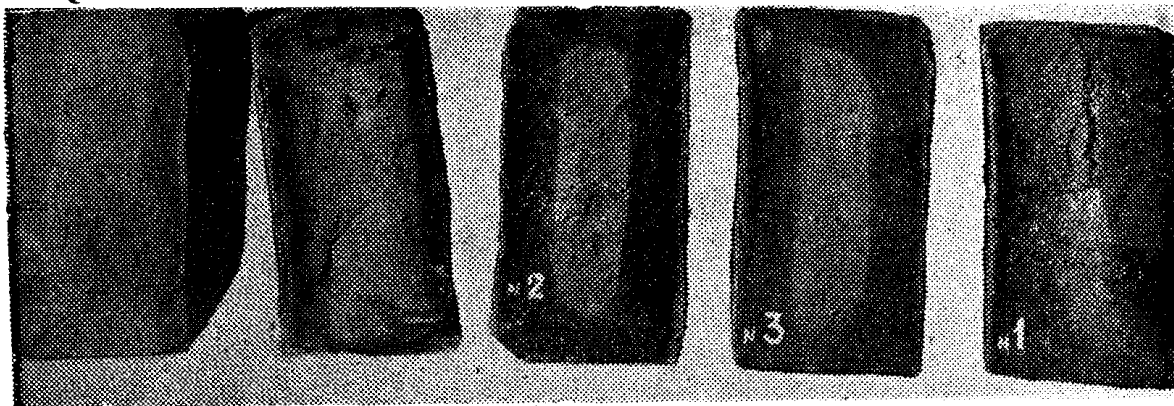


Фиг. 2



Фиг. 2'

Фиг. 2 и 2' Солёные кирпичи после обжига



Фиг. 3. Структура солёных кирпичей в изломе

Т а б л и ц а 1
Физико-механическая характеристика обожженных солёных кирпичей

№ кирпичей	Общая характеристика	Водопогло- щение в %	Механ. прочность в кг/см ²	
			на сжатие	на излом
1	2	3	4	5
1	Форма у всех кирпичей неправильная. Об- крошились ребра и особенно углы. Пора- жённая корка с боковых поверхностей осы- палась у одних кирпичей полностью, у других частично. Кирпич стал тоньше.	19,2		
2		14,6		
3		13,0		
4		14,8		
5			61,0	
6			68,0	
7			86,0	
8			80,0	
9				20,0
10				15,0
11				20,5
12				19,6

Т а б л и ц а 2
Физико-механическая характеристика отдельных зон солёного кирпича
(Испытание проведено на малых образцах-кубиках со стороной 20 мм)

№ пп.	Название зоны	№ образцов	Водопогло- щение в %	Механ. прочн. в кг/см ²	
				в сухом состоянии	в мокром состоянии
1	Центральная зона бледнокрас- ного цвета. По окраске тож- дественна нормальному несо- лённому кирпичу.	1	19,5	120,0	120,0
		2	20,8	120,0	110,0
		3	19,7	126,0	116,0
2	Красная зона—первая от цен- тральной зоны кирпича	1	19,80	82,0	76,0
		2	19,40	86,0	73,0
		3	19,70	81,0	65,0

Т а б л и ц а 3

SiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	SO ₃	п.п.п.	Сумма
63,36	13,40	7,40	5,10	1,37	0,55	7,49	98,67

Глина содержит небольшое количество СаО—около 1,0% в виде карбоната, при обработке соляной кислотой вскипает слабо.

Т а б л и ц а 4

Гранулометрический состав

Количество фракций в %						
1,0—0,25 мм	0,25—0,05 мм	0,05—0,01 мм	0,01—0,005 мм	0,005—0,001 мм	Мельче 0,001 мм	Сумма мельче 0,005 мм
2,85	21,59	38,16	9,36	13,18	14,24	27,42

Величина набухания по Рутковскому равна 0,36 см³/см³. Обменная ёмкость 21,5 милли экв/100 г сухой глины. Количество воды затворения, к весу сухой массы, колеблется в границах 22,0—26,0%. Усадка при сушке 6,5—8,0%. Прочность на разрыв в сухом состоянии 10—18 кг/см².

