

Analytical Chemistry. – 1972. – Vol.44. – No.11. – P.1773–1777. 8. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды (Серия «Методы аналитической химии»). – Ленинград: Химия, 1980. – 240с. 9. Байулеску Г., Кошофреэ В. Применение ионоселективных электродов в органическом анализе / Пер. с англ. В.В. Соболя. – М.: Мир, 1980. – 230 с. 10. Hulanicki A., Augustowska Z. Selectivity coefficient changes for liquid-membrane electrodes. – *Analytica Chimica Acta*. –1975. – Vol. 78, No. 2. – P.261–270. 11. Cardwell T.J., Cattrall R.W., Mrzljak R.I., Sweeney T., Robins L.M., Scollary G.R. Determination of ionized and total calcium in white wine using a calcium ion-selective electrode – *Electroanalysis*. –1991. – Vol. 3, No. 6. – P. 573–576. 12. ГОСТ 9179-77. Известь строительная. Технические условия (Lime for building purposes. Specifications). 13. ГОСТ 22688-77. Известь строительная. Методы испытаний (Lime for building purposes. Methods testing). 14. ГОСТ 8.135-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения. 15. ГОСТ 8.134-98. Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала рН водных растворов. 16. Электрод ионоселективный ЭЛИС-121Са. Паспорт ГРБА 418422.015-01 ПС. – ООО «Измерительная техника» – 7 с. 17. CRC Handbook of Chemistry and Physics// Editor Lide D.R.- CRC Press,1994. 18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии; справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с. 19. General Chemistry/ Kask U., Rawn J.D., DeLorenzo R.A. Wm.C.Brown Publishers. – 1993. – 1000 p. 20. Yoshio U., Kayoko U., Hitoshi S. Selectivity Coefficients for Ion-Selective Electrodes: Recommended Methods for Reporting K_{AB}^{pot} Values (Technical Report) – International Union of Pure and Applied Chemistry (Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry.- Pure & Applied Chemistry. – 1995. – Vol.67. – No.3. – P.507–518.

УДК 666.3.022.1

І.В. Солоха, З.І. Боровець, А.І. Чверенчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ЗАПОБІГАННЯ ВИСОЛОУТВОРЕННЮ В ТЕХНОЛОГІЇ СТІНОВОЇ КЕРАМІКИ

© Солоха І.В., Боровець З.І., Чверенчук А.І., 2012

Описано експериментальні дослідження запобігання висолоутворенню в технології стінової кераміки із використанням комплексних добавок до глин.

Ключові слова: стінова кераміка, висоли, комплексні добавки, випал.

It is shown experimental researches of prevention of salt on surface in wall ceramics technology by the use of complex additions to clays.

Key words: wall ceramics, salt on surface, complex additions, calcination.

Постановка проблеми

Висоли на поверхні керамічних виробів утворюються в результаті кристалізації солей натрію, кальцію, магнію, заліза, ванадію. Розчинні солі, які містяться в глинистій сировині і в керамічному черепку, при сушінні або періодичному зволоженні і висиханні випалених виробів виносяться по капілярах на їх поверхню і внаслідок випаровування води осідають у вигляді висолів [1, 2]. Перелічені види солей по-різному ведуть себе в керамічному черепку. Одні, кристалізуючись з великою кількістю води, набувають вигляду великих кристалів і руйнують вироби. До категорії таких солей належать сульфати натрію і магнію. До другого виду солей, менш шкідливих, належать хлориди та сульфати кальцію і калію. Колір висолів із водорозчинних солей на черепку залежить

від характеру солей – білий колір дають сульфати лужних і лужноземельних металів, зеленувато-жовтий – солі ванадію, а червоний – сполуки заліза. Висоли псують зовнішній вигляд виробів, а в окремих випадках приводять до руйнування поверхневих шарів [2, 3].

