ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИИ

INNOVATION TECHNOLOGYE IN THE FIELD OF METALLURGY AND ENRICHMENT

УДК 669.712.1

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор, (812) 328-82-65*
Е.В.СИЗЯКОВА, *канд. техн. наук, ассистент, evsi2006@yandex.ru*
Е.В.ТИХОНОВА, *аспирантка, (812) 328-84-59*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

V.M.SIZYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor, (812) 328-82-65*
E.V.SIZYAKOVA, *PhD in eng. sc., assistant, evsi2006@yandex.ru*
E.V.TIKHONOVA, *post-graduate student, (812) 328-84-59*
Saint Petersburg State Mining University

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОСУЛЬФОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ В СИСТЕМЕ $NA_2O - AL_2O_3 - CAO - SO_3 - H_2O$

Гидросульфоалюминаты кальция (ГСАК) являются одним из компонентов цементного камня. Они медленно (4-6 мес.) образуются вместе с упорядочением структуры цементного камня в водной среде при умеренной температуре (0-25 °С). Низкая скорость кристаллизации ГСАК не позволяла рассматривать их как самостоятельные объекты для использования в различных технологических целях.

Доказана возможность образования ГСАК ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSO_3 \cdot nH_2O$) в среде сильных электролитов – алюминатных растворах глиноземного производства. Они кристаллизуются в течение короткого времени (1-2 ч) и сохраняют свою устойчивость достаточно долго – 24-36 ч. Это позволило наметить пути их промышленного использования.

***Ключевые слова*:** гидросульфоалюминат, кальций, глинозем, синтез, алюминатный раствор.

IVESTIGATION OF CONDITIONS OF FORMATION CALCIUM HYDROSULFASALUMINATES IN THE $NA_2O - AL_2O_3 - CAO - SO_3 - H_2O$ SYSTEM

Calcium hydrosulfasaluminates (GSAK) is a component of cement. They are slowly formed together with the forming of the structure of cement in water solution at measurable temperatures (0-25 °C) during about 4-6 months. Slow rate of crystallization of GSAK wasn`t allowed to treat them as self-autonomy objects for use in various technological applications.

The possibility of formation of GSAK ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSO_3 \cdot nH_2O$) is proved in an environment of saturated electrolytes – aluminates solutions of alumina production. They crystallize in a short time about 1-2 hours and retain their stability in long time about 24-36 hours. This allowed for us to identify ways of their industrial use.

***Key words*:** hydrosulfasaluminate, calcium, alumina, synthesis, aluminates solution.

Гидросульфоалюминаты кальция (ГСАК) являются компонентами цементного камня, они образуются при его твердении в водной среде в течение 4-6 мес. при температуре 0-25 °С.

Из литературы [6] известно, что в системе $CaO - Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$ кристаллизуется два основных гидрата, относительно стабильных в водной среде, гидрат моносульфатной формы $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SO_4(12\text{-}18)H_2O$ и гидрат трехсульфатной формы (эттрингит) $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O$. В работе Лерча и др. [13] впервые дана физико-химическая характеристика гидрата моносульфата, образующего гексагональные пластинки и дающего базисный параметр 0,892 нм. В зависимости от содержания кристаллизационной воды и состава базальный рефлекс меняется; так, в гидрате с 18 молекулами воды он равен 0,954 нм, с семью молекулами – 0,82 нм [6]. В отличие от моносульфата эттрингит относительно стабилен при изменении условий окружающей среды. Его дифракционный максимум 0,97 нм не меняется в широком интервале возможных изменений молекулярной воды [1, 14, 15] Трисульфоалюминат образует игловидные и призматические кристаллы [6]. Установлено, что адсорбция ионов SO_4^{2-} в гексагональных гидроалюминатах задерживает их превращение в C_3AH_6 [7, 11]. При контакте со щелочами сульфатированные алюминаты могут образовывать сульфоалюминатно-щелочную фазу примерного состава $4CaO{\cdot}0{,}9Al_2O_3{\cdot}1{,}1SO_3{\cdot}0{,}5Na_2O{\cdot}18H_2O$, однако границы области ее существования и точный состав не удалось установить [12]. Под действием CO_2 гидросульфоалюминат образует полукарбоалюминат кальция $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}5CO_2{\cdot}12H_2O$ (0,82 нм) и эттрингит [16]. Дальнейшая карбонизация превращает полукарбоалюминат в карбоалюминат и окончательно в карбонат кальция. Для SO_4^{2-} сохраняются принципы неорганического анионного обмена в четырехкальциевом гидроалюминате $[Ca_2Al(OH)_6][OH, aq]$ с замещением гидроксильного иона и образованием твердого раствора. Впервые такой твердый раствор со степенью замещения $m = 1/2SO_4^{2-}$ был описан в работе [3]. При 25 °С моносульфат может находиться в равновесии с гидроксидом кальция и эттрингитом.

