

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи
УДК 666.77

ХАМИДОВА ХАБИБА МУРАТ КИЗИ

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ
КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Специальность: 5А 320404 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Научный руководитель:

к.т.н.

доц. Абдусаттаров Ш.М.

Ташкент-2017

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ПРИЧИНА ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОЛОВ НА КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ.	8
1.1. Общие понятие о процесс высолов	8
1.2. Причина образования высолов на кирпичной кладке и его особенности	10
1.3. Физико-химические процессы протекающие при образования высолов на кирпичной кладке.....	19
ГЛАВА 2. ПОИСК МЕТОДОВ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ВЫСОЛОВ.	
ВВЕДЕНИЕ В ГЛИНОМАССУ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК	28
2.1. Введение соединений бария, связывающих водорастворимые соли в сыром состоянии	28
2.2. Введение различных добавок, связывающих сернокислые соединения при обжиге	35
2.3. Гидрофобизация. Теория и практика.	42
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА, СОСТАВА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МЕСТНЫХ ВОД И КОМПОНЕНТОВ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ	53
3.1. Методы исследования	53
3.2. Изучения химико-технологических свойств глинистых сырьевых месторождений.....	59
3.3. Поиск возможностей использования соединений бария для предупреждения солевых налетов, образующихся на керамических кирпичках.....	67
3.4. Химический анализ питьевой воды, и природных вод используемых в производстве керамического кирпича и методы устранения жесткости воды	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	76
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	77
ПРИЛОЖЕНИЕ	81

ВВЕДЕНИЕ

Согласно принятой 7 февраля 2017 г. «Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017–2021 годах» для обеспечения всестороннего и ускоренного развития государства и общества, модернизации страны и либерализации всех сфер жизни одной из приоритетных задач выбрано развитие и либерализация экономики. Дальнейшее укрепление макроэкономической стабильности и сохранение высоких темпов роста экономики приведет к повышению конкурентоспособности национальной экономики за счет углубления структурных преобразований, модернизации и диверсификации ее ведущих отраслей. При этом основное внимание будет уделено проведению активной инвестиционной политики, направленной на модернизацию, технического и технологического обновления производства, реализации проектов в производственной отрасли [1].

Предусмотрена дальнейшая модернизация и диверсификация промышленности путем перевода его на качественно новый уровень, направленного на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов. А также освоение выпуска принципиально новых видов продукции и разработка новых и высокоэффективных технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках [2].

В полной мере используя имеющиеся в Республике огромные ресурсы и возможности, мы должны работать с удвоенной энергией и энтузиазмом. Сегодня смотрим в завтрашний день с большими надеждами в плане развития отрасли производства техники и технологии строительных материалов и достижения высоких результатов.

У нас есть все необходимое для того, чтобы достичь наших благородных целей – силы и знания, воля и опыт, стремление и потенциал [3].

Актуальность работы. Образование такого явления как высол на поверхности керамических материалов оказывает отрицательное влияние на архитектурно-художественное состояние, долговечность и экологию зданий, сооружений и памятников архитектуры.

Одной из причин разрушения большинства строительных материалов, обладающих высокой пористостью, является вода, которая проникая в поры материала, постепенно растворяет кристаллические образования, вследствие чего связи между ними ослабевают, что приводит к понижению прочности материала. Такой дефект не позволяет использовать кирпич для декоративных целей и он переходит в разряд рядового.

Под воздействием солевой коррозии кирпичные сооружения начинают разрушаться через 15-20 лет, тогда как сроки их службы рассчитаны на значительно большее время - 100-150 лет.

Объект и предмет исследования – являлось керамический и лицевой кирпич; щелочные и щелочно-земельные металлы, минерал барита и использованная вода на заводе керамических материалов.

Цель научной работы. Целью нашей работы заключается в изучении физико-химических процессов образования солевого налета на поверхности керамических изделий строительного назначения а также выявления причин их образования. Особое значение имеет выявление причин образования высолов в зависимости от состава сырьевых материалов, используемого вида топлива, воды и других компонентов. Изучение физико-химических процессов, связанных с образованием высолов на кирпичной стене и развитием солевой коррозии кирпичной кладки.

Конечной целью работы является разработка методов по предупреждению и устранению солевых налетов керамического кирпича и кирпичной кладки.

В соответствии с поставленной целью поставлена задача решения следующих **задач**:

- Изучение физико-химических факторов, приводящих к дефектам керамического кирпича и кирпичной кладки, вызываемые водорастворимыми соединениями.

- Изучение влияние растворимых солей на химический состав глин, пептизацию глинистых грунтов, взаимодействие глин с электролитами, и ионного обмена в глинах.

- Выявление влияния технологических факторов (вылеживания и вымораживания, сушки и обжига) на содержание растворимых солей в керамическом материале.

- Изучение физико-химических факторов образования высолов на кирпичных стенах: влажностно-температурный режим, химизм образования высолов, зависимость высолообразования от размеров пор керамического материала, механизм ионного обмена в кирпичной кладке.

Изучение причин солевой коррозии кирпичной кладки: капиллярный подсос растворов солей; характер накопления и распределения мигрирующих солей; объемные изменения, происходящие с растворимыми соединениями в даровой системе строительных материалов; кристаллизационное давление в дарах компонентов кладки; характер агрессии растворимых соединений на прочность кирпича и кладочного раствора.

Научная новизна диссертационной работы:

Изучана методика обследования -кирпичных стен, подвергшихся солевой коррозии.

Разработаны с использованием основных и попутных продуктов промышленности: новые способы получения лицевого керамического кирпича без солевых налетов; способ изоляции кирпичных стен от воздействия влаги; способ предупреждения образования высолов на кирпичных стенах; оптимальная технология гидрофобизации кирпича и кладочных растворов, повышающая их водо- и морозостойкость.

Практическая ценность:

Использование попутных продуктов промышленности в качестве добавок в керамическую шихту позволяет сократить потребление природного минерального сырья, уменьшить энергетические расходы, повысить качество стенового керамического материала, улучшить состояние окружающей среды.

Метод введения в кладочные растворы барийсодержащих отходов в процессе технологии производства, предупреждение образования высолов и развития солевой коррозии кирпичных стен.

Установлена, что использование бентонитовых глин в качестве добавок лессовым суглинкам делают кирпич устойчивым к солевым налетам и обеспечивает высокую водостойкость, атмосферостойкость и долговечность кирпичных зданий и сооружений.

Способ гидроизоляции кирпичных стен методом инъектирования гидрофобными растворами предотвращает проникновение в кирпичную стену грунтовых вод, исключает образование высолов и микрофлоры, уменьшает сырость в помещениях кирпичных зданий.

Методы исследований. Классический силикатный химический анализ, Рентгеноструктурный анализ XRD-6100 (Shimadzu, Japan), Электроскопия, ИК спектроскопия, Титриметрия, Масс-спектрометрический JCP.

На защиту выносятся:

Результаты исследования химического и минералогического анализов водорастворимых солей (высоль), снятых с кирпичных стен зданий и сооружений; влияния влажностно-температурного режима кирпичных стен, структуры керамического материала и ионного обмена на образование высолов.

Результаты изучения причин солевой коррозии кирпичных стен, показывающие роль растворимых солей, капиллярно-пористой системы

материала, кристаллизационного давления, поровой структуры и микроорганизмов в разрушении компонентов кирпичной кладки.

Метод и результаты изучения прочностных и деформационных характеристик керамического кирпича, подвергшихся сульфатной коррозии.

Способ предотвращения солевых налетов на обожженном керамическом кирпиче и высолов на кирпичной кладке путем использования побочных продуктов химической, металлургической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Результаты опытно-промышленных испытаний, подтверждающих эффективность использования попутных продуктов промышленности для получения керамического лицевого кирпича без солевых налетов.

Структура и объем магистерской диссертации. Диссертационная работа изложена на 80 стр. компьютерного текста, содержит 6 рисунков, 19 таблиц. Включает введение, 3 главы, выводов и списка использованной литературы из 65 наименований.

ГЛАВА 1. ПРИЧИНА ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОЛОВ НА КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ.

1.1. Общие понятие о процесс высола

В дальнейшем эта проблема становится еще более актуальной, а исследования, связанные с ее решением, - более систематическими и обстоятельными. Однако на практике результаты внедрения научных разработок по профилактике дефектов на керамике, вызванных растворимыми солями, отставали от стремительных темпов жилищного и капитального строительства. Решению проблемы не способствовало и другое обстоятельство: потребность в выпуске большего количества стеновой керамики постепенно вынуждала керамистов все чаще отступать от традиционных, ранее хорошо зарекомендовавших себя способов предварительной подготовки глинистого сырья. Это обстоятельство неминуемо сказывалось на важнейших свойствах кирпича (прочности и долговечности), а также и на его декоративных качествах[4].

Лицевой кирпич является наиболее экономичным изделием для облицовки фасадов зданий, поскольку он выполняет одновременно конструктивные и декоративные функции.

Распространенным дефектом лицевого кирпича являются солевые налеты в виде белесоватых пятен, которые образуются на нем после обжига. Налеты не устраняются ни минеральными кислотами, ни щелочами[5].

Фасады жилых, промышленных зданий и архитектурных ансамблей, облицованные кирпичом, покрытым солевыми налетами, имеют локальные белые пятна, нарушающие эстетическое восприятие объекта. Лицевой кирпич с такими дефектами не может быть использован для декоративных целей, а поэтому применяется только в качестве стенового материала.

Сульфуризация керамического материала может происходить и за счет пирита (FeS_2), содержащегося в глинистом сырье. При обжиге пирит

диссоциирует, а полученные продукты в дальнейшем окисляются до сернистого газа и сульфата железа (III)[6].

Рядом исследователей установлено, что в составе солевых налетов на обожженных кирпичках может присутствовать не только сульфат кальция[7], но и другие соединения - алюмосиликаты: геленит ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), анортит ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), трехкальциевый алюминат[8] ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), лабрадорит - изоморфная смесь альбита ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) и анортита ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)[9,10].

Высолы на кирпичной кладке - типичный дефект, который может появиться вскоре после ее возведения. Образование высолов как на стенах, выложенных лицевым кирпичем, так и на кладке из строительного кирпича, является отрицательным фактом: в первом случае - с точки зрения эстетики, во-втором - с точки зрения прочности связи кирпичного основания с облицовочным материалом.

Практикой строительства отмечено, что высолы на кирпичной кладке могут появляться даже в том случае, если кирпичи отличаются высокими физико-механическими характеристиками. Высолы могут образовываться не только на лицевых поверхностях кирпичей, но и на швах кирпичной кладки.

Шелушение, выкрошивание и выпадение отдельных кирпичей из кладки обнаружено в местах увлажнения атмосферными осадками карнизов, парапетов, колонн и других выступающих деталей зданий из-за повреждения кровли, водосточных труб, металлических козырьков и др. Такие дефекты были характерны также для кладки, выложенной кирпичами низкого качества, которое определялось плохим исходным сырьем, недоброкачественной его подготовкой и недостаточной степенью обжига, что приводило к появлению «свиля», трещин и каверн[11].

Выкрошивание растворных швов кладки обнаружено в местах намочания кирпичной кладки, некачественного заполнения раствором вертикальных и горизонтальных швов в кирпичной кладке, намокаемых при косом дожде; пробы образцов таких растворов имели низкие показатели

прочности, сцепление их с кладкой во многих случаях отсутствовало, в других случаях раствор легко рассыпался.

1.2. Причина образования высолов на кирпичной кладке и его особенности

1.2.1. Факторы, влияющие на качество кирпича в процессе его производства:

Водорастворимые соли в глинах накапливаются как в твердом виде, так и в виде растворов в порах глин.

Хлориды (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl) характеризуются ярко выраженной гигроскопичностью, повышающей общую влажность породы. При кристаллизации из растворов хлориды не увеличивают своего объема.

Сульфаты (Na_2SO_4 , MgSO_4) не обладают свойством гигроскопичности, но при кристаллизации способны присоединять определенное количество воды.

Карбонаты (NaHCO_3 и Na_2CO_3) реже встречаются в засоленных породах, чем первые две группы. Их водные растворы имеют сильнощелочную реакцию[12].

Топочные газы в процессе сушки и обжига кирпича могут повышать содержание солей в глиняном кирпиче. Это связано с использованием в качестве топлива каменного угля, который содержит от 0,5 до 2% серы. В некоторых сортах углей содержание серы может достигать до 5%[13]. При сгорании угля большая часть серы (до 80%) в виде SO_2 переходит в атмосферу обжиговой печи.

Вода/ затворения глиномассы особенно сильно минерализованная (чаще, всего водопроводная) может быть дополнительным источником засоления кирпича.

Факторы, влияющие на состояние кирпичных стен в процессе их сооружения

Растворимые соли из кирпича. Красный глиняный кирпич всегда содержит водорастворимые соли, количество которых зависит от химического и минералогического состава глин, способов предварительной обработки глинистого сырья, условий сушки и обжига керамического материала.

Растворимые соли из строительных растворов. Источниками их в кирпичной кладке могут быть компоненты строительного раствора: вяжущие

материалы (цемент, гипс, известь), заполнители (песок, шлак), вода затворения.

Засоленность кладки увеличивают также и некоторые добавки (CaCl_2 и NaCl), которые вводятся в кладочный раствор для понижения температуры замерзания строительной смеси при зимних работах, а также для ускорения сроков схватывания цемента[14,19].

Построечная влага попадает в конструкцию зданий в процессе их возведения. Влага может вноситься в кладку во время строительства при использовании увлажненного кирпича, применении очень разжиженных кладочных растворов. При повышенной влажности красного кирпича начальная влажность кладки может достигать 19-21%[15]. Большое количество дождевой воды может поступать в стены в тот период, когда здание еще не подведено под крышу.

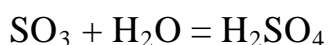
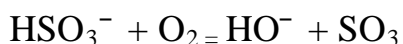
Атмосферный воздух. Загрязнителями воздуха в промышленных городах являются продукты сгорания топлива в двигателях автотранспорта, газы и дымы промышленных предприятий, пыль от истирания мостовых. Содержание пыли в атмосфере колеблется в пределах от 0,15 до 0,79 мг/м³.

По отношению к кирпичной кладке агрессивным является углекислый газ, содержание которого в воздухе может достигать 0,6%. Более агрессивную роль играет сернистый газ SO_2 , концентрация которого может быть от 0,11 до 2,1 мг/м³[16].

Кислотные дожди. Источниками образования кислотных дождей являются соединения серы, оксиды азота и летучие органические соединения. В образовании кислотных дождей наибольшую роль играют азотная и серная кислоты. Наиболее опасная для окружающей среды и строительных материалов газообразная серная кислота образуется из диоксида серы с участием гидроксильного радикала



Радикал HSO_3^\ominus превращается в серную кислоту по реакциям



Разрушительному действию кислотных дождей особенно подвержены кирпичные здания, облицованные песчаником и известняком.

Почвенные и грунтовые воды, задерживающиеся в верхних слоях почвы, содержат мало минеральных солей, но много органических веществ за счет растворения гумусовых составных частей почвы. Грунтовые воды, проходя на

своем пути через пески, песчаники и известняки, освобождаются от органических примесей и одновременно минерализуются[17].

Состав подземных вод характеризует содержание катионов K^+ , Na^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} связанная и полусвязанная CO_2 , свободная CO_2 , агрессивная CO_2 , содержание анионов HS^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} и R_2O_3 ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$).

Конденсационная влага в большинстве случаев является единственной причиной постоянной сырости кирпичной кладки. При резком повышении температуры после сильных морозов температура наружной поверхности стены оказывается ниже температуры окружающего воздуха, в результате чего влага из него может конденсироваться на поверхности стены. Это способствует выносу растворимых солей на поверхность кладки и образованию высолов.

Существенную роль в изменении влажности зданий играет и эксплуатационная влага, источники которой весьма различны.

Температура. Температурные воздействия на кирпичную стену вызываются как непосредственным солнечным облучением, так и теплотой наружного воздуха и воздуха внутри помещений[18].

1.2.4. Влияние растворимых солей на свойства глин

Показано, что на процесс размокания глины в системе глина-вода оказывают большое влияние пептизирующие (разжижающие) электролиты, которые, как правило, вводят в виде добавок в глину при приготовлении шликеров. При этом электролиты выполняют две основные функции: интенсифицируют распад слипшихся глинистых агрегатов на элементарные зерна и обеспечивают получение шликера требуемой текучести при минимальной влажности.

Механизм взаимодействия глины с электролитами таков: зерно глинообразующего минерала имеет отрицательный заряд, который компенсирован адсорбированными катионами, содержащимися в воде и глинистой породе. Адсорбированные катионы располагаются непосредственно на поверхности глинистого зерна, образуя внешнюю оболочку двойного электрического слоя, а также находятся на некотором расстоянии от поверхности, образуя диффузный слой сорбированного комплекса катионов[19]. Последние также окружены водной оболочкой, которая является связанной водой. Водные оболочки катионов, адсорбированные

непосредственно на поверхности глинистого зерна, образуют прочно связанную воду, практически не обладающую подвижностью. Водные оболочки катионов диффузного слоя образуют рыхлую связанную воду с ограниченной подвижностью, меньшей, чем подвижность свободной воды[20].

Растворимые соли и кислоты оказывают влияние и на химический состав глин. При обработке глинистых грунтов раствором хлорида натрия образуются гели, имеющие на своей поверхности ионы-стабилизаторы, приобретенные в результате обмена иона Na^+ на Ca^{2+} и Mg^{2+} .

При действии раствора HCl происходит растворение карбонатов и малодиссоциированных солей, которые цементируют их первичные микроагрегаты низшего порядка. Кроме того, соляная кислота играет роль пептизатора коллоидов, способствуя обмену ионов водорода на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} коллоидной части грунта.