Т а б л и ц а 5

Температура спекания

Водопоглощение в % при обжиге на температуры						
800°	900°	1000°	1050°	1100°	1150°	1170°
15,0	15,4	15,5	16,2	16,4	8,8	1,0

Огнеупорность равна 1240°C.

По внешнему виду сухой солёный кирпич, содержащий около 1% поваренной соли, не отличается от несолёного. Введённая соль заметно не изменяет поведения глины в сыром состоянии, а также и физико-механических свойств сухого кирпича.

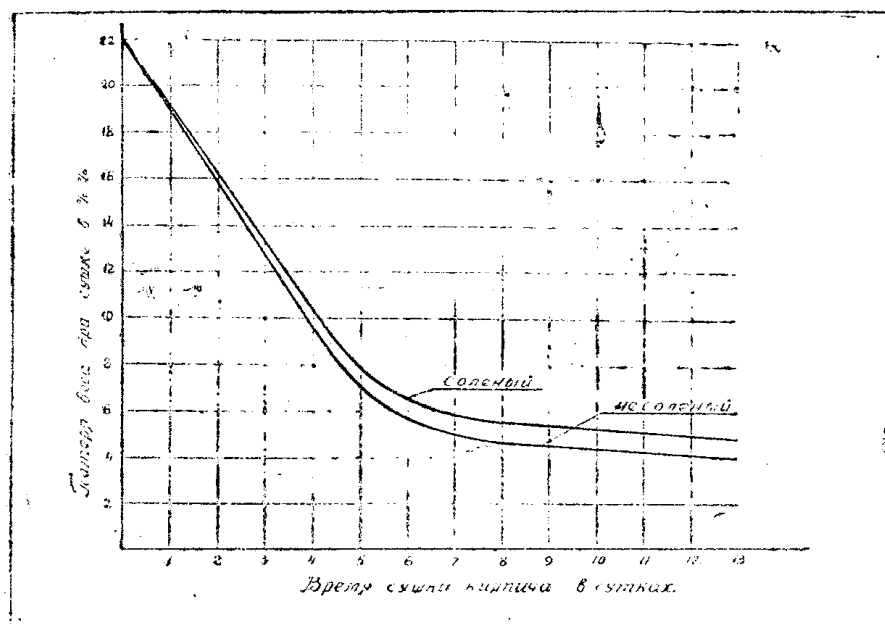
При параллельном исследовании солёной и несолёной массы из одной и той же глины были получены следующие результаты (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

	Несолёная	Солёная
1. Количество формовочной воды в процентах к весу сухой массы	26,2	26,2
2. Усадка при сушке в процентах	8,0 8,0	8,0 8,0
3. Прочность сухих изделий на сжатие в кг/см ²	48,0 56,0 50,0	54,0 50,0 52,0
4. Прочность сухих изделий на разрыв в кг/см ²	12,2 9,2 10,3	10,0 11,6 9,7

Сушка солёных кирпичей протекает медленнее, чем несолёных, особенно в конечной стадии, когда концентрация раствора соли становится

значительной (см. фиг. 4), но вряд ли это будет влиять на технологию производства строительного кирпича. Кирпичные заводы вполне освоили обжиг кирпичей с повышенной влажностью (до 10% и выше), а сушка



Фиг. 4. Скорость сушки соленых и несоленых кирпичей

до этой влажности соленых и несоленых кирпичей различия практически не имеет.

При исследовании сырых соленых кирпичей заводского изготовления установлено, что количество поваренной соли в них около 1%, т. е. меньше рассчитанного при шихтовании. Соль распределена в глиняной массе достаточно равномерно, и заметного расслаивания концентрации её при сушке, как видно из анализа, не наблюдается.

