

СОСТАВ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЕВОАЛЮМИНАТНЫХ ГИДРАТНЫХ ФАЗ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В.К. Козлова, А.В. Вольф, Д.С. Семин, М.М. Титов

Исследованы продукты гидратации смесей гидроксидов кальция и алюминия в присутствии добавки сульфата кальция в условиях гидротермальной обработки, а также рассмотрены продукты разложения при повышенной температуре искусственно синтезированного этtringита.

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей составляющей продуктов гидратации в нормальных условиях портландцементов, алюминатных цементов, смешанных цементно-зольных вяжущих является этtringит. Роль этtringитообразования в процессе формирования структуры цементного камня неоднозначна и определяет основные свойства затвердевшего материала, такие как прочность, коррозионная стойкость, долговечность. С одной стороны, образование этtringита в ранние сроки гидратации способствует быстрому нарастанию пластической прочности твердеющего камня, с другой стороны, позднее формирование этtringита под действием различных факторов окружающей среды приводит к деструктивным процессам, вызывающим снижение прочности бетонов и даже их разрушение.

К настоящему времени установлено, что начинающееся сразу после затворения цемента водой образование этtringита в бетоне, твердеющем в нормальных условиях, завершается уже примерно через 24 часа. При этом образуется мелкокристаллический, равномерно распределенный в цементном камне этtringит. Однако, до сих пор достоверно не известен состав сульфатсодержащих кальциевоалюминатных гидратных фаз, образующихся при повышенных температурах, например, в условиях автоклавной обработки материалов на основе цемента или золы. Известно лишь, что при повышении температуры сформировавшийся этtringит неустойчив, происходит его постепенное разложение [1]. В какие фазы он при этом превращается? При какой температуре происходит его полное разложение?

В литературе отмечено [1], что 24 молекулы воды в этtringите содержатся в молекулярной форме, а 6 молекул находятся в гидроксильной форме. С повышением температуры из структуры этtringита в первую очередь удаляется молекулярная вода. Температура, при которой из структуры этtringита удаляется гидроксильная вода, является

критической, выше которой происходит полное разрушение структуры. Эта величина зависит как от морфологической структуры этtringита, так и от условий нагревания. Полное разложение происходит при температуре от 80 до 148°C. Некоторые исследователи считают невозможным восстановление этtringита при его обезвоживании. Кроме того, многие авторы отмечают [1], что при повышении температуры этtringит, если он образовался в каком-то количестве в период до автоклавного твердения, разлагается на моногидросульфалюминат и ангидрит, в дальнейшем на кубический гидроалюминат и ангидрит.

Вопрос о возможности существования низкосульфатного гидросульфалюмината кальция в продуктах автоклавного твердения имеет принципиальное значение для объяснения происходящих изменений свойств известково-зольных и известково-цементных вяжущих при введении добавок. При введении зол, как правило, в состав сырьевых смесей вносится значительное количество полуторных оксидов, особенно оксида алюминия. Увеличение прочности в присутствии гипса и других добавок может быть связано как с изменением качественного состава новообразований в известково-зольных бетонах, так и с изменением кинетики протекания процессов гидротермального синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью определения состава сульфатсодержащих кальциево-алюминатных фаз при повышенных температурах, нами были изучены продукты гидротермального синтеза смесей гидроксида кальция, гидроксида алюминия и сульфата кальция в различных соотношениях. Смесей, запаривались в автоклаве при давлении 0,8МПа по режиму 3+6+3ч. Мольное отношение количества добавки к оксиду алюминия варьировалось от 0,5 до 3.

Состав новообразований изучался химическим, дифференциально-термическим и рентгенографическим методами анализа.

