

666
Б87

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

БРЭВЬ СОФИЯ СЕРАФИМОВНА

УДК 666.714:620.191.75

Влияние органических соединений на
процесс выцветообразования при про-
изводстве глиняного лицевого кирпича

(специальность 05.17.11 - технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов)

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических
наук

Минск - 1982

Работа выполнена в Минском научно-исследовательском институте строительных материалов МПСМ БССР (НИИСМ)

Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор Б.К.ДЕМИДОВИЧ

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

А.С.САДУНАС

кандидат технических наук

С.А.ГАЙЛЕВИЧ

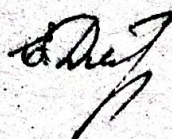
Ведущее предприятие - специализированная проектно-конструкторская организация "Оргтехстром"

Защита состоится *26 января* 1983 г. в 10 час. на заседании специализированного Совета К.056.01.04 в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова. Замечания и отзывы по автореферату просим направлять в 2 экз., заверенные печатью, по адресу: 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, БТИ им. С.М.Кирова, Ученому секретарю совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан *24* декабря 1982 г.

Ученый секретарь специализированного Совета, кандидат технических наук

 Е.М.ДЯТЛОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из важнейших направлений современного строительства является экономия строительных материалов, а также ускорение темпов и удешевление стоимости строительства. Лицевой кирпич, применяющийся одновременно как конструктивный и облицовочный материал, является наиболее экономичным видом облицовки фасадов зданий. Однако объем производства лицевого кирпича в Белоруссии составляет примерно 5-6% от общего объема производства керамических стеновых материалов, хотя потребность в нем значительно выше. Причина недостаточно полного удовлетворения спроса на глиняный лицевой кирпич заключается в ограниченности сырьевых ресурсов. Сырьем для производства лицевых изделий обычно служат светложгущиеся глины, изделия из которых после обжига имеют ровный тон окраски лицевых поверхностей без выцветов. В Белоруссии светложгущиеся глины практически отсутствуют, а легкоплавкие красножгущиеся глины не могут быть использованы в производстве лицевого кирпича вследствие склонности их к выцветообразованию в процессе обжига.

6567ар.
Работы ВНИИСТРОМа, Киевского НИИСМИ, "ВНИИТеплоизоляции", ранее выполненные исследования в Минском НИИСМе и др. показали принципиальную возможность дальнейшего совершенствования технологии производства лицевого кирпича из глины, склонных к образованию выцветов при наличии растворимых солей. Однако сложность технологии кондиционирования глины, выполнения рекомендуемых технологических приемов, а в ряде случаев отсутствие в требуемых количествах химических добавок в связи с их дефицитностью не позволили организовать промышленный выпуск лицевого кирпича, отвечающего всем требованиям. Таким образом, весьма актуальными являются исследования, направленные на поиск добавок-отходов производства для получения керамических изделий с высокими декоративными свойствами и выяснение механизма влияния органических добавок на устранение выцветов.

Цель работы. Анализ литературы позволил установить, что все факторы, от которых зависят конечные свойства керамического черепка, главным образом, цвет его поверхности,

можно разделить на три основных группы:

- определяемые составом и свойствами исходных ингредиентов;

- относящиеся к условиям подготовки формовочных масс (глиномассы);

- определяемые явлениями теплообмена в среде переменного газового состава и фазовых изменений в черепке.

Если к наиболее изученным из них можно отнести факторы второй группы, то работы, посвященные раскрытию химизма образования выцветов на поверхности кирпича в среде переменного газового состава, в литературе практически отсутствуют. Именно этим можно объяснить тот факт, что наша промышленность в производстве лицевого кирпича базируется, в основном, на глинах, не содержащих растворимые соли.

Основная задача нашей работы исходит из предпосылки о недостаточной изученности взаимосвязи между составом, условиями получения, структурой и свойствами лицевого кирпича. Учитывая важное народнохозяйственное значение данной проблемы, целью нашей работы является: разработка технологии получения лицевого кирпича красного цвета, изучение механизма влияния органических добавок на устранение выцветов.

Элементы научной новизны. Исследован механизм влияния принципиально новых добавок (натриевых солей карбоновых кислот и сахаров - отходов производств) на устранение выцветов и получение керамических изделий красного цвета. Изучен фазовый состав выцветов, выявлено преобладание в выцветах минералов группы пироксенов и плагиоклазов. Исследовано влияние иона кальция на процесс выцветообразования; методом радиоактивных индикаторов выявлена зона накопления иона кальция при образовании выцветов. Установлено, что применение материалов, содержащих в качестве обязательных компонентов водорастворимые натриевые соли жирных кислот или сахара, позволяет получить изделие без выцветов из легкоплавких гидрослюдисто-каолининовых глин. Установлено, положительное влияние на устранение выцветов восстановительной среды при обжиге изделий в интервале температур 200-600°C.

