

Профессор Пономарев И. Ф. Доцент Якимов М. Н.

## Влияние сернокислого магния на прочность магнезиального цемента.

Сотрудником Зап. Сибирского Научно-Исследовательского Института в г. Томске М. Н. Якимовым была выполнена работа по изучению условий испарения воды из рапы озера Большое Яровое, которое принадлежит к ряду соленых озер Кулундинской степи.

В результате этого исследования было выяснено, что в некоторых условиях получают растворы хлористого магния с большим содержанием сернокислого магния.

Таких природных рассолов в Кулундинской степи можно иметь весьма большие запасы. Так, например, запас одного озера Большого Ярового выражается около 20 миллионов тонн.

Хлористый магний является одной из составных частей магнезиального цемента, который часто именуется цементом Сореля. Обычно принято считать, что для цемента Сореля берется хлористый магний и окись магния, или т. н. каустический магнезит.

Перед нами был поставлен вопрос, является ли примесь сернокислого магния нежелательной или вредной при приготовлении магнезиального цемента. Необходимо было выяснить и выразить в числах, как влияют сернокислый магний на свойства магнезиального цемента.

Для разрешения этой задачи был взят каустический магнезит, который был получен с завода „Магнезит“—Сатка на Южном Урале и хранился в лаборатории в течение 3 лет в незакупоренной бочке. Для приготовления смесей пользовались шестиводным хлористым магнием и сернокислым магнием; эти два вещества были взяты в виде химически чистых реактивов Госмедторга.

Сначала были произведены опыты со смесями хлористого магния и каустического магнезита без примеси сернокислого магния. Хлористый магний и окись магния были взяты в отношении 1:1, при чем хлористый магний был взят в виде растворов следующих концентраций:

1) 29°; 2) 30°; 3) 31°; 4) 32° Бомэ.

Масса, получаемая из таких смесей, имела весьма жидкую консистенцию, близкую к густым сливкам. Для того, чтобы испытать влияние концентрации хлористого магния на прочность магнезиального цемента, были сделаны восьмерки. Чтобы масса не вытекала из форм при изготовлении восьмерок, формы пришлось смазывать густым вазелином. Через сутки восьмерки, как из чистого магнезиального цемента, так и с песком, оставались еще жидкими, но через двое суток приобретали значительную прочность. Испытания



были произведены через двое и 7 суток. Результаты испытаний приведены в следующей таблице:

| Концентрация<br>хлор. магния<br>в ° Бомэ | Прочность на разрыв |              |               |              |
|--|---------------------|--------------|---------------|--------------|
|  | Через 2 суток       |              | Через 7 суток |              |
|  | Чистый цемент       | С песком 1:3 | Чистый цемент | С песком 1:3 |
| 29                                       | 7,6                 | 6,2          | 38,3          | 41,5         |
| 30                                       | 8,2                 | 7,8          | 45,7          | 50,0         |
| 31                                       | 9,1                 | 8,0          | 57,4          | 35,0         |
| 32                                       | 9,0                 | 7,2          | 55,6          | 46,2         |

Наибольшую прочность показали восьмерки с концентрацией хлористого магния в 31° Бомэ; поэтому все работы были проведены с таким же раствором, имеющим концентрацию 31° Бомэ.

Для исследования была взята система из 14 смесей, в которых содержание окиси магния оставалось все время постоянным = 50%, имея в виду держаться принятой смеси, в которой соотношение между окисью магния и растворимыми магниевыми солями равняется 1:1.

Состав растворимых солей подвергался постепенному изменению, при чем сумма хлористого магния и сернокислого магния оставалась все время постоянной, равной 50% всей смеси. Количество сернокислого магния постепенно возрастало, начиная от 0,5% во второй смеси до 20% в 14 смеси.

Из этих магниевых смесей были изготовлены восьмерки по 6 шт. для каждой смеси. Восьмерки хранились на воздухе и затем были подвергнуты испытанию на разрыв на приборе Михаэлиса через обычные после затворения сроки: 7 и 28 дней.