При обработке глинистых грунтов раствором H_2SO_4 и другими минеральными кислотами происходит растворение карбонатов, полуторных оксидов, силикатов щелочных металлов, частично алюмосиликатов и гипса.

При кислотной активации наблюдается разрушение кристаллической решетки глинистых минералов, в результате которого Al , Fe , Ca , Mg переходят из кристаллической решетки в ионообменные позиции с выделением аморфного SiO_2 .

Глинистые минералы, входящие в состав глин и грунтов, обладают ионообменной способностью, чем в значительной мере определяются многие физико-химические свойства этих пород и их водных систем.

Обменную способность глинистых частиц рассматривают как сорбцию (поглощение), протекающую на их суммарной поверхности. Различают два вида сорбции - адсорбцию и поверхностную химическую реакцию.

Основным признаком адсорбции служит полная обратимость. Равновесие при этом сдвигается быстро, сопровождается малой энергией активации, а адсорбция уменьшается с повышением температуры. При

молекулярной адсорбции действуют вандерваальсовские силы сцепления, или когезия[21].

Механизм обмена ионов в глинах заключается в замещении кремния алюминием, алюминия - магнием и другими двух- и одновалентными катионами; обмен катионов происходит в эквивалентных количествах и является обратимым; процесс обмена усиливается также с ростом pH раствора; величина и скорость обмена зависят от природы обменивающихся катионов, структуры адсорбента и его дисперсности, концентрации солей в растворе, времени взаимодействия и температуры окружающей среды[22].

Подбирая состав и концентрацию электролитов, можно в широких пределах регулировать все рабочие свойства шликеров, а значит, и качество керамического материала.

1.2.5. Влияние технологических факторов на содержание растворимых солей в керамическом кирпиче

- Вылеживание и вымораживание глин.

Для улучшения качества кирпича и уменьшения в нем растворимых солей хорошим средством является вылеживание и вымораживание глин (зимование). Однако в условиях современных кирпичных заводов этот метод применяется редко из-за отсутствия площадей, необходимых для размещения глин, и высокой стоимости их эксплуатации и заменяется механическими способами обработки глин.

Исследования по вылеживанию и вымораживанию глин проводились в условиях Североуральского кирпичного завода. Установлено, что предварительная обработка глины путем вылеживания и вымораживания за полугодовой период испытаний уменьшает количество растворимых солей в глине в три раза.

Исследования гранулометрического состава глин показали, что при этом существенно увеличивается и их дисперсность: содержание глинистых фракций с размерами менее 0,01 мм возросло с 50% до 90%[23].

Подготовка глин в естественных условиях имеет существенное преимущество перед методом механическим (заводским), так как в этом процессе, кроме физико-

механических факторов, участвуют и факторы биологические - микроорганизмы, которые способствуют повышению пластичности и улучшению формуемости.

- Поведение солей при сушке кирпича-сырца

зависит от многих физико-химических факторов: количества влаги, прошедшей в жидкой фазе к поверхности изделия, изменения концентрации растворимых солей при испарении воды, размеров площади поверхности испарения черепка, поровой структуры, диффузии, растворимости солей и их осмотического давления.

В процессе сушки сфера испарения может меняться в зависимости от микроструктуры изделия и параметров сушки. Наибольший объем сфера испарения занимает в начале сушки, когда она совмещается с поверхностью изделия. При совмещении сферы испарения с поверхностью изделия влага, содержащая растворимые соединения, испаряется, а соли кристаллизуются на поверхности изделия в виде налетов. При перемещении сферы испарения вглубь изделия, что происходит при быстрой сушке, растворимые соли кристаллизуются внутри керамического материала[24]. Интенсивность налета прямо пропорционально количеству влаги, прошедшей в жидкой фазе к поверхности изделия, и обратно пропорционально площади поверхности испарения.

Образование более интенсивных налетов на изделиях происходит в том случае, если печные газы приходят в прямой контакт с керамическим материалом. Если кирпич-сырец имеет повышенную влажность, то на нем интенсивнее образуются солевые налеты вследствие растворения в воде сернистого газа, содержащегося в теплоносителе.

Скорость миграции солей через толщину пористого материала во многом зависит от способа формовки сырца, коллоидно-химических, минералогических особенностей глин и степени их увлажнения. Исследованием установлено, что при содержании 6,0% воды в изделиях миграция солей становится реальной.

В керамической промышленности наиболее распространенными являются полусухой и пластический способы формования кирпича-сырца. При полусухом формовании наблюдается упругое расширение частиц, которое обуславливается не только модулем упругости, но и перемещением частиц относительно друг друга. В

массах повышенной влажности ($>10\%$) формовочное давление оказывает меньшее влияние на упругое расширение частиц[25]. Чем больше формовочное давление образцов при влажности 10-12%, тем относительно больше прочность и меньше скорость миграции солей в них.

Исследования по изучению влияния сушки кирпича на образование солевых налетов проводились на ряде заводов России, выпускающих кирпичи методом пластического формования и способом полусухого прессования.

Выяснено, что керамическое сырье, применяемое в производстве методом пластического формования, засолено меньше чем сырье, применяемое в производстве кирпича методом полусухого прессования, что связано с различием глин и свойством шихт.

Исследованиями установлено: при сушке кирпича-сырца количество растворимых в нем солей не уменьшается, а остается неизменны, т.к. в условиях сушки отсутствуют факторы, которые могли бы привести к разложению растворимых солей или к их переводу в нерастворимые формы. При быстрой сушке происходит перераспределение концентраций солей в теле керамического материала, при этом повышение концентраций водорастворимых солей наблюдается в поверхностных слоях кирпича-сырца.

Концентрация сернистого газа в составе теплоносителя, поступающего в сушильное отделение, может составлять от 130 до 150 мг/м³, что при-влажности кирпича сырца $>5\%$ всегда приводит к образованию солевых налетов на обожженном лицевом кирпиче. В случае быстрой сушки кирпича образование солевых налетов не происходит, однако кристаллизация солей внутри керамического материала может впоследствии стать причиной образования высолов на кирпичной кладке[26].

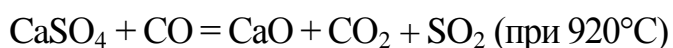
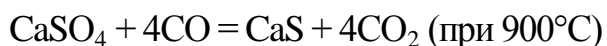
Установлено также, что при одинаковых режимах сушки кирпичи полусухого прессования имеют меньше солевых налетов, чем кирпичи пластического формования; для уменьшения солевых налетов при садке кирпича в сушилку отдельные кирпичи необходимо ставить лицевыми поверхностями друг другу, оставляя между ними небольшой интервал.

- Поведение солей при обжиге кирпича

прежде всего определяется химическими процессами, происходящими при определенных температурах. Карбонаты кальция и магния при 500°C начинают разлагаться, а при высокой температуре образуют алюмосиликаты[27]. Сульфат натрия при температуре 980-1040°C взаимодействует с оксидом кальция и превращается в гипс с выделением Na₂O, который взаимодействует с SiO₂, образуя Na₂SiO₃

На образование опасных сульфатов в кирпиче существенное влияние оказывают и влажность кирпича-сырца, дымовые газы, характер газовой среды. При обжиге в восстановительной среде, которая создается при наличии угля и водяного пара, и при высокой температуре обжига содержание сульфатов в керамическом материале может быть сведено до минимального количества, которое уже практически не влияет на образование солевых налетов.

Начало разложения сульфата кальция идет в пределах температур от 800 до 1200°C. При нагревании гипса в потоке сухого воздуха при 1000°C он разлагается лишь на 0,3%; в потоке CO реакция разложения начинается уже при 500°C и при 900-1000°C протекает полностью:



Сульфат натрия в незначительной степени начинает разлагаться при 1100°C. Процесс разложения Na₂SO₄ при высокой температуре усиливается в присутствии водяного пара и других веществ.

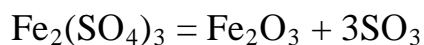
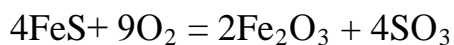
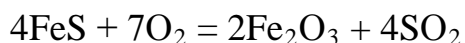
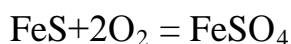
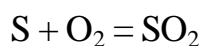
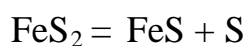
При совместном присутствии в шихте сульфатов натрия и магния они в значительной степени разлагаются уже при 800°C. Процесс разложения увеличивается с ростом их содержания в образцах и повышением температуры обжига. Однако даже при 1100°C некоторое количество сульфатов вместе с каолином остается неразложившимся[28].

Процесс максимального разложения сульфатов кальция и натрия под влиянием высокой температуры в присутствии SiO₂ и R₂O₃ в образцах

сопровождается уменьшением интенсивности образования солевых налетов на обожженных изделиях и увеличением прочности черепка.

Изучение влияния режима обжига на содержание растворимых солей в керамическом материале проводились в условиях ряда кирпичных заводов. Выяснено, что температура обжига в печах всех обследованных кирпичных заводов не превышает 960-980°C, при этом время выдержки керамического материала при максимальной температуре редко является оптимальным - 4 часа, чаще всего оно составляет 2-3 часа. При таких условиях термической обработки общее количество растворимых солей в обжигаемом материале уменьшается не более чем на 40-50% по сравнению с исходным глинистым сырьем[29]. Наиболее опасные сульфаты натрия и кальция разлагаются в еще меньших количествах.

В некоторых глинах (особенно кембрийской) с увеличением температуры обжига количество растворимых солей в изделиях не уменьшалось, а напротив, увеличивалось. Это связано с присутствием в глинах пирита (FeS_2), который при температуре 400-600°C разлагается. При этом возможны следующие химические превращения:



Рассмотренные процессы объясняют увеличение как содержания Fe_2O_3 в сухих остатках водных вытяжек, так и засоленности этих материалов за счет образования сульфатов с участием SO_3 .

При температуре обжига 960-980°C CaSO_4 не разлагается, а только оплавляясь, прочно закрепляется в открытых порах и на поверхности обожженных изделий в виде белых солевых налетов.

Рентгенофазовый анализ показал, что солевые налеты на обожженном кирпиче состоят из ангидрита (β - форма CaSO_4).

С помощью спектрального анализа установлено, что в составе солевых налетов на обожженном лицевом кирпиче, имеющем кремоватожелтоватый оттенок, присутствует ванадий (до 1,25%), калий (1,2-1,3 %), натрий (2,65-3,1%), кальций (2,96-3,25%). Ванадий при температуре обжига переходит в V_2O_5 с последующим образованием ванадатов – KVO_3 и $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ [30].

1.3. Физико-химические процессы

протекающие при образования высолов на кирпичной кладке

Во время наблюдений фиксировались время и место возникновения на стенах инфильтрационных пятен, определялась влажность кирпичных стен в местах их намокания, а также влажность воздуха внутри помещения, устанавливались виды источников влаги, проникшей в кирпичные стены, отмечались время образования высолов после появления инфильтрационных пятен и интенсивность солевых налетов.

Отмечено, что интенсивное образование высолов на стенах кирпичных зданий происходит, главным образом, в весенне-летний период (май-август) в результате изменения влажностно-температурных условий окружающей среды. Образование высолов на кладке строящихся зданий происходило через 6-10 суток в местах возникновения инфильтрационных пятен.

Установлено, что в составе высолов преобладает сульфата натрия, содержание которого в исследованных пробах колеблется от 36,55 до 67,37 %. В значительно меньших количествах в составе высолов обнаружен сульфат калия и силикат натрия.

Отмечено образование высолов и на швах кирпичной кладки, которые состоят из кальцита и ватерита (CaCO_3). Установлен также минералогический состав высолов: Мирабилит- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; тенардит - Na_2SO_4 ; астраханит - $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; гипс - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; волластонит – CaSiO_3 , эпсомит - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [31].

- Влажностно-температурный режим кирпичных стен изучался на двух объектах: в эксплуатируемом и строящемся домах.

Исследования показали, что влажность лицевой части кирпичной стены жилого дома изменяется в зависимости от времени года и глубины взятия проб. Так, минимальная влажность лицевой части стены на глубине до 4 см составляла не более 0,6% в период жарких месяцев года (июль, август) при среднемесячной температуре воздуха соответственно +16,7 и +19,4 °С: максимальная влажность (до 2,0%) на такой глубине была зафиксирована в ноябре и декабре при среднемесячной температуре соответственно -2,8 и -10,4 °С. С увеличением глубины взятия проб влажность лицевой части стены во всех случаях увеличилась.

Установлено, что в жилом доме при отсутствии источников увлажнения кирпичной стены, связанных с дефектами гидроизоляции фундамента, кровли, водостоков, водосбрасывающих козырьков, канализации и водопроводной системы, погодные условия не приводят к кристаллизации растворимых солей на открытой поверхности кирпичных стен.

Выяснено, что кривая распределения влаги по сечению ограждающей конструкции для строящегося дома представляет собой “горб”, смещенный в наружную сторону. При этом сфера испарения солевого раствора в кирпичной стене или приближена к открытой поверхности, или совпадает с ней. В последнем случае идет процесс кристаллизации солей на фасадной части кирпичной стены. Определены критическая влажность кирпичной кладки (более 5%) и влажность наружного воздуха (более 60%), при которых начинаются процессы высолообразования[32].

- Источники растворимых соединений и химические процессы образования высолов на кирпичной кладке.

В качестве вероятных источников растворимых солей исследовались: кирпичи лицевые и рядовые, а также цементные растворы (1:3) и цементно-песчаные растворы, имеющие составы: 1:0,7:6,7; 1:0,45:4,5; 1:0,2:3,5 (ГОСТ

28013-89); содержание агрессивных газов (SO_2 , H_2S), пыли и сажи в атмосфере.

Анализы сухих остатков водных вытяжек из кирпичей показали, что все образцы материалов содержат растворимые соли в пределах от 0,412 до 0,819 г/л. В сухих остатках водных вытяжек, полученных из затвердевших кладочных растворов, находится еще больше растворимых солей (от 0,428 до 1,518 г/л) за счет портландцемента, который содержит SO_3 (0,98%), щелочные оксиды $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ (0,88%) и CaO (до 60%)[33].

Исследования грунтовых вод показали, что их минерализация существенно различна и зависит от геологических условий местности, глубины взятия проб, специфики промышленных предприятий, находящихся в зоне исследований. Во всех грунтовых водах присутствуют основные высолообразующие ионы K^+ , Na^+ и SO_4^{2-} .

Данные санитарно-эпидемиологической станции показали, что присутствие сернистого газа в атмосфере промышленных городов постоянно, а его концентрация колеблется в пределах от 0,11 до 0,97 мг/м³. Постоянно также присутствие в атмосфере сероводорода, однако в гораздо меньших количествах (от 0,003 до 0,016 мг/м³)[34].

Сажа, содержащаяся в воздухе в пределах до 0,072 мг/м³, может также быть причиной образования высолов. Осаждаясь на стенах зданий, она способствует адсорбции кислых газов строительными материалами (кирпичом, штукатуркой, керамической плиткой, бетоном и др.).

Пыль, концентрация которой в воздухе составляет от 0,15 до 0,79 мг/м³, оседает на фасадной части зданий и, помимо ухудшения декоративных свойств зданий, удерживает влагу, что приводит к образованию высолов и развитию коррозионных процессов.

На основании анализа источников растворимых солей выявлены химические процессы образования высолов. Установлено, что в образовании высолов принимают участие следующие компоненты: K_2O , Na_2O , CaO , MgO (из кирпича, кладочных растворов, грунтовых вод), SO_3 (из кирпича,

грунтовых вод, атмосферы, воздуха цехов, имеющих специфическое производство) и SO₂ (из кирпича и кладочных растворов).

В водном растворе кирпичной кладки в обычных условиях (при 25°C) между перечисленными компонентами возможны следующие наиболее вероятные химические взаимодействия[35]:



На основании величин потенциалов Гиббса составлен ряд солей:

$\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{CaSiO}_3$,
который показывает, что образование каждого предыдущего соединения термодинамически более вероятно, чем последующих[21].

- Влияние поровой структуры кирпичей на образование высолов изучалось на ртутном поромере типа ПА-3М. Из кирпича-сырца, изготовленного методом пластического формования (ПФ) и методом полусухого прессования (ПСП), выпиливались образцы размером 65 x 60 x 25 мм, которые обжигались при температуре 700, 800, 900 и 1000 °С в муфельной электропечи[4].

Исследования показали, что у образцов ПСП наибольший суммарный объем открытых пор ($1,16 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$) соответствует 800°C. С повышением температуры до 1000°C объем открытых пор снижается до $0,73 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ (на 37%). У образцов ПСП наибольший суммарный объем открытых пор ($1,28 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$) соответствует 900°C. При нагревании до 1000°C суммарный

объем открытых пор снижается до $1,20 \cdot 10^{-4}$ м³/кг (на 6%). Максимум порообразования у образцов двух видов соответствует выделению летучих компонентов в температурном интервале от 800 до 900°С. Выяснено также, что обжиг керамических образцов ПФ при 1000°С приводит к образованию пор с большими размерами эффективных радиусов - от 1000 до 10000 нм (64%); у образцов ПСП после обжига преобладают более тонкие поры, имеющие эффективные радиусы от 100 до 1000 нм (72%)[11-12].

Обожженные керамические образцы испытывались на высолообразование, которое проводилось в аппарате ИП при температуре 22 ± 3 °С и влажности 70% в течение 30 сут. После испытаний большее количество высолов обнаружено на керамических образцах ПСП, имеющих более тонкие поры и меньший объем открытых пор ($0,73$ м³/кг-1СГ⁴). У образцов ПФ, имеющих больший объем пор ($1,02$ м³/кг·10⁻⁴) и более крупные поры кристаллизация солей происходила, главным образом, внутри порового пространства керамического материала (криптокристаллизация).

- Ионный обмен в кирпичной кладке.

