Электронный архив УГЛТУ

О влиянии отработанного сульфитного щелока и бисульфитного раствора на цемент.

(Из работ центральной лаборатории Сухонских целлюлозно-бумажных фабрик.)

Применение портланд-цемента не только в строительной промышленности, но в целом ряде специальных производств, как материала для разного рода заводских оборудований, возбуждает к нему интерес со стороны широкого круга специалистов. И всякое исследование, касающееся изучения влияния как минеральных, так и органических веществ на цемент в отношении скорости его схватывания, твердения и прочности может иметь не только теоретический интерес, но и глубокое практическое значение. В практике целлюлозного производства давно уже пришлось столкнуться с вредным действием варочной кислоты на цемент, употребляемый в качестве обмуровочного материала для котлов. Частые ремонты обмуровки варочных котлов, а иногда и довольно крупные осложнения, вынуждают целлюлозников обратить особое внимание на этот вопрос.

Настоящая работа, выполненная в центральной лаборатории Сухонских целлюлозно-бумажных фабрик под руководством заведующего лабораторией М. В. Нагорскаго, имела целью выявление степени влияния отработанного сульфитного щелока и бисульфитного раствора на цемент, в зависимости от времени и температуры. Выяснение этого вопроса в отношении уменьшения прочности цементного раствора с изменением его химического состава может наметить путь к наиболеее целесообразной работе и к приисканию тех или иных предохранительных средств для увеличения стойкости цемента.

Прежде чем перейти к описанию результатов исследования, нужно отметить, что, за неимением пока в лаборатории приборов для испытания цемента, все испытания пришлось производить способами, доступными нашему оборудованию. Так, например, конец схватывания определялся стальной иглой в 1 кв. мм поперечного сечения с грузом в 300 грамм, которая свободно двигалась в стеклянной трубке. Прочность цементного раствора определялась разламыванием брусков, в 2 кв. см. поперечного сечения и 13 см. длиной, грузом посредине, при чем концы брусков закладывались на опоры на 1,5 см, так что длина бруска, находящегося на провесе, равня-

Электронный архив УГЛТУ

лась 10 см. Благодаря тому, что все эти испытания производились всегда в одних и тех же условиях неоднократным повторением их, возможно было получить средние сравнительные цифры, которые главным образом и характеризуют влияние вышеупомянутых агентов на прочность цементного раствора.

При всех работах употреблялся один и тот же цемент Сапроновского завода по произведенному мною анализу следующего химическаго состава:

Окиси кальция (CaO)	—	63,40%
Окиси магния (MgO)	—	0,27%
Окиси железа (Fe_2O_3)	—	3,57%
Окиси алюминия (Al_2O_3)	—	6,63%
Кремнезема (SiO_2)	—	23,31%
Серного ангидрида (SO_3)	—	1,23%
Потери при прокаливании	—	1,29%
Гидромодуль $\frac{CaO+MgO}{Fe_2O_3+Al_2O_3+SiO_2}$	=	1,90
Силикатный модуль $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$	=	2,28

Удельный вес цемента, определенный волюминометром Шумана с бензином, равен — 3,01. Срок схватывания колеблется от 5 ч. 40 м. до 6 час. Цемент обладал постоянством об'ема, согласно требуемых норм, и выдержал испытания плитками в воде в течение 27 суток в парах воды и в сухом воздухе, при чем плитки не дали никаких заметных трещин, даже в виде концентрических кругов. Кроме исследования влияния отработанного сульфитного щелока и бисульфитного раствора на готовый отвердевший цемент были поставлены опыты для выяснения влияния на его прочность различных прибавок сульфитного щелока при замешивании цемента. При этих опытах употреблялся отработанный сульфитный щелок в 6,4° *Bé* при t — 14°С с сухим остатком — 10,4%, с содержанием свободной сернистой кислоты (SO_2) — 0,0544%, с общей кислотностью (расход децинормального раствора $NaOH$ на 10 см³ щелока) — 14 см³.