Практическая ценность работы. Разработана новая технология производства лицевого кирпича естественной окраски при использовании в качестве добавок для предупреждения выцветов - отходов производства капролактама, маргарина и сахара. Проведенными исследованиями установлена целесообразность применения материалов (чистых химических соединений, отходов производства, природных соединений), содержащих натриевые соли жирных кислот или сахара, для устранения выцветов при производстве керамических изделий красного цвета. Разработан способ ввода добавок в глиняный пресспорошок при условии, если добавки отрицательно влияют на реологические свойства минеральных суспензий при шликерной подготовке массы. Основные результаты исследований использованы при организации промышленного производства лицевого кирпича в Белорусской ССР.

Реализация работы. На Обольском заводе керамических изделий (Витебская обл.) внедрена технология производства лицевого глиняного кирпича красного цвета при использовании отхода производства капролактама КОЩ Гродненского ПО "Азот". Разработана и внедрена временная технологическая линия для ввода КОЩ в глиняный порошок. Разработаны технические требования и задание на проектирование линии подачи КОЩ в башенную распылительную сушилку, аспирационно-вентиляционной системы на заводе, на основе которых СПКО "Оргтехстром" выполнена проектная документация. Освоено производство лицевого кирпича.

Фактический экономический эффект от внедрения результатов исследований составил 165 тыс.руб., потенциальный экономический эффект - 900 тыс.руб.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на следующих всесоюзных и республиканских совещаниях и семинарах:

- комсомольско-молодежной научно-технической конференции "Союзгипростром", Минск, 1978;
- республиканском совещании "Интенсификация технологических процессов производства строительных материалов и улучшение их качества", Минск, 1979;
- третьей республиканской научной конференции АН БССР,

Минск, 1981.

На защиту выносятся:

- исследование взаимосвязи между составом керамических масс, условиями получения лицевого кирпича и образованием налетов на его поверхности;
- исследование физико-химических свойств налетов;
- исследование свойств минеральных суспензий, пресспорошков и образцов на основе глины в присутствии органических добавок;
- кинетика взаимодействия кальциевых солей глинистого сырья с органическими добавками;
- влияние органических составляющих исследуемых добавок на состав газовой среды при обжиге изделий;
- механизм влияния органических добавок на предупреждение выцветов;
- производственная проверка результатов исследований.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части (6 разделов), выводов, содержит 154 страницы машинописного текста, 31 рисунка, 21 таблицу, списка литературы (наименований 130), приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации дан анализ отечественной и зарубежной литературы, касающийся общего состояния исследований в области производства лицевого кирпича естественной окраски. Показано, что наряду с большим объемом исследований по вопросу образования высолов (солевых налетов) на поверхности обожженных изделий не достаточно изучен механизм образования выцветов, их химический и минералогический состав. Отмечено различие между понятиями "выцветы" и "высолы", объединенными общим термином "налеты".

Большой вклад в развитие исследований по технологии производства лицевого кирпича внесли институты ВНИИСТРОМ, НИИТеплоизоляция, Киевский НИИСМИ, институт неорганической и физической химии АН Киргизской ССР и др. В работах Адамовой Ю.С., Альперовича И.А., Андерсона Ю., Большухина В.Н., Гаврилина Д., Гехта С.И., Григорьева П.Н., Зайна Г., Захарова А.А., Ломаса Г., Млчуха Л., Робинсона П.Б.,

Соколова Н.А., Таджиева Ф.Х., Философова П.С., Флори К., Хугеля В., Черновой О.А., Шапошниковой А.Н., Шатемирова К.Ш., Якопсона Т.С. и др. показано, что главной причиной налетов на керамических изделиях являются водорастворимые соли, содержащиеся в глинистом сырье, воде затворения, технологических добавках. Присутствие в глинах карбонатов кальция и магния при наличии пирита либо использовании многосернистого топлива также приводит к появлению налетов. Известные способы предотвращения налетообразования на глиняных изделиях включают: введение в глиномассу добавок, нанесение пленок и других покрытий на лицевую поверхность сырья или обожженных изделий, оптимизацию режима сушки и обжига, состава газовой среды. Наиболее сложным является решение вопроса предупреждения выцветов, образующихся при обжиге изделий. Профилактические меры, эффективные в одних условиях, не дают ожидаемого результата применительно к другим видам глинистого сырья и условиям его обработки, что объясняется многообразием факторов, влияющих на выцветообразование. В данной работе показана необходимость более детального изучения механизма образования выцветов и влияния органических добавок - отходов производства на их устранение.