В процессе фильтрации растворов через тело кирпича происходит поглощение иона Ca^{2+} и выделение иона Na^+ , который совместно с сульфат-ионом образует основную массу высолов на открытой поверхности керамического материала. Это связано с тем, что тетраэдрические анионы $[\text{SiO}_4]^{-4}$ и $[\text{AlO}_4]^{-5}$, входящие в минералы полевых шпатов обожженных глин, способны заменять друг друга. Такая замена приводит к появлению одной свободной валентности у тетраэдрического радикала $[\text{AlO}_4]^{-5}$. Наличие свободной валентности благоприятствует внедрению в решетку одновалентного иона: Na^+ или K^+ [36].

Это позволяет керамический материал рассматривать как ионит. Большинство ионитов являются твердыми, нерастворимыми, ограниченно набухающими веществами. Они состоят из каркаса (матриц), несущего положительный или отрицательный заряд, и подвижных противоионов,

которые компенсируют своими зарядами заряд каркаса и стехиометрически обмениваются на противоионы электролита.

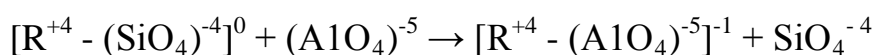
Результаты исследования поровой структуры керамических образцов-брусков, изготовленных по различной технологии

Таблица 1

Метод изготовления керамических образцов-брусков	Температура обжига, °С	Суммарный объем открытых пор, м ³ /кг · 10 ⁻⁴ (100%)	Распределение объема открытых пор с указанием эффективных радиусов, нм								Образование высолов после подсоса воды образцами
			10-100		100-1000		1000-10000		10000		
			м ³ /кг · 10 ⁻⁴	%	м ³ /кг · 10 ⁻⁴	%	м ³ /кг · 10 ⁻⁴	%	м ³ /кг · 10 ⁻⁴	%	
Пластическое формование	700	1,03	0,20	19	0,78	76	0,05	5	0	0	ВМ
	800	1,16	0,20	17	0,92	79	0,04	4	0	0	ВМ
	900	0,87	0,11	13	0,64	73	0,12	14	0	0	ВЕ
	1000	0,73	0,08	9	0,51	72	0,14	19	0	0	ВЕ
Полусухое прессование	700	1,17	0,33	28	0,59	51	0,24	21	0,01	1	ВМ
	800	1,22	0,17	15	0,59	53	0,46	32	0	0	ВМ
	900	1,28	0,24	19	0,64	50	0,40	31	0	0	ВМ
	1000	1,02	0,08	15	0,02	19	0,90	64	0,02	2	ВЕ

Условные обозначения: ВМ - высолов много; ВЕ - высолы есть.

На этом основании замену тетраэдрических анионов в кристаллической решетке керамического материала можно представить так:

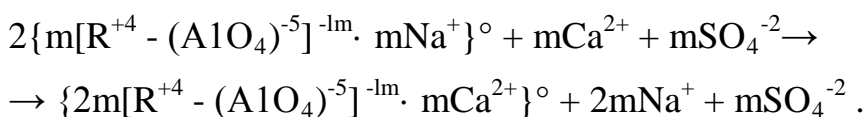


где R^{+4} - каркас (матрица) ионита, несущего положительный заряд; $[R^{+4} - (AlO_4)^{-5}]^{-1}$ - гранулообразный комплекс, обладающий одной свободной электроотрицательной валентностью.

Тогда внедрение в кристаллическую решетку иона Na^+ пойдет по схеме

$$m[R^{+4} - (AlO_4)^{-5}]^{-lm} + mNa^+ \rightarrow \{m[R^{+4} - (AlO_4)^{-5}]^{-lm} \cdot mNa^+\}^{\circ}$$

Механизм ионного обмена, происходящий в керамическом материале между минеральной частью кирпича и мигрирующим раствором может быть представлен схемой, доказывающей образование сульфатных высолов на кирпиче



Кристаллизационное давление, возникающее в порах строительного материала. Капиллярный подсос растворов солей и минеральных грунтовых вод является одним из первостепенных факторов накопления солей в порах материалов надземных частей сооружений, и при соответствующих температурных условиях становится причиной появления различных дефектов кирпичной кладки. Наиболее интенсивное накопление солей происходит в строительных растворах, изготовленных на пуццолановом портландцементе, что связано с их повышенной пористостью и смачиваемостью растворами.

Одной из важных характеристик механизма солевой коррозии является величина кристаллизационной силы, которая возникает, когда грань растущего кристалла начинает соприкасаться с телом строительного материала[37]. Силу отталкивания принято называть кристаллизационной силой, а ее удельную величину - кристаллизационным давлением.

Определены удельные давления (среднее значение), вызванные кристаллизацией солей для растворов Na_2SO_4 - 0,44 МПа, для $MgSO_4$ - 0,36 МПа, $NaCl$ - 0,27 МПа, Na_2CO_3 - 0,21 МПа, насыщенного раствора $CaSO_4$ - 0,09 МПа[38].

Установлено также, что в интервале температур между -10°C и $+30^{\circ}\text{C}$ устойчивыми формами солей являются: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бишофит), $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кизерит), $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидрит), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (эпсомит), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (термонатрит), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (сода), NaCl (галит), $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гидрогалит), Na_2SO_4 (тенардит), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит) [8-9].

По степени агрессии 5%-ные растворов различных солей по отношению к керамическому кирпичу можно расположить в следующем порядке:



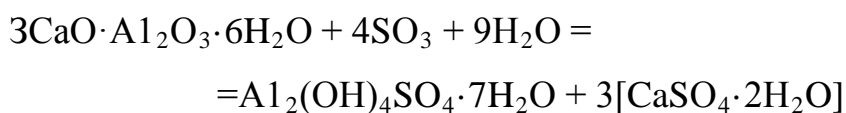
Большая агрессивность раствора сульфата натрия обуславливается увеличением его объема на 311% в процессе перехода тенардита (Na_2SO_4) в мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Меньшая агрессивность раствора Na_2CO_3 связана с переходом термонатрита ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в соду ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), при этом объем кристаллогидрата по сравнению с безводной формой увеличивается в меньшей степени - на 148% [39]. Агрессивность растворов MgSO_4 и CaSO_4 связана с их малой растворимостью, а хлорида натрия - тем, что эта соль в определенном интервале температур не отдает и не присоединяет воду.

При присоединении безводными солями воды, сопровождающемся образованием кристаллогидратов, объем твердой фазы увеличивается [40]. Это является основной причиной возникновения больших давлений в порах строительных материалов, содержащих растворы солей. По мере взаимодействия солей с водой их объем возрастает прямо пропорционально количеству присоединенной кристаллизационной воды. Кристаллизационное давление в порах строительного материала возникает, когда объем находящихся в них кристаллогидратов превысит объем пор.

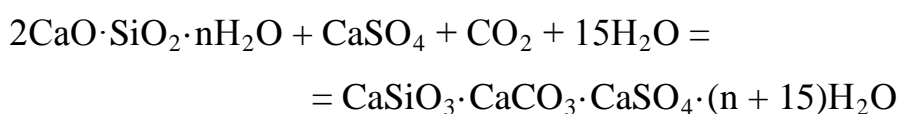
С помощью рентгенофазового анализа кирпичной массы, извлеченной из стен зданий различного назначения, выявлены кристаллогидраты, обладающие разрушительными свойствами: гидросульфат алюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), эпсомит

(MgSO₄·7H₂O), алуминит (Al₂(OH)₄SO₄·7H₂O), таумасит (CaSO₃·CaCO₃·CaSO₄·15H₂O), алуноген [Al₂(SO₄)₃·18H₂O] и натровые квасцы [NaAl(SO₄)₂·12H₂O].

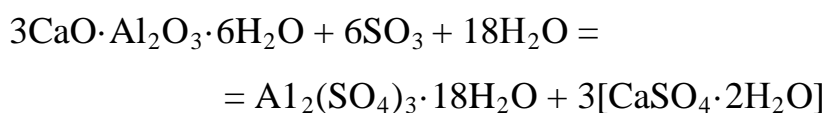
Образование малоизученных многоводных минералов, найденных в кирпичной массе и вызывающих развитие солевой коррозии, представлено уравнениями[23]:



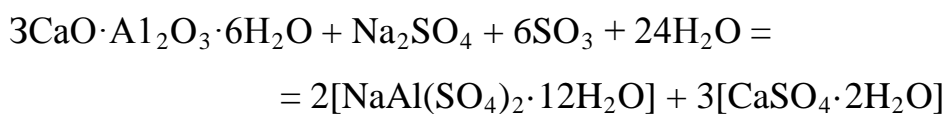
алуминит



таумасит



алуноген



ГЛАВА 2. ПОИСК МЕТОДОВ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ВЫСОЛОВ.

ВВЕДЕНИЕ В ГЛИНОМАССУ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК

2.1. Введение соединений бария, связывающих водорастворимые соли в сыром состоянии

Одним из перспективных способов борьбы с высолами на поверхности керамических изделий является перевод растворимых солей в нерастворимое состояние путем введения в состав глиномассы различных добавок.

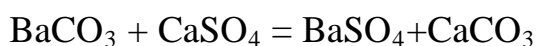
Положительный эффект может быть получен как за счет образования нерастворимой соли при подготовке массы, так и за счет введения добавок, связывающих при обжиге изделий катионы растворимых солей в нерастворимые новообразования.

Для производства лицевого кирпича и других лицевых керамических изделий из глин, содержащих водорастворимые соли, весьма эффективно введение в глиномассу соединений бария.

Суть этого метода заключается в связывании растворимых сернокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в глине, в нерастворимую соль сернокислого бария, что устраняет диффузию водного раствора солей к поверхности сырца в процессе сушки и, как следствие, предотвращает появление высолов и пятен на лицевой поверхности обожженного кирпича.

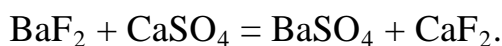
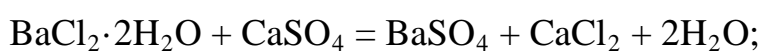
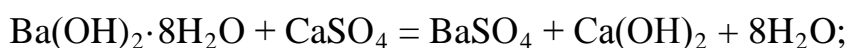
В качестве соединений бария, вводимых в глиномассу, наиболее часто применяется углекислый барий $BaCO_3$, реже – гидрат окиси бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, хлористый барий $BaCl_2 \cdot H_2O$, фтористый барий BaF_2 , бикарбонат бария $Ba(HCO_3)_2$.

Углекислый барий, введенный в глиномассу, вступает во взаимодействие с растворимыми солями, например, по следующей реакции:



В результате образуются нерастворимые в воде сернокислый барий и углекислый кальций, которые устраняют высолы на поверхности сырца при его сушке. Добавка в глину BaCO_3 переводит растворимые сульфаты кальция, магния, натрия и калия в карбонаты, которые легко шлакуются при обжиге изделий[41].

При введении в глиномассу гидроксида бария, хлористого и фтористого бария происходят следующие реакции:



Образующиеся водорастворимые хлористый и фтористый кальций разлагаются в процессе обжига при сравнительно низкой температуре и поэтому не образуют высолов на поверхности изделий[42]. Введение в глину растворимого в воде фторида бария ускоряет реакции с сульфатами и уменьшает расход добавок.

Аналогичные реакции происходят между соединениями бария и водорастворимыми сернокислыми солями натрия, калия и магния[29].

Во всех случаях для тщательного перемешивания суспензии углекислого бария с глиномассой желательно вводить ее в начале технологической линии с последующим прохождением всего комплекса глиноперерабатывающих машин и промежуточного шихтозапасника для вылеживания массы. Вылеживание глиномассы, содержащей суспензию или раствор соединений бария, способствует их равномерному распределению в объеме массы и обеспечивает полноту связывания растворимых солей[30].

Ниже рассмотрены применяемые в зарубежной практике способы устранения высолов на поверхности стеновых керамических изделий путем введения в шихту углекислого бария.

Завод фирмы *Atkinaon Brick* на юге Калифорнии (США) [43] ежегодно производит 22 млн.шт. усл.кирпича. При этом используют смесь двух раз-

новидностей глин - запесоченной и пластичной. Глину измельчают в дезинтеграторе и пропускают через вибрационное сито и глиномялку. На загрузочном ленточном питателе в глину вводят карбонат бария и другие добавки. Изделия формуют на ленточном прессе, укладывают в пакеты на печную вагонетку, высушивают в туннельной сушилке при температуре 150°C, а затем обжигают в туннельной печи при температуре 980°C.

На заводе английской фирмы *Hudsons Brick and Supply* каждую неделю изготавливается 75 тыс.шт. лицевого кирпича темной окраски. Основным сырьем служит высококачественная глина, подвергаемая вылеживанию в штабеле. Отсюда она подается в ящичный питатель, а затем на скоростные бегуны. В массу добавляется угольная пыль при соотношении глины и угля 5:1. Для предотвращения высолов в состав массы вводятся шамот и карбонат бария. Сушка сырца производится в камерной сушилке, а обжиг - в печах периодического действия[44].

Лицевой кирпич различных цветов и размеров выпускается на заводе фирмы *Wainoroves* (Великобритания). В качестве сырья применяется каменноугольный сланец, из которого получают кирпич с пределом прочности при сжатии до 63 МПа. Сланец предварительно обрабатывается на зубчатых вальцах и вылеживается в шихтозапаснике, откуда ленточным конвейером подается в массозаготовительное отделение. Для ликвидации высолов в шихту, находящуюся на конвейере, добавляется бикарбонат бария $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$. Далее масса подвергается обработке на бегунах мокрого помола, в двух двухвальных смесителях и глиномялке. Изделия формуются на ленточном вакуум-прессе, сушатся и обжигаются в сушилках и печах туннельного типа[45].

Продукция завода фирмы *Endicott* (шт.Небраска, США) - цветной лицевой кирпич, изготавливаемый из смесей трех глин, добываемых на разных карьерах. В измельченную шихту для устранения высолов добавляется карбонат бария. Формование изделий производится как из жестких, так и на

обычных пластичных масс на ленточном вакуум-прессе, сушка и обжиг - в туннельных сушилках и печах[46].

Завод по производству лицевого кирпича фирмы: *Higgus Brick and Tile* в Южной Калифорнии (США) поставляет 80 видов кирпича, различающихся по цвету, текстуре и размерам. Для получения изделий каждого типа в заданных пропорциях смешивают три вида глин. Шихту обрабатывают в дезинтеграторе, после чего пропускают через вибросито. Остаток на сите доизмельчается в молотковой дробилке и вновь по замкнутой системе подается на вибросито. Измельченный материал до поступления в производство хранится в бункерах[47].

Состав шихты регулируется при поступлении в глиномялку. Для получения более темного или более светлого оттенка добавляют марганец или известь. Увлажнение шихты осуществляют водой с добавкой карбоната бария с целью предотвращения выцветов на кирпиче. Изделия формируют из жесткой массы на ленточном прессе, сушат на печных вагонетках в туннельной сушилке и обжигают в туннельной печи длиной 195 м, отапливаемой природным газом или пропаном. Движение вагонеток непрерывное.

Готовый кирпич подается в монорельсовую упаковочную систему, пакетируется и отгружается потребителям.

Кирпичный завод фирмы *Davidson Brick* (США) выпускает эффективные керамические камни размером 194x190x394 и 76x140x394 мм. Глина хранится в открытом штабеле, из которого саморазгружающимся скрепером подается в замкнутую систему подготовки массы, включающую три валковые дробилки и четыре вибросита. Карбонат бария подают в массу перед глиномялкой, за которой установлен ленточный вакуум-пресс. Сформованные изделия высушивают в туннельной сушилке и обжигают в туннельной печи длиной 45 м, работающей на природном газе, пропане или жидком топливе. Импульсные горелки, расположенные сверху, подают пламя в три огневых канала между рядами садки на вагонетке и в два канала между вагонетками и боковыми стенками печи. Движение вагонеток

непрерывное. Управление печью автоматизировано, поэтому постоянное присутствие обжигальщика не требуется. Из печи камни автоматически транспортируются на разгрузочную линию, где разгрузчики снимают их с конвейера и устанавливают на поддоны для отправки потребителям[48].

Модернизированный завод фирмы *Tyrone Brick* (Северная Ирландия) производит лицевой кирпич красного, коричневого и серого цветов. В качестве сырья используется смесь каменноугольного сланца (70%) и красного мергеля (30%). Сырье загружается в два ящичных питателя, из которых подается в зубчатые вальцы. Полученная смесь поступает в бегуны *Inglia Mk III*, а после просеивания - во вращающийся силос вместимостью 80 т. При выходе из силоса в массу добавляют BaCO_3 в количестве менее 0,1% и наклонным конвейером подают ее в загрузочный бункер, откуда, пройдя двух- и одновальными смесителями, она направляется на ленточный пресс *70 AD*. Здесь из жесткой массы влажностью 14% формуются изделия, поступающие на садовую машину *Dinosa*, работу которой регулируют фотоэлементы. На каждую печную вагонетку укладывается 12 горизонтальных рядов кирпича, автоматически разделенных на пакеты: шесть пакетов по ширине вагонетки и три по ее длине. Далее вагонетки проходят через одну из двух туннельных сушилок длиной 65 м, имеющих железобетонный свод и оборудованных верхними воздуходувками. Температура у разгрузочного конца сушилок повышается до 175°C. Затем вагонетки вталкиваются в печь на 1/3 их длины за одно толкание. Длина печи 112 м, максимальная температура обжига около 1000°C, время обжига 53 ч. Печь оснащена 13 группами (по 17 шт. в каждой) горелок верхнего обжига *Thermo*, работающих на жидком топливе или сжиженном газе. Предусмотрены также дополнительные боковые горелки, эксплуатируемые лишь при необходимости[49].

Обожженный кирпич разгружается захватом *Steinweg*, сортируется вручную и укладывается в пакеты по 500 шт. Пакеты по два транспортируются вилочатым автопогрузчиком на склад. Доставку готовых изделий по-

требителям фирма производит собственным транспортом с разгрузочными устройствами Hiab[50].