В табл. 7 приведены результаты анализа пяти сухих соленых кирпичей, взятых из отдельных мест, и результаты анализа разных мест одного отдельно взятого кирпича.

Т а б л и ц а 7

Содержание NaCl в % в отдельных кирпичах (средние пробы)		Содержание NaCl в % в разных точках кирпича	
№ кирпича	количество	№ проб	количество
1	1,10	1	1,08
2	1,09	2	1,12
3	1,00	3	1,08
4	1,12	4	1,05
5	1,06		

Проба № 1. Взята из центральной части кирпича в поперечном изломе, в месте пересечения диагоналей.

Проба № 2—от боковой поверхности.

Проба № 3—от ребра.

Проба № 4—от угла.

Содержание катионов Ca и Mg и анионов SO_4 и NO_3 в водной вытяжке от соленых кирпичей не обнаружено. Таким образом, поваренная

соль, употреблённая в производстве, растворимых в воде минеральных загрязнений не имела.

Обжиг солёного кирпича на заводе и в лабораторных печах сопровождается выделением паров хлористого водорода. Обожжённые кирпичи в лабораторной печи имеют такую же зональную структуру в изломе, как и кирпичи, обожжённые на заводе. За исключением того, что в этом случае не образуется бледнорозового с переходом в серый слоя, расположенного непосредственно от поверхности кирпича, с исключительно низкой механической прочностью, имеющейся у кирпичей заводского изготовления. Мы предположили, что этот слой получается в результате взаимодействия глины на поверхности кирпича не с парами хлористого водорода, а с его водным раствором. И это вполне подтвердилось на опыте при обжиге образцов, предварительно пропитанных на некоторую глубину раствором соляной кислоты.

После предварительной обработки глины с того же завода „Керамик“ растворами соляной кислоты разной концентрации её свойства очень резко изменяются. В зависимости от удельного расхода хлористого водорода на единицу веса глины фиксируются у неё следующие изменения (табл. 8).

Т а б л и ц а 8

№ пп	Концентрация HCl в %	Уд. расход хлористого водорода в г/г сухой глины	Свойства глины и изделий.		
			Колич. воды затворения в %	Усадка при сушке в %	Прочность на сжатие после обжига на 900°C в кг/см ²
1	2	3	4	5	6
1	Необработанные		26,0	8,0	130,0
2	20,0	0,166	3,2	0,0	0,1
3	10,0	0,083	10,0	0,0	0,5
4	5,0	0,041	21,0	0,0	1,0
5	1,0	0,0083	23,0	2,5	60,0
6	0,5	0,0041	25,4	3,5	74,0
7	0,25	0,00208	25,5	5,0	80,0
8	0,12	0,00108	26,0	7,0	80,0
9	0,06	0,0005	26,5	8,0	130,0
10	0,03	0,00025	25,5	8,0	132,0
11	0,015	0,00012	26,0	8,0	130,0

При этом при различном удельном расходе хлористого водорода на обработку глины обожжённые образцы наряду с различной прочностью также имеют и различную окраску.

1. При расходе HCl в 0,166 г/г сухой глины окраска светлосерого цвета, значительно светлее наружного слоя поражённого заводского кирпича. Этому цвету, примерно, соответствует окраска самой поверхности поражённого кирпича.

2. При расходе HCl 0,083 г/г глины—серорозового цвета. Эта окраска соответствует наружному слою поражённого заводского кирпича.

3. При удельном расходе HCl в количестве 0,041 г/г сухой глины—яркокрасного цвета (вишнёвого)—она соответствует, примерно, второму от поверхности слою поражённого кирпича заводского изготовления.

4. При расходе HCl в количестве 0,0083 г/г сухой глины—красного цвета—соответствует третьему слою кирпича.

5. При расходе HCl в количестве 0,0041 г/г сухой глины—бледнокрасного цвета.

6. При расходе HCl в количестве 0,00208 г/г сухой глины и ниже окраска структуры соответствует окраске нормального, непоражённого кирпича.