Проведення досліджень, спрямованих на розроблення технології запобігання висолам на керамічних стінових виробках, є актуальним питанням, оскільки висоли на личкувальних виробках псують зовнішній вигляд фасадів житлових і промислових будівель, а при нанесенні на них тинькувального розчину відбувається відшаровування і руйнування облицювання, знижується термін їх служби в стіновій кладці.

Аналіз досліджень та публікацій

Для успішної боротьби з висолами в процесі виробництва стінової кераміки на основі полімінеральних глин необхідно використовувати комплекс технологічних методів на всіх стадіях виробництва, починаючи від підготовки сировинних матеріалів і закінчуючи процесом випалу виробів [3, 4]:

- зменшувати твердість води;

- вводити в масу вуглекислий барій у вигляді тонкої однорідної суспензії, яка готується неперервним перемішуванням солі барію з водою, наприклад, у гвинтовій мішалці. Цим досягається рівномірний розподіл BaCO_3 , що позитивно впливає на нейтралізацію висолів у масі й оптимізацію кількості добавки;

- вводити до складу керамічної маси каолін, польовошпатовий пісок, що сприяє зменшенню висолів на поверхні виробів за рахунок інтенсифікації розкладу сульфатів лужних і лужноземельних металів при випалі;

- забезпечити швидке підвищення температури в інтервалі 750–930 °С, а за максимальної температури випалу підтримувати відновне середовище, що досягається введенням органічних добавок;

- випалювати цеглу за максимально можливої температури.

Для нейтралізації водорозчинних солей у керамічних масах і запобігання утворенню висолів на поверхні стінових виробів найефективніше використовувати сполуки барію: BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaF_2 [1, 3]. В результаті взаємодії сполук барію з водорозчинними солями утворюються водонерозчинні солі, які в подальшій експлуатації цегли не виносяться на поверхню.

Поряд з тим, використання сполук барію не завжди забезпечує унеможливлення утворення висолів на поверхні виробів, одержаних із полімінеральних глин, особливо висолів, викликаних сульфатними сполуками і сполуками ванадію. Тому становить науковий і практичний інтерес вивчення впливу комплексних добавок до глин на усунення висолів.

Мета роботи: розроблення заходів запобігання утворенню висолів на поверхні стінових керамічних виробів за рахунок використання комплексних добавок.

Результати досліджень

У роботі дослідження проводились на масі складу, мас. % : глина сіра Загвіздянського родовища – 50, суглинок – 20 і глина веселовська – 30. Такий склад маси використано для виробництва личкувальної цегли. З метою усунення висолів в заводських умовах як добавки використовують BaCO_3 – 0,35 мас %, що дозволяє одержувати цеглу після випалу без висолів, червоного відтінку. В процесі зберігання цегли на відкритих майданчиках або експлуатації її в кладці стін (після десятки циклів зволоження дощовою водою і висихання) на поверхні цегли утворюються висоли білого і жовтого кольору, викликані кристалізацією сульфатних сполук натрію, кальцію і сполук ванадію.

В роботі досліджено вплив добавок BaCO_3 , перліту і триполіфосфату Na до глин з метою усунення висолів на виробках. Склади дослідних мас наведено в табл. 1.

Склади дослідних мас

Шифр маси	Вміст компонентів, мас. %					
	глина			добавка понад 100 %		
	сіра	жовта	веселовська	ВаСО ₃	перліт	триполіфосфат Na
Д-0	100	-	-	-	-	-
Д-1	50	20	30	0,15	2,5	0,1
Д-2	50	20	30	0,15	5	0,15
Д-3	50	20	30	0,15	7,5	0,2

У лабораторних умовах приготовано маси за такою технологією: висушування глинистої породи, подрібнення, просіювання через сито № 1, введення добавок, зволоження до нормальної формувальної вологості, пластичне формування зразків, повітряне сушіння. Маси вилежувались в ексикаторі протягом 7 днів з метою забезпечення нейтралізації розчинних солей. Випал проводили за температур 950, 1000, 1050 °С в електричній камерній печі. Випалені зразки досліджували на наявність висолів і визначали їх фізико-механічні показники.