Завод по производству лицевого кирпича фирмы *Societe Tyrone Brick* (Северная Ирландия) выпускает гладкие и текстурированные изделия различных размеров. Сырьем служат сланцы и песок. Предварительно измельченное сырье дозируется и перемешивается в двухвальном смесителе.

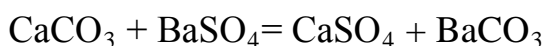
Смесь подвергается помолу на каскаде валцов с расстоянием между валками 2,5 и 1 мм, после чего в нее вводят углекислый барий и диоксид марганца и дальнейшее перемешивание производят в двухвальном смесителе. Изделия формуют на вакуум-прессе производительностью 15 тыс.шт. в час.

Сформованный кирпич автоматически укладывается на печные вагонетки в 12 рядов пакетами по шесть кирпичей в ширину и по три в длину. Устойчивость верхних рядов садки обеспечивается специальными прокладками. Вагонетки поступают в туннельную сушилку длиной 46,8 м (время сушки 35-36 ч, температура до 275°C) и далее в туннельную печь длиной 112 м, работающую на мазуте. Продолжительность обжига составляет 60 ч. максимальная температура - 1040°C. Для разгрузки кирпичей применяется автоматическая установка с захватами. Разгруженные кирпичи сортируют вручную и пакетируют до 500 шт[51].

Исследования, выполненные в нашей стране, показали, что добавки природного минерала – витерита (BaCO_3) сухого помола, поризованного витерита и осажденного карбоната бария дают примерно одинаковый эффект с точки зрения уменьшения высолов и содержания растворимых солей в обожженном кирпиче. Наиболее дешевым является поризованный витерит. Введение в глину тонкомолотого витерита, крупные месторождения которого находятся вблизи г.Зменногорска на Алтае, в виде суспензии в смеси со стабилизаторами (каолином и гуминовыми кислотами) дает хорошие результаты, способствуя ликвидации высолов на поверхности керамических стеновых изделий при наличии в глине сульфата натрия.

Установлено, что связывание иона SO_4^{2-} солями бария происходит наиболее интенсивно в шихте. При использовании глинистых пород со значительным содержанием карбоната кальция, а процессе обжига которых дополнительно образуется CaSO_4 , добавка солей бария не дает должного эффекта.

В присутствии CaCO_3 в глиномассе может происходить следующая обменная реакция с образовавшимся сульфатом бария:



При этом BaCO_3 может сплавляться с черепком, а CaSO_4 - образовывать высолы на обожженном черепке. Следовательно, введение солей бария в глину с высоким содержанием карбонатов нецелесообразно.

В Узбекистане выполнена работа по устранению солевых выцветов на кирпиче, изготовляемом из лессовидного суглинка Каттакурганского месторождения с содержанием растворимых солей до 2,15%, который относится к глинистому сырью со значительной степенью заселенности. Для нейтрализации растворимых сернокислых солей, содержащихся в лессовидном суглинке, были опробованы углекислый барий в виде водной суспензии, фтористый барий BaF_2 и хлористый барий BaCl_2 в виде водного раствора в количестве 0,5% от массы шихты[52].

Исследования показали, что введение бариевых солей в лессовидный суглинок повышает формовочную влажность, пластичность и воздушную усадку глиномассы. При обжиге образцов до температуры 1050°C BaCO_3 и BaCl_2 повышают их водопоглощение. Механическая прочность обожженных образцов из массы с добавкой BaCO_3 несколько снижается, из массы с добавкой BaCl_2 остается в тех же пределах, а из массы с добавкой BaF_2 увеличивается почти в 2 раза. На поверхности образцов, сформованных из этого суглинка с добавками солей бария, после сушки и обжига высолы не появились.

Наилучшими реагентами, снижающими солевые выцветы, являются соли углекислого и фтористого бария, менее эффективен хлористый барий.

Однако ввиду более низкой стоимости в глиномассу рекомендуется вводить хлористый барий в количестве 0,5% от массы шихты.

Лицевая поверхность полученного при этом кирпича не имела высолов, в то время как лицевая поверхность кирпича, изготовленного из обычной шихты, была покрыта белыми высолами. Кирпич однотонного темно-красного цвета по внешнему виду и физико-механическим показателям соответствовал требованиям ГОСТ 7484-78 и относился к марке 150.

2.2. Введение различных добавок, связывающих сернокислые соединения при обжиге

Наряду с широким распространением метода введения в глиномассу соединений бария, устраняющих высолы за счет перевода растворимых сернокислых солей в нерастворимую соль $BaSO_4$ в процессе подготовки глиномассы, в последнее время применяется введение в шихту добавок, реагирующих в процессе обжига с катионами сернокислых солей с образованием легкоплавких нерастворимых новообразований.

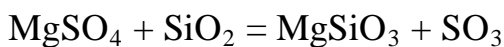
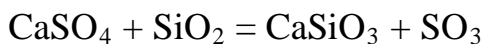
Положительный эффект достигается за счет введения в массу легкоплавких флюсов, способствующих образованию эвтектических легкоплавких расплавов, связывающих катионы сернокислых солей Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} .

Для этой цели АО "ВНИИСтром" рекомендует применять флюс, компонентами которого являются недефицитные песок, мел, известняк, природный сульфат натрия или сода, железный купорос или пиритные огарки. Перед вводом в шихту флюс подвергается тонкому помолу в шаровой мельнице.

Добавка флюса с температурой плавления около $800^{\circ}C$ в глиномассу в количестве 2-4% от ее массы на заводе "Красный строитель" (г.Бишкек) позволила получить кирпич с пониженным содержанием растворимых солей и значительно улучшить его внешний вид[53].

При добавлении в глиномассу тонкомолотого активизированного кремнезема с высокой реакционной способностью сульфаты связываются в не-

растворимые силикаты в результате химического взаимодействия, которое происходит, например, по следующим реакциям:



Для устранения сульфатных высолов на поверхности кирпича, изготовляемого из лессов и лессовидных пород, Институтом неорганической и физической химии АН Кыргызстана предложена добавка тонкомолотого кварцево-полевошпатового песка, вводимого в шихту в количестве 10-15% совместно с угольной пылью (6-7%) или без нее. Эта добавка способствует связыванию сульфатов кальция и натрия при обжиге кирпича, ускоряет спекание сульфатных высолов. Заводские испытания подтвердили целесообразность внедрения данной добавки в промышленность[54].

УкрНИИСтромпроект с целью предотвращения высолов на кирпиче рекомендует вводить в состав глиномассы 10-20% трепела или диатомита, которые являются природными гидратами кремнезема ($m \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Содержание SiO_2 в этих породах составляет 70-95%, а количество гидратной воды - 3-8%. Кремнезем находится в аморфном состоянии, что активизирует его реакционную способность.

Добавление в состав массы трепела или диатомита несколько повышает пористость обожженных изделий. Если повышение пористости нежелательно, количество добавки не следует увеличивать сверх 10%, а ее помол должен быть достаточно тонким - до полного прохождения через сито с ячейками размером 0,25 мм.

При использовании пластичных глин для эффективной сушки и обжига сырца содержание трепела в массе может быть доведено до 15-20%, для отощения массы помол добавки может быть более грубым - до размера зерен 1 мм. Количество оксида кальция в трепельном сырье не должно превышать 5-7%.

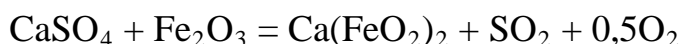
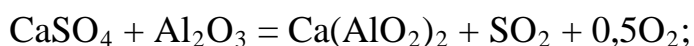
Устранение высолов на изделиях объясняется, кроме связывания сульфатов в нерастворимые силикаты, высокой адсорбционной способностью трепельного сырья, которая в процессе обжига еще более активизируется.

Некоторые исследователи отмечают положительное влияние на уменьшение высолов на поверхности керамических стеновых изделий добавок каолина, кремнезема, глинозема, оксидов железа и углерода, которые интенсифицируют разложение сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов при обжиге.

При исследовании реакции взаимодействия CaSO_4 с SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и каолином установлено, что наиболее интенсивное действие оказывают каолин и кремнезем, которые начинают реагировать с сульфатом кальция при температуре примерно 800°C ; реакция взаимодействия CaSO_4 с глиноземом и оксидом железа начинается при температуре около $900\text{--}950^\circ\text{C}$.

Процесс разложения сульфатов кальция и натрия в смеси с SiO_2 и R_2O_3 под влиянием высокой температуры сопровождается уменьшением интенсивности образования налетов к увеличению прочности черепка.

Разложение чистого сульфата кальция при высоких температурах (свыше 1000°C) сопровождается выделением свободной извести. В процессе обжига смесей свободный оксид кальция не обнаружен. Процесс разложения сульфата кальция в присутствии других оксидов протекает совершенно иначе, чем процесс разложения чистого CaSO_4 . Реакции, происходящие при этом, выражаются следующими уравнениями:



Добавки SiO_2 и Al_2O_3 повышают также скорость разложения сульфата магния и ускоряют процесс образования нерастворимых соединений. При обжиге изделий происходят реакции, аналогичные приведенным выше.

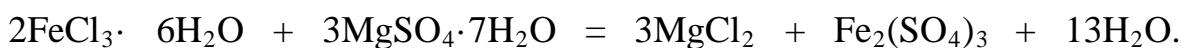
Введение в шихту углерода в виде угля или других органических добавок, выгорание которых способствует интенсификации процесса разложения растворимых сульфатных солей благодаря созданию восстановительной среды внутри сырца в процессе его обжига, наиболее эффективно при использовании пластичного глинистого сырья[48].

Для лессовидных суглинков эффективной добавкой, снижающей высолы на поверхности кирпича, являются пластичные глины, уменьшающие открытую пористость обожженных изделий, повышающие их прочностные показатели, а также сопротивляемость физической коррозии. Например, введение в лессовидные суглинки 30-40% пластичной бентонитовой глины месторождения "Рабинджан" (Узбекистан) позволило значительно уменьшить высолы на поверхности изделий, увеличить предел прочности при сжатии, снизить водопоглощение и повысить морозостойкость кирпича[52].

При использовании высококарбонатных глинистых пород эффективны добавки, удлиняющие интервал обжига за счет более раннего возникновения легкоплавких эвтектических расплавов и способствующие связыванию растворимых сульфатных солей. В качестве таких добавок, кроме упомянутых выше флюсов и тонкодисперсного кремнезема, применяются фтористый натрий и хлорное железо.

Введение в состав лессовидных суглинков 0,25-0,5% фтористого натрия NaF совместно с 1-2% мазута снижает содержание водорастворимых солей в обожженных изделиях в 2-3 раза.

Хлорное железо $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является весьма химически активным реагентом и с растворимыми сульфатами вступает в обменную реакцию при сравнительно низких температурах. Внутри изделий, где кислород присутствует в незначительном количестве, связывание растворимых сульфатных солей, например $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, может протекать по следующей реакции:



Образующиеся при реакции хлористый магний MgCl_2 и сернокислое железо

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ разлагаются в процессе обжига и не дают высолов на поверхности изделий.

Содержание хлорного железа в шихте для ликвидации высолов должно составлять 1-2% от массы шихты. Кроме хлорного железа, в шихту вводят такие хлориды натрия NaCl и кальция CaCl_2 в количестве 0,2-0,4% от массы шихты. Они существенно уменьшают высолы и содержание растворимых солей в черепке.

Как показали работы Института антисейсмического строительства АН Туркменистана, в массу на основе глин, содержащих щелочные сульфаты и сульфат магния, наряду с раствором CaCl_2 целесообразно вводить известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с целью перевода растворимых сульфатов в гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, малорастворимый в воде. При этом уменьшение содержания ионов SO_4^{2-} в водных вытяжках из обожженного черепка достигает 90%. Внешний вид кирпича значительно улучшается, однако механическая прочность изделий снижается на 20-50% .

Важный вклад в изучение этого явления был сделан В.Е. Браунелем. Он взял 20-граммовую пробу обожженного материала, поместил ее в 500 мл воды, выпарил до 10 мл и выкристаллизовал растворимые соли из капли концентрированного раствора на предметном стекле микроскопа путем медленного высушивания (кратную часть экстракта высушивали и взвесили для того, чтобы получить «относительное экстрагируемое количество», выраженное в процентах по весу на 20 г образца). Для облегчения определения были приготовлены подобные же препараты на предметных стеклах из солей, обычно присутствующих в выцветах, а именно: CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и NaCl либо по отдельности, либо в сочетании этих солей друг с другом. На рис. 1 показаны кристаллы солей, выращенные искусственно Браунелем, а на рис. 2 видны кристаллы солей, извлеченные из обожженных глин и сланцев.

К наиболее вредным солям относятся легкорастворимые и кристаллизующиеся сульфаты натрия и магния, которые могут то присоединять кристаллизационную воду, образуя кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) или $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (английская соль), то снова отдавать ее.

Глауберова соль или мирабилит, как минерал, богатый молекулами H_2O , связанными в кристаллической структуре, из всех легкорастворимых водных сульфатов и хлоридов обладает наименьшим удельным весом и наиболее низким показателем преломления[12]. От соды $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ отличается тем, что при действии HCl не выделяет углекислоты. При нагревании выше 32°C плавится, вернее, растворяется в собственной кристаллизационной воде.

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ хотя и малорастворим, но способен образовывать высолы (выцветы) на кирпиче, ухудшающие внешний вид изделий.

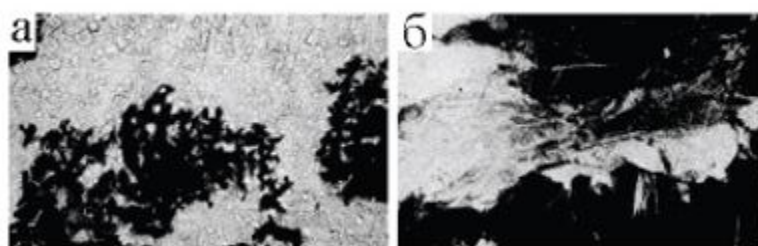


Рис. 1. Кристаллы растворимых солей, выращенные из раствора при исследованных высолов (по Браунелю): а – мелкозернистые агрегаты Na_2CO_3 и кубические кристаллы NaCl ; б- удлиненно-призматические кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на фоне широких кристаллов $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (светлые)

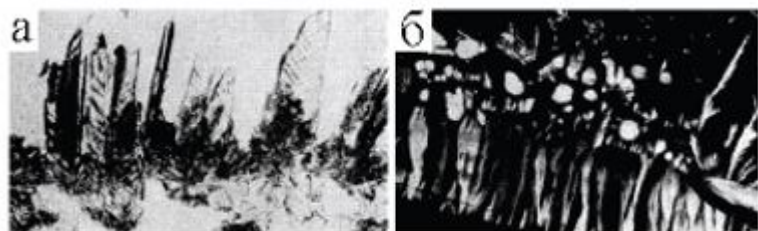


Рис. 2. Растворимые соли, извлеченные из обожженных глин и сланцев (по Браунелю): а-типичный двойниковый «колосовидный» $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с мелкими скоплениями иглоподобного Na_2SO_4 и брусковидного K_2SO_4 ; б- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

На рис. 3 представлены кристаллы солей, извлеченных из образцов (состав образцов — 100 % ГЦИ), обожженных при температурах 950... 1050 °С (при температуре 1100 °С кристаллы солей не образуются). Образцы около 1 года находились под открытым небом.

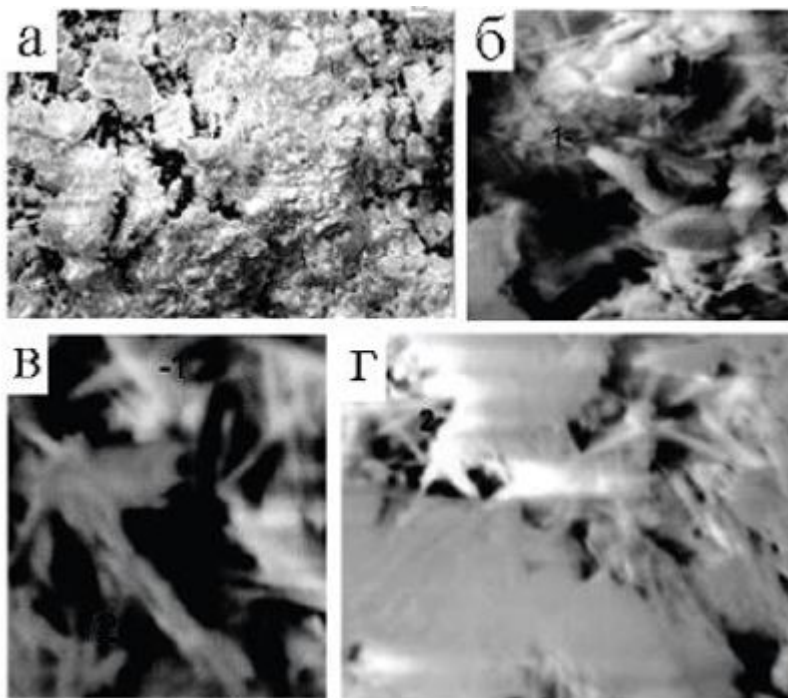


Рис. 3. Растворимые соли, извлеченные из глинистой части «хвостов» гравитации, обожженной при различных температурах обжига °С: А- исходная глина (необожженная ГЦИ); Б-950; В-1000; Г-1050. Увеличение: А х 5000; Б,В,Г, х 3000. 1- короткопризматическая глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с мелкими скоплениями брусковидного K_2SO_4 ; 2- в основном мелкие скоплениями иглоподобно Na_2SO_4 и брусковидного K_2SO_4 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

Добавка к сырью растворимых солей бария вызывает разложение или предотвращает образование большинства этих солей, но вместо них появляется нерастворимый сульфат бария. Сульфаты щелочей нельзя устранить этим путем, однако можно разложить при более высоких температурах обжига. При этом уменьшается абсорбция обожженных изделий, так что образование любых высолов замедляется.