Во второй главе описаны методики, использованные при выполнении настоящих исследований. Определения производились на образцах-цилиндрах ($d = h = 67$ мм), приготовленных методом полусухого прессования при шликерной подготовке масс. Образцы обжигали в лабораторной силитовой печи и в производственных печах. Степень выцветообразования оценивали визуальным осмотром обожженных образцов.

Водорастворимые соли в глинах и образцах определяли методом водной вытяжки. Взаимосвязь между появлением высолов, их интенсивностью и степенью обжига устанавливали путем испытаний образцов и готовых изделий на капиллярный подсос по усовершенствованной нами методике, имитирующей процесс высаливания в кладке здания. При исследовании механизма влияния добавок на выцветообразование применяли метод радиоактивных индикаторов, предусматривающий ввод в исследуемые массы изотопа Ca^{45} в виде $\text{Ca}^{45}(\text{NO}_3)_2$, а также использовали методы рентгенофазового, термографического, электронмик-

роскопического и химического анализов. Анализ газовой выделении при обжиге образцов был выполнен методом газосорбционной хроматографии. Общепринятыми методами определяли физико-технические свойства образцов и изделий. Натурные исследования облицовки стен зданий лицевым кирпичом проводились на участке, смонтированном на одной из блочных стен опытно-экспериментального предприятия НИИСМ, а также на построенных зданиях из кирпича, выпущенного на Обольском керамическом заводе.

В третьей главе дана характеристика сырьевых материалов (глин и органических добавок), использованных нами при выполнении настоящей работы.

Исследования проводили на образцах из глины месторождений "Трудиново" и "Козлово-2" (БССР, Витебская обл.). По минералогическому составу глины принадлежат к гидрослюдисто-каолинитовому типу. Согласно ГОСТ 9169-75 глины относятся к группе легкоплавкого, полукислого, умеренно-пластичного сырья со средним содержанием красящих окислов.

В связи с тем, что в литературе нередко отождествляются понятия "выцветы" и "высолы", имеющие много общего в механизме образования, но отличающиеся по составу и физико-химическим свойствам, в данной работе необходимо разделить эти два понятия. Под "выцветами" следует понимать плотные несмываемые водой и трудно удаляемые механическим путем цветные налеты на обожженных керамических изделиях, образующиеся в процессе обжига. "Высолы" - отложения солей на поверхности изделий, образующиеся при увлажнении и высушивании изделий в процессе их испытаний, либо в кирпичной кладке при эксплуатации зданий. Поскольку в механизме образования выцветов и высолов имеются отдельные идентичные факторы, при рассмотрении последних будет применяться термин "налеты", объединяющий понятия "выцветы" и "высолы".

Результаты проведенного нами химического анализа выцветов и основного черепка показали значительное (в 1,8 раза) увеличение количества кальция в выцветах по сравнению с внутренней частью образцов. По данным рентгенофазового анализа фазовые различия выцветов и основного черепка обусловлены минералами группы плагиоклазов с избытком кальция, в частности, анортитом $Ca/Si_2Al_2O_8$, а также пироксенами, в

частности, авгитом $(Ca, Mg, Fe^{++}, Fe^{+++}, Ti, Al)_2 / (Si, Al)_2 O_6 /$ и диоксидом $Ca, Mg / Si_2 O_6 /$.

Принято считать, что основным источником образования налетов на керамических изделиях являются растворимые соли, содержащиеся в исходном сырье. Анализ водных вытяжек из исследованных нами глин показал, что растворимые соли в глинах представлены, в основном, сульфатом и бикарбонатом кальция, а также сульфатами магния и натрия. Общее содержание солей в пробах колеблется от 0,0597 до 0,5155% (по отношению к массе сухой глины). Следует отметить, что возрастание количества сульфата кальция до 0,8538% и бикарбоната кальция до 0,3240% в глине после обработки в башенной распылительной сушилке с использованием в качестве топлива сернистого мазута (2,2% серы) интенсифицирует процесс выцветообразования.

Установлено, что повышенная открытая пористость образцов и использование сернистого топлива при их термообработке способствуют появлению высолов при увлажнении. По данным химического анализа в высолах содержатся главным образом сульфат и бикарбонат кальция.