Рассматривая последовательность реакций в системе $CaO - Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$, некоторые исследователи пришли к выводу, что на первой стадии образуется эттрингит $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O$, а затем за счет эттрингита образуется низкосульфатный сульфоалюминат, который после израсходования всего количества SO_3 образует твердый раствор с четырехкальциевым гидроалюминатом [5].

Длительное вызревание гидросульфоалюминатов в процессе твердения цементного камня не позволяло рассматривать их для использования в технологических целях. Необходимо было создать принципиально новые условия для радикального ускорения химической реакции их кристаллизации. Такими условиями явился перевод синтеза ГСАК из нейтральной водной среды в среду сильных электролитов – алюминатных растворов глиноземного производства, – что позволило ускорить реакцию образования ГСАК (вместо 4-6 мес. – 2 ч.).

Образование карбо- и сульфоалюминатов кальция в системе $Na_2O - Al_2O_3 - CaO - CO_2 - SO_3 - H_2O$ при высоких концентрациях Na_2O и Al_2O_3 практически не изучено [4, 12]. Учитывая технологические параметры глиноземного производства [8-10], исследовали систему $Na_2O - Al_2O_3 - CaO - SO_3 - H_2O$ при температуре 60-90 °С, концентрации Al_2O_3 – 85-90 г/дм^3; $\alpha_к = 1{,}5$; молекулярное отношение $CaO:Al_2O_3 = 3$ и различном количестве SO_3 – 10; 14; 28 и 60 г/дм^3. Наиболее устойчивые алюмосульфатные фазы получаются при температуре 60 °С. Время экспозиции изменяли в широком пределе – от 10 до 180 мин.

Первоначально все рентгеновские съемки синтезированных фаз осуществляли в закрытой кювете, в качестве пленки использовали полиэтилен. Исследованные фазы проявляют склонность к изменению состава своей поверхности за счет взаимодействия с углекислотой воздуха и естественной дегид-

ратации. Как правило, они сохраняют устойчивость в течение 24-36 ч.

Синтез сульфоалюминатов при 60 °С в алюминатном растворе с концентрацией 10 г/дм^3 SO_3 позволил выявить новую низкосульфатную фазу с дифракционным максимумом d_{001} = 0,756 нм (пики 0,756 и 0,376 нм), но выделить ее в чистом виде не удалось. Образованию этой фазы сопутствует кристаллизация C_3AH_6.