Было сделано 84 восьмерки из чистого цемента без примеси песка и 84 восьмерки с наполнителем—нормальным песком, какой обычно употребляется для изготовления восьмерок при испытании портланд-цемента, т. е. ограниченный ситами, имеющими 144 и 225 отверстий на кв. сантим. Смесь с песком всегда была одного соотношения 1:3. Дальше приведены результаты 168 определений, которые были сделаны для 14 смесей чистого цемента и для 14 смесей с песком. В результате каждых 6 определений выведено среднее значение для каждой смеси.

#### Результаты испытаний 7-дневных образцов

| Ч и с т ы е     |       | С песком          |       |
|-----------------|-------|-------------------|-------|
| № 1 без добавки |       | № 2 с добав. 0,5% |       |
| 55000           | 36500 | 50500             | 30900 |
| 65000           | 32200 | 41600             | 32600 |
| 60000           | 31800 | 60000             | 34200 |
| 48700           | 29500 | 52000             | 33000 |
| Среднее 57225   | 32500 | 51000             | 32700 |



| Ч и с т ы е         | С песком | Ч и с т ы е         | С песком |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| № 3 с добавкой 1%   |          | № 4 с добавкой 2%   |          |
| 57300               | 34000    | 54500               | 29200    |
| 49500               | 38500    | 52000               | 28800    |
| 45300               | 41000    | 60000               | 29700    |
| 48000               | 33900    | 53000               | 25000    |
| Среднее 50000       | 36800    | 54900               | 28200    |
| № 5 с добавкой 3%   |          | № 6 с добавкой 4%   |          |
| 45000               | 28200    | 40000               | 32700    |
| 39000               | 31000    | 44300               | 38600    |
| 49500               | 33500    | 49400               | 31500    |
| 40200               | 29200    | 42200               | 32400    |
| Среднее 43400       | 30500    | 44000               | 33900    |
| № 7 с добавкой 5%   |          | № 8 с добавкой 6%   |          |
| 36500               | 29700    | 55000               | 23900    |
| 45500               | 30900    | 54000               | 25200    |
| 40000               | 31000    | 61400               | 27300    |
| 43000               | 31000    | 57200               | 23000    |
| Среднее 41500       | 30000    | 55700               | 25000    |
| № 9 с добавкой 7%   |          | № 10 с добавкой 8%  |          |
| 33900               | 30300    | 45800               | 36000    |
| 46700               | 32000    | 39500               | 36200    |
| 44200               | 30200    | 48200               | 36600    |
| 48200               | 32200    | 40400               | 38300    |
| Среднее 43200       | 31200    | 43500               | 36800    |
| № 11 с добавкой 9%  |          | № 12 с добавкой 10% |          |
| 39300               | 26400    | 38000               | 28300    |
| 32400               | 28900    | 34000               | 27300    |
| 53200               | 27600    | 36000               | 30900    |
| —                   | 22400    | 35200               | 34900    |
| Среднее 41700       | 26300    | 35800               | 32700    |
| № 13 с добавкой 15% |          | № 14 с добавкой 20% |          |
| 54400               | 34000    | 40600               | 35500    |
| 46500               | 33500    | 45300               | 37400    |
| 46400               | 31000    | 39800               | 43000    |
| 42500               | 31200    | 41500               | 36200    |
| Среднее 47400       | 32200    | 41900               | 38000    |

Во время хранения образцов на воздухе было замечено, что скорость нарастания прочности зависит от температуры воздуха.



Это сказалось особенно на образцах смесей № 8, № 11 и № 12. Во время хранения образцов этих смесей в том помещении, где находится шкаф для хранения образца, не топилась печь, вследствие чего температура воздуха несколько понизилась.