При выборе добавок с целью устранения выцветов в основу была положена следующая гипотеза механизма выцветообразования. Сульфат и бикарбонат кальция в процессе сушки вместе с другими водорастворимыми солями в виде водного раствора мигрируют на поверхность изделия, где концентрируются. Бикарбонат кальция при взаимодействии с окислами серы теплоносителя также образует сульфат кальция. В процессе обжига изделий в области высоких температур (около $1000^{\circ}C$) сульфат кальция начинает разлагаться и образует активную известь, которая затем взаимодействует с продуктами распада глинистых минералов и образует выцветообразующие минералы. В этой связи для устранения влияния солей кальция на процесс образования выцветов нами изучались добавки, при взаимодействии которых с сульфатом и бикарбонатом кальция возможны следующие физико-химические процессы: образование практически нерастворимых соединений кальция, не способных мигрировать на поверхность изделий в процессе сушки; образование соединений кальция, температура разложения которых не со-

падает с температурой кристаллизации выпетосоставляющих минералов; появление легкоплавких эвтектик, способных поглощать значительное количество свободной окиси кальция; восстановление сульфата кальция до малоустойчивого сульфита.

Среди изученных нами материалов, наибольший эффект был обнаружен при введении в глины добавок КОЩ, ОМЦ и патоки-мелассы. Отход производства капролактама КОЩ представляет собой 40%-ный водный раствор натриевых солей моно- и дикарбоновых кислот. Отход маргаринового производства ОМЦ - 30%-ная эмульсия, куда входят натриевые соли жирных кислот, нейтральный жир, щелочь, вода. Отход сахарного производства патока-меласса содержит 75-82% сухого вещества, в состав которого входят сахара, азотистые и безазотистые органические вещества. Для сравнения влияния добавок применялась классическая добавка - углекислый барий.

Подбор составов формовочных масс проводили на пресспорошках, полученных из глины путем оушки шликера распылением. Образцы обжигали в лабораторной силитовой печи при $t_{\text{макс}} = 1050^{\circ}\text{C}$, а также в производственных условиях при $t_{\text{макс}} = 1020-1040^{\circ}\text{C}$. Красный цвет без выпетов имели образцы следующих составов: добавка в глину углекислого бария в количестве 0,5%; ОМЦ - 1,0-1,25% по общей жирности; КОЩ - 2,0% по массе исходного материала; патока-меласса - 1,25% по массе исходного материала. Контрольные образцы из пресспорошка без добавок имели сплошной светложелтый налет - выпеты на наружной поверхности. Обожженные образцы оптимальных составов с добавками выдержали 35 циклов попеременного увлажнения и высушивания без появления солевых налетов.

Одним из важнейших факторов, определяющих экономику производства кирпича при шликерной подготовке масс, является влажность шликера. В этой связи нами изучалась зависимость свойств глинистых суспензий от вида и количества исследуемых добавок. Установлено, что добавки по-разному изменяют реологические свойства шликера. Введение в шликер углекислого бария, ОМЦ совместно с электролитами (0,25% Na_2CO_3 и 0,15% жидкого стекла) позволяет снизить влажность суспензии с 53% до 37-40%. Добавка КОЩ повышает влажность шликера в связи с усилением его таксотропных свойств. Аналогично с КОЩ влияние патоки-мелассы.

Установлено, что изученные добавки практически не влияют на формовочные свойства пресспорошков. Водопоглощение, морозостойкость и паропроницаемость обожженных образцов также не изменяются.

Исследование механизма влияния добавок на выцветообразование проводилось в направлении изучения взаимодействия солей кальция глинистого сырья с компонентами добавок. Определялась растворимость $CaSO_4$ (марки "хч") в водных растворах патоки-мелассы и отхода капролактамового производства КОЩ при температурах 20, 40, 60 и 80°C. Установлено, что добавки, взятые в оптимальном количестве на 100 г глины, растворяют от 0,06 до 0,27 г $CaSO_4$, что указывает на безусловное химическое взаимодействие сульфата кальция с компонентами добавок в процессе подготовки глиномассы.

Воздействие патоки-мелассы на сульфат кальция происходит, вероятно, за счет образования соединений-включений по типу донорно-акцепторного взаимодействия. Благодаря высокой восстанавливающей способности компонентов патоки возможно также восстановление сульфата кальция до сульфита. Кроме того, возможно каталитическое действие добавки на устранение выцветов. По данным Н.Г. Глиники глицерин, сахар или спирт, являясь антикатализаторами, задерживают окисление сульфита кислородом воздуха. В этой связи присутствие в патоке-мелассе сахаров или спиртов тормозит обратный переход сульфита в сульфат кальция.

