УДК 669.712.001

Е.В.СИЗЯКОВА
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

Получены данные, позволяющие выявить наиболее эффективные решения по производству новых попутных продуктов при комплексной переработке нефелинов. Показано, что основную роль в технологии новых материалов: минерализаторов карбосульфоалюминатного типа, быстротвердеющих цементов типа «Rapid», высокоглиноземистых цементов, литейных цементов – играют гидрокарбоалюминаты кальция, синтезированные в условиях глиноземного производства. Приведены основные технические характеристики новых продуктов.

As a result of researches the data are obtained, allowing revealing most effective decisions on manufacture of new passing products at complex processing of nepheline. It is shown, that the basic role in technology of new materials – agent of mineralization carbo-aluminate of type, rapid-hardening cements, high-alumina cements, foundry cements play hydro-carbo-aluminate the calcium, synthesized in conditions of aluminous manufacture. The basic characteristics of new products are resulted.

Впервые основные направления по использованию гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) в народном хозяйстве изложены в работе [1]. Теоретические основы получения новых продуктов при комплексной переработке нефелинов освещены в трудах [4, 5]. Анализ литературных данных позволяет утверждать, что новые технологии производства попутных продуктов при комплексной переработке нефелинов должны включать следующие операции:

- синтез ГКАК в условиях глиноземного производства путем взаимодействия гидроксида кальция с алюминатно-содовым раствором по способу Санкт-Петербургского горного института [1, 3];
- взаимодействие ГКАК с гипсом в системе $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mCO_2 \cdot 11H_2O - CaSO_4 \times \times 2H_2O - H_2O$ или взаимодействие ГКАК с гидроксидом алюминия;
- взаимодействие ГКАК с кремнеземом с получением слабонасыщенных гидрогранатов кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (6\text{-}2n)H_2O$, где $n = 0{,}1 \div 0{,}2$;
- термическую диссоциацию гидрогранатов-гидроалюминатов кальция.

При отработке технологий и их проверке в опытно-промышленном масштабе встретились определенные трудности, неясности и связанная с ними неоднозначность толкований некоторых результатов. Это потребовало дополнительных исследований, что повысило надежность технических решений, а в ряде случаев позволило усовершенствовать непосредственно сами процессы получения новых продуктов.

Система $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mCO_2 \cdot 11H_2O - CaSO_4 \cdot 2H_2O - H_2O$. Синтезированные ГКАК независимо от содержания в них CO_2 практически одинаково активно взаимодействуют с гипсом по схеме:

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CO_2 \cdot 11H_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O + CaCO_3 + H_2O. \quad (1)$$

В пробах, гидратированных в течение 6 ч при 60 °С, связывается до 100 % гипса, а при гидратации в течение 1 сут исходных компонентов в реакционных смесях вообще не обнаруживается ни при 20 °С, ни при 60 °С. Повышение температуры оказывает влияние на кинетику связывания гипса только в первые часы взаимодействия (до двух часов).

Взаимодействие компонентов в рассматриваемой системе приводит к небольшому (примерно на 10 %) увеличению объема твердой фазы, которое происходит в первые 6 ч твердения. Далее процесс стабилизируется.

В соответствии с результатами выполненных теоретических исследований были разработаны с нашим участием (фирма «ИНАЛЮМ») составы напрягающих цементов, тампонажных, безусадочных быстротвердеющих цементов и герметиков [5]. Тем не менее, напрямую использовать полученные данные, например, для разработки технологии карбосульфоалюминатного минерализатора для производства цементного клинкера путем обжига нефелинового шлама и известняка с корректирующими добавками не удалось, хотя, на первый взгляд, все для этого было подготовлено.

Действительно, в основе технологии нового минерализатора лежит известная реакция (1), где роль сульфатного компонента играет фосфогипс; гидрокарбоалюминат кальция всегда содержится в нефелиновом шламе (около 2 %).