Исследование высолов на керамическом композиционном материале.

Поризованная структура керамического тела образует сеть капилляров, по которой вода из внутреннего объема композиционного материала поступает на поверхность; на поверхности отлагаются соли, которые в большинстве случаев имеют кристаллическую структуру.

Экспериментально было установлено, что при обжиге композиционного материала из ГЦИ при температуре 1050°С высолы (выцветы) не образуются. Увеличение температуры обжига с 1000 до 1050 °С способствует увеличению стеклофазы с 20,25 до 30,35 %, которая значительно уменьшает пористость кирпича.

В [6] было указано, что высолы были замечены на образцах, содержащих только 0,2 % («относительное экстрагируемое количество») наиболее растворимых солей, и интенсивно образовались, когда это количество превышало 0,8 %. Высолы начали появляться при концентрации 0,7 % наименее растворимого сульфата кальция и заметно усилились при концентрации свыше 2,5 % этого сульфата.

Таким образом, исследования показали, что наиболее эффективный способ устранения высолов — это увеличение температуры обжига, так как сульфаты щелочей можно разложить при более высоких температурах обжига. Кроме того, повышение температуры обжига керамического композиционного материала до 1100°С способствует увеличению стеклофазы с 20,25 до 30,35 %, которая значительно уменьшает пористость кирпича и при этом выцветы практически не появляются.

2.3. Гидрофобизация. Теория и практика.

Долговечность зданий и сооружений зависит от множества факторов, но наибольшее значение имеет уровень организации защиты строительных конструкций от агрессивного воздействия окружающей среды и, в первую очередь, влаги. На практике применяются два принципиально разных

способа решения этой задачи[50]: гидроизоляция и гидрофобизация. Гидроизоляция предполагает создание на поверхности защищаемых конструкций слоя водо- и паронепроницаемого материала определенной (иногда весьма значительной) толщины или пропитку строительных изделий из пористых материалов органическим вяжущим, закрывающим поры. Принцип действия гидроизоляции хорошо известен, существует огромное количество публикаций, посвященных этому вопросу, поэтому мы подробно рассмотрим только второй метод.

Гидрофобизация - резкое снижение способности изделий и материалов смачиваться водой и водными растворами при сохранении паро- и газопроницаемости. Гидрофобные покрытия часто неправильно называют водоотталкивающими, т.к. молекулы воды не отталкиваются от них, а притягиваются, но очень слабо. Гидрофобные покрытия в виде мономолекулярных (толщиной в одну молекулу) слоев или тонких пленок получают обработкой материала растворами, эмульсиями или (реже) парами гидрофобизаторов - веществ, слабо взаимодействующих с водой, но прочно удерживающихся на поверхности. В качестве гидрофобизаторов применяют соли жирных кислот, некоторых металлов (медь, алюминий, цирконий и т.л.), катионо-активные поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также низко- и высокомолекулярные кремнийорганические фторорганические соединения.

Не вдаваясь в суть физико-химических явлений, происходящих в процессе намокания, приведем в качестве примера опыт с двумя капиллярами, погруженными в воду. По обычному капилляру (поры строительных материалов, капилляры древесины) вода, под действием сил поверхностного натяжения, поднимается вверх (иногда на десятки метров). В то же время из капилляров, стенки которых обработаны гидрофобизатором, вода, наоборот, "выталкивается". Чем тоньше капилляр, тем выше вода может подняться вверх, или "вытолкнуться" вниз.

Остановимся подробнее на наиболее эффективных, долговечных и технологичных составах на основе кремнийорганики (они же - силиконовые или силоксановые).

Все кремнийорганические соединения обладают сравнительно "рыхлой" структурой и не являются препятствием для проникновения одиночных молекул воды (материал "дышит"). Поверхностный углеродный слой начинает "работать" только в тех случаях, когда влага присутствует не в газообразной форме (пар), а в виде гораздо более крупных агломератов (капель и микрокапель), что визуально и выражается как "водоотталкивание".

В практике строительства чаще всего применяются силиконовые гидрофобизаторы (СГ) на основе:

- алкилсиликонатов калия;
- алкоксисиланов;
- гидросодержащих силоксанов;
- гидроксилсодержащих силоксанов (каучуки).

Только гидрофобизаторы первого типа (алкилсиликонатные) относятся к категории водорастворимых соединений. Следует учитывать, что эти СГ поставляются в виде высокощелочных ($\text{pH}=14$) растворов (содержание воды 50-60%, остальное - алкилсиликонаты калия со щелочью в соотношении = 1:1) и требуют соблюдения соответствующих мер предосторожности. Данный тип является самым дешевым и чаще всего применяется для обычной гидрофобизации на стадии производства строительного материала (вводится вместе с водой затворения). Использование составов первого типа для поверхностной гидрофобизации требует точного соблюдения рецептуры при разведении товарного концентрата до рабочей концентрации (не более 5% по основному веществу). В противном случае возможно появление высолов, обусловленное образованием на поверхности карбонатов и гидрокарбонатов[51].

Калий и натрий - щелочные металлы, да и алкилсиликонат натрия в растворе натриевой щелочи (NaOH) значительно дешевле.

Процесс гидрофобизации сопровождается образованием карбоната в результате взаимодействия отщепляемого щелочного металла с двуокисью углерода (углекислым газом). В случае наличия калия - просто карбонат (K_2CO_3), который частично закрывает поры материала, уплотняя его. При использовании же составов на основе алкилсиликоната натрия образуется карбонат (Na_2CO_3). Карбонат натрия в дальнейшем присоединяет на каждую свою молекулу 10 молекул воды, образуя так называемый кристаллогидрат, который в процессе роста (стремясь обрести присущую ему форму) разрушает структуру окружающего материала. Проще говоря, при использовании алкилсиликоната натрия параллельно идут две конкурирующие реакции - гидрофобизации и разрушения.

Неквалифицированное применение этого капризного материала может привести к непредсказуемым, а подчас и плачевным результатам. Например, превышение концентрации алкилсиликоната натрия в рабочем растворе, скорее всего, вызовет образование неунитожимых высолов и разводов на обработанной поверхности.

К сожалению, известны случаи, когда недобросовестный продавец (умышленно или по незнанию) предоставлял недостоверную информацию о химическом составе гидрофобизатора, поэтому рекомендуется подробно изучить оригинальное описание материала от производителя (а не переработчика или перефасовщика) и самостоятельно определить, подходит ли предлагаемый состав для решения конкретной задачи. Гарантией получения высоких результатов служит приобретение гидрофобизатора у официального представителя компании, производящей (а не перерабатывающей) силиконы. Остальные типы СГ лишены недостатков составов на основе алкилсиликоната, но отличаются повышенной стоимостью. Они поставляются в виде 100% основного вещества (реакционно-способного силикона), разбавляемого перед применением в 10-50 раз. По своей природе чистый силикон не совместим с водой и водными растворами, поэтому в качестве разбавителей применяются органические

растворители: этиловый или изопропиловый спирты, уайтспирит, толуол, ксилол, бензин и т.п. Для того чтобы использовать в качестве разбавителя воду, указанные типы СГ переводят в эмульсионную форму (с концентрацией основного вещества 10-70%), но их проникающая способность при поверхностной гидрофобизации ниже, чем при обработке тех же поверхностей силиконовыми материалами на органических растворителях.

- Технология применения силиконовых гидрофобизаторов

Поверхностная гидрофобизация. Предусматривает нанесение на обрабатываемую поверхность рабочего состава СГ (содержание активного вещества 2-10%), получаемого разбавлением концентрата (товарная форма). Нанесение осуществляется наиболее оптимальным для данного типа СГ и обрабатываемого материала способом: распылением, окунанием, поливом, кистью или валиком.

- Объемная гидрофобизация.

Может выполняться как на стадии производства строительного материала, так и путем принудительной пропитки готовых конструкций.

На стадии производства строительного материала СГ вводится вместе с водой затворения в количестве, как правило, 0,15% активного вещества от массы связующего (например, цемента).

Принудительная пропитка осуществляется методом инъекций (закачивания под давлением) через "шпурь". Просверленные в массиве уже сформированного материала или конструкции пропиточного раствора с содержанием основного вещества 0,1-1,0%. Максимальная эффективность и долговечность достигается при совмещении объемной и поверхностной гидрофобизации[61].

Условия, необходимые для эффективной гидрофобизации обрабатываемой поверхности силиконовыми материалами различного типа

Тип 1. Необходимо наличие углекислого газа и воды для перевода основного вещества в активную форму. Побочный продукт протекающих

процессов - карбонат (или гидрокарбонат) щелочного металла, остающийся в порах материала. Образует защитное покрытие как "подшиваясь" на материал, так и в результате взаимодействия молекул СГ между собой.

Тип 2. Необходимо наличие паров воды для перевода основного вещества в активную форму. Побочный продукт химической реакции - пары спирта, улетучивающиеся через поры материала. Образует защитное покрытие как "подшиваясь" на материал, так и в результате взаимодействия молекул СГ между собой.

Тип 3. Наиболее универсален. Проявляет максимальную активность при наличии в обрабатываемом материале гидроксильных групп (-ОН), которые присутствуют практически во всех строительных материалах. Образует защитное покрытие, "подшиваясь" на материал. Побочный продукт - крайне незначительное количество газообразного водорода, быстро улетучивающееся через поры материала.

Тип 4. Для перевода основного вещества в активную форму необходимо присутствие специализированных катализаторов и паров воды. Состав побочных продуктов зависит от типа используемого катализатора. Образует защитное покрытие как "подшиваясь" на материал, так и в результате взаимодействия молекул СГ между собой.

- Дополнительные эффекты, обусловленные применением силиконовых гидрофобизаторов

Кроме основного эффекта (защита от намокания), СГ сообщают конструкционным материалам ряд весьма полезных дополнительных свойств:

- резкое повышение коррозионной стойкости и морозостойкости (как следствие отсутствия намокания); повышение прочностных свойств, обусловленное тем, что в процессе гидрофобизации СГ выступает как дополнительный агент, укрепляющий структуру строительного материала;

- наличие определенных свойств ПАВ, присущих СГ типов 1 и 3, позволяет на стадии производства строительного материала (в частности,

бетона) регулировать такие показатели, как подвижность, водопотребность, удобоукладываемость, зависимость пластической прочности от времени и воздухововлечение[53].

В частности, при производстве цемента введение указанных СТ перед стадией помола клинкера обеспечивает:

- при фиксированной производительности - повышение марки цемента;
- при фиксированной марке цемента - повышение производительности;
- приобретение антислеживающих свойств;
- значительное увеличение срока хранения и транспортировки (в т.ч. во влажной атмосфере);
- возможность выпуска гидрофобизированных цементосодержащих материалов (бетон, шифер, др.) без изменения существующей технологии производства.

Вышесказанное содержит хотя и достаточно общие, но несомненно полезные, практические рекомендации, которые позволят избежать грубых ошибок в процессе приобретения и использования гидрофобизирующих составов.

Все материалы, применяемые при возведении зданий и сооружений (за исключением металла, стекла и сплошных пластиков), обладают (в большей или меньшей степени) пористой структурой. Наличие пор и капилляров позволяет конструкции "дышать", обеспечивая поддержание микроклимата, благоприятного для здоровья человека[54]. Дело в том, что в квартире среднего размера в течение суток выделяется от 8 до 15 л взвешенных паров бытовой влаги (в результате пользования душем, ванной, кухонной плитой, стирки белья, полива цветов, а также естественного испарения влаги людьми, находящимися в данном помещении). Вся эта влага должна удаляться из помещения через вентиляцию или сквозь толщу ограждающих конструкций, что и происходит при наличии пор в строительном материале.

Вместе с тем, существование пор и капилляров ставит проектировщиков и строителей перед необходимостью позаботиться о гидрофобизации и

гидроизоляции сооружения. В противном случае влага, попавшая в капиллярную сеть кирпича или бетона, начинает мигрировать по микропустотам, доставляя сплошные неприятности. Результат - не только мокрые стены, имеющие склонность к промерзанию (при увеличении влажности ограждающих конструкций зданий на 10-20% их теплоизоляционная способность снижается на 50%), плесень и лужи в подвале, но и вынос растворимых (и не очень) солей на поверхность стен.

Не стоит забывать, что соли, постоянно присутствующие в кирпиче или бетоне, сами по себе никакого вреда не причиняют. Все беды являются следствием движения воды в массиве стены и ее испарение с поверхности, сопровождающегося образованием белесых и (или) цветных солевых разводов - "высолов", появление которых говорит о начале коррозии строительного материала.

Для появления высолов необходимо наличие солей, воды и соответствующих погодных условий.

- Соли

Высолы могут иметь самый непредсказуемый химический состав и самое разнообразное происхождение. Соли присутствуют в строительном материале изначально. Например, многое определяется месторождением глины, из которой формуют кирпичи. Иногда, кроме традиционных кальциевых отложений, на стене обнаруживаются зеленоватые разводы солей меди, железа и даже ванадия. Чем именно "порадует" кладка, предугадать нельзя: высолы могут появиться как в процессе строительства, так и по прошествии нескольких лет эксплуатации дома.

Соли попадают в кирпич из кладочного раствора; их более чем достаточно в цементе и, соответственно, в бетоне. Кроме того, при строительстве в раствор вносят некоторые добавки, например, противоморозные (поташ, хлорид кальция, формиаты, нитриты, нитраты и т.д.), которые вполне могут заявить о себе в виде высолов.

Соли могут образовываться (и образуются) в результате химической коррозии самого строительного материала при его химическом взаимодействии с дождевой водой, имеющей кислотную реакцию ($\text{pH} < 7$)[55].

Нередко соли поднимаются из почвы вместе с капиллярной влагой, Это происходит, если отсечная капиллярная гидроизоляция стен отсутствует или не справляется с напором грунтовых вод, которые всегда являются поставщиком солей. Состав такого высола определяется самыми разными факторами: характеристиками почвы, составом минеральных удобрений с ближайших полей или профилем работы местного химкомбината. Часто под данную застройку отдают территории бывшей городской свалки. Трудно даже предположить, что может выступить на фасаде в этом случае.

- Вода

Влага может попасть в массив стены здания следующими путями:

- непосредственно из атмосферы (при косом дожде);
- из почвы по капиллярам и порам стены (в случае нарушения гидроизоляции фундамента и заглубленных частей здания);
- через кровлю (при нарушении гидроизоляции крыши).

- Погода

В устойчивую жару или при затяжных дождях высолы не образуются. Наиболее интенсивно этот процесс протекает при изменении влажности или температуры, то есть в межсезонье. Именно при смене циклов насыщения и испарения все просчеты и нарушения проявляются в виде пятен высолов.

Даже если мокрые стены не покрываются пятнами и разводами, от преждевременного разрушения, вызванного физической или химической коррозией строительного материала, все равно никуда не денешься. Физическая коррозия может быть вызвана[56]:

- выщелачиванием материала в результате вымывания гидроксида кальция (извести), сопровождающегося возрастанием количества новых и увеличением объема существовавших в бетоне капилляров и пор;

- механической деструкцией, обусловленной замерзанием воды (с соответствующим увеличением объема и распирающим действием льда) в порах материала.

Химическая коррозия как результат взаимодействия составляющих материала с окружающей средой. Прежде всего это химические реакции между минеральными составляющими (в первую очередь, соединениями кальция - CaO , Ca(OH)_2 и др.) и разнообразными "атмосферными" кислотами. Дождевые потоки захватывают из атмосферы большое количество газообразных производственных выбросов, таких как оксиды углерода, серы, азота и фосфора, аммиак, хлор, хлористый водород и т.п., которые частично растворяясь в воде, превращают дождь в кислотный раствор, состоящей из смеси H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 , HNO_2 и HNO_3 , а также целого ряда кислот P и Cl. Эта агрессивная жидкость в буквальном смысле растворяет бетон, мрамор, силикатный кирпич и другие материалы с образованием тех же растворимых и малорастворимых солей. При этом увеличивается количество пор, капилляров и микротрещин, которые, в свою очередь, становятся новыми очагами агрессии, и скорость разрушения материала существенно возрастает[57].

Разрушение конструкционного материала в результате воздействия грунтовых вод обусловлено не только физическим вымыванием гидроксида кальция, но и накоплением в материале солей. Водно-солевая коррозия (особенно от действия хлоридов и сульфатов) приводит к образованию новых сильно гидратированных солевых структур сложного состава, существенно увеличивающих кристаллизационное давление. Так, например, NaCl реагирует с алюминатными минералами, компонентами цементного камня с образованием гидрохлоралюминатов, сульфаты грунтовых вод реагируют с трехкальциевым алюминатом

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с образованием объемной структуры

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, что в итоге ведет к разрушению материала.

В ряде случаев наблюдается вспучивание материала в результате действия содержащегося в почве активного аморфного кремнезема SiO_2 , проникающего в бетон с грунтовой влагой. При этом образуются объемные водные гидросиликаты натрия $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, также способствующие коррозионному разрушению.

На основании вышесказанного напрашивается вывод гидрофобную защиту конструкционных материалов и покрытий необходимо выполнять уже на стадии строительства, не дожидаясь вынужденного ремонта и неизбежных дополнительных затрат на приведение внешнего и внутреннего вида объекта в соответствии с общепринятыми эстетическими нормами.

В заключение несколько слов о материалах, известных под названием "проникающая гидроизоляция".

Первоначально материалы этого типа ввозились по импорту. С течением времени некоторые отечественные фирмы освоили производство аналогичных продуктов, выйдя на рынок с формулировкой "не хуже, но дешевле".

Нерастворимых в воде кристаллов просто не существует. Сомневающимся предлагаю обратиться к "Курсу аналитической химии", термин - "произведение растворимости". Даже самые труднорастворимые соли все-таки имеют определенную (хотя и очень малую) растворимость в воде. При постоянном воздействии воды эти "нерастворимые кристаллы" неизбежно будут вымываться из любого гидрофильного материала, образуя на поверхности те же высолы.