Взаимодействие $CaSO_4$ с компонентами КОЩ идет по типу обменных реакций с образованием органических солей кальция. Кроме того, при получении пресспорошков (сушка шликеров в башенной распылительной сушилке) происходит термораспад химических ингредиентов добавки с образованием альдегидов, спиртов и других соединений-восстановителей, восстанавливающих сульфат кальция до $CaSO_3$. При наличии образующихся спиртов сульфит кальция сохраняется длительное время вплоть до его разложения на CaO и SO_2 .

При обработке глины раствором ОМІ образуются нерастворимые соли пальмитат и стеарат кальция.

Взаимодействие добавок с сульфатом кальция на стадии подготовки глиномассы, по-видимому, не ограничивается только

химическими обменными и окислительно-восстановительными реакциями. Интенсивное усиление тиктоотропных свойств шликеров при вводе добавок свидетельствует об адсорбционных явлениях в глинистых суспензиях. Не исключено образование органо-силикатных комплексов.

Методами водных вытяжек и радиоактивных индикаторов подтверждено положительное влияние интенсификации процесса сушки на снижение количества водорастворимых солей на поверхности обрцовых изделий. Установлено, что с вводом в глину добавок происходят качественные изменения в составе водорастворимых солей, мигрирующих к поверхности изделий. В поверхностном слое высушенного образца из чистой глины без добавок преобладают сульфаты и бикарбонаты кальция. С вводом в глину патоки-мелассы, КОЩ, ОМП на поверхности образцов снижается содержание сульфат-ионов при значительном возрастании количества органических добавок, ионов щелочных металлов и HCO_3^- . Также методами водных вытяжек и радиоактивных индикаторов показано, что интенсификация процесса сушки резко уменьшает количество ионов Ca^{++} в поверхностном слое исследуемых образцов. С применением углекислого бария миграция ионов SO_4^{--} и Ca^{++} практически отсутствует.

Методом радиографии получено наглядное представление о присутствии ионов кальция в поверхностном слое и внутри образцов в зависимости от вида применяемых добавок. На радиографиях хорошо заметна контрастность поверхностного слоя и средней части образца при интенсивной миграции изотопа Ca^{45} к поверхности. Толщина слоя с высокой концентрацией изотопа составляет от 2,0 до 6,0 мм. На всех образцах отчетливо выделяются зерна-включения размером от 0,1 до 0,3 мм с высокой концентрацией изотопа Ca^{45} , весьма многочисленные в контрольном образце, но единичные в образцах с углекислым барием, КОЩ и патокой-мелассой.

Таким образом, результаты исследований указывают на химическое взаимодействие компонентов исследуемых добавок с солями кальция, присутствующими в глине, еще до термообработки изделий.

Исследование влияния органических добавок, в частности, КОЩ на состав газовой среды при обжиге изделий показало, что

в интервале температуры 200-600⁰С выделяются метиловый и этиловый спирты, формальдегид с максимумом при 400⁰С (рис. I, кривые 1,2). Образцы на чистой глины без добавки также выделяли формальдегид в небольшом количестве, что можно объяснить выгорание "гумуса".

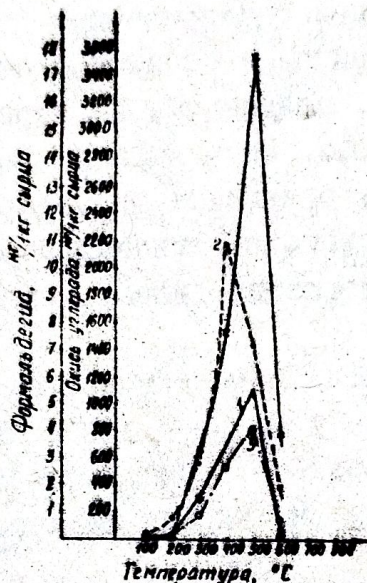


Рис. I. Выделение формальдегида и окиси углерода при обжиге образцов; 1-формальдегид, выделяющийся из чистой глины; 2 - формальдегид, выделяющийся из образцов с КОЩ; 3 - окись углерода, выделяющаяся из чистой глины; 4 - окись углерода, выделяющаяся из образцов с КОЩ.