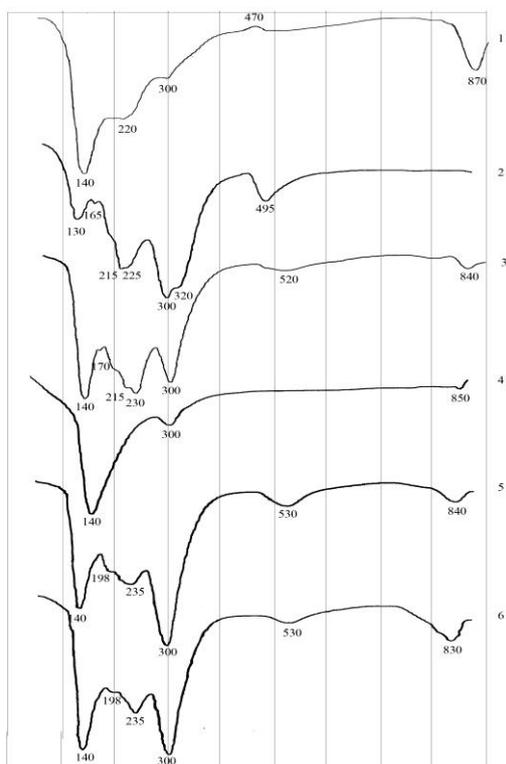


Рисунок 1. Кривые ДТА продуктов гидратации смесей гидроксидов кальция и алюминия с добавкой гипса при молекулярном соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaSO}_4$ равном: 1 – 3:1:3; 2 – 2:1:0,5; 3 – 2:1:1; 4 – 2:1:2; 5 – 1:1:0,5; 6 – 1:1:1

Анализ результатов дифференциально-термического анализа показывает, что в составе продуктов гидратации всех смесей имеется высокосульфатная сульфогидроалюминатная фаза, характеризующаяся эндотермическим эффектом при 140°C (рисунок 1). Глубина этого эффекта зависит от количества сульфата кальция в исходной смеси. В составе с наименьшим количеством CaSO_4 этот эффект только намечается (кривая 2, смесь при молекулярном соотношении компонентов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaSO}_4$, равном 2:1:0,5), увеличиваясь для смеси с соотношением компонентов, равным 2:1:1 (кривая 3). В продуктах взаимодействия смеси (кривая 2) кроме фазы, характеризующейся эффектом при 130°C , имеется низкосульфатный сульфогидроалюминат кальция (эффект при $215\text{--}225^\circ\text{C}$) и кубический гидроалюминат C_3AH_6 (эффекты при 320 и 495°C). В смеси (кривая 3) кубический гидроалюминат практически исчезает, эндотермический эффект при 300°C свидетельствует о наличии свободного гидроксида алюминия.

236

Для смеси с соотношением компонентов 2:1:2, фаза, характеризующаяся эндотермическим эффектом при 140°C , является, практически, единственным продуктом взаимодействия. Значительное количество этой гидратной фазы присутствует и в продуктах взаимодействия смесей с соотношением компонентов 3:1:3, 1:1:0,5 и 1:1:1 (кривые 5 и 6). Кроме этой фазы в продуктах гидратации присутствует низкосульфатная гидроалюминатная фаза, характеризующаяся эндотермическим эффектом при температуре $200\text{--}215^\circ\text{C}$.

На рентгенограммах (рисунок 2) продуктов взаимодействия всех смесей (за исключением смеси с соотношением 2:1:2, кривая 4) преобладают дифракционные максимумы низкосульфатной гидроалюминатной фазы ($8,84$; $4,47$; $2,87 \cdot 10^{-1}$ нм). Однако наличие эффектов высокосульфатного гидроалюмината фиксируется на рентгенограммах всех запаренных нами смесей. На рентгенограмме смеси с наименьшим количеством гипса присутствуют линии кубического гидроалюмината C_3AH_6 ($5,13$; $3,36$; $2,81$; $2,30$; $2,04 \cdot 10^{-1}$ нм). На рентгенограмме продуктов взаимодействия смеси с соотношением компонентов 2:1:2 преобладают максимумы высокосульфатной гидроалюминатной фазы ($9,73$; $5,60$; $3,88$; $2,56 \cdot 10^{-1}$ нм), при этом происходит практически полное связывание реагирующих веществ.

Таким образом, образуется высокосульфатная фаза с эффектами этtringита, но в системах, где этtringит существовать не может. В смеси, продукты гидратации которой должны быть представлены высокосульфатной формой сульфогидроалюмината кальция (смесь состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4$), образуется, в основном, низкосульфатная форма, а в смеси с пониженной основностью состава $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaSO}_4$ продукты гидратации представлены исключительно высокосульфатным гидроалюминатом кальция.

По данным термогравиметрического метода анализа количество молекул гидратной воды в получающейся фазе равно 12. Весь CaO из состава такого соединения растворяется в 5% растворе H_3BO_3 , что свидетельствует о полном замещении групп OH^- ионами SO_4^{2-} .