Сульфитный щелок прибавлялся при растворении цементного раствора с таким расчетом, чтобы его находилось 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, и 30% от веса сухого цемента. Прочность цементного раствора испытывалась вышеупомянутым способом брусками, которые выдерживались после схватывания 1 сутки на воздухе и 2 суток в воде. На скорость охватывания цемента прибавка сульфитного щелока действует замедляющим образом и цементный раствор с 10% прибавкой сульфитного щелока схватывался через 9 часов. Параллельно приготовлялись цементные бруски на чистой воде, по которым и сравнивалось изменение прочности цементного раствора от прибавок сульфитного щелока при его затворении.

Электронный архив УГЛТУ

Результаты этих наблюдений показаны в таблице I и кривой диаграммы 1.

Таблица I.

Прибавка сульфитного щелока в %	Или сухого остатка к цементу в %	Или сахаристых веществ к цементу в %	Прибавка сульфитного щелока к воде в %	Прочность цемента в %
0,5	0,05	0,0074	1,6	93,1
1,0	0,1	0,0148	3,3	87,5
2,0	0,2	0,0296	6,6	38,1
3,0	0,3	0,0444	10,0	19,1
4,0	0,4	0,0592	12,5	14,5
5,0	0,5	0,074	16,6	10,3
10,0	1,0	0,148	33,3	7,0
15,0	1,5	0,222	50,0	6,2
20,0	2,0	0,296	6[c],6	4,8
25,0	2,5	0,370	83,3	2,7
30,0	3,0	0,444	100,0	0

Из приведенной таблицы и кривой диаграммы 1, на которой по оси абсцисс отложены процентные прибавки сульфитного щелока, а по оси ординат прочность в %, где прочность цементного раствора, приготовленного на чистой воде, принята за 100%, видно, что крепость цементного раствора от прибавки при его замешивании сульфитного щелока резко падает. Так, начиная с 2% прибавки сульфитного щелока, что составляет 0,2% сухого остатка щелока, прочность цементного раствора понижается больше чем на 60%. При 5% прибавке сульфитного щелока прочность уже составляет десятую часть первоначальной, после чего постепенно сходит на-нет, и цемент, затворенный на одном сульфитном щелоке, совершенно не схватывается. Это вредное влияние прибавок сульфитного щелока при замешивании цемента на его прочность можно было предвидеть, так как работа проф. Швецова и инж. Е. Мурохом в лаборатории Экспериментального Института Силикатов „О действии органических веществ на цемент“[1]) показала вредное влияние на цемент органических веществ, в состав которых входит спиртовая группа на ряду с карбоксильной. И поэтому по одному только присутствию в сульфитном щелоке сахаристых веществ, (общее содержание которых по Hugo Krause[2]),

[1]) „Строительная промышленность“ 1925 г., № 1. Проф. Б. Швецов — „О действии органических веществ на цемент“.

[2]) „Die Chemische Industrie“, 1908 г., № 9, стр. 125.

Электронный архив УГЛТУ

ставляемое из пентозы, маннозы, галактозы и фруктозы, равняется 1.48%), можно было предполагать отравляющее действие сульфитного щелока на цементный раствор. Из таблицы I мы видим, что вода примесью сульфитного щелока в количестве 6,6% делает ее уже не пригодной для затворения цемента, так как понижает крепость его почти в 3 раза. Это доказывает, как тщательно при обмуровочных работах нужно следить за чистотой воды. На целлюлозном заводе такая незначительная примесь сульфитного щелока, которая не придает заметной окраски и без того уже не бесцветной речной воде, легко может иметь место.

При всех испытаниях действия сульфитного щелока и „варочной кислоты" на готовый схватившийся портландский цементный раствор употреблялся сульфитный щелок в 7,1° *Bé* при температуре — 13,0° С, с сухим остатком 11,27%, с содержанием свободной сернистой кислоты (CO_2) — 0,080% и с общей кислотностью (расход децинормального раствора *NaOH* 10 куб. см щелока) — 18 куб. см. Бисульфитный раствор, употребляемый для испытания цемента, был с общим содержанием сернистой кислоты (SO_2) от 2,973 до 3,072%, с содержанием свободной от 57 до 66%.