Результаты первоначальных испытаний этих трех смесей № 8, 11 и 12 представлены в следующей таблице:

| Чистые          | С песком | Чистые           | С песком | Чистые            | С песком |
|-----------------|----------|------------------|----------|-------------------|----------|
| № 2 с добав. 6% |          | № 11 с добав. 8% |          | № 12 с добав. 10% |          |
| 11300           | 25500    | 24700            | 28000    | 26500             | 34900    |
| 12100           | 30600    | 20100            | 24800    | 31500             | 36600    |
| 11800           | 29800    | 23700            | 27000    | 33700             | 43600    |
| 10100           | 30600    | 17400            | 29200    | 33400             | 28900    |
| Сред. 11300     | 29100    | 21500            | 26200    | 32800             | 36000    |

Вследствие резкого уклонения получаемых результатов от общего хода кривой прочности семидневных восьмерок, были переделаны испытания для смесей №№ 8, 11 и 12. Новые результаты, как видно по сравнению с теми, которые приведены раньше, оказались значительно выше.

Отсюда следует сделать весьма интересный вывод, что прочность изделий из магнезиального цемента зависит и от температуры, при которой протекает твердение магнезиального цемента. В эту сторону мы не смогли углубиться при нашем исследовании. Это может послужить задачей специального исследования для изучения влияния температуры на прочность магнезиального цемента.

Полученные данные для 14 смесей нанесены в виде кривой на диаграмме, где выражены прочности 7 дневных восьмерок в зависимости от добавки сернокислого магния.

Кривая для чистого цемента, намеченная сплошной линией (рис. 1), указывает, что при добавке  $MgSO_4$  к  $MgCl_2$  магнезиальный цемент без добавки песка в качестве наполнителя (балласта) прочность цемента на разрыв немного понижается от 57 кгр. на кв. см для цемента без добавки  $MgSO_4$  до 42 кгр. на кв. см для цемента, содержащего 50%  $MgO$ , 30%  $MgCl_2$ , и 20%  $MgSO_4$ . Кривая снижается круче на 10 кгр. на кв. см. от 0 до 5%  $MgSO_4$ , а затем падение прочности идет более полого, давая разницу в 5 кгр. на кв. см на протяжении 15%.

Иначе ведут себя смеси с песком. В них не замечается влияния добавки  $MgSO_4$  на прочность при разрыве восьмерок; кривая идет почти параллельно абсциссе от 0 до 15%  $MgSO_4$  согласно полученному значению прочности смеси с 20%  $MgSO_4$  = 38 кгр. на кв. см кривая поднимается с увеличением содержания  $MgSO_4$ . Таким образом можно считать, что в смесях с песком на прочность магнезиального цемента добавка  $MgSO_4$  практического значения не имеет.



Для выяснения влияния добавки  $MgSO_4$  на прочность магни-  
ального цемента при дальнейшем твердении были сделаны из 14  
7-дневные восьмерки.

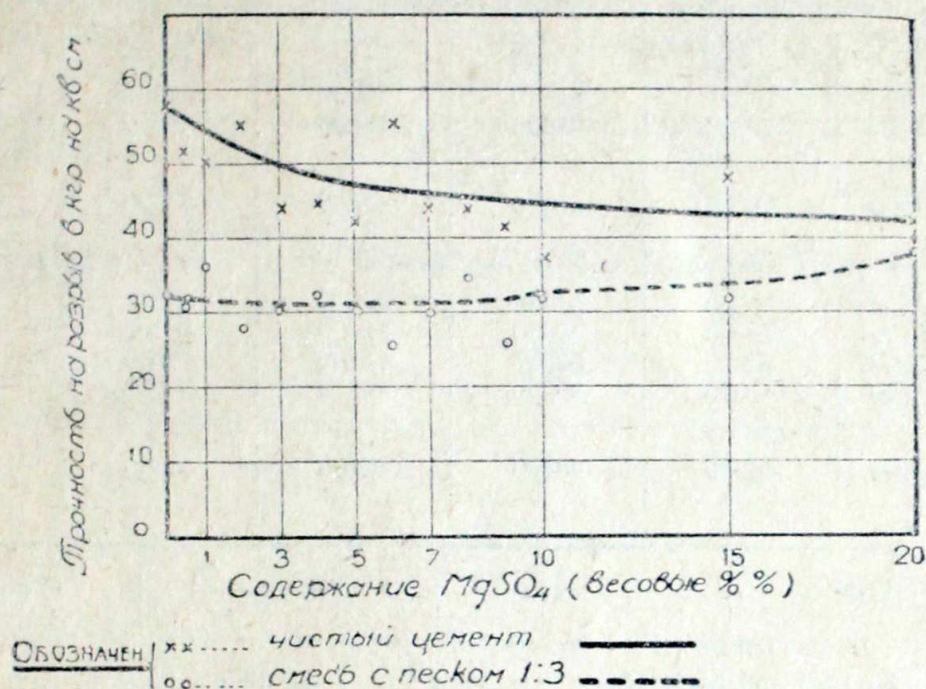


Рис. 1.