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

СОСТАВ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЕВОАЛЮМИНАТНЫХ ГИДРАТНЫХ ФАЗ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

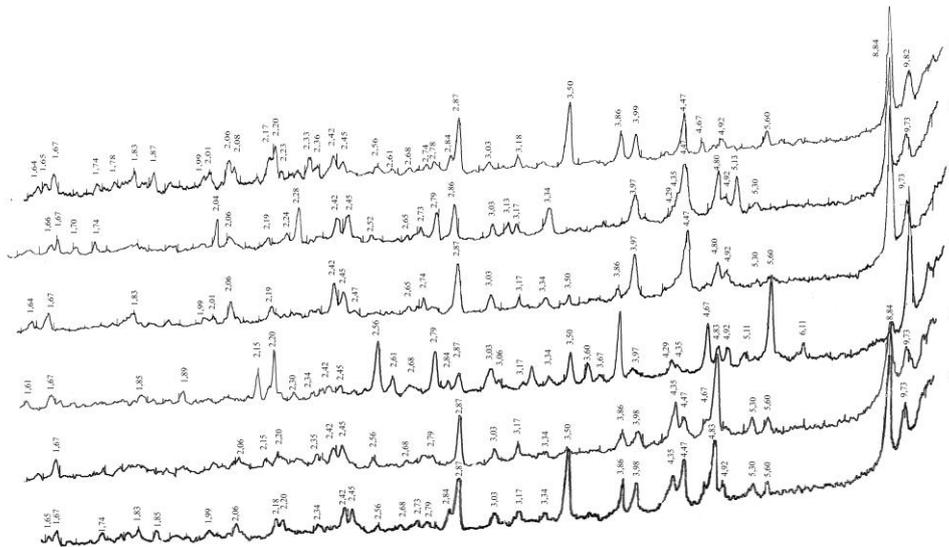


Рисунок 2. Рентгенограммы продуктов гидратации смесей гидроксидов кальция и алюминия с добавкой гипса при молекулярном соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaSO}_4$ равном: 1 – 3:1:3; 2 – 2:1:0,5; 3 – 2:1:1; 4 – 2:1:2; 5 – 1:1:0,5; 6 – 1:1:1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

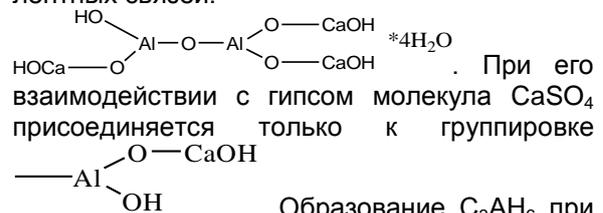
На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в условиях повышенных температур формируется двухсульфатная этtringитоподобная гидратная фаза состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которая имеет базисные отражения на рентгенограмме аналогичные дифракционным отражениям этtringита. Однако, такая фаза содержит практически в три раза меньшее количество гидратной воды, чем молекула этtringита и идентифицируется только при термогравиметрическом исследовании.

Низкосульфатная высокотемпературная форма соответствует формуле $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Совпадение эндотермических эффектов и дифракционных максимумов высокотемпературных и низкотемпературных сульфогидроалюминатных фаз объясняется наличием в их составе большого количества одинаковых структурных элементов.

Проведенные нами ранее исследования показывают, что в смесях синтезированного C_3A с гипсом при высоких температурах не образуется высокосульфатная форма. А при взаимодействии смесей гидроксидов кальция и алюминия с гипсом высокосульфатная форма образуется одновременно с низкосульфатной в смесях состава 3:1:3, но преобладающим продуктом высокосульфатная форма является в смесях состава 2:1:2.

Причиной образования различных фаз на основе C_3A является быстрое образование

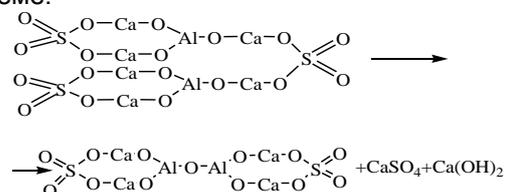
при повышенных температурах кубического гидроалюмината кальция $\text{Ca}_3\text{HAl}_2\text{O}_5(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (тригидроксигидродиортоалюминат кальция, гидрат), со схемой валентных связей:



. Образование C_3AH_6 при взаимодействии гидроксидов кальция и алюминия происходит постепенно через стадии промежуточных соединений, характеризующихся меньшей основностью.