При обжиге образцов с КОЩ циклогексанол обнаружен в температурном интервале 100-500⁰С (максимум при 300⁰С). Окись углерода (рис. I, кривые 3,4) выделялась от 100 до 800⁰С с максимумом при 500⁰С. Выделение двуокиси углерода наблюдалось уже при 100⁰С. Резкое увеличение количества CO₂ отмечено при 800⁰С. Углеводороды выделялись до 600⁰С в незначительном количестве с максимумом выделения при 500⁰С.

Из результатов анализа отходящих газов следует, что при термобработке образцов в интервале температур 200-600⁰С при деструкции органических компонентов КОЩ создается восстановительная среда. При этом одновременно выделяются

спирты-антикислороды по отношению к образующимся сульфатам. Исходя из химического состава исследуемых добавок аналогичные процессы возможны при деструкции компонентов добавок ОМП и патоки-мелассы.

По данным рентгенофазового анализа влияние добавок на устранение выцветов обусловлено отсутствием в поверхностном слое обожженных образцов минералов группы пироксенов авгита и диоксида, а также увеличением содержания натриево-калиевых полевых шпатов при одновременном уменьшении степени кристаллизации минералов в области плагиоклазов.

Дериватограммы, полученные на образцах контрольных и с исследуемыми добавками, не показали существенной разницы. Вследствие наложения различных по знаку эффектов методом ДТА трудно зафиксировать в глиняных образцах с органическими компонентами превращения гипса, окисного и закисного железа.

Электронно-микроскопическим исследованием установлены некоторые структурные изменения в обожженном материале. Органические добавки обуславливают увеличение содержания стеклофазы и положительно влияют на процесс кристаллизации новых минералов.

Изучение кинетики разложения солей кальция при термообработке изделий показало, что органические добавки интенсифицируют процесс декарбонизации солей при нагревании. По данным химического анализа у образцов из чистой глины и с добавкой углекислого бария процессы декарбонизации начинаются при 600°C , а добавки ОМП и патоки-меласса снижают начальную температуру декарбонизации соответственно на 200 и 300°C , при нагревании образцов с добавкой КОЩ разложение карбонатов протекает практически непрерывно.

Методом водных вытяжек установлено, что выделение водорастворимых солей кальция при использовании органических добавок наблюдается, в основном, в интервале температур $600-1000^{\circ}\text{C}$; преобладающей солью является бикарбонат кальция. Максимальное содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в образцах соответствует 800°C . Показано, что исследованные добавки снижают общее количество растворимых сульфатов в образцах, обожженных при максимальной температуре 1050°C .

Методом радиоактивных индикаторов по потере интенсивности излучения поверхности образца (после 10-ти минутного кипячения в 10%-ной HCl) определялось присутствие в поверхностном слое солей кальция и кислоторастворимых силикатов, ферро- и алюмосиликатов кальция. Установлено, что наибольшее содержание растворимых в HCl кальциевых соединений в образцах из массы с последующими добавками соответствует 600°C (образцы с КОЩ и ОМП) и 800°C (образцы без добавок и с добавками углекислого бария и патоки-мелассы). Наибольшее количество кислоторастворимых соединений кальция содержится в массах с органическими добавками - КОЩ и ОМП.

Таким образом, механизм влияния исследованных органических добавок на ликвидацию выцветов носит многосторонний характер. В глинистом сырье присутствуют соли кальция, среди которых наиболее активным в выцветообразовании является сульфат кальция, который вместе с другими водорастворимыми солями при сушке сырья мигрирует к поверхности, концентрируясь там и закрепляясь при удалении воды. Температура разложения сульфата кальция в глиняном образце ниже температуры разложения чистого $CaSO_4$ и совпадает с температурой кристаллизации выцветосоставляющих минералов. При вводе в глину углекислого бария и ОМП образуются водонерастворимые соли кальция, закрепляющиеся внутри изделия. При использовании других органических добавок в результате обменного химического взаимодействия образуются кальциевые соли органических кислот (добавки КОЩ и патока-меласса), алкогولات, сахара кальция, соединения-включения (добавка патока-меласса), которые вместе со значительным количеством добавки закрепляются в поверхностном слое сырья после сушки. Не исключено образование органосиликатных комплексов. При термобработке задолго до 1000°C происходит разложение органических соединений кальция. В области температур до 500-600°C при деструкции компонентов органических добавок образуется восстановительная среда, в результате сульфат кальция восстанавливается в сульфит, обратное окисление которого затруднено вследствие каталитического воздействия спиртов и сахаров. Глинистые минералы претерпевают глубокие изменения, появляются новые фазы, растворимые в кислотах. При их последующем разложении