Надо отметить, что неоднократные попытки использовать фосфогипс в качестве самостоятельного минерализатора были предприняты в 60-е гг. XX в. в цементном производстве Волховского алюминиевого завода, но они не увенчались успехом, так как не была ясна основа минерализатора. Когда удалось теоретически обосновать идею минерализатора с участием гидрокарбоалюмината кальция, на практике выяснилось, что если фосфогипс добавлять наиболее простым способом (на стадии домола нефелинового шлама), то эффект получается небольшой, а если его добавлять в шламово-известняковую шихту, то эффект возрастает в 2-3 раза.

Исследования показали, что при домоле нефелинового шлама реакция взаимодействия ГКАК с фосфогипсом идет по топохимическому механизму через поверхность с образованием низкоосновного сульфоалюмината (вместо эттрингита):

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CO_2 \cdot 11H_2O + 0{,}5CaSO_4 + \\ + H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5SO_2 \cdot 12H_2O + \\ + 0{,}5CaCO_3 + H_2O.$$

Стабилизатором низкоосновной фазы является адсорбированная на поверхности ГКАК щелочь. При домоле шлама щелочь перейдет в жидкую фазу, и в дальнейшем при низкой концентрации (1 г/л) она не будет влиять на протекание реакции (1) с образованием эттрингита, когда фосфогипс будет добавляться в конечную шламово-известняковую шихту.

Способ получения карбосульфоалюминатного минерализатора был внедрен фирмой «ИНАЛЮМ» на Пикалевском цементном заводе [3]. Внедрение технологии обеспечило устойчивое высокое качество выпускаемого портландцемента: прочность на сжатие увеличилась на 3-4 МПа; резко повысилась стойкость футеровки в зоне клинкерообразования (с 45 до 180 сут); расход топлива сократился на 1 %; достигнуто отличное образование гранул клинкера; существенно упростился процесс автоматического управления технологическим режимом цементных печей.

На основе реакции (1) была разработана технология быстротвердеющего безусадочного цемента типа «Rapid-SFS». В опытах использовали рядовой клинкер Пикалевского цементного завода, двухводный гипс Новомосковского завода и гидрокарбоалюминаты кальция, полученные в промышленном масштабе в ОАО ПГЗ – СУАЛ и высушенные там же на опытно-промышленной установке. ГКАК и гипс дозировали из расчета 2-2,5 %. В лабораторных условиях получили быстротвердеющий цемент, у которого прочность в первые сутки была 24 МПа, на четвертые 38 МПа, на восьмые 48,5 МПа. Характеристики продук-

ции были лучше, чем у цемента «Rapid-SFS», примерно на 20-25 %.

Технологию проверили в опытно-промышленном масштабе: было выпущено 500 т быстротвердеющего безусадочного цемента. Однако характеристики его оказались несколько ниже: прочность в первые сутки 18 МПа, на четвертые 32 МПа, на восьмые 42,6 МПа, усадки нет. Такой цемент соответствует марке быстротвердеющего цемента «Rapid-SFS».

Выпущенные опытные партии были реализованы по высоким ценам без каких-либо проблем. Сравнительный анализ лабораторных и опытно-промышленных образцов показал следующее. Добавка ГКАК в количестве 2-2,5 % к клинкеру с соответствующим количеством гипса приводит к образованию в процессе гидратации дополнительного количества ГСАК-3, обусловливающего способность твердеющих цементных структур к расширению.

Изучение деформативных свойств цементов с малыми добавками ГКАК показало, что усадочные деформации в них отсутствуют. Можно полагать, что возникновение на ранних стадиях твердения новых цементов деформаций расширения около 0,05 % позволяет полностью релаксировать их собственные внутренние напряжения и обеспечить повышение прочности в цементе, особенно в ранние сроки гидратации [2]. Повышение прочности по сравнению с цементом без добавок соответствует в ранние сроки твердения 10-12 МПа по лабораторным данным и 6 МПа по опытно-промышленным испытаниям; повышение прочности после 28 сут соответственно на 8 и 4 МПа.