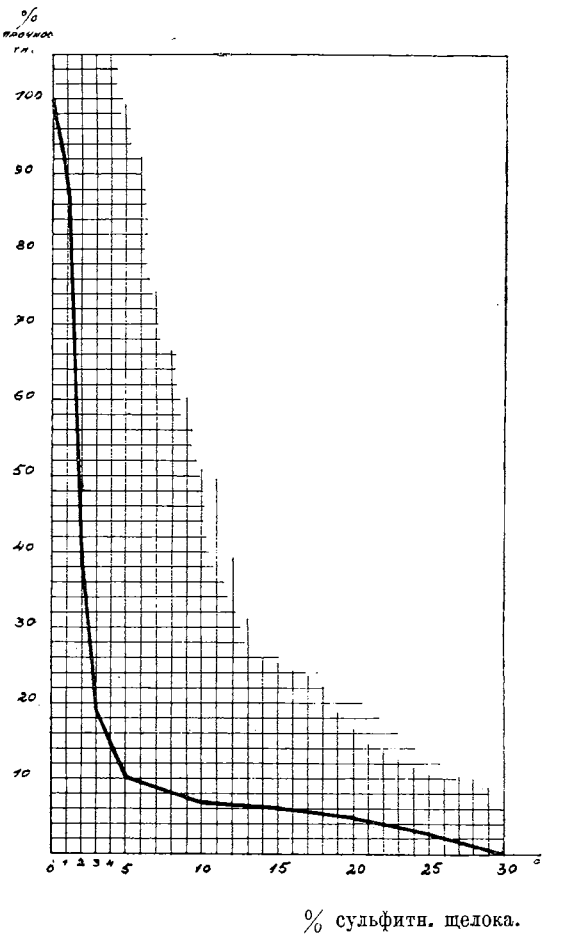

Диаграмма 1. Изменение прочности цементного раствора от различных прибавок сульфитного щелока при его замешивании.

Прочность цементнаго раствора испытывалась брусками вышеприведенных размеров, предварительно выдержанных в течение 3 суток на воздухе, после чего они помещались в сульфитный щелок или в варочную кислоту на 1, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 суток. Для сравнения бруски, приготовленные в таких же условиях, помещались на те же сроки в чистую воду. Этими сравнительными испытаниями можно было установить влияние сульфитного щелока и варочной кислоты при обыкновенной температуре на прочность цементного раствора. Результаты этих испытаний показаны кривыми диаграммы 2, на которой по оси абсцисс отложено время в сутках, а по

Электронный архив УГЛТУ

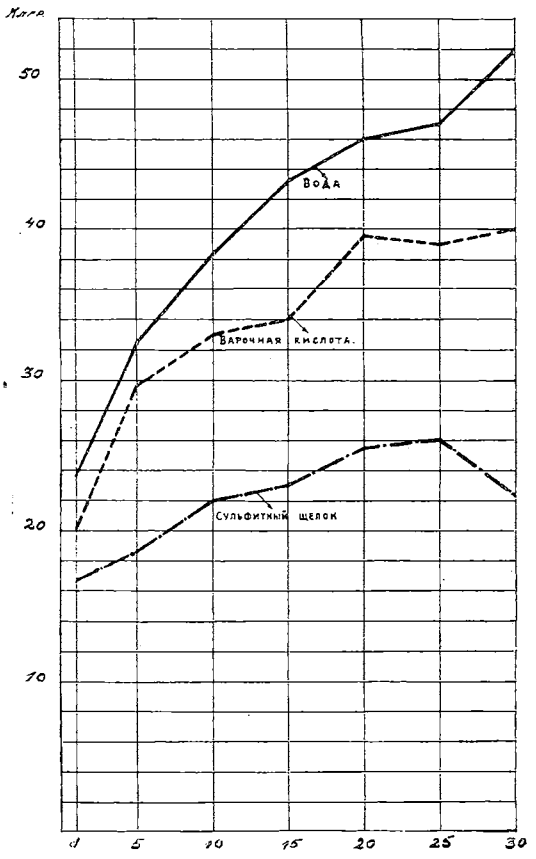

Диаграмма 2. Изменение прочности готового цементного раствора от влияния воды, варочной кислоты и сульфитного щелока в зависимости от времени.

