

О сернистокислото-упорном бетоне.

Одной из крайне важных проблем в производстве целлюлозы по сульфитному способу является вопрос о материале для внутренней обмуровки варочных котлов. От свинцовых обкладок до бетонной обмуровки с кислотоупорными плитками—вог те начальный и конечный этапы, которыми в нескольких словах можно охарактеризовать эволюцию этой технопромышленной проблемы. Ежегодно появляющиеся патенты на кислотоупорные бетоны для сульфитной варки определенно говорят о постоянном стремлении вывести из употребления бетоны из портланд-цемента, как мало удовлетворительные в практическом отношении, а именно в отношении растворяющего действия на них сернистой кислоты. Защитный слой кислотоупорных керамических (обожженных) плиток при тщательном выполнении, при частом частичном ремонте, позволяет тем не менее пользоваться одной и той же обмуровкой в течение весьма продолжительного времени. Но поскольку существует постоянная опасность проникновения кислоты через швы, соединяющие плитки, и большее или меньшее растворение бетона сернистой кислотой, постольку замена последнего материалами более кислотоупорными является чрезвычайно желательной.

Насколько известно, в настоящее время не только у нас, но и за границей, почти повсеместно пользуются при обмуровке сульфитно-варочных котлов портландским цементом, так или иначе варьируя его применение совместно с шамотом при облицовке кислотоупорными плитками. В Швеции, например, практикуется употребление двух слоев плиток, связываемых друг с другом тонким слоем цемента. Недавно в Германии обмуровку котлов стали производить не бетоном, а чистым цементом, набивая его под большим пневматическим давлением и с применением также кислотоупорных плиток. У нас на большинстве целлюлозных заводов обмуровка котлов производится по способу Купка с массой, состоящей из портланд-цемента, шамота и железных стружек. Хотя такая обмуровка, как было сказано, может служить без капитального ремонта довольно продолжительное время, но, во избежание могущих быть неприятных неожиданностей, только при условии тщательного и постоянного технического наблюдения. Для того, чтобы выяснить причины, способствующие растворению в сернистой кислоте цементного бетона и изыскать возможности замены

последнего веществом более кислотоупорным, Центробумтрест предложил Институту Силикатов разрешить ряд вопросов, сформулированных ниже-следующим образом:

1) Какие сорта цемента являются наиболее кислотоупорными в условиях варки целлюлозного производства?

2) Какие отощающие материалы наиболее целесообразно применять, и как при этом изменяется кислотоупорная обмуровка в смысле химического раз'едания?

3) Какие способы работы (приготовление раствора и набивка бетона) являются дающими наилучшие результаты?

4) Испытание пригодности для промазок чистого глета и с добавкой шамота.

5) Изучение влияния отработанных щелоков на цемент свежий и уже схватившийся.

6) Выявление причин разрушения цемента в условиях варки.

7) Приготовление по возможности нерастворимого в сернистой кислоте материала с целью замены им употребляющегося в настоящее время цементного бетона.

Произведенными в Институте Силикатов лабораторными исследованиями и рядом опытов, поставленных на фабрике, удалось ответить на предложенные Центробумтрестом вопросы. На одни из них могут быть даны прямые ответы, другие отпадают, как следствие сделанных ранее выводов. В результате работ явилась возможность подойти к изготовлению действительно сернистокислото-упорного бетона.

Поставленные нами опыты велись по трем, логически вытекающим друг из друга, направлениям:

1) выяснение возможности и условий изготовления бетонов из портланд-цемента со всевозможными количественными добавками разнообразных кислотоупорных материалов;

2) изготовление бетонов из кислотоупорных материалов в различной комбинации с незначительными добавками портланд-цемента в качестве связующего вещества, и

3) изготовление не бетонов в узком смысле этого слова, а материалов из кислотоупорных веществ без всякой добавки портланд-цемента.

В качестве исходных продуктов нами брались: Мальцовский и Сапроновский цементы, жидкое стекло, песок, свежее-выделенный гель кремневой кислоты, кварц, инфузюрная земля, силикатный кирпич, сернокислый барий, свинцовый глет, боксит, азбест, полевой шпат, шамот и карадагский трасс.

Сернистая кислота готовилась насыщением воды сернистым газом при 0°.

