

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ХЛОРИСТОГО Ca НА КАЧЕСТВО СТРОИТЕЛЬНОГО КИРПИЧА

П. Г. УСОВ и А. В. ПЕТРОВ

Введением хлористого кальция в глину при производстве строительного кирпича пластическим способом формования, так же как и при введении хлористого натрия, стремятся понизить температуру замерзания воды и тем самым предохранить сырой кирпич от замораживания. В сравнении с поваренной солью, CaCl_2 , а также хлористый магний, являются более активными понизителями температуры замерзания воды, поскольку они, в отличие от поваренной соли, кристаллизуются в виде шестиводных гидратов типа $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хорошо известно, что в концентрированных растворах соли, кристаллизующиеся без воды, дают наименьшее понижение точки замерзания. Соли с тем же числом ионов, кристаллизующиеся с двумя молекулами воды, дают большее понижение, а соли с шестью молекулами — еще больше.

Таким образом, „растворенные вещества, оказывающие наиболее значительное влияние на точку замерзания воды, должны кристаллизоваться из раствора с наибольшим количеством кристаллизационной воды“ [1].

У поваренной соли молекулярная депрессия (понижение температуры замерзания воды на один моль растворенного вещества в литре $\frac{\Delta t}{m}$) с изменением концентрации раствора изменяется очень незначительно. Например, при изменении концентрации раствора NaCl от 0,0 до 3,0 молей на литр молекулярная депрессия изменяется от 3,3 до 4,0. У хлористого кальция при изменении концентрации в этом же интервале молекулярная депрессия изменяется в границах 5,3 до 13,3.

Изменение температуры замерзания раствора в зависимости от содержания в нем хлористого кальция приведено в табл. 1 [2].

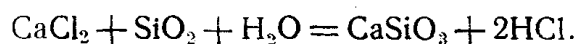
Таким образом, для предотвращения замораживания свежесформованного сырца пластическим способом формования добавка хлористого кальция действует более эффективно в сравнении с поваренной солью.

В принципе хлористый кальций можно вводить в глину в таких количествах, что сырец вполне удастся сохранить от замораживания, даже в условиях Сибири. Нам известно, что замораживание сырца является опасным только в свежесформованном состоянии, т. е. пока он содержит всю формовочную воду. Поэтому при введении в глину хлористого кальция с целью понижения температуры замерзания воды необходимо рассчитывать его количество на полное содержание формовочной воды в глине. Таким образом, чтобы понизить температуру замерзания воды до -15°C , как рекомендует инструкция по введению хлористого кальция, для сохранения сырца от замораживания, его потребуется ввести около 4,72% к весу сухой глины при формовочной влажности глины в 25%. Такой расход хлористого кальция значительно повышает стоимость кирпича и самое главное продукт реакции хлористого кальция с глиной, в присутствии водяных паров, разрушает структуру кирпича при обжиге с большим понижением его механической прочности.

Таблица 1

Температура замерзания в °С	Содержание в 1 кг раствора				Удельный вес раство- ра при 15°С
	CaCl ₂		Воды		
	в г	в %	в г	в %	
1	2	3	4	5	6
-3	59	5,9	941	94,1	1,05
-3,7	71	7,1	929	92,9	1,06
-4,4	83	8,3	917	91,7	1,07
-5,2	94	9,4	906	90,6	1,08
-6,1	105	10,5	895	89,5	1,09
-7,1	115	11,5	885	88,5	1,10
-8,1	126	12,6	874	87,4	1,11
-9,1	137	13,7	863	86,3	1,12
-10,2	147	14,7	853	85,3	1,13
-11,4	158	15,8	842	84,2	1,14
-12,7	168	16,8	832	83,2	1,15
-14,2	178	17,8	822	82,2	1,16
-15,7	189	18,9	811	81,1	1,17
-17,4	199	19,9	801	80,1	1,18
-19,2	209	20,9	791	79,1	1,19
-21,2	219	21,9	781	78,1	1,20
-23,3	228	22,8	772	77,2	1,21
-25,7	238	23,8	762	76,2	1,22
-28,3	247	24,7	753	75,3	1,23
-31,2	257	25,7	743	74,3	1,24
-34,6	266	26,6	734	73,4	1,25
-38,6	275	27,5	725	72,5	1,26
-43,6	284	28,4	716	71,6	1,27
-47,0	290	29,0	710	71,0	1,276
-50,0	294	29,4	706	70,6	1,28
-55,0	299	29,9	701	70,1	1,285