смесей такого же состава, как было указано выше, 112 восьме-  
рок: 56 восьмерок из чистого цемента и 56 восьмерок с песком  
в отношении 1:3. В результате каждых 4-х определений для от-  
дельной смеси было выведено среднее значение.

#### Результаты испытаний 28-дневных образцов

| Чистые            | С песком | Чистые            | С песком | Чистые            | С песком |
|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|
| № 1 без добав.    |          | № 2 с добав. 0,5% |          | № 3 с добавкой 1% |          |
| 55700             | 28500    | 56600             | 24800    | 52600             | 22800    |
| 58400             | 27200    | 53100             | 23600    | 52600             | 24900    |
| 50700             | 25900    | 54300             | 28300    | 54100             | 22400    |
| 51650             | 27200    | 45200             | 25600    | 45200             | 25800    |
| Сред. 54100       | 27200    | 54660             | 25300    | 54130             | 24000    |
| № 4 с добавкой 2% |          | № 5 с добавкой 3% |          | № 6 с добавкой 4% |          |
| 50200             | 31000    | 51500             | 40400    | 44300             | 31800    |
| 59500             | 32700    | 53100             | 35200    | 40300             | 30800    |
| 57800             | 28300    | 50000             | 39600    | 44800             | 29500    |
| 57500             | 32900    | 47700             | 36300    | 42200             | 25300    |
| Сред. 56000       | 31500    | 50600             | 38000    | 42400             | 30700    |



| Чистые              | С песком | Чистые              | С песком | Чистые              | С песком |
|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|
| № 7 с добавкой 5%   |          | № 8 с добавкой 6%   |          | № 9 с добавкой 7%   |          |
| 63200               | 40200    | 65000               | 50500    | 49700               | 42700    |
| 69000               | 40900    | 50100               | 47480    | 42900               | 41900    |
| 69900               | 43600    | 51300               | 48000    | 55900               | 38600    |
| 58700               | 40000    | 48000               | 48500    | 53900               | 42600    |
| Сред. 63900         | 41200    | 55500               | 48800    | 53200               | 41400    |
| № 10 с добавкой 8%  |          | № 11 с добавкой 9%  |          | № 12 с добавкой 10% |          |
| 53500               | 54700    | 54000               | 40900    | 49200               | 37100    |
| 55100               | 42200    | 49800               | 49000    | 48000               | 42000    |
| 50060               | 40200    | 50500               | 40100    | 48000               | 36700    |
| 58200               | 47900    | 40700               | 40500    | 50100               | 45200    |
| Сред. 54200         | 46200    | 48800               | 42600    | 48800               | 40200    |
| Чистые              | С песком | Чистые              | С песком |                     |          |
| № 13 с добавкой 15% |          | № 14 с добавкой 20% |          |                     |          |
| 44400               | 30300    | 60000               | 34000    |                     |          |
| 30800               | 30800    | 54800               | 39500    |                     |          |
| 47500               | 30800    | 57300               | 44900    |                     |          |
| 51000               | 35000    | 56500               | 40700    |                     |          |
| Сред. 47700         | 31900    | 57100               | 39500    |                     |          |

Полученные данные для 14 смесей выражены двумя кривыми на диаграмме (рис. 2). Кривая для чистого цемента начерчена сплошной линией, для смеси с песком начерчена пунктиром.