При увеличении содержания SO_3 в исходном растворе до 15 г/дм^3 кристаллизуется в основном сульфоалюминат с базисным расстоянием 0,83 нм, примесь C_3AH_6 составляет 20-25 %. Полученную фазу можно рассматривать как твердый раствор SO_3 в четырехкальциевом гидроалюминате [3]. Дальнейшее повышение сульфатов в алюминатном растворе до 28 г/дм^3 SO_3 приводит к образованию двух низкосульфатных фаз: с 0,83 и 0,96 нм. Стабильность полученных фаз повышается. Они существуют в алюминатном растворе до 120 мин, затем начинается их постепенный переход в C_3AH_6. Из алюминатных растворов высокой концентрации (SO_3 ~ 60-65 г/дм^3) кристаллизуется моносульфатная фаза с дифракционным максимумом 0,96 нм (с небольшой примесью фазы 0,83 нм). В отличие от гидрокарбоалюминатных фаз низкосульфатные соединения характеризуются определенной зависимостью дифракционных максимумов от количества поглощенного SO_4^{2-}. С увеличением степени насыщения сульфатом величина базального рефлекса сульфоалюминатных фаз возрастает.

Высушенные до постоянного веса в эксикаторе низкосульфатные фазы были исследованы методами рентгеноструктурного, а также электронно-микроскопического, ИК-спектра и термографического анализов.

Химический и молекулярный состав фаз приведен в таблице. Наиболее чистые образцы сульфоалюминатных фаз получаются при молярном отношении SO_3: Al_2O_3 в исходном растворе ≥ 0,4.

Рентгенограмма низкосульфатной фазы с насыщением SO_3 ~0,14 мол.дол. дает рефлекс

Взаимодействие в системе Na_2O – Al_2O_3 – CaO – SO_3 – H_2O при температуре 60 °С, τ = 3 ч, CaO:Al_2O_3 = 3

Состав исходного раствора			Состав раствора после опыта, г/дм^3		Химический состав твердых фаз, %					Молярные отношения в твердых фазах		
Al_2O_3, г/дм^3	SO_3, г/дм^3	$\alpha_к$	Al_2O_3	SO_3	CaO	Al_2O_3	SO_3	Na_2O	ППП	CaO: Al_2O_3	SO_3: Al_2O_3	H_2O: Al_2O_3
89,4	10,1	1,52	15,4	1,59	43,4	21,9	2,40	0,66	30,5	3,61	0,14	7,9
85,6	15,3	1,48	16,6	5,4	43,8	21,2	2,96	0,76	31,05	3,76	0,18	8,29
85,6	28,4	1,53	24,8	12,7	42,2	19,4	5,28	0,61	31,53	3,96	0,35	9,21
85,6	65,2	1,51	25,1	32,3	40,5	18,2	9,15	0,81	30,26	4,06	0,64	9,44

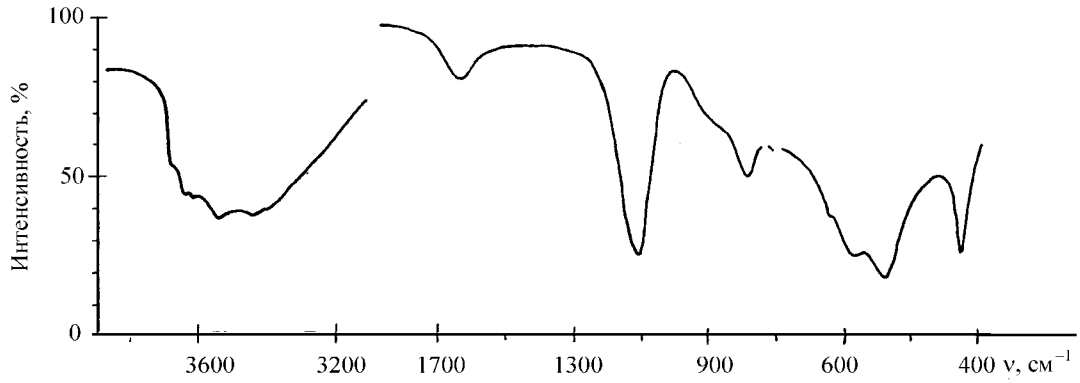


Рис.1. Эталонный образец сульфоалюмината кальция $4CaO·Al_2O_3·0,35\ SO_3·9H_2O$, синтезированный авторами