По описанию похоже на стекло. Оно подвержено коррозии под действием кислот и щелочей. До сих пор не существовало строительного материала, инертного к любым агрессивным воздействиям[61].

Утверждается, что эти чудодейственные добавки кристаллизуются при соприкосновении с водой и растут, заполняя пустоты. Но ведь это - описание образования кристаллогидратов.

Термин "гидроизоляция" подразумевает защиту материала от воздействия воды путем создания на его поверхности водонепроницаемого слоя. Не придающее строительным материалам ни гидрофобных, ни гидроизоляционных свойств, материал по-прежнему остается гидрофильным, хотя намокает значительно медленнее[62].

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА, СОСТАВА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МЕСТНЫХ ВОД И КОМПОНЕНТОВ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ

3.1. Методы исследования

Порошковый дифрактометр XRD-6100 (Shimadzu, Япония), для проведения количественного и качественного рентгенографического анализа органических и неорганических соединений.

Порошковый дифрактометр XRD-6100 (Shimadzu, Japan). При изменении угла Θ , условия закона Брэгга удовлетворяются поочередно для различных систем плоскостей в поликристаллическом материале, в результате чего, на дифрактограмме исследуемого вещества последовательно, с изменением угла, появляются рентгеновские рефлексы - пики (линии дифрактограммы) с явным максимумом. Координаты и высота пиков характеризуют исследуемое вещество. Эти данные передаются в программное обеспечение, где обрабатываются в зависимости от вида исследований.

Дифрактометр предназначен для проведения исследований в области фазового качественного и количественного анализа, измерений параметров

решетки, исследования образцов при температурах выше или меньше температуры окружающей среды, изучения химических реакций, изучения характеристик фармацевтических образцов и обеспечивает проведение прецизионного фазового анализа различных материалов в широком диапазоне углов отражения в автоматическом режиме. Прибор отвечает международным, европейским и российским стандартам безопасности при работе с рентгеновским излучением.

Параметры гониометра, рентгеновской оптике и приставок

Широкоугловой гониометр, тип: вертикальный $\theta - 2\theta$

Диапазон углов регистрации от -6° до 163° по 2θ , от -180 до $+180^\circ$ (θ)

Излучение – медное

Диаметр гониометра не менее 185 мм, наличие выбора других фиксированных измерительных диаметров.

Позиционирование осей Theta и 2Theta осуществляется при помощи шаговых моторов с оптическими кодировщиками.

Шаг измерений по осям Theta не более 0.001 градуса.

Воспроизводимость позиционирования осей Theta и 2Theta не хуже ± 0.002 градуса

Наличие блока первичных щелей

Смена геометрий измерений не должна требовать юстировки оборудования

Проверка гониометра должна осуществляться при помощи стандартного образца; отклонение измеренных позиций пиков данного образца от табличных значений должно быть в пределах ± 0.04 градуса.

Должно быть обеспечено автоматическое распознавание установленной оптики, прободержателей, детекторов, фокуса трубки и прописывание в конфигурационный файл.

Параметры генерирующей системы.

Генератор мощностью не менее 3000 Вт

Возможностью регулирования напряжения в диапазоне не менее 20 – 60 кВ (с шагом 1кВ)

Диапазон изменения тока не менее 5 – 80 мА (с шагом 1 мА)

Рентгеновская трубка с медным анодом, нормальным фокусом (1x12 мм), мощность не менее 2.0 кВт

Возможность установки рентгеновских трубок разных производителей
Система регистрации.

Тип: сцинтилляционный без принудительного охлаждения

Кристалл: NaI

Линейная скорость счёта: не менее чем 100000 имп/сек

Опционные возможности

Температурная камера производства Anton Paar обеспечивает проведение исследований при температурах от -193° до $+450^{\circ}\text{C}$, снабжены контроллером температуры, комплектом для охлаждения камеры, вакуумным комплектом для камеры, комплектом запасных частей.

Защитный корпус, отвечающий требованиям рентгеновской безопасности, включая наличие блокировок от доступа внутрь корпуса при открытом окне трубки и наличие аварийных сигнальных систем.

Автономная система водяного охлаждения.

Управление через компьютер, работающий с операционной системой Windows.

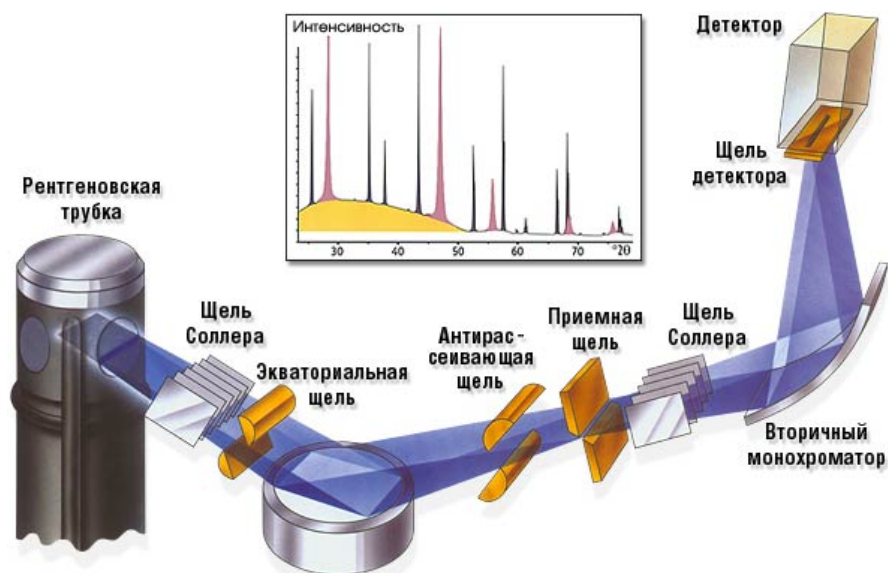


Рис. 4. Принципиальная схема дифрактометра XRD-6100

Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которого снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли Cu K_α -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°.

Определение физико-механических свойств лабораторных образцов.

Предел прочности при сжатии

Для определения керамико-технологических и физико-механических свойств исследуемые пробы лессовидного суглинка высушивали, мололи до фракции (1-3) мм, затем из них готовили массу. Замачивали её до получения нормальной рабочей консистенции и формовали лабораторные образцы: кубы размером (40x40x40) мм – для определения предела прочности при сжатии.

Предел прочности образца рассчитывают по формуле

$$R_{\text{сж}} = 0,785 P_{\text{M}} D^2 / F \text{ кг/см}^2$$

P_m – предельное показание манометра прессы перед разрушением образца в $кг/см^2$;

D – диаметр поршня прессы в $см$;

F – площадь поперечного сечения образца в $см^2$, вычисляемая как среднее арифметическое из значений площадей двух подшлифованных граней образца.

Формовочные свойства исследуемых проб лессовидного суглинка при ручной формовке образцов удовлетворительные.

Отформованные образцы сушились на стеллажах в лаборатории при комнатной температуре (20-25) °С. При визуальном осмотре образцов в воздушно-сухом состоянии трещины не обнаружены. Высушенные образцы из исследуемых проб обжигались в муфельных печах при температуре: (950, 1000, 1050) °С.

После обжига образцы подвергались визуальному осмотру. Дефектов на обожженных образцах не наблюдалось.

Гранулометрический анализ

Основная цель анализа – определение количественного содержания частиц неодинаковых размеров, выраженное в процентах от веса исследованного образца.

Этот анализ дает возможность уточнить структурную характеристику глины и ее наименование, а также подготовить породу для детальных минералогических и химических анализов путем разделения различных групп ее компонентов на фракции по размерам частиц.

Комбинированный метод (М.Ф. Викуловой (неоднократный слив) и О.В. Соловьевой (пирофосфорнокислый натрий)).

Навеску в 25 г помещали в фарфоровую чашку, заливали подогретой до 40 ° дистиллированной водой и оставляли на 18-24 часа. По истечении указанного времени производили слив, глину тщательно растирали пестиком с резиновым наконечником и переносили в эрленмейеровскую колбу объемом 50 $см^3$ (с соотношением глина: вода, равным 1:10). В колбе с

обратным холодильником глину кипятили в течение 40 или 60 мин., затем в охлажденном виде пропускали через сита, в каждом из которых тщательно промывали как в стандартном ситовом анализе. Суспензию с фракциями менее 0,1 мм переносили в 1-2 л цилиндры. Если суспензия коагулировала – многократно сливали осветленную воду, добавляли 10 %-ный раствор пирофосфата натрия в количестве 3-5 см³ (в зависимости от степени коагуляции).

Из суспензии обычным пипеточным методом отбирали фракции 0,01-0,005 мм, 0,005-0,001 мм и не менее 0,001 мм для количественного расчета; суспензию вновь взбалтывали и через 24 часа, согласно рассчитанной скорости падения частиц, сливом отделяли слой суспензии, содержащий фракции менее 0,001 мм. То же проделывали через 6 час., отобрав фракцию 0,005-0,001 мм, а через 12 мин. – 0,01-0,005 мм.

Остаток в цилиндре, переносили в стаканы прибора Сабанина и обычным отмучиванием и разделением получали фракции 0,1-0,05 мм и 0,05-0,1 мм.

В результате были выделены фракции: менее 1 мм; 1- 0,5; 0,5-0,25; 0,25-0,1 (ситовым путем); 0,1-0,05; 0,5-0,01 (методом Сабанина); 0,01-0,005; 0,005-0,001 и менее 0,001 мм (пипеточным методом).

Среди палеогеновых отложений можно выделить шесть разновидностей пород:

- 1) глина тонкодисперсная;
- 2) глина крупнодисперсная;
- 3) глина крупнодисперсная мергелистая;
- 4) алевролит;
- 5) песок и песчаник;
- 6) паттум.

3.2. Изучения химико-технологических свойств глинистых сырьевых месторождений

Исследование химико – технологических свойств лёссовых пород месторождения «Дашнабад»

Лессовидные породы месторождения Дашнабад представлены породой светло-коричневого цвета, рыхлой структуры. При взаимодействии с 10%-ным раствором соляной кислоты вскипают, что указывает на присутствие карбонатных включений. Глинистые пробы подвергались усреднению для определения химического состава и изучения технологических свойств.

Результаты гранулометрического анализа лессовидных пород месторождения Дашнабад приведены в табл. 2 и 3. По содержанию тонкодисперсных фракций (частиц размером менее 0,001 мм) – 12,9 %, проба относится к группе низкодисперсного глинистого сырья. Ситовой анализ показывает, что по количеству включений пробы относятся к сырью со средним содержанием включений – 0,33%. По размеру с мелкими включениями – 0,33%. По виду – с карбонатными, гипсовыми кварцем обломками горных пород и органическими включениями.

Содержание крупнозернистых включений

Таблица 2

Номер технологической пробы	Общий остаток, % на сите с размером отверстий 0,5 мм	Частные остатки, %, на ситах с размером отверстий, мм			Характеристика остатка
		5,0	2,0	0,5	
1	0,33	-	0,04	0,29	Глинистые частицы, слюда

Гранулометрический состав сырья

Таблица 3

Технологический номер пробы	Размер фракции (мм) содержание фракций (%)					Сумма
	1,00-0,063	0,063-0,010	0,010-0,005	0,005-0,001	Менее-0,001	
1	1,0	57,7	14,8	13,6	12,9	100,0

Результаты химического анализа приведены в таблице 4. По содержанию оксида алюминия в прокаленном состоянии (12,25 %) проба относится к кислому глинистому сырью. По содержанию красящих оксидов железа и титана – 4,31 % и 0,51 %, проба относится к сырью с высоким содержанием красящих оксидов.

Химический состав лессовидных пород месторождения Дашнабад (на прокаленное вещество)

Таблица 4

Номер технологической пробы	Массовая доля оксидов, %											
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Σ
1	12,4	53,0	10,74	4,31	0,51	10,3	4,72	0,58	0,61	2,66	0,17	100

Изучение физико-механических и термических свойств лессовидных пород месторождения Дашнабад показало, что породы по показателю огнеупорности относятся к легкоплавким, малочувствительным к сушке породам (температура падения конуса 1160 °С). По показателю пластичности – проба малопластичные (число пластичности 6,5). По механической прочности на изгиб в сухом состоянии пробы относятся к сырью с низкой механической прочностью. Результаты физико-механических испытаний, обожженных при различных температурах образцов приведены в таблице 5.

Физико-механические свойства обожженных образцов

Таблица 5

№	Температура обжига °С	Водопоглощение, %	Общая усадка, %	Предел прочности, МПа (кгс/см ²)		Ожидаемая прочность кирпича
				при сжатии	при изгибе	
1	950	22,1	4,62-3,70	8,8 (88)	4,2 (42)	8,8 МПа
		21,0	4,45-3,6	8,0 (80)	4,8 (48)	
		20,2	4,2-3,5	8,8 (88)	5,9 (59)	
		21,1 ср.	4,01 ср.	8,5 (85)	8,9 (89)	
				8,9 (89)	4,9 (49)	
				8,8 ср. (8,8) ср.	5,1 (51) ср.	

2	1000	21,3	4,75-3,60	11,4 (114)	6,6 (66)	11,8 МПа
		20,8	4,80-3,41	11,2 (112)	6,5 (65)	
		20,6	4,20-3,80	12,8 (128)	5,4 (54)	
		20,9 ср.	4,09 ср.	11,8 (118)	4,3 (43)	
				11,8 (118)	5,5 (55)	
				11,8 (118) ср.	5,8 (58) ср.	
3	1050	20,6	4,80-3,50	12,4 (124)	5,4 (54)	12,6 МПа
		21,1	4,58-3,52	12,8 (128)	5,0 (50)	
		21,3	4,10-3,80	12,8 (128)	5,5 (55)	
		21,0 ср.	4,05 ср.	12,5 (125)	6,2 (62)	
				12,8 (128)	8,7 (87)	
				12,6 (126) ср.	5,7 (57) ср.	

Обжиг лабораторных образцов производили в кольцевой печи при температурах: 950, 1000, 1050 °С по разработанному режиму обжига. На образцах обожженных проб после испытания на капиллярный подсос имеется незначительный солевой налет.

Предел прочности лабораторных образцов, обожженных при температуре 950 и 1000 °С (8,8-11,8) МПа не отвечает требованиям ГОСТа 530-95, предъявляемым к керамическому кирпичу. Образцы, обожжённые при 1050 °С по прочностным свойствам (12,4-12,8) МПа отвечают требованиям ГОСТа 530-95 и соответствуют марке керамического кирпича «75».

Анализ технологических и физико-химических свойств лессовидных пород месторождения Дашнабад и обожженных керамических материалов на их основе показал, что синтезированные материалы не обладают достаточной механической прочностью, сырье является малопластичным, на готовых изделиях возможно образование солевого налёта.

Химический состав лессовидного суглинка участка «Тассай»

По внешнему виду пробы лессовидного суглинка имеют светлорыжий цвет, комково-рыхлую структуру, бурно реагируют на действие соляной кислоты.

Химический состав лессовидного суглинка

Таблица 6

№ Проб	Содержание оксидов, %									
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Σ

			TiO ₂							
№ 1	13,60	52,40	9,83	4,62	13,00	2,65	1,82	2,29	Сл.	100,21
№ 2	15,44	48,70	8,19	4,20	16,80	2,65	2,40	2,05	Сл.	100,42
№ 3	19,46	42,40	9,00	2,90	21,00	2,15	1,35	2,05	Сл.	100,31
№ 4	14,75	49,39	8,67	4,57	15,52	2,55	2,43	2,10	Сл.	99,98
№ 5	15,15	46,60	8,06	4,25	19,59	2,62	1,60	2,12	Сл.	99,99

По содержанию Al₂O₃ в прокаленном состоянии пробы лессовидного суглинка относятся к кислой группе глинистого сырья.

По содержанию красящих оксидов – Fe₂O₃ пробы относятся к группе с высоким содержанием красящих оксидов.

Гранулометрический состав сырья участка «Тассай»

Таблица 7

Наименование проб	Фракции, %					Сумма
	1000-63 μ	63-10 μ	10-5 μ	5-1 μ	<1 μ	
№1	0,6	45,0	19,2	18,4	16,8	100,0
№2	0,6	43,5	19,5	19,0	17,4	100,0
№3	0,5	41,1	20,9	19,5	18,0	100,0
№4	0,5	47,7	20,1	16,7	15,0	100,0
№5	0,5	47,3	20,3	16,9	15,0	100,0

Результаты испытания показали, что пробы №№ 1-3 лессовидного суглинка относятся к низкодисперсной, а пробы №№ 4;5 грубодисперсной группе глинистого сырья.

Содержание крупнозернистых включений в пробах лессовидного суглинка определяли по ГОСТ 21216.4-93. Данные приведены в таблице 8

Содержание крупнозернистых включений

Таблица 8

Наименование проб	Содержание включений, %				Вид включений
	5,0 мм	2,0 мм	1,0 мм	0,5 мм	
№1	0,200	0,260	0,240	0,130	Карбонаты, органика
№2	0,210	0,250	0,250	0,140	“ –
№3	0,220	0,250	0,250	0,140	“ –
№4	0,210	0,230	0,240	0,130	“ –
№5	0,210	0,250	0,220	0,200	“ –

По содержанию крупнозернистых включений пробы лессовидного суглинка относятся к следующим группам:

- По количеству включений размером более 0,5 мм – к группе с низким содержанием – (от 1 до 5)%;
- По размерам преобладающих включений к группе со средними включениями – (от 1 до 5) мм.

Включения представлены карбонатами и органикой.