При наличии достаточного количества гипса на основе этого соединения может образоваться двойная соль $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Двухсульфатная сульфогидроалюминатная фаза может образоваться не только при взаимодействии гидроалюмината кальция с гипсом в условиях повышенных температур, но и при разложении высокосульфатной фазы, сформировавшейся в нормальных условиях. На первом этапе разложение этtringита протекает с выделением гидроксида кальция и сульфата кальция по схеме:



В ходе этой реакции происходит превращение анионов AlO_3^{3-} в анионы $\text{Al}_2\text{O}_5^{4-}$. На рисунке 3 приведены термограммы этtringита, полученного при смешивании насыщенного раствора гидроксида кальция с раствором сульфата алюминия через 1 и 3 суток выдержки при постоянной температуре равной 60°C (кривые 1 и 2 соответственно). На кривой 1 присутствуют глубокий эндотермический эффект при 150°C , принадлежащий этtringиту, небольшие эндозффекты гидроксида алюминия при 270°C и карбоната кальция при 820°C . На рентгенограмме твердой фазы, полученной при взаимодействии растворов в течение 1 суток (рисунок 4, кривая 1) четко фиксируются дифракционные максимумы этtringита при $9,68; 5,61; 4,67; 3,86 \cdot 10^{-1}$ нм, пики $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $7,56; 4,27; 2,67 \cdot 10^{-1}$ нм. Кроме того, на рентгенограмме имеются линии небольшой интенсивности принадлежащие гиббситу и бемиту. По мере увеличения времени взаимодействия растворов до трех суток в составе образующихся фаз увеличивается количество гипса, о чем свидетельствует появление на кривой ДТА двойного эндотермического эффекта при 145 и 170°C , и снижается содержание этtringита за счет его частичного разложения углекислым газом воздуха. На рентгенограмме интенсивность линий этtringита снижается, а линий гипса увеличивается.

Гидроксид кальция выделяется в процессе разложения этtringита и интенсивно карбонизируется в условиях автоклавной обработки. На рентгенограмме запаренного этtringита (рисунок 4, кривая 3) основные дифракционные эффекты при $9,86; 5,66; 4,73; 3,89; 2,78; 2,56; 2,21 \cdot 10^{-1}$ нм принадлежат

высокотемпературной этtringитоподобной фазе $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, появляются линии $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ значительной интенсивности при $6,05; 3,49; 3,01; 2,83; 1,84 \cdot 10^{-1}$ нм и линии CaCO_3 . Эффекты низкосульфатной гидроалюминатной фазы и несвязанного гидроксида алюминия на термограмме и рентгенограмме отсутствуют.

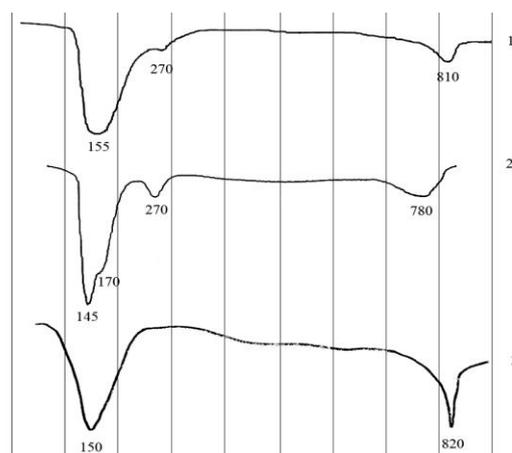


Рисунок 3. Термограммы этtringита, полученного при смешивании насыщенного раствора гидроксида кальция с раствором сульфата алюминия: 1 – 1 сутки; 2 – 3 суток; 3 – после запаривания

На термограмме запаренного этtringита (рисунок 3, кривая 3) присутствует только два глубоких эндотермических эффекта, при 150 и 820°C . Первый эффект принадлежит высокотемпературной двухсульфатной фазе состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Второй эффект относится к CaCO_3 , образующемуся при карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