Сравнительные исследования показали, что снижение прочностных характеристик быстротвердеющих цементов на стадии опытно-промышленных испытаний связаны с более грубым помолом клинкера, так как помол в заводских условиях на Пикалевском цементном заводе организован в открытом цикле. Внедрение предлагаемого замкнутого цикла помола клинкера на Пикалевском цементном заводе позволит увеличить удельную поверхность измельченного клинкера с 3500 до 5000-5500 $см^2/г$, что существенно улучшит условия гидратации компонентов клинкера. Прочность продукта в первые сутки вырастет до 32 МПа, что отвечает стандарту суперцемента «Very Rapid».

Система $Al(OH)_3 – 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ – $– SiO_2 – 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mCO_2 \cdot 11H_2O – H_2O$. В работах [1, 3, 7] показано, что реакция взаимодействия гидроалюминатов – гидрогранатов кальция с гидроксидом алюминия – при температурах спекания приводит к образованию низкоосновных алюминатов кальция – $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA_2 и CA):

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 5Al(OH)_3 \xrightarrow{1400\ ^\circ C} \xrightarrow{1400\ ^\circ C} 3(CaO \cdot 2Al_2O_3) + H_2O \uparrow \quad (2)$$

и

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 4Al(OH)_3 \xrightarrow{1400\ ^\circ C} \xrightarrow{1400\ ^\circ C} 3(CaO \cdot Al_2O_3) + H_2O \uparrow, \quad (3)$$

т.е. фаз, являющихся основными в составе высокоглиноземистых цементов (ВГЦ) [7].

В результате исследования реакций (2) и (3) предложен новый способ производства высокоглиноземистого цемента путем спекания побочных полупродуктов глубокого обескремнивания – гидрогранатовых шламов с гидроксидом алюминия [6, 7]. В качестве исходных кальцийалюминатных материалов использованы гидрогранатовые шламы Ачинского глиноземного комбината и Пикалевского глиноземного завода. Разработанный способ эффективнее традиционной технологии, по которой ВГЦ получают плавлением известняка с глиноземом при высоких температурах 1500-1550 °С [7]. Однако использование гидрогранатовых шламов не позволяет получить цемент наивысшей огнеупорности вследствие заметного содержания в шламе кремнезема (4-6 %) и других примесных оксидов (Fe_2O_3, R_2O) [6].

Разработка технологии глубокого обескремнивания позволяет использовать для получения высокоглиноземистых цементов более чистый сырьевой компонент – гидрокарбоалюминат кальция. Гидрокарбоалюминатный шлам с пониженным содержа-

нием нежелательных примесных оксидов (0,6-3 %) является высокореакционноспособным сырьевым компонентом, использование которого обеспечивает возможность получения высокоглиноземистых клинкеров при пониженных температурах спекания (1250-1275 °С).

Установлено, что для сырьевой шихты на основе ГКАК и гидроксида алюминия характерна широкая площадка клинкерообразования (100-150 °С), а высокоглиноземистые клинкера, содержащие 75-80 % Al_2O_3 обладают хорошей размалываемостью и дают при помоле цементы с высокой гидравлической активностью. Фирмой «ИНАЛЮМ» на Волховском алюминиевом заводе по временной схеме на основе ГКАК выпущена крупная промышленная партия (2000 т) цемента марок ВГЦ I, ВГЦ II (фазовый состав: 25-45 % CA и 50-70 % CA_2, огнеупорность более 1670 °С), при этом в производственных условиях освоена технология синтеза клинкеров с содержанием глинозема 60-80 % и активностью до 45 МПа в возрасте трех суток и 50-60 МПа в возрасте семи суток.

Ожидаемый химический состав волховского ВГЦ в условиях оптимальной технологии в сравнении с алюминатными цементами, производимыми ведущими мировыми компаниями, приведен в таблице. Как видно, «карбоалюминатный» ВГЦ («ИНАЛЮМ») по сумме примесных компонентов (0,9 %), определяющих все основные технические характеристики продукта, отвечает лучшим мировым образцам.