оси ординат величина разламывающего груза в килограммах, и в таблице II, где приведена прочность цементных брусков после пребывания их в течение разных сроков в сульфитном щелоке и „варочной кислоте“, выраженная в процентах по отношению к принятой за 100% крепости цементных брусков, взятых из воды. На кривой диаграммы 2 видно постепенное возрастание величины разламывающего груза в зависимости от срока пребывания цементного раствора в воде, варочной кислоте и сульфитном щелоке с небольшими только отклонениями, при чем это абсолютное увеличение прочности значительно выше для цемента, находящегося в варочной кислоте, чем в сульфитном щелоке.

Если же обратиться к таблице II, где мы имеем сравнительную прочность в %, то с наглядностью видна разница влияния сульфитного щелока

Таблица II.

Срок пребывания, в сутках.	% прочности цементных брусков, находившихся в „варочной кислоте“.	% прочности цементных брусков, находившихся в отработанн. сульфитном щелоке.
1	85,5	71,4
5	91,3	57,5
10	86,8	57,8
15	79,1	53,3
20	85,8	55,2
25	82,9	55,3
30	76,9	42,3

Электронный архив УГЛТУ

и варочной кислоты на цемент при обыкновенной температуре в зависимости от времени. Тогда как абсолютная прочность цементных растворов, находящихся в сульфитном щелоке и варочной кислоте, постепенно увеличивается, что видно из кривой диаграммы 2, относительная прочность их уменьшается. Цементный раствор после пребывания в сульфитном щелоке теряет свою прочность больше чем на половину, а в варочной кислоте меньше чем на 25%. Кроме испытания прочности разламыванием брусков, определялось изменение в весе их за эти сроки. Эти определения, выраженные в процентах, представлены кривыми диаграммы 3, на которой по оси абсцисс нанесено время в сутках, а на оси ординат увеличение или уменьшение в весе в процентах. Наибольшая прибыль в весе цементных растворов за первые сутки обусловлена главным образом пористостью их. В то время, как кривая, изображающая изменения в весе цементных брусков в воде, за все 30 суток постепенно поднимается, кривая веса цементных брусков, находящихся в сульфитном щелоке, опускается после 1-го же дня и только после 10 суток вес цемента начинает несколько увеличиваться, хотя еще не достигая после 30 дней веса первых суток. Для цементных брусков, находившихся в варочной кислоте, заметна, хотя и значительно меньшая, чем для воды, прибыль в весе.

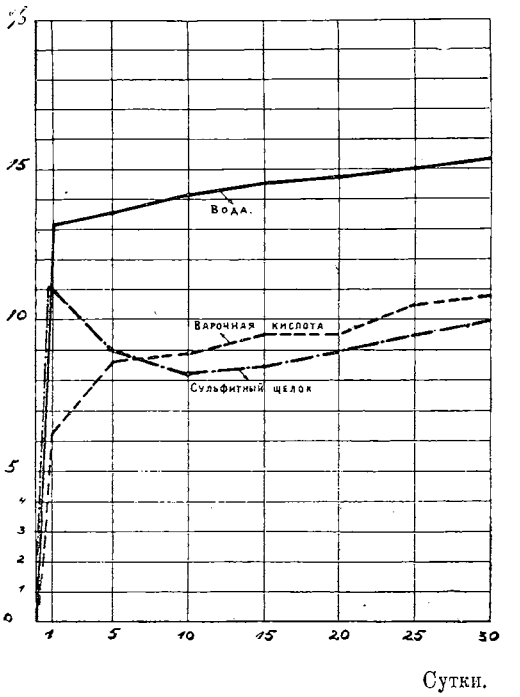

Диаграмма 3. Изменение веса цементного раствора от влияния воды, варочной кислоты и сульфитного щелока в зависимости от времени.