0,76 нм; фаза с содержанием SO_3 ~0,18 характеризуется двумя основными дифракционными максимумами 0,76 и 0,82 нм. Такие же рефлексы проявляют сульфоалюминатные фазы с насыщением SO_3, равным соответственно 0,35 и 0,64, только в них преобладает фаза с базисным расстоянием 0,82 нм. Дифракционный максимум 0,96 нм, относящийся к фазам с 0,35 и 0,64 SO_3, снятым в закрытой кювете, исчез. Последнее связано с тем, что фаза 0,96 нм при температуре сушки ~20 °С является неустойчивой, но в отличие от литературных данных она сформировалась не в фазу 0,9 нм [4], а в фазы 0,82 и 0,76 нм. Низкосульфатная фаза 0,83 нм также перешла в фазы 0,82 и 0,76 нм. Известно [4], что рефлексы 0,82 и 0,76 нм относятся к карбонизированным фазам. Если бы произошла достаточно глубокая карбонизация сульфоалюминатного соединения, то в результате образовались бы две фазы – карбоалюминатная (0,82 и 0,76 нм) и эттрингит $3CaO - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ с базальным рефлексом 0,97 нм [6]. Однако в нашем случае признаков эттрингита не обнаружено. ИК-спектры высушенных образцов всех сульфоалюминатных фаз свидетельствуют о том, то сульфогруппа входит в решетку гидроалюминатной фазы (полоса 1120-1140 $см^{-1}$) (рис.1). Характерными полосами поглощения для сульфоалюмината кальция являются 425, 530, 580, 800 $см^{-1}$; полосы поглощения, относящиеся к колебаниям гидроксильных групп – 3350, 3580, 3670 $см^{-1}$, широкие, размытые, что может свидетельствовать о метастабильных превращениях в кристаллической решетке сульфоалюминатных фаз (структура «плывет»).

На рис.2 приведены термограммы сульфоалюминатов кальция с различным насыщением по SO_3 ($m = 0,14$; 0,18; 0,35; 0,64). По мере повышения насыщения образцов по SO_3 происходит уменьшение интенсивности пика обезвоживания C_3AH_6 (330-420 °С), т.е. количество примеси снижается. Остальные эффекты сульфоалюминатов кальция распределяются следующим образом: 130-270 °С – обезвоживание препаратов; 565 °С – выделение $CaSO_4$,

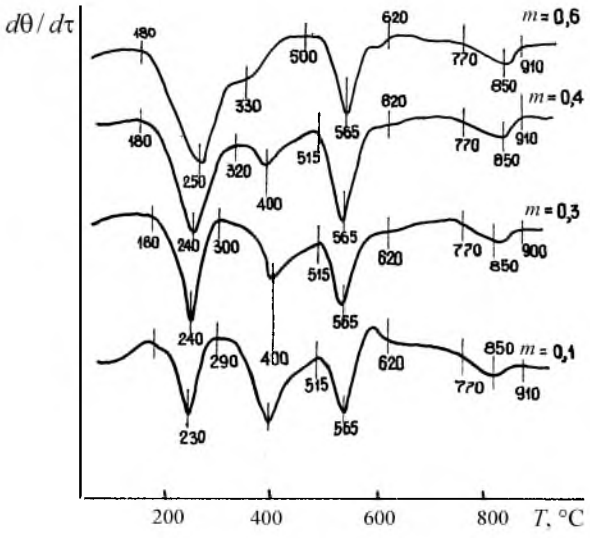


Рис.2. Термограммы образцов сульфоалюминатов кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot m\ SO_3 \cdot (8\text{-}9,5)H_2O$ с различной степенью насыщения



Рис.3. Электронно-микроскопический снимок сульфоалюмината кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,35\ SO_3 \cdot 9H_2O$

~800-900 °С – удаление группы CO_2 (результат вторичной карбонизации образцов).