Система $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O - SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2(6-2n)H_2O - H_2O$. Исследован процесс термической диссоциации ряда непрерывных твердых растворов типа гидрогранатов кальция [5, 6]. Доказано существование индивидуальных частично обезвоженных фаз $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2(1{,}5 - 2n)H_2O$, обладающих вяжущими свойствами, которые получили техническое название – цемент «Гидралюм».

Химический состав алюминатных цементов, %

Цемент, место производства	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Сумма примесей
ВГЦ I (ГОСТ 969-91)	3,0	60	32	1,0	0,05	1,5	Н.н.*	Н.н.	2,0	7,55
ВГЦ II (ГОСТ 969-91)	1,5	79	28	1,0	0,05	1,0	Н.н.	Н.н.	2,0	5,55
ВГЦ III (ГОСТ 969-91)	0,5	80	28	0,5	0,05	0,5	Н.н.	Н.н.	0,5	2,55
Волховский ВГЦ («ИНАЛЮМ»)	0,5	75-80	14-20	0,03	0,03	0,26-0,3	0,03	0,005	0,001	0,9
Высокоглиноземистый, США	2-3	60-65	32-35	1	–	0,40	0,60	–	0,25	5,25
Высоко-глиноземистый, Венгрия	2-3	65-68	30-32	1	–	0,30	0,30	–	0,18	4,8
Высокоалюминатный, «Electro G. Lafarge», Франция	0,05	72-75	26-27	0,2	–	0,1	0,40	–	0,25	1,0
Особо чистый высоко-глиноземистый (Россия, Подольский завод)	0,8-1,0	73-75	20-23	0,2-0,5	–	0,5	0,6	–	0,15	2,75
ОВГЦ, Япония	0,10	75-80	14-20	0,2	–	0,2	0,2	–	0,20	0,9

* Н.н. – щелочь не нормируется.

Основная реакция гидратации, обусловливающая схватывание и твердение компонентов литейных цементов, имеет вид

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O + 4{,}5H_2O =$$

$$= 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O.$$

Цементы «Гидралюм» могут быть эффективно использованы в литейном производстве как добавка (3-5 %) к формовочным и стержневым смесям. Суть эффекта заключается в следующем: во время отливки цемент «Гидралюм» гидратируется и упрочняет форму, а в период остывания отливки в результате реакции дегидратации формовочная смесь саморассыпается, что исключает тяжелый ручной труд при ее выбивке и обеспечивает экологическую чистоту процесса. При выпуске опытных партий цемента «Гидралюм» в ОАО ПГЗ – СУАЛ в качестве сырьевых компонентов использовались гидрогранатовые шламы сверхглубокого обескремнивания. Прокалка шламов осуществлялась в опытной камерной печи с выносной топкой при температуре 450 °С.

В процессе опытно-промышленных испытаний неожиданно встретились с явлением значительного кинетического барьера, когда реакция дегидратации не шла до конца. Только 50 % литейного цемента имело требуемое качество, примерно 20 % составлял недопал, а 30 % материала соответствовали не полутораводной фазе, а алюминату кальция $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, что приводит к преждевременному схватыванию формовочной смеси и нарушению всего режима литейного передела.

Анализ нарушения технологии получения литейного цемента «Гидралюм» позволил установить, что главная причина неравномерной прокалки гидрогранатового шлама заключалась в неравномерном насыщении гидрогранатовой фазы кремнеземом: при среднем насыщении $n = 0{,}15$ колебания отвечали диапазону от 0 до 0,4 в поверхностном слое. Это связано с существующей технологией сверхглубокого обескремнивания, которая осуществляется с реализацией оборота белого шлама в периодическом режиме при обороте 100 % от образующегося в результате реакции обескремнивания.

Для выравнивания распределения кремнекислородных ионов $[SiO_4]^{4-}$ в кристаллической решетке $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ мы предложили увеличить оборот в 2 раза (до 200 %), а для непрерывной разгрузки сгущенного материала использовать сгустители с фильтрующим слоем (типа «Larox»). При этих условиях колебания степени насыщения гидрогранатов кальция кремнеземом практически отсутствуют, что убедительно доказывается рентгеноструктурным анализом.