Согласно схемы твердения цемента проф. А. А. Байкова главная составная часть цемента—сильно основной силикат извести, получивший название „алит“, вероятной формулы $[(CaO)_3 SiO_2]$, при взаимодействии с водой распадается на $3Ca(OH)_2$ и SiO_2. Кремнекислота выделяется в виде геля, в порах которого отлагается тончайший коллоидальный осадок $Ca(OH)_2$, со временем переходящий в кристаллическое состояние, чем и обусловливается дальнейшее твердение цементного раствора [1]). Таким образом при гид-

[1]) Труды III Менделеевского С'езда по чистой и прикладной химии. „Физико-химические исследования портландск. цемента“ проф. Байкова, и „Строительная промышленность“ 1925, № 9, стр. 617. Проф. Байков. „Схватывание и твердение цемента“.

Электронный архив УГЛТУ

ролитической диссоциации цементного раствора в сульфитном щелоке или в варочной кислоте гидрат окиси кальция вступает в реакцию с сернистой кислотой, образуя оболочку сернистокислого кальция, замедляющего проникновение кислоты или щелока в поры цементного раствора к частицам неразложившегося клинкера. Этим может быть об'яснена та сравнительно небольшая прибыль в весе, которая наблюдается за первые сутки лежания цементного бруска в варочной кислоте. Благодаря значительному по сравнению с сульфитным щелоком содержанию SO_2 в варочной кислоте, она способствует за первое же время пребывания в ней цементного раствора образованию пленки из сернистокислого кальция, замедляющей проникновение во все поры цементного бруска воды из бисульфитного раствора. Так, например, в наружном слое в 1—2 мм цементного раствора после пребывания его в течение 20 суток в „варочной кислоте" найдено сернистого ангидрида (SO_2)—32,7% или, считая на сернистокислый кальций ($CaSO_3$) —61,44%, серного ангидрида (SO_3)—9,60%, или считая на сернокислый кальций ($CaSO_4$)—16,32%. В то время, как в наружном слое в 1—2 мм цементного раствора, находящегося в течение 20 суток в сульфитном щелоке, найдено сернистого ангидрида (SO_2)—10,30%, или считая на сернистокислый кальций ($CaSO_3$) — 19,32%, серного же ангидрида (SO_3)—6,91%, или считая на сернокислый кальций ($CaSO_4$)—11,75%. Уменьшение в весе цементного раствора, лежащего в сульфитном щелоке, начиная с первого дня может быть об'яснено реакцией органических кислот щелока с гидратом окиси кальция. Это видно из того, что общая кислотность, выраженная расходом децинормального раствора $NaOH$ на 10 куб. см щелока с 18 куб. см уменьшилась до 8 куб. см, свободная же сернистая кислота при этом, наоборот, возросла с 0,8% до 0,144% SO_2, что указывает на отщепление той части SO_2, которая слабо связана с органическими веществами. Определение сухого остатка в сульфитном щелоке, после пребывания в нем цементного раствора в течение 20 суток, показало увеличение сухого остатка с 11,27% до 11,89%, за счет увеличения минерального остатка, с 1,18% до 1,84%, т.-е. на 59,5%, что и указывает на вымывание гидрата окиси кальция из цементного раствора. Постепенное увеличение в весе цементного раствора во время его пребывания в „варочной кислоте", начинающееся после 10-дневного нахождения в сульфитном щелоке, может быть об'яснено частичной гидратизацией и гипсацией изолирующей оболочки моносульфита кальция. С уменьшением концентрации сульфитного щелока, как показали наблюдения, вредное влияние его на прочность цементного раствора несколько уменьшается, хотя не пропорционально. Так, например, после пребывания в течение 20 суток в разведенном наполовину дестиллированной водой щелоке, прочность цементных брусков выразилась в 60,5—66,0%, в то время как за этот же срок нахождения в неразведенном щелоке прочность их была 55,0% по сравнению с прочностью брусков, взятых из воды.