образуются свободные окислы и малоустойчивые соединения. В восстановительной среде окисл железа восстанавливается до закиси, которая ускоряет разложение карбонатов, связывает окислы кальция и щелочных металлов, глинозем, аморфный кремнезем с образованием недостаточно устойчивых соединений (2-х) кальциевый силикат, фаялит, герцинит, ферромонтичеллит), при распаде которых выше 700°С создаются благоприятные условия для кристаллизации более устойчивых новообразований. Соединения закисного железа также создают легкоплавкие эвтектики поглощающие продукты разложения солей, например, известь, и влияют на формирование новых кристаллических фаз, затрудняя кристаллизацию выцветосоставляющих минералов. Вводимый вместе с некоторыми добавками натрия изменяет стехиометрическое соотношение окислов, необходимое для кристаллизации кальцийсодержащих плагиоклазов, в направлении образования щелочных полевых шпатов. Кроме того под влиянием восстановительной среды нарушаются условия, необходимые для кристаллизации авгита.

В четвертой главе изложены данные производственной проверки новой технологии изготовления лицевого кирпича.

Промышленные испытания проводились на Обольском керамическом заводе (Витебская обл.), изготавливающим кирпич полусухого прессования при шликерной подготовке масс. Для внедрения принят отход производства капролактама КОЩ. Добавка в количествах 2,9-3,6% по массе сухой глины вводилась в глиняный пресспорошок одновременно с сухой шликера в БРС.

Изделия изготавливались по принятым на заводе технологическим параметрам. Полученные готовые изделия отвечали всем требованиям ГОСТ 7484-78 "Кирпич и камни керамические лицевые". М. "125", "150", Мрз 50 циклов, водопоглощение 18-20%.

Исследования, проведенные Белорусским санитарно-гигиеническим институтом, показали, что кирпич, изготовленный из глины с добавкой КОЩ, пригоден для облицовки жилых и административных зданий. В связи с наличием в воздушной среде рабочих помещений завода токсичных веществ разработаны технические требования и техническое задание на проектирование стационарной линии подачи КОЩ в БРС, аспирационно-вентиля-

цельной системы на заводе. Согласно заданию Министерства промышленности строительных материалов ВССР специализированной проектно-конструкторской организацией "Оргтехстром" разработан проект линии подачи добавок в БРС и аспирационно-вентиляционной системы.

На заводе организован серийный выпуск лицевого кирпича с добавкой КОЩ. Отраслевой аттестационной комиссией кирпич марок "125", "150" аттестован по первой категории качества.

В пятой главе изложены результаты натуральных испытаний кладки из кирпича с добавкой КОЩ. Установлено, что физико-технические свойства исследуемого лицевого кирпича полусухого прессования практически не отличаются от свойств глиняного обыкновенного кирпича полусухого прессования, изготовленного в идентичных условиях.

Показано, что появляющиеся в кладке на поверхности изделий высолы удаляются естественным путем под влиянием погодных условий. Цвет изделий практически не изменяется.

Результаты лабораторных исследований, заводской проверки, а также натуральных испытаний кладки лицевого кирпича показали целесообразность применения технологии производства лицевого кирпича красного цвета с использованием органической добавки КОЩ - отхода производства капролактама.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана технология производства лицевого кирпича красного цвета при использовании органических добавок-отходов химических производств. На Обольском керамическом заводе (Витебская обл.) организован промышленный выпуск лицевого кирпича полусухого прессования с использованием отхода производства капролактама КОЩ. Подтверждена технико-экономическая целесообразность работы предприятия по разработанной технологии.

2. Изучена взаимосвязь между составом керамических масс, условиями получения лицевого кирпича и образованием выцветов. Показано качественное различие между выцветами и высолами. В выцветах преобладают пироксен и авгит и диопсид, а также кальцийсодержащие минералы из группы плагиоклазов, в частности анортит. Высолы на изделиях из исследуемых глин

состоят, в основном, из $CaSO_4$ и $Ca(HCO_3)_2$. Подтверждено определенное влияние на выцветообразование $CaSO_4$ и $CaCO_3$. Показано, что применение сернистого топлива при термообработке изделий всегда способствует образованию налетов. Установлено, что образование высолов пропорционально количеству водорастворимых солей в черепке и пористости изделий. Наибольшее выделение растворимых солей при обжиге отмечено в интервале температуры 600-1000°C. Обжиг выше 1000°C и снижение водопоглощения изделий до 6-9% препятствует высолообразованию при увлажнении и высушивании кирпича.