Хлористый кальций в чистом виде при медленном нагревании до температуры выше 260°С из кристаллогидрата переходит в безводный, который затем плавится при температуре 772°С. Но при быстром нагревании кристаллогидрата происходит частичный его распад с отщеплением галлоидоводородной кислоты [3]. А при нагревании хлористого кальция в смеси с глиной и в присутствии водяных паров он распадается нацело по схеме:



При этом выход хлористого водорода улавливается количественно полностью, согласно приведенной схеме реакции. Эта реакция с материалами глины и в присутствии водяных паров идет уже при температуре около 100°С и почти полностью заканчивается при температуре 500°С.

В табл. 2 приведены результаты исследования взаимодействия хлористого кальция с глиной при различных температурах прокаливания.

Таблица 2

Содержание CaCl ₂ в глине в % до прокали- вания	Количество CaCl ₂ , не прореагировавшего с глиной после нагревания до температуры в °С					
	100	200	300	400	500	600
1,00	0,70	0,40	0,40	0,17	0,04	0,01

При достижении конечных температур давалась выдержка в течение 30 мин. Количество непрореагировавшего CaCl₂ определялось из водной вытяжки прокаленного образца по хлору.

Таким образом, при обжиге шихт из красных глин, содержащих хлористый кальций, в присутствии водяных паров выделяется хлористый водород, который и в ходе образования, и в продуктах горения действует на глину и изменяет ее технические свойства.

Красные кирпичные глины содержат в своем составе сложные алюмосиликаты, находящиеся в тонкодисперсном состоянии, состав которых пока не установлен. Присутствие этих алюмосиликатов сообщает глинам ценные технические свойства, как-то: пластичность, способность образовывать механически прочную структуру изделий в сухом состоянии, а также и прочную структуру и при обжиге на температуры до начала спекания и др.

Данные алюмосиликаты имеют основной характер. Они легко растворяются в разбавленной соляной кислоте, даже на холоду, при температуре таяния льда и совершенно не меняют своих свойств при действии нормального раствора соды при кипячении.

С разложением этих алюмосиликатов, без удаления продуктов распада, свойства глин очень резко изменяются. Особенно изменяется способность глин слагать механически прочную структуру при обжиге.

В табл. 3 приведены данные по изменению свойств глин с кирпичного завода № 10 после обработки растворами HCl разной концентрации.

Таблица 3

№ пп.	Концентрация в %	Удельный расход хлорист. водорода в г на г сухой глины	Свойства глин		
			Количество воды затворения в %	Усадка при сушке в %	Прочность образцов на сжатие в кг/см ² после обжига на 900°C
1	3,5	0,14	4,0	0,0	0,5; 0,8; 0,5
2	1,75	0,07	10,6	0,0	1,0; 1,8; 1,2
3	0,85	0,035	20,7	0,0	1,6; 18,9; 19,2
4	0,42	0,017	21,8	3,0	20,0; 35,6; 39,4
5	необработанные		24,9	7,5	280; 300; 275.

Образцы из глин, необработанных растворами соляной кислоты, после обжига при температуре 900° при действии кислот своих свойств совершенно не изменяют. При обработке серной кислотой их механическая прочность даже значительно возрастает. В табл. 4 приведены результаты обработки обожженных образцов водой и кислотами при кипячении.

Таблица 4

Образцы из глин кирпичного завода № 10, обожженных при 900°C	Прочность на сжатие в кг/см ²		
	проба от слоя №2	проба от слоя № 3	проба от слоя № 6
1. Без обработки	280	250	300
2. После шестичасового кипячения в воде	285	224	290
3. После шестичасового кипячения в 3,5% растворе HCl	300	260	300
4. После шестичасового кипячения в концентрированной H ₂ SO ₄	500	450	выше 700

Таким образом, присутствие хлористого водорода в печной зоне оказывает губительное действие на технические свойства глин, в результате чего очень резко понижается механическая прочность кирпича.

При изготовлении кирпича с добавкой хлористого кальция в количестве 4,72%, с расчетом понижения температуры замерзания воды до -15°C , при обжиге выделяется 0,033 грамма хлористого водорода на один грамм сухой глины. Этого количества вполне достаточно для разложения значительной части растворимых алюмосиликатов и вызвать радикальные изменения в технических свойствах глин.