Результаты огнеупорность лессовидного суглинка

Таблица 9

№№ проб	Наименование проб	Огнеупорность, °С
№1	лессовидный суглинок	1200
№2	лессовидный суглинок	1210
№3	лессовидный суглинок	1200
№4	лессовидный суглинок	1220
№5	лессовидный суглинок	1160

По показателю огнеупорности пробы лессовидного суглинка относятся к легкоплавкой группе глинистого сырья.

Керамико-технологические свойства лессовидного суглинка

Определение пластичности проб проводилось по ГОСТ 21216.1-93. Пробы (№№ 1-3) лессовидного суглинка относятся к умереннопластичной, а пробы №№ 4,5 к малопластичной группе глинистого сырья.

Определение чувствительности проб лессовидного суглинка к сушке проводили ускоренным методом Чижского А.Ф.

Результаты определения коэффициента чувствительности к сушке приведены в таблице 10. КЧС составляет более 180 сек.

Таблица 10

№№	Формовочная влажность, %	Число пластичности	Линейная усадка, %	КЧС. сек
№1	19,0	7,2	5,4	Более 180
№2	19,1	8,6	5,8	Более 180
№3	19,1	7,5	5,2	Более 180
№4	19,0	7,0	5,1	Более 180
№5	19,0	5,7	3,5	Более 180

Физико-механические свойства обожженных образцов

Таблица 11

№ проб	Температура обжига, °С	Общая линейная огневая усадка, %	Водопоглощение, %		Предел прочности при сжатии, МПа	
			каждого образцов	сред.	каждого образцов	сред.
№1	950	5,6	24,1 24,3 24,0	24,1	10,6 10,9 10,1	10,5
	1000	5,8	23,1 23,3 23,0	23,1	11,6 11,2 11,8	11,5
	1050	5,9	23,0 22,8 22,9	22,9	13,6 13,7 13,2	13,5
№2	950	6,0	24,4 24,3 24,2	24,3	9,6 9,9 10,1	9,9
	1000	6,2	23,0 23,2 23,1	23,1	10,3 10,5 10,0	10,3
	1050	6,3	22,8 22,8 22,9	22,8	11,7 11,3 11,2	11,4
№3	950	7,3	24,3 24,4 24,2	24,3	9,5 9,4 9,1	9,3
	1000	7,5	23,0 22,9 23,2	23,0	10,0 10,2 9,8	10,0
	1050	7,6	22,7 22,8 23,1	22,8	11,0 10,7 10,5	10,7
№4	950	5,3	24,4 24,3 24,1	24,2	7,8 7,7 8,0	7,8
	1000	5,5	22,8 22,9 23,0	22,9	8,1 8,2 8,5	8,3
	1050	5,6	22,6 22,8 22,9	22,7	9,6 9,4 9,2	9,4
№5	950	3,7	24,5 24,3 24,3	24,4	5,6 5,1 5,0	5,2
	1000	3,9	23,8 23,5 23,6	23,5	6,1 6,2 6,0	6,1
	1050	4,0	23,4	23,3	6,3	6,5

			23,2		6,4	
			23,0		6,7	

Как следует из таблицы х максимальная прочность 13,5 МПа наблюдалась в образце пробы №1 при температуре обжига 1050 °С.

Прочностные свойства лабораторных образцов проб №№ 1-3 в обожженном состоянии удовлетворительные, проб №№ 4,5 показали низкий показатель по прочности. На образцах обожженных проб после испытания на капиллярный подсос имеется незначительный солевой налет.

Таким образом, на основе результатов проведенных технологических испытаний установлена реальная возможность использования лессовидного суглинка пробы №1, №2 месторождения участка «Тассай» Южного Казахстана для производства керамического кирпича марки 75-100. Пробы №№ 3-5 не пригодны для производства керамического кирпича.

Результаты химического анализа лессовых пород месторождения «Кушан»

Таблица 12

№ п/п	№ лабор	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ Общ.	В том числе		MgO	MnO	CaO
						Fe ₂ O ₃	FeO			
1		54.07	0.64	10.99	5,03	3,92	1,00	4,23	0,08	8,13
		1	2	3	4	5	6	7	8	9

№ п/п	№ лабор	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ Общ.	SO ₃ сульфатъ.	S суль фид.	ппп	H ₂ O	CO ₂
1		1,42	2,03	0,16	<0,10	<0,10	<0,10	12,66	1,78	6,32
		10	11	12	13	14	15	16	17	18

Количество Na₂O и K₂O много по требованиям ГОСТ 9169-75. Такое количество может позволить высол.

Результаты Рентгенографического анализа лессовых пород месторождения «Кушан»

Peak Data List [Total No. = 30]

No.	<2Theta>	< d >	< I >	<I/Io>	< FWHM >	<integrated I>
1	8.7276	10.12366	149	6	0.1872	2099
2	12.3359	7.16937	109	5	0.1853	1456
3	19.6500	4.51420	78	3	0.2700	1548
4	20.7228	4.28286	417	18	0.1476	3688
5	21.9123	4.05298	71	3	0.1513	719
6	22.9505	3.87193	70	3	0.1337	714
7	26.2600	3.39098	132	6	0.0822	1341
8	26.5092	3.35967	2319	100	0.1416	18183
9	26.7800	3.32631	113	5	0.0940	1252
10	27.3364	3.25985	121	5	0.1154	856
11	27.7796	3.20884	228	10	0.2037	2829
12	29.2919	3.04653	777	34	0.1464	6444
13	30.8324	2.89773	213	9	0.1628	2236
14	35.8495	2.50286	85	4	0.2124	976
15	36.4151	2.46527	205	9	0.1479	1828
16	39.3232	2.28940	217	9	0.1717	2034
17	40.1484	2.24422	90	4	0.1326	782
18	42.3253	2.13370	185	8	0.1407	1466
19	43.0651	2.09874	114	5	0.1288	897
20	45.6654	1.98510	108	5	0.1270	1171
21	47.0302	1.93062	71	3	0.1195	568
22	47.4150	1.91585	122	5	0.2078	1438
23	48.4181	1.87847	135	6	0.1652	1448
24	50.0207	1.82198	256	11	0.1465	2283
25	54.7553	1.67510	94	4	0.1271	803
26	57.3049	1.60648	72	3	0.1532	709
27	59.8419	1.54429	222	10	0.1442	1877
28	67.6202	1.38433	100	4	0.1622	901
29	68.0200	1.37716	118	5	0.1894	1045

Результаты спектрального анализа №1 Кушанского (Наманганская обл), №4 Раиш (Андижанской обл), №5 Майского (Ташкентская обл.) месторождения.

Таблица 13

№	№ проб	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		Si	Al	Ca	Na	K	Fe	Mg	Ba	Sr	Mn
1	N 1	20	10	5	5	2	5	3	0,06	0,03	0,05
2	N 4	20	10	8	3	1	3	5	0,05	0,03	0,05
3	N 5	20	12	10	2	0,8	2	3	0,03	0,03	0,03

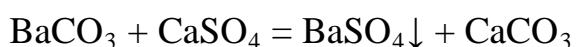
№	№ Проб	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
		V	Ti	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	Sn	Li
1	N 1	0,02	0,3	0,01	0,008	0,001	0,003	0,01	0,0002	0,0001	0,002
2	N 4	0,01	0,4	0,01	0,006	0,003	0,004	0,003	0,0006	0,0001	0,002
3	N 5	0,03	0,5	0,01	0,006	0,003	0,002	0,001	0,0001	0,0001	0,001

3.3. Поиск возможностей использования соединений бария для предупреждения солевых налетов, образующихся на керамических кирпичах

Для производства лицевого кирпича и других лицевых керамических изделий из глин, содержащих водорастворимые соли, весьма эффективно введение в глиномассу соединений бария.

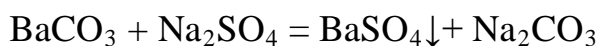
Суть этого метода заключается в связывании растворимых сернокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в глине, в нерастворимую соль сернокислого бария, что устраняет диффузию водного раствора солей к поверхности сырца в процессе сушки и, как следствие, предотвращает появление высолов и пятен на лицевой поверхности обожженного кирпича.

Углекислый барий, введенный в глиномассу, вступает во взаимодействие с растворимыми солями, например, по следующей реакции:



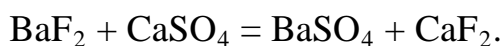
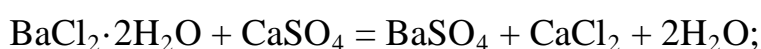
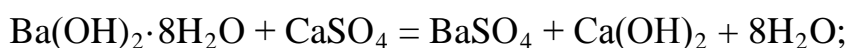
В результате образуются нерастворимые в воде сернокислый барий и углекислый кальций, которые устраняют высолы на поверхности сырца при его сушке. Добавка в глину BaCO_3 переводит растворимые сульфаты

кальция, магния, натрия и калия в карбонаты, которые легко шлакуются при обжиге изделий.



Витерит, witherite – англ., нем.; $\text{Ba}[\text{CO}_3]$; состав Ba – 68,9% (BaO – 77,7%, CO_2 – 22,3%); примесь Sr; тв. 3-3,5; цв. белый, бесцветный, порошок белый; пл. 4,2-4,3; $\varepsilon = 7.03$; $\chi = -0,30 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}[58]$.

При введении в глиномассу гидроксида бария, хлористого и фтористого бария происходят следующие реакции:



Образующиеся водорастворимые хлористый и фтористый кальций разлагаются в процессе обжига при сравнительно низкой температуре и поэтому не образуют высолов на поверхности изделий. Введение в глину растворимого в воде фторида бария ускоряет реакции с сульфатами и уменьшает расход добавок.

Для обеспечения необходимой интенсивности и полноты протекающих в водной среде химических реакций не растворимый в воде углекислый барий, вводимый в глиномассу, должен иметь максимально высокую дисперсность. Дефлокулированный и диспергированный карбонат бария с частицами размером 0,2-1 мкм аффективно связывает растворимые соли, содержащиеся в глине, карбонат бария с частицами размером 1-2 мкм менее эффективен, а с частицами размером более 2 мкм вообще не пригоден для этой цели.

Углекислый барий можно вводить в глиномассу как в виде порошка, так и в виде суспензии с водой затворения.

В производственных условиях при введении углекислого бария в виде сухого порошка в увлажненную глиномассу не достигается равномерное его распределение в массе, что может привести к образованию местных высолов на поверхности изделий или к перерасходу добавки. Более целесообразно

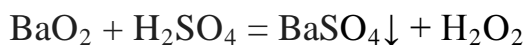
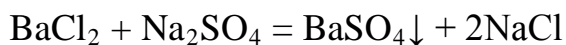
вводить углекислый барий в глиномассу в виде тонкой однородной суспензии, которая готовится путем непрерывного перемешивания соли бария с водой (например, в пропеллерной мешалке) или методом барботирования паром. С целью устранения расслоения суспензии в нее следует добавлять минеральные и органические стабилизаторы - каолин, бентонит, декстрин и др.

Поскольку в присутствии углекислого газа растворимость BaCO_3 в воде возрастает, возможно введение углекислого бария в воду, насыщенную углекислотой, где он образует растворимый бикарбонат бария.

Во всех случаях для тщательного перемешивания суспензии углекислого бария с глиномассой желательно вводить ее в начале технологической линии с последующим прохождением всего комплекса глиноперерабатывающих машин и промежуточного шихтозапасника для вылеживания массы. Вылеживание глиномассы, содержащей суспензию или раствор соединений бария, способствует их равномерному распределению в объеме массы и обеспечивает полноту связывания растворимых солей.

Менее эффективно орошение суспензией углекислого бария поверхности глиняного бруса, выходящего из мундштука ленточного пресса.

Сульфат бария получают взаимодействием растворимых солей, оксида, пероксида или гидроксида бария с серной кислотой или растворимыми сульфатами:



Сульфат бария нерастворим в щелочах и большинстве кислот, однако растворим в хлорной воде, бромистоводородной и йодистоводородной кислотах, растворах гидрокарбонатов щелочных металлов[59].

Кристаллическое вещество — белый порошок или прозрачный кристалл, практически нерастворим в воде (растворимость 0,0015 г/л при 18 °С) и других растворителях. В природе встречается в виде минерала барита, который является основной бариевой рудой[60].

Барит, barite – англ., состав Ва – 58,9%, (ВаО – 65,7%, SO₃ – 34,3%); примеси Sr, Са; цв. белый, серый, бесцветный, желтый, бурый, черный, порошок белый.

Пл. 4,2 – 4,4; в = 8,2 ÷ 9,9 и 5 ÷ 12; $\chi = -0,28 \cdot 10^{-6}$ см³/г; Поведение при нагревании – эндотермический эффект плавления при 1580° С (1857); в УФ-излучении обнаруживает голубое, желтое, фиолетовое, зеленое свечение, в катодном – фиолетовое; структура островная, состоит из тетраэдрических радикалов SO₄²⁻ и катионов Ва²⁺ в координации 12 атомов кислорода, КЧ (О) = 3Ва + 1S; синг.

Ромб.; $a_0 = 8.87$, $b_0 = 5.45$, $c_0 = 7.14$; гл. линии – 3,456(6) – 3,058(7) – 2,106(10) – 1,526(6) – 1,259(6) – 1,093(6); минерал довольно обычен для месторождений сульфидных, марганцевых, железных других руд, образует жильные баритовые (золото-баритовые, барит-полиметаллические и т.д.) месторождения, распространен в карбонатитах и осадочных породах[58].

Баритовый концентрат применяется в химической, лакокрасочной, электротехнической, нефтегазодобывающей и других отраслях промышленности.

Качество концентрата, как сырья для утяжеления буровых растворов, изучалось путем определения физико-механических свойств приготовленных растворов по ГОСТ 4682-84.

Запас барита по месторождению «Сарыбулак» по категории С1 и С2 составляет 38,7 тыс.т. Производимый баритовый концентрат КБ-6 отвечает требованиям марки согласно ГОСТ 4682-84.

3.4. Химический анализ питьевой воды, и природных вод используемых в производстве керамического кирпича и методы устранения жесткости воды

Анализ водопроводной питьевой воды

Таблица 14

катионы	Содержание в литре		
	мг/л	мг-экв/л	%-экв/л
Na ⁺	3	0,12	4
K ⁺	0,7	0,02	1

NH ₄ ⁺	<0,1	-	-
Ca ²⁺	22	1,10	40
Mg ²⁺	18	1,50	55
Fe ³⁺	<0,3	-	-
Fe ²⁺	<0,3	-	-
ИТОГО		2,74	100

Таблица 15

анионы	Содержание в литре		
	мг/л	мг-экв/л	%-экв/л
Cl ⁻	2	0,05	2
SO ₄ ²⁻	16	0,34	12
NO ₂ ⁻	<0,01	-	-
NO ₃ ⁻	3	0,05	2
CO ₃ ⁻	-	-	-
HCO ₃ ⁻	140	2,30	84
ИТОГО		2,74	100

Общая жесткость воды-2,60 и карбонатная-2,30 и некарбонатная 0,30. рН-7,90. Свободный газ карбонат ангидрид-13 мг/л, агрегатный – 10 мг/л. Окисляемость кислород (O₂) – 0,12 мг/л, SiO₂ – 10 мг/л. Сухой остаток: Экспериментальный – 152 мг/л; вычисленный – 145 мг/л.

Формула солевого состава воды: 0,15 = HCO₃(84) · SO₄(12) / Mg(55)·Ca(40)

Масс спектроскопический элементный анализ вод

Таблица 16

Место отбора	Элементы, мг/л							
	Hg	Al	As	Be	Mo	Mn	Pb	Ni
Водопровод	0,0000034	0,091	0,0015	0,000009	0,0013	0,0016	0,0001	0,0006
ПДК-предельно допустимая	0,0005	0,2	0,05	0,0002	0,25	0,1	0,03	0,1
	1	2	3	4	5	6	7	8

Место отбора	Элементы, мг/л						
	Se	Cu	Zn	Cd	Sr	U	Th
Водопровод	0,001	0,0006	0,001	0,000007	0,160	0,0012	0,000064
ПДК-предельно допустимая	0,01	1,0	3,0	0,001	7,0		

	9	10	11	12	13	14	15
--	---	----	----	----	----	----	----

**Анализ технической воды Навоинской области применяемый для
производственных нужд**

Таблица 17

катионы	Содержание в литре		
	мг/л	мг-экв/л	%-экв/л
Na ⁺	1066	46,33	58
K ⁺	5	0,13	-
NH ₄ ⁺	<0,1	-	-
Ca ⁺	380	19,00	24
Mg ⁺	170	14,00	18
Fe ³⁺	<0,3	-	-
Fe ²⁺	<0,3	-	-
итого		79,46	100

Таблица 18

анионы	Содержание в литре		
	мг/л	мг-экв/л	%-экв/л
Cl ⁻	798	22,50	28
SO ₄ ²⁻	2650	55,21	69
NO ₂ ⁻	<0,01	-	-
NO ₃ ⁻	28	0,45	1
CO ₃ ⁻	-	-	-
HCO ₃ ⁻	79	1,30	2
итого		79,46	100

Общая жесткость воды- 33,00 и карбонатная-1,30 и некарбонатная 31,70.
pH-7,20. Свободный газ карбонат ангидрид-18 мг/л, агрегатный – 12 мг/л.
Окисляемость кислород (O₂) – 3,04 мг/л, SiO₂ – 14 мг/л. Сухой остаток:
Экспериментальный – 5406 мг/л; вычисленный – 5150 мг/л.