Сопоставляя результаты наших исследований сульфоалюминатных фаз и литературные данные [4], легко исключить кажу-

щееся недоразумение с объяснением перехода сульфоалюминатных фаз в соединения, которые характеризуются по рентгену признаками карбоалюминатов (0,76 и 0,82 нм). Суть заключается в поверхностной карбонизации низкосульфатных фаз, а как отмечалось [4], даже малая степень карбонизации вызывает сильные базальные рефлексы 0,82 и 0,76 нм. Причем пик 0,83 нм, который относится к сульфоалюминатной фазе, передается пиком 0,82 нм, а дифракционный максимум новой низкосульфатной фазы 0,756 нм перекрывается пиком 0,76 нм.

Как показывают электронно-микроскопические исследования (рис.3), низкосульфатные фазы кристаллизуются в виде пластинчато-лепестковых форм, некоторые скопления пластин размыты, что свидетельствует о протекающих в них превращениях. Толщина пластинок 30-40 нм, удельная поверхность 30 $м^2/г$.

Выводы

На основании результатов исследований были синтезированы гидросульфоалюминаты кальция на промышленных растворах глиноземного производства «БазэлЦемент – Пикалево» с использованием заводской извести (активность CaO – 88 %). Полученные препараты состава $(3,9\text{-}3,95)CaO \cdot Al_2O_3 \times \times (0,3\text{-}0,34)SO_3 \cdot (8,8\text{-}9,2)H_2O$ были использованы в форопытах в качестве сорбента для очистки алюминатных растворов от органических соединений, а также в различных композициях вяжущих материалов для производства специальных цементов.

Результаты форопытов позволяют утверждать, что гидросульфоалюминаты, синтезированные в условиях глиноземного производства, найдут эффективное применение в металлургической, химической промышленностях и стройиндустрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Берман Х.А.* Условия стабильности эттрингитовых соединений / Х.А.Берман, Е.С.Ньюмен // 4-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат. 1964. С.201-212.

2. *Будников П.П.* Специальные цементы / П.П.Будников, Р.Д.Азелицкая // ЖПХ, 1959. № 32. С.1181-1185.

3. *Дош В.* Состав и технология сульфоалюмосиликатных компонентов цемента / В.Дош, Х.Келлер // 6-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. № 3. С.141-146.

4. *Зелигман П.* Процессы кристаллизации в производстве цемента / П.Зелигман, Н.Грининг // 5-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С.168-185.

5. *Кантро Д.Л.* Технология производства сульфоалюминатных цементов / Д.Л.Кантро, Л.Е.Коупленд // 4-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1964. С.306-334.

6. *Мета П.К.* Кристаллизация основных гидратов в системе $CaO – Al_2O_3 – SO_3 – H_2O$ / П.К.Мета, М.Поливка // 6-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. № 3. С.158-172.

7. *Миленц Р.* О роли сульфат-ионов в процессе кристаллизации алюминатов кальция // 5-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С.388-402.

8. *Сизяков В.М.* Модернизация технологии комплексной переработки Кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате: Труды II Международного конгресса «Цветные металлы – 2010». Красноярск, 2-4 сентября 2010. С. С.367-378.

9. *Сизяков В.М.* О механизме вторичных потерь при выщелачивании нефелиновых спеков / В.М.Сизяков, Е.В.Сизякова, С.Б.Фокина: Труды I Международного конгресса «Цветные металлы – Сибири». Красноярск, 8-10 сентября 2009. С.145-151.

10. *Сизяков В.М.* Технология низкотемпературного выщелачивания нефелиновых спеков / В.М.Сизяков, Е.В.Сизякова, С.А.Модестова: Труды I Международного конгресса «Цветные металлы – Сибири». Красноярск, 2009. С.142-144.

11. *Соловьева Е.С.* Условия образования алюминатов кальция / Е.С.Соловьева, Е.Е.Сегалова // Коллоидный журнал. 1961. № 23. С.306-314.