Добавка  $MgSO_4$  при длительном сроке твердения даже повышает, хотя незначительно, прочность как чистого цемента, так и смесей с песком. Для чистого цемента кривая почти параллельна оси абсцисс, имея ординату, равную в среднем 53 кг/кв. см и только для смеси с 20%  $MgSO_4$  имеем несколько выше прочность = 57,5. Для смесей с песком наблюдается повышение с 27 до 39,5.

Сравнивая обе кривых прочности на разрыв после 7-дневного твердения (рис. 1) и после 28-дневного (рис. 2) можно сделать следующие выводы:

1. Сернокислый магний оказывает влияние на прочность чистого магнезиального цемента, немного понижая прочность на разрыв: с 57 до 42 кг. на кв. см.

2. Это понижение наблюдается только в первые дни твердения, а затем к месячному сроку прочности смесей чистого цемента выравниваются и в среднем держатся около 55 кг. на кв. см.



3. В смесях с песком такого влияния добавки  $MgSO_4$  на прочность не обнаружено: после семидневного твердения прочность на разрыв смесей имеет среднюю величину около 32 кгр. на кв. см.

4. При дальнейшем твердении смесей с песком наблюдается даже повышение прочности; максимум у смеси с 7%  $MgSO_4$  со 28-дневные восьмерки.

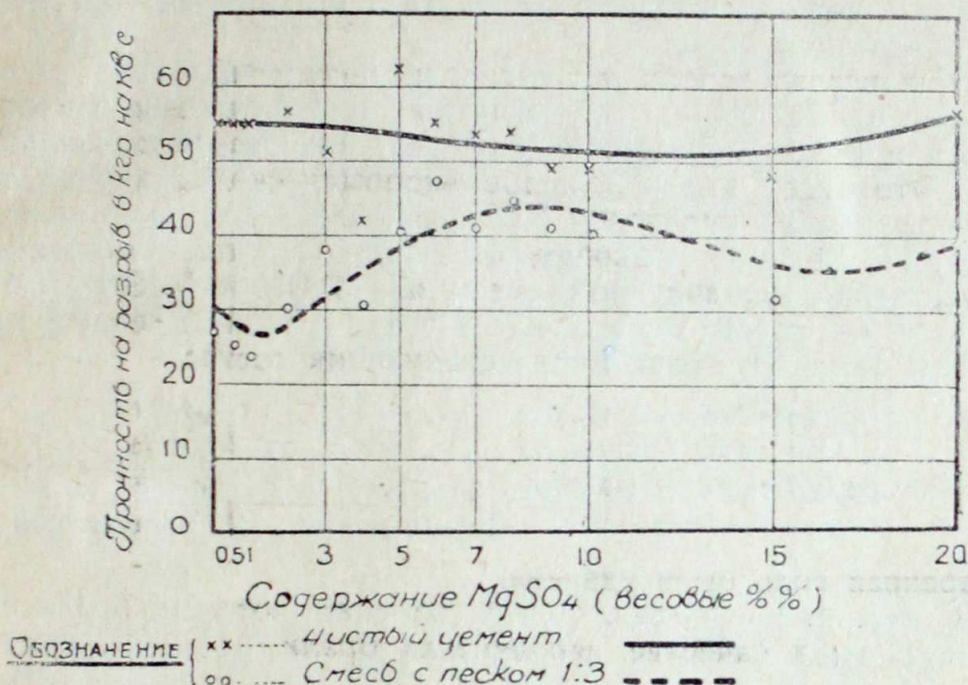


Рис. 2.

средним значением около 43 кгр. на кв. см и понижается при увеличении добавки  $MgSO_4$ , оставаясь все же на среднем значении около 38 кгр. на кв. см.