На випалених зразках із маси Д-1 є висоли білого і жовтого кольору на всій поверхні. Зі зростанням температури випалу інтенсивність висолів зменшується незначно. Використання комплексної добавки ВаСО₃- перліт-триполіфосфат Na забезпечує усунення висолів на поверхні зразків із мас Д-1...Д-3 за всіх температур випалу. Зі зростанням кількості добавки в масах інтенсивність висолів зменшується. Оптимальною кількістю добавок у масі з метою усунення висолів можна вважати: ВаСО₃ – 0,15 %, перліту – 5 %, триполіфосфат Na – 0,15 %. У разі циклічного зволоження випалених зразків дистильованою водою і висихання висоли на поверхні не утворювались.

З метою виявлення дії добавок на фізико-механічні властивості цегли досліджено зміну водопоглинання, міцності на згин і пористості випалених зразків залежно від температури випалу.

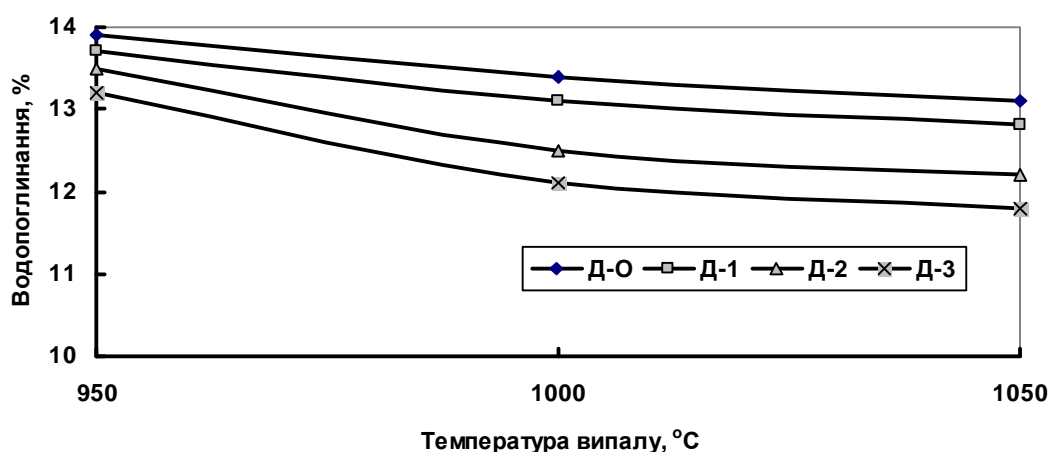


Рис. 1. Вплив температури випалу на водопоглинання зразків із дослідних мас

Уведення до глини добавок забезпечує зменшення водопоглинання в інтервалі температур випалу 950 – 1050 °С. Зі зростанням вмісту добавок водопоглинання зразків зменшується. Мінімальним водопоглинанням характеризується маса Д-3 з вмістом комплексної добавки. Із збільшенням температури випалу водопоглинання в масах з вмістом добавок зменшується більше, ніж в масі без добавок.

Використання добавок також збільшує вогневе зсідання на 0,2 %, середню густину зразків і до підвищує міцність кераміки. Фізико-механічні показники випалених зразків наведено в табл. 2 і рис. 2

Таблиця 2

Властивості випалених зразків із дослідних мас

Шифр маси	Вогневе зсідання, %	Середня густина, г/см ³	Загальна пористість, %
Температура випалу, 950 °С			
Д-0	0,56	1,85	29,39
Д-1	0,58	1,85	29,39
Д-2	0,60	1,85	29,01
Д-3	0,62	1,85	28,89
Температура випалу, 1000 °С			
Д-0	0,58	1,86	29,01
Д-1	0,60	1,86	28,24
Д-2	0,61	1,86	28,04
Д-3	0,63	1,87	27,63
Температура випалу, 1050 °С			
Д-0	0,60	1,92	26,72
Д-1	0,62	1,92	26,70
Д-2	0,64	1,92	26,33
Д-3	0,64	1,93	25,98