Следовательно, окраска структуры при обжиге солёного кирпича обусловлена действием различной концентрации хлористого водорода как в виде раствора, так и в парообразном состоянии. Газообразный хлористый водород слабее разрушает механическую прочность структуры, понижая её на 20—25%. Особенно сильно действуют на разрушение структуры его водные растворы.

При обработке глины растворами хлористого водорода обнаруживается неодинаковая реакционная активность её составных частей. Легче других реагирует с HCl карбонат кальция. В составе плотного остатка солянокислой вытяжки концентраций 0,25%, 0,5% и 1,0% содержится около 97% хлористого кальция и лишь около 3% других хлоридов и кремнезёма. Алюмосиликаты и ферриты разлагаются при применении более концентрированных растворов HCl или при более высоком удельном расходе его при слабой концентрации на единицу веса глины. Такое отношение глины к действию хлористого водорода позволяет сделать вывод, что изделия из глин, содержащих карбонаты в больших количествах, слабее будут разрушаться хлористым водородом и его растворами, образующимися при обжиге солёных кирпичей, так как агрессивное действие его будет в значительной мере нейтрализоваться карбонатом кальция.

Таким образом, при обжиге солёных кирпичей в результате реакции поваренной соли с материалом глины выделяется хлористый водород [3], и разъедание структуры кирпича есть результат действия на глину газообразного хлористого водорода и его водного раствора.

Хлористый водород — газ, очень устойчивый. Он заметно распадается на элементы только при температуре выше 1000°C [4].

Пары хлористого водорода вместе с продуктами горения перемещаются в камеры с сырцом, находящимся на подогреве, действуют на него. В подогреваемых камерах, по нашим и заводским замерам, температура ниже 70°C . В этих условиях на поверхности кирпича конденсируются водяные пары из продуктов горения и в конденсате растворяются пары хлористого водорода, образуя соляную кислоту. Соляная кислота диффундирует внутрь структуры, пока поверхность кирпича остается сырой, то есть пока на ней продолжают конденсироваться водяные пары. Но с подходом огня кирпичи нагреваются, поверхность их сохнет и движение влаги, вернее раствора HCl в кирпиче, меняет своё направление. Теперь она будет перемещаться от внутренних слоёв к поверхности. Наружная поверхность кирпича поражается сильнее, с одной стороны, потому, что на неё действуют вместе с газообразным хлористым водородом и растворы соляной кислоты более длительное время. И с другой стороны, на неё действуют более концентрированные растворы. Так как наиболее устойчивым водным раствором хлористого водорода является раствор с плотностью 1,10, содержащий 20,4% хлористого водорода, он обладает постоянной точкой кипения, равной 110°C [5]. „Кислота, плотность которой больше 1,10, теряет при испарении хлористый водород быстрее, чем воду, а при плотности меньше 1,10 вода испаряется быстрее, чем хлористый водород. В обоих случаях смесь стремится при кипении приблизиться к кислоте с постоянной точкой кипения“, то есть к плотности 1,10. По этой причине на поверхностный слой кирпича при обратной диффузии и действуют более концентрированные растворы соляной кислоты. Это особенно резко проявляется на рёбрах и углах.

Красный слой в солёном кирпиче есть слой, в который диффундировал хлористый водород или его водный раствор. Толщина этого слоя и интенсивность его окраски зависят от скорости огня и от концентрации хлористого

ристого водорода в продуктах горения. Чем меньше камера находилась на подогреве при низких температурах и чем меньше была концентрация хлористого водорода в продуктах горения, тем тоньше красный слой и слабее его окраска. Поэтому и наблюдается наиболее резко выраженная зональная окраска в изломе при обжиге одного солёного кирпича и менее резкая — при обжиге солёного кирпича в смеси с несолёным.

Наличие серого слоя на поверхности поражённого кирпича с наиболее ослабленной механической прочностью структуры есть результат действия раствора соляной кислоты сравнительно высокой концентрации. С поверхности этого слоя испарялась соляная кислота плотностью 1,10 при температуре 110°C.