Как следствие большого числа опытов было установлено, что никакими прибавками каких бы то ни было кислотоупорных веществ к портланд-цементу нельзя достичь нерастворимости получаемых бетонов в сернистой кислоте. Все они растворяются в ней в большей или меньшей степени, как на холоду, так и при нагревании. Чем больше содержания в таком бетоне портландского цемента, тем легче и скорее он растворяется.

Физическое состояние бетона, большая уплотненность, например, имеет некоторое влияние на степень и быстроту растворения его в сернистой кислоте, но от самого растворения, однако, не спасает. В наших опытах чистый, хорошо схватившийся, очень плотный кусок портландского цемента обладал большей кислотоупорностью, чем некоторые образцы бетонов, приготовленные с добавкой кислотоупорных материалов, так как проникновение сернистой кислоты в последних совершалось легче и в большем количестве через имеющиеся в них многочисленные поры; поэтому и растворение вещества здесь происходило с большей поверхности. В полном согласии с этим наблюдением находится вышеупомянутое употребление немцами для обмуровки котлов одного портландского цемента, набиваемого под большим давлением.

Уничтожение пористости в бетонах давало таким образом как-будто указание, что путем применения веществ, заполняющих поры, можно повысить кислотоупорность. Но взятые для этой цели жидкое стекло¹⁾ и гель кремневой кислоты дали результаты совершенно неудовлетворительные и только подтвердили лишний раз невозможность получения стойкого по отношению к сернистой кислоте бетона из портланд-цемента.

Следует отметить, что наилучших результатов удалось добиться путем введения в портланд-цемент крымского карадагского трасса, весьма повышающего кислотоупорность изготавливаемых на нем бетонов, но не делающего их совершенно нерастворимыми.

Исходя из химического состава портланд-цементов, имеющих весьма значительное (до 65%) количество извести в форме трехкальциевого силиката, могущего относительно легко растворяться в сернистой кислоте, пришлось сделать определенное заключение о невозможности изготовить вообще сернистокислотоупорный бетон из портландских цементов, как бы ни были значительны в ту или иную сторону колебания их составных частей. Совершенно безразлично поэтому в отношении кислотоупорности, какой цемент идет для обмуровки варочных котлов: все равно сернистая кислота будет действовать на них растворяющим образом. Меньшая пористость бетонов и большее содержание в них кислотоупорных веществ в лучшем случае может только понизить кислотоупорность, но не уничтожить совсем растворяющего действия сернистой кислоты. Поэтому наши опытные образцы бетонов, как с большим содержанием портланд-цемента, так и с малым, не могли быть и не были кислотоупорными материалами.

Отсюда логический вывод, как следствие предыдущих опытов, что кислотоупорное вещество нужно готовить только из таких химических соединений, из которых каждое в отдельности нерастворимо в сернистой кислоте. Насколько можно понять, заявляемые в патентах составы сернистокислотоупорных бетонов в большинстве случаев таковыми и являются.

¹⁾ При замешивании цемента с жидким стеклом получающаяся в первый момент совершенно жидкая масса в течение одной минуты приобретает резиноподобную консистенцию, постепенно делающаяся твердой, хрупкой, хорошо растворимой в сернистой кислоте.

Те же бетоны, в состав которых входят растворимые в сернистой кислоте вещества, довольно легко подвергаются растворяющему действию последней. Так, например, испытанный нами «бетон» «Naoke Takata»¹⁾ с содержанием до 10 ч. извести, как и следовало ожидать, легко растворялся в сернистой кислоте. Присланный для исследования в Институт Силикатов от Центробумтреста норвежский цемент «Velhaven» содержит 12,74 % CaO, 6,61 % MgO и некоторое количество других растворяющихся в сернистой кислоте соединений; поэтому по отношению к последней он не может быть стойким продуктом. Не обладая способностью схватываться, он затвердевает только при замешивании с жидким стеклом и дает материал, все-таки довольно значительно растворяющийся в сернистой кислоте.