В зоне печи возможны случаи конденсации водяных паров из продуктов горения на поверхности сухого, но холодного кирпича впереди стоящих камер. В этом случае хлористый водород, растворяясь в конденсате, в виде соляной кислоты будет диффундировать внутрь структуры. При обратной диффузии, по мере нагревания кирпича, неизбежно образование азеотропной смеси, активность действия которой более высокая, чем действие сильно разбавленной кислоты или газообразного хлористого водорода. В этом случае вместе с понижением механической прочности структуры кирпича излом его обычно принимает зональную окраску и сильно изменяется внешний вид, в результате сильного поражения поверхности азеотропной смесью хлористого водорода, испаряющейся с поверхности кирпича при температуре 110°C .

Практическое исследование по выявлению действия добавки хлористого кальция на качество строительного кирпича в лаборатории проведено с глинами кирпичного завода № 10, на том же заводе проводились испытания и в заводских условиях.

Глины имеют следующую характеристику.

Таблица 5

Химический состав

№ пп.	Название глины	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂	п.п.п.
1	Проба № 1	72,90	14,25	4,10	2,26	1,20	нет	4,96
2	Проба № 2	73,80	14,28	3,32	2,30	1,10	нет	4,00

Количество CaO, связанного в карбонат в глине, равняется 1,3%.

Таблица 6

Гранулометрический состав глин

Название глины	Количество фракции в %					Мельче 0,001 мм
	1,0 — 0,2 мм	0,2 — 0,05 мм	0,05 — 0,01 мм	0,01 — 0,005 мм	0,005 — 0,001 мм	
Проба № 1	1,34	28,50	22,32	34,0	4,40	9,44
Проба № 2	2,34	15,30	22,38	42,28	8,86	9,26

Нормальное содержание формовочной воды в рабочей массе глины колеблется в границах 23—25%. Усадка при сушке находится около 7%.

Таблица 7

Поведение изделий из глин при обжиге

№ пп.	СВОЙСТВО	Температура обжига в °C						
		700	800	900	1000	1053	1100	1200
1	Усадка в % . . .	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	7,0
	Водопогл. в %	14,83	14,91	16,0	15,15	14,98	14,70	6,35
	Прочность на сжатие кг/см ² . . .	210	213	225	246	264	345	700
2	Усадка в % . . .	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
	Водопогл. в %	14,16	14,12	14,28	15,13	14,83	14,07	11,6
	Прочность на сжатие кг/см ² . . .	238	212	230	210	240	244	230

Отношение изделий с добавками хлористого кальция к формовке и к сушке

Исследование влияния добавок хлористого кальция на формирующуюся способность глин проведено методом сравнения, для чего из одной и той же глины кирзавода № 10 формовались изделия без добавок и с добавками хлористого кальция и исследовались их свойства.

Таблица 8

	Глина без добавок CaCl_2	С CaCl_2 в кол. 10%	С CaCl_2 в кол. 30%
1. Количество формовочной воды в % к весу сухой массы	24,0	24,9	23,8
2. Усадка при сушке в %	7,0; 7,0	7,0; 7,0	7,0; 7,0
3. Прочность сухих изделий на разрыв в кг/см^2	15,4 14,8	14,2 15,9	15,3 14,9
4. Прочность сухих изделий на сжатие в кг/см^2	45,6	39,4	41,2

Сушка кирпичей с добавками хлористого кальция идет медленнее в сравнении с кирпичами без добавок. Скорость испарения раствора с хлористым кальцием уменьшается по мере увеличения его концентрации в растворе, чего и нужно было ожидать, так как упругость пара водных растворов понижается на величину, равную примерно 2% на один моль растворенного вещества [4].

Удлинение сушки кирпича-сырца с добавкой хлористого кальция особенно резко обнаруживается при сушке в сушилах на заводе. Опытные массы при испытании на заводе составлялись с добавкой 3% хлористого кальция и формовались с влажностью в 18—19%.

Сырца сушился по тому же режиму, что без добавок CaCl_2 . Температура в общем борове во всех случаях поддерживалась в границах 180—200°C. Несмотря на удлинение срока сушки, кирпич из сушил выгружался с более высокой влажностью, достигающей до 15% в сравнении с кирпичом без добавок хлористого кальция, содержание воды в котором после сушки не превышало 12%.