3. Найдено, что получение качественных керамических изделий ровной окраски без налетов обеспечивается путем ввода в глину органических добавок, в состав которых входят натриевые соли карбоновых кислот и сахара. Разработаны составы шихты, технологические параметры производства лицевого кирпича с использованием добавки КОЦ.

4. Изучена кинетика взаимодействия добавок с имеющимися в глине выцветообразующими солями кальция. Показано, что органические добавки частично разрушают в глинах включения кальциевых солей, снижают содержание сульфат-ионов на поверхности высушенных образцов, образуют кальциевые соли карбоновых кислот, частично восстанавливают сульфат до сульфита кальция. Водорастворимые соединения кальция ($C_5H_9O_2$)₂Ca; ($C_6H_{11}O_2$)₂Ca; соединения-включения и др.) вместе с ингредиентами добавок мигрируют к поверхности изделий при их сушке и в процессе обжига разлагаются при температуре до 1000°C, что значительно ниже температуры разложения выцветообразующей соли $CaSO_4$. Показано, что изученные добавки интенсифицируют процесс декарбонизации солей. Установлено, что среди водорастворимых солей кальция при использовании органических добавок преобладает бикарбонат кальция. Найдено, что изученные добавки снижают общее содержание растворимых сульфатов в образцах, обожженных при $t_{max} = 1050^\circ C$. Максимальное содержание кислоторастворимых соединений кальция отмечено при 600°C (добавки КОЦ и ОМЦ) и 800°C (образцы контрольные, образцы с $BaCO_3$ и патокой-мелассой).

5. Показано, что изученные органические добавки изменяют состав газовой среды при обжиге изделий. При деструкции

органических соединений кальция и компонентов добавок при низкой температуре (200-600°C) выделяются восстановители (Формальдегид, СО), которые положительно влияют на разложение солей кальция. Образующиеся легкоплавкие эвтектики с закисным железом поглощают продукты распада солей, активно влияют на процесс минералобразования.

6. Комплексными методами исследования установлено, что механизм влияния добавок на устранение выцветов заключается в химическом взаимодействии ингредиентов добавок с солями кальция и образовании восстановительной среды в интервале 200-600°C, создании условий, препятствующих кристаллизации выцветосоставляющих минералов группы пироксенов авгита и диопсида, а также минералов в области плагиоклазов.

7. Показано, что изученные добавки практически не изменяют физико-технические свойства изделий, что свидетельствует о незначительном влиянии их на формирование структуры образцов в процессе обжига.

8. Исследование влияния органических добавок на реологические свойства глинистых суспензий показало, что КОЦ и натска-меласса увеличивают вязкость шликеров и повышают рабочую влажность суспензий.

9. Экономический эффект от внедрения составляет 165 тыс.руб. Потенциальный экономический эффект составит 900 тыс.руб.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ, ОТРАЖАЮЩИЕ ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Жуков А.В., Брель С.С., Шубин М.И. Влияние некоторых химических добавок на ликвидацию выцветов на поверхности керамических изделий из легкоплавких глин. - В кн.: Тезисы докладов 6-ой комсомольско-молодежной научно-технической конференции, Минск, Союзгипростром, 1978, с.11.

2. Брель С.С., Демидович Б.К., Будько О.У., Ляшевич А.С., Павлов А.В., Борьба с выцветами при обжиге лицевого глиняного кирпича. - В кн.: Тезисы докладов. Минск, Минский НИИСМ, 1979, с. 46-52.

3. Демидович В.К., Шубин М.И., Брель С.С., Шаршова Л.Ф. Применение органических добавок в производстве лицевого глиняного кирпича. - В кн.: Тезисы докладов. Минск, АН БССР, институт Торфа, 1981, с.140.

4. Пат. № 697821 (СССР). Способ изготовления керамических изделий /Минский НИИСМ; авт. изобрет. Брель С.С., Шубин М.И., Липницкая Н.И., Шаршова Л.Ф. - Заявл 25.12.76, опубл. в В.И., 1978, № 19.

5. Положительное решение от 21.09.82 на № 2985944/89-33 Способ изготовления керамических изделий. Брель С.С., Пунтуо Ф.А., Лопотко М.В.

София Серафимовна Брель

Влияние органических соединений на процесс выцветообразования при производстве глиняного лицевого кирпича.

Подписано в печать 16.12.82. АТ 22344. Формат 60x84¹/16.
Печать офсетная. Усл.печ.л.1,1.Уч.-изд.л.1,2.Тираж 100 экз.

Заказ 706. Бесплатно.

Отпечатано на ротационной машине Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13.