В следующей таблице приведены те данные исследования, на основании которых построены диаграммы.

| №№<br>смесей | Состав смесей |                    |                    | Отношен.<br>Mg SO <sub>4</sub><br><br>Mg Cl <sub>2</sub><br>в % % | Прочность на разрыв в кгр. на кв. см. |          |               |          |
|--------------|---------------|--------------------|--------------------|---|---------------------------------------|----------|---------------|----------|
|              | MgO           | Mg Cl <sub>2</sub> | Mg SO <sub>4</sub> |   | Через 7 дней                          |          | Через 28 дней |          |
|              |               |                    |                    |   | Чистый цемент                         | С песком | Чистый цемент | С песком |
| 1            | 50            | 50                 | —                  | —   | 57.2                                  | 32.5     | 54.1          | 27.2     |
| 2            | 50            | 49,5               | 0,5                | 1   | 51.0                                  | 32.7     | 54.6          | 25.3     |
| 3            | 50            | 49                 | 1                  | 2   | 50.0                                  | 36.9     | 54.1          | 24.0     |
| 4            | 50            | 48                 | 2                  | 4   | 54.9                                  | 28.0     | 56.0          | 31.5     |
| 5            | 50            | 47                 | 3                  | 6   | 43.4                                  | 30.5     | 50.6          | 38.0     |
| 6            | 50            | 46                 | 4                  | 8   | 44.0                                  | 33.3     | 42.4          | 30.7     |
| 7            | 50            | 45                 | 5                  | 10  | 41.5                                  | 30.6     | 63.9          | 41.2     |
| 8            | 50            | 44                 | 6                  | 12  | 55.7                                  | 25.0     | 55.5          | 48.8     |
| 9            | 50            | 43                 | 7                  | 14  | 43.2                                  | 31.2     | 53.2          | 41.4     |
| 10           | 50            | 42                 | 8                  | 16  | 43.5                                  | 26.8     | 54.8          | 46.2     |
| 11           | 50            | 41                 | 9                  | 18  | 41.7                                  | 26.3     | 43.8          | 42.6     |
| 12           | 50            | 40                 | 10                 | 20  | 35.8                                  | 32.7     | 48.8          | 40.2     |
| 13           | 50            | 35                 | 15                 | 30  | 47.4                                  | 32.2     | 47.7          | 31.9     |
| 14           | 50            | 30                 | 20                 | 40  | 41.9                                  | 38.0     | 57.5          | 39.5     |



Суммируя полученные интересные результаты, можно сделать такой общий вывод: добавка  $\text{MgSO}_4$  к магнезиальному цементу на его свойства не оказывает такого влияния, которое следовало бы учитывать при практическом применении. Таким образом при получении магнезиальной рапы, годной для применения в состав магнезиального цемента, следует обращать внимание на содержание только поваренной соли.

В наших исследованиях мы отделяли поваренную соль. Однако необходимо в дальнейших исследованиях выяснить, какое влияние оказывает примесь поваренной соли на свойства магнезиального цемента. Это будет иметь большое экономическое значение, т. к. стоимость рапы без выделения  $\text{NaCl}$  дешевле.

Базируясь на таких выводах, был проделан опыт применения не искусственно составленной смеси из  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{MgSO}_4$ , а была взята смесь из каустического магнезита с рапой, имевшей плотность  $= 31^\circ$  Бомэ. Эта рапа имела следующий состав:

|                               |                           |
|-------------------------------|---------------------------|
| поваренной соли . . . . .     | $\text{NaCl} = 2,34\%$    |
| хлористого магния . . . . .   | $\text{MgCl}_2 = 23,51\%$ |
| сернокислого магния . . . . . | $\text{MgSO}_4 = 3,42\%$  |
| Сумма . . . . .               | 29,27% (весовых)          |

Поваренная соль была удалена.

Были сделаны восьмерки, для затворения которых брали естественную рапу; в качестве наполнителя брали песок и древесные опилки.

Прочность на разрыв полученных восьмерок через 7 дней указана в следующей таблице:

Для смеси № 9

- 1) чистого цемента . . . 50 кг. на кв. с. 43,2 53,2
- 2) с песком . . . . . 32 кг. на кв. с. 31,2 41,4
- 3) с древесными опил. . 14 кг. на кв. с.

$$\text{По отношению } \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2} = \frac{3,42}{23,51} \cdot 100 = 14,5\%$$

взятая для опыта обыкновенная рапа подходит к смеси, отмеченной в таблице под № 9 с 14% отношения.