Із рис. 2 видно, що міцність на згин дослідних зразків зростає у разі збільшення вмісту добавок в масах. Найбільшою міцністю характеризуються зразки, одержані з маси Д-2 і Д-3. У середньому зростання міцності для цих мас становить 15–27 % залежно від температури випалу. Із підвищенням температури випалу зразків з 950 °С до 1050 °С флюсуюча дія комплексних добавок зростає.

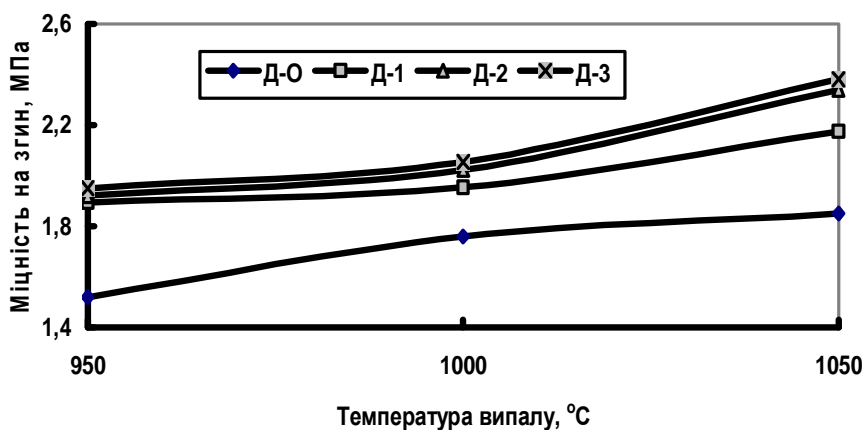


Рис. 2. Вплив температури випалу на міцність зразків із дослідних мас

Отже, використання комплексної добавки BaCO_3 + перліт + $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ забезпечує усунення висолів на зразках і додатково забезпечує спікання мас, що веде до збільшення міцності, зменшення відкритої та загальної пористості й зниження водопоглинання зразків – це забезпечить зменшення міграції вологи в стінових матеріалах.

Фізико-механічні властивості стінової кераміки дуже істотно визначаються природою матеріалу і його макроструктурою, а саме пористістю, розміром пор, характером їх розподілу, співвідношенням кристалічної і склоподібної фаз. Характер макро- і мікроструктури кераміки впливає на дифузію вологи в керамічній цеглі і в кладці стін. Наявність великих пор і неоднорідність структури матеріалу негативно впливає на властивості стінових керамічних виробів,

причому шкідливий вплив на механічну міцність витягнутих (щілиноподібних) пор оцінюється приблизно у 5 разів більше, ніж круглих. Наявність пор, а особливо витягнутих, може вказувати на неповне завершення процесу спікання.

Мікроструктуру випалених зразків із дослідних мас вивчали за допомогою оптичного мікроскопа CARL CELS JENA з приставкою OLYMPUS Mju 1000. На рис. 3 наведено фотографії мікроструктури матеріалів зразків (на зламі) із мас без добавок та з добавками, випалених при температурах 950, 1000 і 1050 °С.