В местах наложения кирпичей друг на друга поверхности их не омылись продуктами горения и в них не происходил процесс диффузии, поэтому они и не подвергались изменению.

Действие хлористого водорода и его растворов на красную кирпичную глину проявляется в том, что он разрушает какие-то алюмосиликаты, находящиеся в глине в высокодисперсном состоянии, с присутствием которых связано проявление некоторых её свойств, как-то: пластичности, усадки при сушке, способности образовывать механически прочную структуру без участия расплава и др., а после обработки, даже сильно разбавленными растворами соляной кислоты, эти свойства в глине исчезают. Количественный выход растворимого в соляной кислоте алюмосиликата невелик, но свойства глин при этом изменяются значительно.

Мы частично исследовали поведение поваренной соли при нагревании и её взаимодействие с глиной. В чистом виде и при отсутствии водяных паров NaCl является соединением устойчивым. Она не обнаруживает признаков распада при нагревании до температуры 850°C. Но в смеси с глиной, и особенно с сырой, поваренная соль в значительных количествах реагирует уже при температуре около 200°C. В табл. 9 приведены результаты изменения содержания NaCl в глине с температурой прокаливания (анализ по хлору).

Т а б л и ц а 9

Содержание NaCl в глине в ‰ до прокаливания	Количество NaCl в глине в ‰ после нагревания до температуры в °C					
	100	200	300	400	500	600
1,00	0,88	0,53	0,48	0,31	0,04	0,01

Как видно из табл. 9, реакция поваренной соли с глиной заканчивается практически при температуре 500°C.

При введении поваренной соли в глину в количестве одного процента каждая 1000 штук кирпича выделит около 25 кг хлористого водорода. Если бы это количество полностью вступало в реакцию с глиной, то его было бы вполне достаточно для полного поражения всей массы кирпича из данных глин, с ослаблением прочности структуры до 50%.

Выводы

1. В результате реакции поваренной соли с глиной при обжиге выделяется хлористый водород, который в газообразном состоянии, и особенно его водный раствор, разрушает тонко-дисперсную составную часть глин, в результате чего резко понижается механическая прочность обожжённого кирпича.

2. Из глин г. Томска и некоторых районов области с содержанием карбонатов около 1,5%, с добавкой поваренной соли не более 1% и обжигом сырца в кольцевых печах изготавливаемый кирпич получается исключительно низкого качества (брак). Поражение уменьшается при обжиге солёного кирпича в смеси с несолёным, взятых в равных долях; но всё же качество его остается более низким в сравнении с кирпичом, изготовленным без добавок поваренной соли.

3. Наиболее сильно поражает структуру кирпича с большим понижением механической прочности водный раствор хлористого водорода. Поэтому обжиг солёных кирпичей целесообразно вести в горнах периодического действия (или напольных печах), а при обжиге в кольцевых печах необходимо продукты горения из камер выводить с температурой не ниже 110°C, не допуская конденсации на сырце азеотропной смеси хлористого водорода.

4. Глины с содержанием карбонатов в больших количествах меньше будут подвергаться разъедающему действию хлористого водорода. Из таких глин можно готовить кирпич с добавками поваренной соли.

Поэтому нельзя рекомендовать сезонно-действующим заводам введение поваренной соли в глину без предварительного исследования состава и свойств сырья в каждом отдельном случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гончар П. Как сохранить сырец при заморозках. Газета „Пром. стройматериалов“ за 3/X—1951 г.
2. Добровольский И. Задача большой важности. Газета „Пром. стройматериалов“ за 7/X—1951 г.
3. Будников П. П. Керамическая технология, ч. I, стр. 450, Гос. Науч.-Тех. изд. Украины, 1937.
4. Некрасов Б. В. Курс общей химии, изд. 8-ое, стр. 243, Госхимиздат, 1948.
5. Тредвелл Ф. П., Голл В. Г. Качественный анализ, стр. 335, изд. Госхимиздат, 1946.