Таким образом, после ряда предварительных опытов, при отказе от мысли изготовить высоко-кислотоупорный бетон, хотя бы с незначительным содержанием портланд-цемента, нами было приготовлено 4 образца весьма стойких бетонов, состоящих исключительно из одних кислотоупорных материалов. В состав их входят в различных количествах и в разных комбинациях вышеперечисленные сернисто-кислотоупорные соединения. Предварительные лабораторные испытания приготовленных таких «бетонов» заключались в кипячении их в сернистой кислоте более или менее продолжительное время. По количеству получаемого при этом осадка делалось заключение о большем или меньшем раз'едании изготовленных образцов. Только образцы, не давшие никакого видимого разрушения, считались годными для дальнейших работ. Производились также испытания и на механическую прочность, оказавшуюся в общем достаточно удовлетворительной и сравнительно немного уступающей прочности цементных бетонов.

Так как условия и характер действия так-называемой «варочной кислоты» в обстановке производства целлюлозы в очень многом отличались от наших лабораторных испытаний, то изготовленные нами шесть образцов кислотоупорных «бетонов» были испытаны также в варочных котлах Кондровского целлюлозного завода. В числе шести образцов два являлись настоящими бетонами, приготовленными на потландском цементе с карадагским трассом, а остальные четыре представляли различные комбинации исключительно одних только вышеприведенных кислотоупорных материалов. Все эти бетоны в форме четырехугольных плиток готовились набиванием в деревянные формы полученной предварительно по определенному рецепту полусухой массы. В виду слабой набивки оставалась значительная пористость, что, конечно, может быть избегнуто при работе по обмуровке варочного котла.

Для сравнения и лучшей наглядности в тех же самых условиях одновременно с шестью изготовленными кислотоупорными бетонами испытывался также кусок из обмуровки котла, выломленный при ранее бывшем ремонте, но вполне сохранившийся, весьма плотный и сделанный на мальцовском цементе с добавкой шамота и железных стружек. Все эти образцы помещались на дне варочного котла и подвергались прямому воздействию

¹⁾ См. «Paper» № 11, 1924.

«варочной кислоты» в течение трех варок, всего 26 час. на холоду и 61 час при температуре от 105° до 145°. По убыли веса и по изменению внешнего вида можно было судить о степени растворяющего действия сернистой кислоты. Перед испытанием в котле производилось предварительное выдерживание на холоду в течение 15 часов всех образцов в «варочной кислоте»; затем, они взвешивались во влажном состоянии, и в таком же виде определялся их вес после испытания в варочном котле. Все это производилось для того, чтобы можно было иметь сравнимые результаты, которые здесь приводятся в форме сводной таблицы:

№№ образцов.	Характер бетона.	Вес до испытания в варочном котле, гр.	Вес после 3 варок, гр.	Убыль веса в %/о.	Внешний вид после варки.
1	Без портландцемента.	1615	1620	нет	Без изменения
2	Без портландцемента.	2420	2420	нет	» »
3	Без портландцемента.	1710	1710	нет	» »
4	Без портландцемента.	815	735	8,6	Раз'едание с шероховатой поверхности
5	С портландцементом.	2200	2050	7,7	Раз'едание со всех сторон.
6	С портландцементом.	2220	2055	7,4	Раз'едание со всех сторон.
7	Бетон из обмуровки котла	1560	890	43,0	Значительное уменьшение общего объема.

Полученные результаты позволяют нам сделать вполне определенное заключение о влиянии сернистой кислоты на подвергнутые испытанию бетоны в условиях варки целлюлозы по сульфитному способу.

1) Заводской бетон (из обмуровки котла), испытанный в совершенно одинаковых условиях с нашими цементными бетонами (№5 и №6), обнаруживает убыль веса почти в 6 раз большую, чем у этих последних.

2) Одинаковая стоимость бетонов №5 и №6 с заводским бетоном и значительно большая устойчивость их в отношении сернистой кислоты дает полное основание заменить [применяющийся в настоящее время на целлюлозных заводах шамотный бетон — бетонами, изготовленными с карадагским трассом; но, конечно, без кислотоупорных керамических плиток и без соблюдения всех необходимых условий, требующихся при обмуровке котлов, обойтись в данном случае не представляется возможным. Однако, в виду большей кислотоупорности такого бетона срок службы его в качестве обмуровочного материала в варочных котлах должен быть значительно больше, чем у применяемого шамотного бетона.

3) «Бетон» №4, давший убыль веса, равную 8,6%, представлял недостаточно плотную массу, весьма пористую и легко рассыпающуюся, а потому не могущую быть принятой во внимание.