Прокалка равномерно насыщенных гидрогранатов кальция обеспечивает получение литейных цементов высокого качества. Показатели получаемых формовочных и стержневых смесей следующие: живучесть 30-40 мин, прочность через час 0,7 МПа, газопроницаемость 150.

Выводы

1. Обоснована технология получения карбосульфоалюминатного минерализатора, когда фосфогипс дозируется непосредственно в шламово-известняковую шихту цементного производства. Технология внедрена на Пикалевском цементном заводе, что обеспечило повышение стойкости футеровки печей обжига клинкера с 45 до 180 сут, расход топлива сократился на 1 %, резко уменьшилось пыление в зоне клинкерообразования, повысилась надежность управления процессом (печь работает в «светлом» режиме).

2. Исследована в опытно-промышленном масштабе технология получения быстротвердеющего цемента типа «Rapid» на основе добавок сухого гидрокарбоалюмината и гипса при помоле клинкера. Выпущена опытная партия (500 т) быстротвердеющего цемента на Пикалевском цементном заводе. Даны рекомендации по повышению качества быстротвердеющего цемента путем внедрения замкнутого цикла помола, что даст возможность перейти к освоению продукции высших марок типа «Very Rapid».

3. Разработаны технологические основы получения высокоглиноземистого цемента эффективным способом спекания гидрокар-

боалюмината кальция с гидроксидом алюминия. Температура процесса 1250-1275 °С, что на 250-300 °С ниже, чем в традиционном способе плавления Al_2O_3 с известняком (1500-1550 °С).

Образцы высокоглиноземистых «карбоалюминатных» цементов, получаемые по оптимальной технологии, отвечают мировым стандартам: сумма примесей в них не превышает 0,9 %. Принципы технологии проверены по временной схеме в промышленном масштабе на Волховском алюминиевом заводе с выпуском 2000 т цемента высокого качества марок ВГЦ-I и ВГЦ-II.

4. Показано, что в основе улучшения качества литейных цементов «Гидралюм» и повышения надежности технологии их получения лежит принцип синтеза равномерно насыщенных по кремнезему гидрогранатов кальция – шламов сверхглубокого обескремнивания; установлено, что этот эффект достигается при гидрокарбоалюминатном методе разделения ионов Al (III) и Si (IV) в результате равномерного возврата значительного количества оборотной затравки (200 % от продуктов реакции обескремнивания).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андреев В.В.* Взаимодействие гидрогранатовых шламов глиноземного производства с гидроксидом алюминия / В.В.Андреев, В.И.Корнеев, В.М.Сизяков // Цемент. 1979. № 11. С.14-15.

2. *Андреев В.В.* Исследование процесса дегидратации гидрогранатовых шламов глиноземного производства / В.В.Андреев, В.И.Корнеев, В.М.Сизяков // Цемент. 1979. № 12. С.13-14.

3. Патент 1556525 РФ, Кл. С01 F7/16. Способ получения ненасыщенного твердого раствора ангидрида серной кислоты и/или угольной кислоты в четырехкальциевом гидроалюминате / В.М.Сиязков, Х.А.Бадальянц, И.М.Костин, Е.А.Исаков. Опубл. 21.04.93. Бюл. № 6.

4. *Сизяков В.М.* О механизме образования гидрокарбоалюмината кальция и его переходе в трехкальциевый гидроалюминат // ЖПХ. 1998. Т.71. Вып.6. С.1390-1392.

5. *Сизяков В.М.* Научные основы и технология получения новых материалов с добавками гидрокарбоалюминатов кальция / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев // Новые композиционные материалы: Труды междунар. конф. М.: Изд-во МГУ, 2000. С.515-521.

6. *Сизяков В.М.* Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Металлургия, 1986. 111 с.

7. Специальные цементы / Т.В.Кузнецова, М.М.Сычев, А.П.Осокин, В.И.Корнеев. СПб: Стройиздат, 1997. 314 с.