В табл. 9 приведены данные по продолжительности сушки сырца в часах по камерам, непосредственно до применения CaCl_2 , сырца с CaCl_2 и сразу же после применения CaCl_2 .

По внешнему виду высушенный в сушилах кирпич с добавками хлористого кальция не отличался от кирпича без добавок. Трещин и других дефектов, связанных с сушкой, на нем не наблюдалось.

Сухой кирпич обжигался в камерной печи типа „Зиг-Заг“ при температуре около 900°C.

Сначала было отформовано кирпича с CaCl_2 16 тысяч, и после сушки на обжиг он загружался в смеси с кирпичом без добавки хлористого кальция, приблизительно, наполовину. Обжиг его проходил ненормально, так как фронта загруженных сырцом камер впереди огня не было. Загруженные камеры сразу же после загрузки включались на огонь, и в течение 14 часов их обжиг заканчивался.

От обожженной партии кирпича с хлористым кальцием были отобраны лучшие для лабораторных испытаний.

Результаты испытаний приведены в табл. 10

Таблица 9

№ камер	Сушка без CaCl ₂ (до его применения)		Сушка с CaCl ₂		Сушка без CaCl ₂ (после его применения)	
	температура в канале в °С	время сушки в часах	температура в канале в °С	время сушки в часах	температура в канале в °С	время сушки в часах
1	2	3	4	5	6	7
1	180—200	90	180—200	112	180—200	91 (в том числе 9 часов не было электро-энергии)
2	180—200	94	180—200	94	180—200	84
4	180—200	68	180—200	100	190—200	60
6	180—200	65	180—180	78	180—190	60
7	180—200	71	180—180	86	180—200	66
8	180—180	66	180—200	114	170—180	56
9	180—200	76	180—180	90	120—170	60
10	180—200	54	180—200	76	120—180	72
12	180—180	57	180—180	70	180—180	72 (в том числе 30 часов ремонт. дверь)
13	180—200	60	180—190	75	180—200	65
14	180—190	53	180—190	74	150—170	46
15	180—200	54	180—200	66	150—180	53
16	180—180	42	180—180	92	150—200	80
18	200—200	62	180—180	40	180—190	35

Таблица 10

№ пп.	Длина	Ширина	Толщина	Звон	Трещины	Водопогло- щение в %	Врем. соп- рот. сжатию в кг/см ²	Врем. соп- рот. излому в кг/см ²
1	255	120	65	дребезж.	ребра	18,0		
2	255	121	64	"	"	18,0		
3	255	120	66	"	"	18,8		
4	256	120	65	"	"	17,2		
5	254	120	65	"	"	17,3		
6	253	121	65	"	"			18
7	255	121	65	"	"			12
8	254	120	66	"	"			12
9	255	120	66	"	"			18
10	257	120	65	"	"			14
11	255	121	65	"	"		60	
12	256	120	65	"	"		75	
13	253	120	66	"	"		80	
14	254	120	65	"	"		70	
15	253	121	65	"	"		75	
ср.						17,8	72,0	14,8

После этого было наформовано кирпича, с добавками хлористого кальция в количестве 3%, еще 64 тысячи штук. На этот раз только им одним было загружено 9 камер печи, и обжиг проводился совершенно нормально, с сохранением впереди огня 2—3 камер. Максимальный нагрев при обжиге доводился до температуры 900°C. Нормально обожженный кирпич по внешнему виду никаких дефектов не имел. Окраска в абсолютном большинстве ровная, такая же как и у кирпича без добавок хлористого кальция. От обожженной партии были отобраны лучшие кирпичи для лабораторных исследований.

Характеристика кирпича с добавкой хлористого кальция после обжига его без кирпича, не имеющего добавок хлористого кальция, приведена в табл. 11.

Таблица 11

№ пп.	Длина	Ширина	Толщина	Звон	Трещин.	Времен. сопротивл. сжат в $кг/см^2$	Времен. сопротивл. излому $кг/см^2$	Водопоглощение в %
1	252	120	65	звонкий	—	39		
2	250	120	66	"	—	40		
3	252	121	65	"	—	36,9		
4	250	120	65	"	—	55		16,8
5	251	121	66	"	—	47		17,6
6	250	120	66	дребезж.	есть		12	17,2
7	253	122	65	"	есть		14	16,4
8	252	120	65	"	—		12	17,0
9	251	120	65	"	—		12	
10	252	121	65	"	есть		12	
ср.						43,6	12	17,0

Как видно из табл. 11, качество кирпича с $CaCl_2$ при нормальном ведении обжига очень резко ухудшается. Кирпич не может быть аттестован даже маркой „50“.