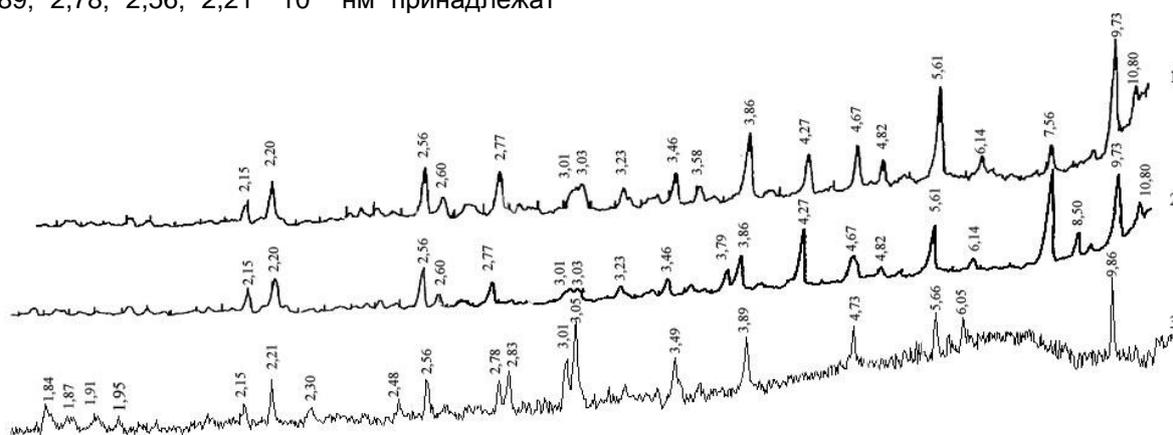


Рисунок 4. Рентгенограммы этtringита, полученного при смешивании насыщенного раствора гидроксида кальция с раствором сульфата алюминия: 1 – 1 сутки; 2 – 3 суток; 3 – после запаривания

Петрографические исследования синтезированной в автоклавных условиях высокосульфатной фазы состава

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и запаренного этtringита показывают, что морфология сформировавшихся фаз идентична и представля-

СОСТАВ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЕВОАЛЮМИНАТНЫХ ГИДРАТНЫХ ФАЗ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

на преимущественно игольчатой формой кристалла. Также в обоих препаратах присутствовали в небольшом количестве длинные призматические кристаллы, и наблюдалось расщепление кристаллов с образованием «двулистников». Средний показатель светопреломления кристаллов $n_{sp} = 1,464 \pm 0,004$, характерный для этtringита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что с повышением температуры в условиях автоклавной обработки этtringит не превращается в низкосульфатную AFm-фазу, а переходит в этtringитоподобную высокосульфатную форму сульфогидроалюмината кальция с выделением гидроксида кальция и гипса, который в данных условиях существует в виде полугидрата.

На основании выполненных исследований можно считать, что при повышенных температурах в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{CaSO}_4$ образуется два вида сульфогидроалюминатов кальция: низкосульфатный $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и высокосульфатный $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

При наличии в составе вяжущих трехкальциевого алюмината при повышенных температурах его взаимодействие с сульфатом кальция приводит к образованию низкосульфатной формы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самченко С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов. – М: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1998. – С. 152.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ СОСТАВА НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «МАЙСКОЕ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

О.М. Горелова, А.В. Гайворонская, М.Ю. Беспалова

В работе представлены исследования по определению фракционного состава нефти месторождения «Майское» (Томская область) с помощью анализа Энгелера и разгонки по истинным температурам кипения. Оценена целесообразность переработки данной нефти с использованием малоотходной технологии «БИМТ».

ВВЕДЕНИЕ

Нефтехимическая промышленность – часть химического комплекса, основанная на продуктах переработки нефти и природного газа – принадлежит к числу наиболее быстро развивающихся отраслей. За относительно короткий исторический срок она завоевала прочные позиции практически на всех континентах, составляя значительную долю в экономике многих стран [1].

В то же время нефтехимия является одной из наиболее экологически неблагоприятных отраслей отечественной промышленности.

Предприятия нефтеперерабатывающей промышленности России в последнее время ежегодно выбрасывают в атмосферу более 2,5 млн. т загрязняющих веществ, сжигают около 6 млрд. м³ нефтяного газа, забирают из

водоемов 740 млн. м³ пресной воды. В связи с этим просто необходимо искать различные пути по снижению воздействия нефтеперерабатывающих производств на окружающую природную среду [2].

Нефть – исчерпаемый природный ресурс, обладающий колоссальной потребительской ценностью. Это сложное по составу, многокомпонентное сырье, эффективность использования которого зависит от способа его переработки.

Выбор направления переработки нефти и ассортимента получаемых нефтепродуктов определяется физико-химическими свойствами нефти, уровнем технологии нефтеперерабатывающего завода и настоящей потребности хозяйств в товарных нефтепродуктах. Различают три основных варианта переработки нефти [3]:

- 1) топливный;
- 2) топливно-масляный;