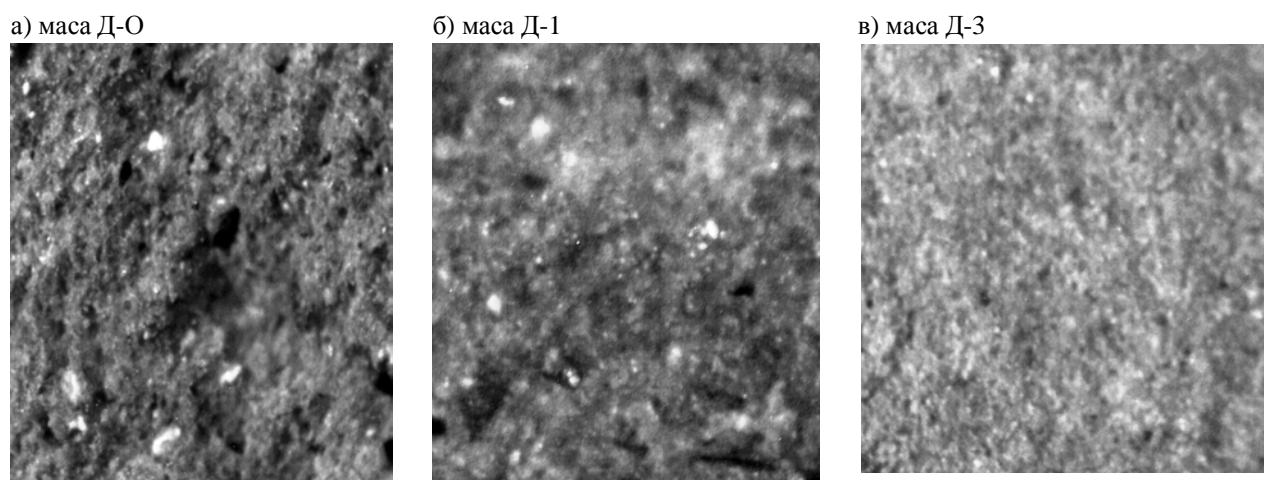


Рис. 3. Мікроструктура дослідних зразків, випалених при температурі 1050 °С ($\times 200$)

Порівняння структури кераміки із дослідних мас (рис. 3) показує їх однотипність. Як видно із наведених фотографій, керамічний матеріал цих зразків складається із частинок, близьких за розміром, формою і характером з'єднання. Частинки, які складає структура порівнюваних зразків, мають переважно ізометричну форму, іноді зі слідами кристалографічної огранки. Такі частинки є зернами дегідратованих глинистих мінералів з незначним стопленням та спечених між собою. Розмір цих частинок коливається від 20 до 100 мкм. Серед частинок розрізняють також гострокутні з чіткими, іноді гострими краями зерна кварцу і нечисленні зерна з "м'якшими" контурами складної форми. Зерна прилягають одне до одного нещільно, внаслідок чого спостерігається велика кількість різних за формою і розміром пор. Переважає розмір пор 2 мкм, мінімальний – 0,5 мкм, максимальний – 20–50 мкм. Збільшення температури випалу до 1050 °С веде до незначної зміни характеру пористості. Загальна кількість пор зменшується, глинисті частинки більш стоплені, хоча в мікроструктурі є великі пори, які уворюються, ймовірно, в процесі формування виробів.

Введення до глин комплексних добавок веде до зменшення кількості пор і до більш видимого отоплення глинистих частинок, збільшення кількості рідкої фази. Це пояснюється флюсоючою дією перліту, який містить підвищений вміст оксидів K_2O , Na_2O . Зменшення пористості керамічного черепка стінових матеріалів з використанням комплексних добавок забезпечить меншу дифузію вологи в матеріалі й відповідно меншу кількість розчинних солей на поверхні виробів.

Висновок

Дослідженнями встановлено можливість використання комплексних добавок $CaCO_3$, перліту і триполіфосфату Na до глини для запобігання висолоутворенню під час виробництва стінових личкувальних матеріалів.

1. Мороз И.И. *Технология строительной керамики*. – К.: Высшая школа, 1980. – 381 с. 2. Канаев В.К. *Новая технология строительной керамики*. – М.: Стройиздат, 1990. – 264 с. 3. Масленникова Г.Н., Мамаладзе Р.А. *Керамические материалы*. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с. 4. Коваленко А.Ф. *О солевых выцветах на кирпиче и меры борьбы с ними*. – Издательство Академии наук Туркменской ССР, 1962. – 68 с.