4) Так как «бетоны» № 1, № 2, № 3, приготовленные из одних кислотоупорных материалов, без добавки цементов, обнаружили хорошую устойчивость в отношении действия варочной кислоты, то их можно употреблять и без применения керамических плиток; последнее может иметь весьма большое практическое значение в отношении как чисто технического нововведения, так и в смысле соображений экономического характера.

По нашим исследованиям, проникновение кислоты в процессе варки целлюлозы происходит не только через трещины соединительных швов, но и через поры самих керамических плиток, являющихся, несмотря на свою значительную плотность, в известной степени проницаемыми для варочной жидкости. Поэтому можно предположить возможность проникновения кислоты вплоть до металлической оболочки котла и раз'едания последней, без растворения, однако, самого бетона.

Но нужно отметить, что проникновение кислоты внутрь наших бетонов происходило на незначительную толщину, несмотря на большую имеющуюся в них пористость ¹⁾. При тщательной трамбовке, которая должна быть при обмуровке котла, а также при абсолютной герметичности металлического кожуха котла, диффундирование кислоты внутрь обмуровочной массы не может происходить на значительную глубину. Поэтому употребление таких «бетонов» для целей обмуровки котла возможно и без керамических плиток; если же из особых мер предосторожности желательно все-таки обойтись без употребления последних, то такая футеровка котла должна служить весьма продолжительное время.

Приблизительная стоимость одного пуда образцов, испытанных нами, выражается следующими цифрами:

бетон № 1	3	р.	95	к.
» № 2	4	р.	02	»
» № 3	3	р.	43	»
» № 5	1	р.	25	»
» № 6	1	р.	25	»
заводский »		1	р.	25 »

Стоимость наших цементных бетонов и заводского бетона одна и та же, но стоимость «бетонов» из кислотоупорных материалов выше более чем в три раза. Однако, так как толщина «бетонов» № 1, № 2 и № 3 может быть в два раза тоньше употребляемой теперь бетонной обмуровки, то стоимость обмуровки всего котла от этого уменьшится также в два раза. Материалы (главным образом глет), столь повышающие стоимость этих «бетонов», могут быть в дальнейшем значительно уменьшены, вследствие чего должна соответственно понизиться цена пуда самих бетонов.

Кроме того, в настоящее время нами изготовлен еще один кислотоупорный «бетон», без всякого употребления глета, вследствие чего цена

¹⁾ Надо полагать, что выделяющийся под влиянием сернистой кислоты гель кремневой кислоты препятствует дальнейшему проникновению жидкости внутрь пор бетонов.

одного пуда этого материала равна 1 р. 34 к. Лабораторные испытания дали весьма удовлетворительные результаты, и нет никакого основания ожидать других результатов испытания в условиях работы варочного котла.

Судя по химическому анализу норвежского цемента «Velhaven» содержащего 12,18% глета, можно думать, что наши «бетоны», имеющие около 15% PbO , могут обойтись немногим дороже, а с полным устранением из их состава свинцового глета — по цене обыкновенного шамотного бетона.

Если же будут изжиты частые частичные ремонты и опасность более серьезных аварий котельной обмуровки, нарушающих регулярный ход производства, и тем самым его удорожающих, то фактическая выгода таких кислотоупорных «бетонов» будет весьма значительная. Некоторая компенсация должна получиться также за счет устранения кислотоупорных керамических плиток, если последние, как определенно излишние, не будут употребляться.

Вопрос о подыскании и о замене мало стойкого цементного бетона материалом более устойчивым является вопросом весьма актуальным для нашей бумажной промышленности, имеющей уже на ближайшие годы довольно широкие перспективы; поэтому разрешение поставленной Центробумтрестом Институту Силикатов задачи является вполне своевременным и могущим иметь практическое значение, как достижение чисто технологического характера.

Но, конечно, окончательное разрешение вопроса о замене ныне употребляемого бетона для обмуровки котлов бетонами нашего изготовления последует после того, как будут определены такие константы, как коэффициент расширения, сопротивление сжатию и т. п., что должно явиться предметом дальнейших исследований. Было бы желательно также испытание наших бетонов в обмуровке варочных котлов, хотя бы небольших размеров. Думаем все же, что для ссез и для замазки соединительных швов между плитками наши материалы должны быть вполне пригодны и без предварительных опытов.

П. Григорьев и П. Галкин.