Эти результаты опыта указывают, что рапой Кулундинских озер можно пользоваться для изготовления магнезиального цемента и изделий из него как с минеральными, так и с органическими наполнителями.

### Значение магнезиальных солей для производства строительных материалов.

Широкое строительство, связанное с осуществлением проблемы УКК, требует колоссального количества строительных материалов. Магнезиальный цемент может оказать весьма большую помощь, в особенности для проведения строительства Кулундинского ком-

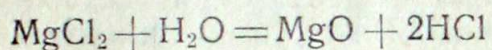


бината, который должен получать цемент с Яшкинского завода, или с. Чернореческого, или с Уральских заводов.

Намеченное строительство сахарных заводов по ж.-д. линии Барнаул-Семипалатинск, строительство барнаульских комбинатов и строительство Казакстана будут также ближайшими потребителями Кулундинского магнезиального цемента.

Запасы магнезиальных солей в Кулундинских озерах позволяют ставить на очередь не только задачу добычи магнезиальных солей  $MgCl_2$  и  $MgSO_4$ , которые требуются для твердения магнезиального цемента, но, возможно, и производство окиси магния.

Согласно разработанному уже процессу разложения хлористого магния при действии на него острым перегретым паром получается весьма чистая окись магния и хлороводород, что можно выразить следующей реакцией:



По расчету Гипрохима стоимость получаемой окиси магния довольно низкая—около 20 р. за тонну.

Но этот процесс встречает большое затруднение в том, что надо найти применение получаемой в качестве побочного продукта соляной кислоты.

Для получения 1 тонны  $MgO$  требуется около 2,5 т.  $MgCl_2$  и при этом будет получаться около 5 т. 36% соляной кислоты. Встает вопрос: куда девать такое большое количество соляной кислоты?

Если считать запас только одного озера—Большое Яровое в 20.000.000 тонн магнезиальных солей, то при выработке его в течение 50 лет можно производить в год 114.000 тонн окиси магния и 114.000 тонн магнезиальной рапы, необходимой для твердения магнезиального цемента. Применяя в качестве наполнителя опилки, можно получить в год около 300.000 тонн магнезиального фибролита в виде различных фибролитных изделий или значительно больше—до 500.000 тонн магнезиального бетона.

Освоение громадного количества получаемой соляной кислоты должно быть разрешено в результате больших исследований на базе ряда проблем комплексного характера.

Крупными потребителями соляной кислоты может быть лесохимия и производство  $AlCl_3$  из глин. Хлористый алюминий требуется для крекинг-процесса, при переработке каменного угля на жидкое топливо может быть применен для производства металлического алюминия, а также может служить полуфабрикатом для получения окиси алюминия действием на  $AlCl_3$  аммиака. Окись алюминия при условии невысокой стоимости может служить для повышения огнеупорности глин при производстве высокоогнеупорных материалов, в которых весьма заинтересованы металлургия черных и цветных металлов, производство кокса, стекла, фарфора и др. Все это необходимо учесть при разработке химической пятилетки Зап. Сиб. края.

В Кулундинской степи, где находятся озера с магнезиальными



солями, известны месторождения доломитизированных известняков. В ближайшем будущем намечено исследование этого сырья с целью выяснить вопрос, можно ли его применить для замены каустического магнезита. При благоприятном разрешении этого вопроса будет значительно расширена сырьевая база для производства магнезиального цемента.

Здесь можно лишь отметить, что условия разложения доломита были изучены акад. А. А. Байковым. При обжиге в интервале температур  $600-700^{\circ}$  разлагается углекислый магний, а известняк остается неизменным. Полученный продукт не гасится в пушонку при смачивании водой. Его необходимо размолоть, после чего он обладает свойствами каустического магнезита. Примесь размельченного известняка не мешает процессу твердения, но получаемый цемент слабее, чем каустический магнезит из углекислого магния.

Исследование влияния  $MgSO_4$  на прочность магнезиального цемента было произведено в лаборатории технологии силикатов Сиб. Химико-Технологического Ин-та; экспериментальная часть выполнена лаборантом Н. М. Невзоровым и препаратором И. П. Стариковым.