Электронный архив УГЛТУ

Действие высокой температуры и давление в отношении влияния сульфитного щелока и варочной кислоты на прочность цементного раствора наблюдались последовательными варками в автоклаве до 148° С и давлении 6 атм. в течение 4—6 часов. Эти опыты показали, что после такой варки в автоклаве с сульфитным щелоком прочность цементного раствора в абсолютном смысле увеличивается на 30%, тогда как при варке в таких же условиях с варочной кислотой она возрастает почти в 2,5 раза. Прочность цементного раствора после одной варки в автоклаве с варочной кислотой приближается к крепости цементного раствора после варки его в таких же условиях с водой. Для цементного же раствора, варившегося в сульфитном щелоке, по сравнению с крепостью цемента после нагревания его в тех же условиях с водой, прочность его падает больше чем на 50%, приближаясь к той, которую имел цементный раствор после 30-дневного пребывания в сульфитном щелоке. Таким образом, как и следовало ожидать, вредное действие сульфитного щелока на цемент сильно возрастает с температурой.

С целью уменьшения вредного действия сульфитного щелока на готовый портландский цементный раствор было испробовано предварительно выдерживать его с водой, дабы заполнить все поры цементного раствора и возможно полнее провести реакцию гидратизации. Факт увеличения прочности цементного раствора в воде по сравнению с цементом, находящимся в воздухе,—давно известен. Избыток воды, способствуя проникновению ее в более глубокие слои каждой частицы клинкера, тем самым продолжает реакцию гидратизации с последующим закристаллизовыванием образующегося гидрата, чем и обусловливается увеличение его прочности. Реакция гидратизации значительно ускоряется с температурой; так, например, нагреванием цементного раствора с водой в автоклаве до 148° С и давлением 6 атм. в течение 5 часов достигается почти тот же эффект в отношении прочности цемента, что и после 20-суточного пребывания в воде. Дальнейшее действие высокой температуры и давления возможно будет оказывать уже вредное влияние на прочность. Наблюдения над действием сульфитного щелока на цементные бруски, предварительно выдержанные на воздухе или в воде, показывают, что пористость цемента, способствующая проникновению щелока к частицам неразложенного клинкера, играет здесь немаловажную роль. Так, например, из испытаний видно, что предварительное выдерживание в воде в течение 4 суток понижает вредное действие сульфитного щелока на крепость цемента на 15—20%. Это уменьшение действия сульфитного щелока на цемент находится в прямой зависимости от времени пребывания в воде и ее температуры. Из всех испытаний видно, что чистый бисульфитный раствор не имеет такого разрушающего действия на цемент, как сульфитный щелок. Это подтверждается и практическими наблюдениями. Цементные бассейны и цистерны, предназначенные для чистого бисульфитного раствора, в которые не попадает

Электронный архив УГЛТУ

сульфитный щелок или „отдувочная кислота", сохраняются без заметной порчи, тогда как бетонные цистерны или цементная кладка под влиянием сульфитного щелока подвергаются значительным разрушениям. В условиях варки, где мы имеем чередующиеся действия варочной кислоты, воды и сульфитного щелока с резким изменением температуры, порча цемента заметна. Было бы поэтому небезынтересно проследить действие ряда варок на прочность цемента. Так как в лабораторном автоклаве нельзя провести нормальные варки, то эти испытания решено делать в производстве в варочных котлах.

Таким образом, не предрешая вопроса о защитных добавках к цементу, из этих пока еще недостаточных опытов, требующих дальнейшей разработки, при наличии соответствующих приборов, все же можно сделать следующие выводы:

1) Примесь отработанного сульфитного щелока при замешивании цемента резко уменьшает прочность цемента.

2) Действие сульфитного щелока на готовый цемент, возрастающее с временем, температурой и концентрацией щелока, сводится к значительному понижению его прочности.

3) Действие чистого сульфитного раствора на готовый цемент в значительной степени понижает его прочность.

4) Предварительная гидратизация цемента водой задерживает вредное действие сульфитного щелока в большей или меньшей степени в зависимости от срока пребывания в воде и ее температуры.

А. Гиллер