Сравнительная характеристика физико-механических показателей кирпича без добавок хлористого кальция, выпускаемого заводом осенью 1951 года, непосредственно перед изготовлением кирпича с добавкой $CaCl_2$ и в январе 1952 года, непосредственно после изготовления опытного кирпича, приведена в табл. 12.

Таблица 12

Свойство	Без добавок хлористого кальция выпуска осенних месяцев 1951 г.							С добавкой $CaCl_2$ январь 1952 г.		Без добавок $CaCl_2$ Январь 1952 г.
	VIII	X	X	XI	XI	XII	XII	Обжиг в смеси с кирпич. без доб $CaCl_2$	Обжиг кирпича с $CaCl_2$	
1 Волопоглощ. в %	13,5	16,9	13,4	12,2	13,2	13,8	13,2	17,8	17,0	14,0
2 Врем. сопротивл. изгибу в $кг/см^2$	20,2	27,6	21,6	24,2	23,0	28,4	28,9	14,8	12,4	23,6
3 Врем. сопротивл. сжатую в $кг/см^2$	102	113	103	114	103	125	127,6	72	43,6	100,4

Обжиг кирпичей с $CaCl_2$ проведен так, что снаружи он оказался непокрашенным в отличие от кирпича с поваренной солью, изготавливаемого на „Керамике“, и только в редких случаях наблюдалась зональная структура в изломе, тогда как с поваренной солью весь кирпич имел зональную окраску. Эта разница объясняется не различием в составе глин, а разным режимом обжига.

При обжиге кирпича с добавкой хлористого кальция на заводе № 10 кирпич погружался в печь с более высокой влажностью, равной 13—15%. Досушка такого кирпича производилась в печи продуктами горения, имеющими температуру около 100°. В таких условиях не могла конденсироваться вода из продуктов горения на сырце камер, находящихся на подсушке. Поэтому не имело места растворение в конденсате хлористого

водорода из продуктов горения и диффузии раствора внутрь структуры. Этому также препятствовал процесс испарения влаги из самого кирпича. Поэтому зональная окраска кирпичей в изломе получалась слабой и только в редких случаях. В целом кирпич имел ровную окраску — красного цвета и более высокой интенсивности в сравнении с кирпичом без CaCl_2 . Введение в шихту хлористого кальция в количестве 3% оказалось совершенно достаточным для такого поражения глины, что кирпичи после обжига имели прочность почти в три раза меньшую чем из тех же глин, но без добавок хлористого кальция.

Выводы

1. Хлористый кальций так же, как и хлористый натрий, реагирует с глиной в присутствии водяных паров с образованием хлористого водорода, который затем разрушает коллоидно-дисперсную составную часть глин и изменяет их технические свойства.

2. Глины с добавкой хлористого кальция при обжиге слагают структуру кирпича с меньшей механической прочностью. При этом понижение прочности находится в прямой зависимости от количества хлористого кальция, приходящегося на единицу веса глины (т. е. от концентрации хлористого водорода). Особенно сильно разрушают глины водные растворы хлористого водорода в процессе нагревания их до кипения. Таким образом, наиболее опасным в смысле разъедания структуры является возможность образования азеотропной смеси, содержащей в своем составе 20,4% хлористого водорода и кипящей при 110°C.

3. Введение хлористых солей NaCl и CaCl_2 для понижения температуры замерзания воды в глины гор. Томска и некоторых районов области в количестве от 1 до 3% приводит к уменьшению прочности кирпича почти в три раза. Таким образом, для предотвращения замерзания сырца рекомендация введения растворимых солей в глины гор. Томска не является приемлемой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетман Ф. и Даниельс Ф. Основы физической химии, изд. 1941 г. стр. 185, Госхимиздат.
2. Инструктивные указания по вводу в шихту хлористого кальция для сохранения кирпича-сырца от замораживания при температуре — 15°C, Промиздат, 1951 г., стр. 3.
3. Некрасов Б. В. Курс общей химии, изд. 1948 г., стр. 678.
4. Техническая энциклопедия, т. 3, стр. 885, изд. 1937 г., Госхимиздат.