Формула солевого состава воды: 5,40 = SO₄ (69) · Cl(28) / Na(58) · Ca(24) ·
Mg(18)

Масс спектроскопический анализ технической воды Навоинской области
применяемый для производственных нужд

Таблица 19

Место отбора	Элементы, мг/л							
	Hg	Au	As	Be	Mo	Mn	Pb	Ni
Водопровод	0,000056	0,012	0,009	0,00031	0,021	0,0095	0,001	0,010
ПДК-предельно допустимая	0,0005	0,2	0,05	0,0002	0,25	0,1	0,03	0,1
	1	2	3	4	5	6	7	8

Место отбора	Элементы, мг/л						
	Se	Cu	Zn	Cd	Sr	U	Th
Водопровод	0,024	0,021	0,051	0,00025	9,0	0,00056	0,0000038
ПДК-предельно допустимая	0,01	1,0	3,0	0,001	7,0		
	9	10	11	12	13	14	15

Анализ результатов технической воды Наваинской области показывает, что основными солюобразователями на поверхности керамического кирпича являются следующие соли (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2), содержащиеся в составе воды. Сравнительный анализ состава этой технической воды в сравнении с питьевой водой показывает, что солеобразующие элементы превышают до 300 раз. Использование данной технической воды для производства керамического кирпича значительно превышает вероятность образования высолы на поверхности кирпича.

Рекомендуем технологию предварительной водоподготовительной операции, с целью значительного снижения солеобразовательных ионов в составе воды. Это позволяет резко снизить водорастворимых солей на готовых изделиях и обеспечить долговечность зданий и сооружения как гражданского и промышленного строительства.

Методы устранения жесткости воды

- Обратный осмос

Метод основан на прохождении воды через полупроницаемые мембраны. Одновременно с солями жёсткости удаляется и большинство других солей. Эффективность очистки может достигать 99,9%. Метод обратного осмоса нашёл наибольшее применение в бытовых системах подготовки питьевой воды. В качестве недостатка данного метода следует отметить необходимость тщательной предварительной подготовки воды, подаваемой на обратноосмотическую мембрану.

- Электродиализ

Удаление из воды солей под действием электрического поля. Удаление ионов растворенных веществ происходит за счёт специальных мембран. Так же как и при использовании технологии обратного осмоса, происходит удаление и других солей, помимо ионов жёсткости.

- Термический способ

Умягчения воды. Основан на нагреве воды, устраняет только временную (карбонатную) жёсткость. Находит применение в промышленности в частности, на ТЭЦ.

- Реагентное умягчение

Метод основан на добавлении в воду соды или гашеной извести. При этом соли кальция и магния переходят в нерастворимые соединения и выпадают в осадок[63]. Такой метод оправдан при довольно больших расходах воды, так как связан с решением ряда сложных проблем: а именно фильтрации осадка и точной дозировки добавляемых веществ.

- Метод ионного обмена

Метод основан на использовании ионообменной смолы. Такая загрузка при контакте с водой поглощает отрицательно заряженные ионы солей жёсткости (кальций и магний). Взамен, в зависимости от ионной формы, отдавая ионы натрия или водорода[64]. Такие методы называются натрий-

катионирование и H-катионирование.

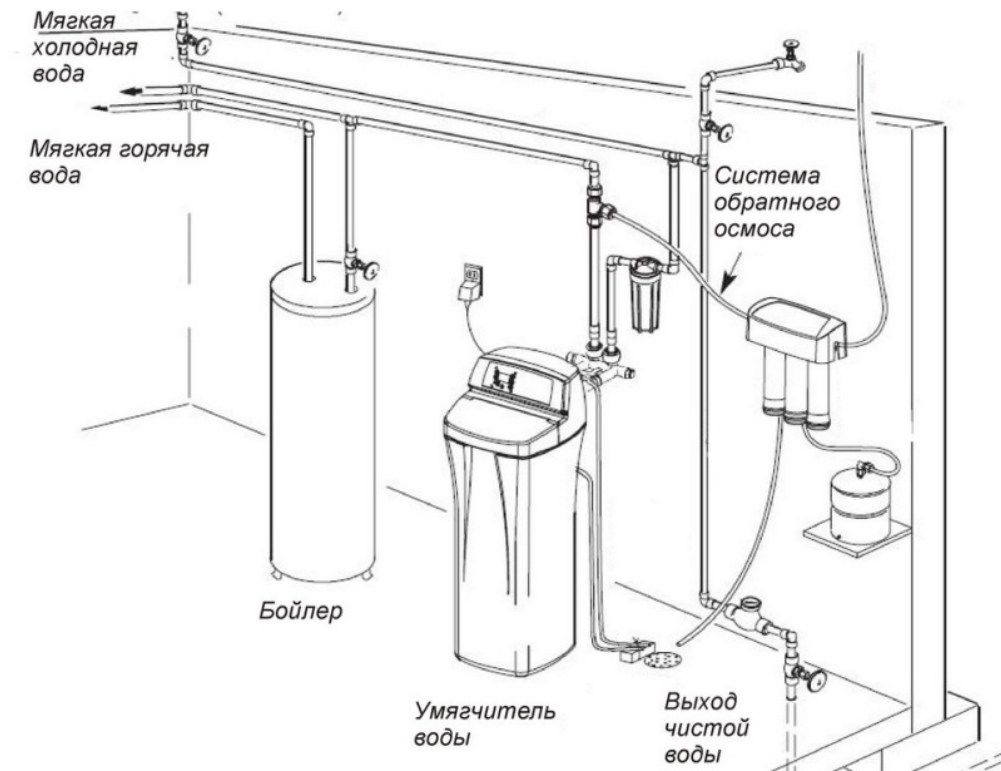


Рисунок 5

В этом случае жёсткость воды снижается при однократном натрий-катионировании до 0,05-0,1 мг-экв/л, при двухкратном — до 0,01 мг-экв/л.

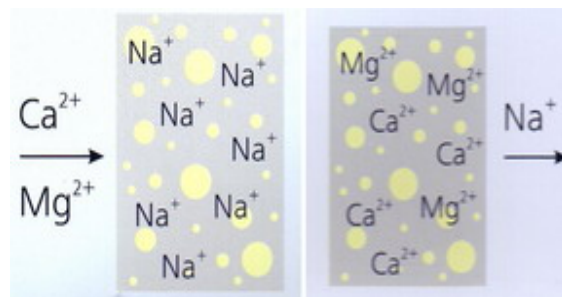


Рисунок 6

Метод ионного обмена хорош тем, что он не требует внешней энергии и малозатратный. Однако, через некоторое время ионообменная смола насыщается ионами кальция и магния, исчерпывая свой натриевый запас. Менять смолу накладно. Поэтому её подвергают многократной регенерации

в течение длительного срока службы. Процесс регенерации - промывание раствором поваренной соли. Смола - наоборот - отдает воде ионы кальция и магния (которые направляются в канализацию) и забирает из рассола ионы натрия[65]. Процесс умягчения и регенерации взаимно обратны.

Передовые системы умягчения (умягчители воды) с расширенным компьютерным управлением сами принимают решение. Компьютер собирает данные о фактическом потреблении воды по дням и запоминает их. Затем он ежедневно, ежечасно, ежеминутно учитывает:

- объем уже прошедшей через смолу воды
- оставшийся на данный момент ресурс смолы
- предполагаемый расход воды в ближайшие часы - исходя из ранее собранных данных.

На основании этого процессор умягчителя принимает решение - проводить регенерацию немедленно, сегодня ночью или отложить на более поздний срок, когда емкость смолы для умягчения будет исчерпана. Пополнять бак с поваренной солью - по мере ее расхода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Изучено механизм и причины образования высолов на керамических кирпичах, влияния состава глинистого сырья, используемого топлива и применяемой воды для получения пластичной массы.

Кроме того исследовано влияние производственно-технических и природных условий эксплуатации зданий и сооружений.

- Выяснено, что при обжиге изделий из глин, содержащих пирит (FeS_2). происходит увеличение содержания растворимых сульфатов в керамическом материале за счет образования SO_2 ; обжиг материалов при температуре 960-980°C не приводит к полной десульфатизации.

- Установлено, что образование высолов на кирпичной кладке определяют следующие факторы: источники растворимых солей, влажностно-

температурный режим кирпичных стен, поровая структура кирпича и ионный обмен в кирпичной кладке.

- Определен минералогический состав высолов, образующихся на кирпичной кладке, который характеризуется наличием мирабилита - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тенардита – Na_2SO_4 , гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, астраханита - $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, эпсомита- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, волластонита- CaSiO_3 .

- Важнейшей характеристикой механизма солевой коррозии кирпичной кладки является кристаллизационное давление, возникающее в поровом пространстве строительного материала. С учетом величин кристаллизационного давления выявлен ряд солей в порядке уменьшения их деструктирующей способности:



- Показано, что количественной характеристикой солевой коррозии кирпичной кладки является изменение прочности кирпичных стен.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017–2021 годах» 7 февраля 2017 г.
2. Мирзиёев Ш.М. «Критический анализ, жесткая дисциплина и персональная ответственность должны стать повседневной нормой в деятельности каждого руководителя» Тошкент - «Ўзбекистон» - 2017 (Доклад Президента Республики Узбекистан Шавката Мирзиёева на расширенном заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2016 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2017 год)
3. Доклад Президента Республики Узбекистан Шавката Мирзиёева, посвященный итогам 2016 года и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2017 год
4. Can Efflorescence be Controlled?, Jeffrey Elder, Brick Architecture and Landscape, Summer, 1995

5. Наумов, А. А. «Устранение высолов на керамическом кирпиче»
Строительные материалы. - 2016. - № 5. - С. 37-39
6. Хренов В.И., Кайс Джават Фрик, Инчик В.В. «Влияние технологии производства на образование высолов на керамических изделиях». Актуальные проблемы технол. строит, материалов. Межвузовский темах сб. тр., Л., 1980.
7. Джейн А. Образование налета на керамических изделиях. – «British Clayworker», 1965, № 884, 74.
8. Броунел У. Высолы, их причины и меры предупреждения. - «Cahiere centre acientifique du batiment», 1980, № 12, ст. 115
9. Андерсон Ю., Лома С.Г. Виды и причин кристаллического налета. - «Ziegelindustrie», 1963, № 20.
10. Инчик В.В., Я.А. Соколов Условия образования высолов на кирпичных сооружениях. Краткое содержание докладов к XXVII научн. конф. ЛИСИ, Л., 1971.
11. Егорова А.Е, Инчик В.В. К вопросу об ионном обмене в глиняном кирпиче. Краткое содержание докладов к XXVII научн. конф. ЛИСИ. Л., 1971.
12. Глебов С. А. Растворимые соли в кирпичных изделиях и их определение. «Tonindustrie Zeitung», 1938, № 21.
13. Крылов В.Н., Инчик В.В. К вопросу о факторах, влияющих на устранение высолов с кирпичной кладки. Краткое содержание докладов к XXX научн. конф. ЛИСИ, Л., 1971.
14. Адамова Ю. С., Шапошникова А.Н. Причины появления выцветов на облицовочных изделиях из огнеупорных и тугоплавких глин. Труды НИИстройкерамика. М.: Промстройиздат
15. Боден В. Явление выцветания керамических изделий. Induetrie ceramique. 1965. - №576.14.
16. Броунелл У., Устранение сульфатов при обжиге керамических изделий. Am.Cer.Soc.Journal. 1960. - №33.19.
17. Лебедева Е.П. Применение соединений бария для производства лицевого глиняного кирпича, Труды ВНИИСтром. -М.,1972. Вып. 29 - С.132.6
18. Ботвинник О.К., Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А. Лабораторный практикум по общей технологии силикатов и технологическому анализу строительных материалов. М.: Стройиздат, 1995. - 100с.
19. Груноу Э.Предупреждение дефектов в строительных конструкциях. М.: Стройиздат, 1980.41.
20. Философов П.С. Сульфатная коррозия керамических изделий. Местные строит, материалы. 1946 . - Вып. 5.124

21. Матусов И.А. Исследование причин образования цветных пятен на облицовочной керамической плитке. Межвузовский тематич. сб. тр. № 1, Л., 1983.
22. Строительные нормы и правила.СНиП 11-22-81: Каменные и армокаменные конструкции. Минстрой России. Изд.офиц. - М.: ГП ЦПП, 1995.-40с.118
23. Источники образования высолов на кирпичных сооружениях и меры борьбы с ними. Межвузовский тематич. сб. тр. № 1, Л., 1982.
24. Тарасова В.М., Муравьева М.Я. Борьба с солевыми выцветами на поверхности кладки и штукатурки. Ашхабад: Изд-во АН Туркменской ССР, 1954.120.
25. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия / М.: Высш. школа, 1988.
26. Титов Л.М. Повышение долговечности конструкции стен из кирпича. //Межвузовский тематич. сб. тр. № 1(121), Л., 1976.
27. Обзорная информация. ВНИИЭСМ. М., 1993. - Вып.1. - С.71.7
28. Арбузова Т.Б., Коренькова С.Ф., Н.Г. Чумаченко Применение шламовых отходов в производстве строительных материалов. //Промышленность строительных материалов. ВНИИЭСМ. М. 1988.8.
29. Влияние некоторых добавок в шихту на свойства керамических строительных материалов. Межвузовский тематич. сб. тр., Л., 1978.
30. Печковский В.В. Исследование обжига серосодержащих соединений : Автореф. доктор, дис. Л., 1961.90.
31. Мокеева Л.Н., Мажара А.П. Кондуктометрия : Метод.указания к лаб. работам; Самарск. гос. арх.-строит. ун-т. Самара, 2004. - 32 с.84.
32. Инчик В.В. Обследование и разработка неразрушающих методов восстановления старых кирпичных зданий Санкт-Петербурга. Проблемы строительства и реконструкции в Санкт-Петербурге: Материалы конф. -СПб. 1997.57.
33. Ботвинник О.К., Клюковский Г.И., Мануйлов Л.И. Лабораторный практикум по общей технологии силикатов и технологическому анализу строительных материалов. М.: Стройиздат, 1996. - 100с.17.
34. Володина Н.Н., Белова А.Д. Об устранении налетов и веществ на лицевом кирпиче и керамических камнях.
35. Чумаченко Н.Г.; Арбузов П.А. Способ устранения сульфатных высолов на поверхности керамических облицовочных изделий. Патент 2118468.
36. Инчик В.В. Источники образования высолов на кирпичных сооружениях и меры борьбы с ними. //Межвузовский тематич. сб. тр. № 1, Л., 1985.
37. Инчик В.В. К вопросу о технологии устранения высолов с кирпичных и

- бетонных поверхностей. Межвузовский тематич. сб. тр. № 1, Л., 1985.
38. Абдрахманова К.К. Строительные растворы с органоминеральными добавками : автореф. Дис. канд. техн. наук. – М. : МИСИ, 1993. – 18 с.
39. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества : справочник. А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой. – Л. : Химия, 1979. – 376 с.
40. Баженов Ю.М. Технология сухих строительных смесей : учеб. пособие. Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов. – М. : Изд-во АСВ, 2003. – 96 с.
41. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б. Причины образования и способы устранения высолов в технологии керамического кирпича. Строительные материалы. – 2000. – №2. – С. 30–31.
42. Хренов В.И., Макитов У.И. Кладочный раствор. Авт. Свидетельство № 1622324.
43. Bowler, G.K., Winter, N.B., 1997, Investigation into causes of persistent efflorescence on masonry, *Masonry Int.* 11, 15-18.
44. Обзор методов контроля выцветов. Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей: Техн. Информация. ЦНИИТЭстром. М., 1969.
45. Цитович И.К. Курс аналитической химии /. М.: Высш. школа, 1994.129.
46. Investigation of the Source of Efflorescence of Brick Masonry, Donald W. Bolme and Lester P. Berriman, Stanford Research Institute, Clay Products Promotional Fund, 1960.
47. Зиновьев А.А. О проектировании составов строительных растворов с комплексной органоминеральной добавкой с учетом требований по долговечности. Труды Братского гос. ун-та. – Т.2. – Братск : ГОУ ВПО «БрГУ», 2005. – С. 248–251.
48. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И., Алимов Ш.С. Исследование механизма действия гидролизующихся солей в качестве добавок в бетон. //Строителям материалы и силиката промышленное: НРБ. 1968. - № 1. - С. 3-9.95.
49. Воронков М.Г., Шорохов Н.В. Водоотталкивающие покрытия в строительстве. Рига : Изд-во Акад. наук Латвийской ССР, 1963.27.
50. Сураев В. Технологии строительства. 2002. №1. С.120-121
51. Некрасов Б. В. «Учебник общей химии» 1981 год , 2 томах
52. «Минералогический справочник технолога - обогатителя» Ленинград «Недра» Ленинградское отделение 1985
53. Charola, A.E., Lewin, S.Z., 1979, Efflorescences on building stones – SEM in the characterization and elucidation of the mechanisms on formation, *Scanning Electron Microscopy* 1, 379-386
54. ГОСТ 24481-80 Вода хозяйственные, питьевого, промышленного водоснабжения.
55. ГОСТ 7484-78. Кирпич и камни керамические, лицевые.
56. ГОСТ 530-95 Кирпич и камни керамические. Технические условия.

57. Lal. A. K., "Alternate Building Material for low cost housing, "Civil Engineering and Construction, Aug 1991, PP22.
58. Gupta P. C. and Ray S. C., "Commercialisation of Fly ash", The Indian Concrete Journal vol- 167, now.1993, PP 554-560
59. Справочник по производству строительной керамики. Том I. Москва 1961. С 118.
60. Закиров М.З. Полезные ископаемые эоценовых отложениях при Ташкентского района. Ташкент 1966. С 81.
61. Гидрофобизация кирпичной кладки. // Строительство и реконструкция, № 5(54), 2000.
62. James M. Ross and Lester P. Berriman Investigation of Methods for Reducing Efflorescence of Masonry. Stanford Research Institute, Clay Products Promotional Fund, 1961.
63. Менковский М.А., Шварцман Л.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Химия, 1981
64. Васин А. Испытание прочностных и деформационных характеристик кирпичных столбов, подвергшихся солевой коррозии. // Строительство и реконструкция, № 4(53), 2000.
65. Актуальные проблемы современного строительства: Материалы Всерос. XXXI науч.-техн. конф. Пенза, 2001. - С.53.78

ПРИЛОЖЕНИЕ