12. *Dosch W., Zur Strassen H.* Du vervollkommung der technologie des zemints // Zem. Kalk-Gips. 1967. V.20. P.392-401.

13. *Lerch W., Ashton F.W., Boque Rl.H.* The Sulfoaluminates on Calcium // Jour. of Res., Nat. Bur. of Stand., 1929. V.2. P.715-731.

14. *Mehta P.K.* Mechanism of Expansion Associated witch Ettringite Formation // Ibid. V.1, 3. P.1-6.

15. *Mehta P.K., Klein A.* About Structure of fast hard Portland Cement. Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete // Highway Research Board, Special Report, 1966. N 90. P.328-352.

16. *Steinour H.H.* Kinetics of interaction of alkali with sulphoaluminatum of calcium // Portl. Cem. Ass. Res. Dev. Bull. 1951. V.43. P.68-70.

REFERENCES

1. *Berman H.A., Newman E.C.* The conditions of stability of ettringit connections // The fourth International congress in cement chemistry. Moscow: Stroyizdat. 1964. P.201-212.

2. *Budnikov P.P.*, *Azelitskay R.D.* The special Cements // JPH. 1959. N 32. P.1181-1185.

3. *Dosh B.*, *Keller X.* Composition and technology of sulphoaluminatun components of cement // The sixth International congress in cement chemistry. Moscow: Stroyizdat, 1976. N 3. P.141-146.

4. *Zeligman P.*, *Grining N.* Crystallization processes in cement production // The fifth International congress in cement chemistry. Moscow: Stroyizdat, 1973. P.168-185.

5. *Kantro D.L.*, *Kouplend L.E.* The technology of production of sulphoaluminatum cements // The Fourth International congress in cement chemistry. Moscow: Stroyizdat, 1964. P.306-334.

6. *Meta P.K.*, *Polivka* M. On the role of sulfate ions in the process of crystallization of calcium aluminate // The Sixth International congress in cement chemistry. Moscow: Stroyizdat, 1976. N 3. P.158-172.

7. *Mileni R.* Crystallization of major hydrates in the system $CaO - Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$ // The Fifth International congress in cement chemistry. Moscow: Stroyizdat, 1973. P.388-402.

8. *Siziakov V.M.* The modernization of technology of the Kola nepheline concentrates complex processing at Pikalevsky aluminous plant // II International congress «Nonferrous metals – 2010». Krasnoyarsk, 2-4 september 2010. P.367-378.

9. *Siziakov V.M.*, *Siziakova E.V.*, *Fokina S.B.* About the mechanism of secondary losses at nepheline cakes leaching // I International congress «Nonferrous metals of Siberia». Krasnoyarsk, 8-10th September, 2009. P.145-151.

10. *Siziakov V.M.*, *Siziakova E.V.*, *Modestova S.A.* The technology low-temperature leaching of nepheline cakes // I International congress «Nonferrous metals of Siberia». Krasnoyarsk, 2009. P.142-144.

11. *Soloveva E.S.*, *Segalova E.*E. Conditions of formation of calciumaluminate // The colloid magazine. 1961. N 23. P.306-314.

12. *Dosch W.*, *Zur Strassen H.* // Improvement of the technology of cement production. Zem. Kalk-Gips, 1967. V.20. P.392-401.

13. *Lerch W.*, *Ashton F.W.*, *Boque Rl.H.* The Sulfoaluminates on Calcium // Jour. of Res., Nat. Bur. of Stand., 1929. V.2. P.715-731.

14. *Mehta P.K.* Mechanism of Expansion Associated witch Ettringite Formation // Ibid. V.1, 3. P.1-6.

15. *Mehta P.K.*, *Klein A.* About Structure of fast hard Portland Cement. Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete // Highway Research Board, Special Report, 1966. N 90. P.328-352.

16. *Steinour H.H.* Kinetics of interaction of alkali with sulphoaluminatum of calcium // Portl. Cem. Ass. Res. Dev. Bull. 1951. V.43. P.68-70.