

*Р. М. Ворожбян, д-р техн. наук Г. Н. Шабанова,
канд. техн. наук А. Н. Корогодская,
д-р техн. наук С. М. Логвинков,
канд. техн. наук Т. Д. Рыщенко¹
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина;*

*¹Харьковская национальная академия городского хозяйства,
г. Харьков, Украина)*

Обоснование возможности использования отхода никелевого катализатора в производстве глиноземистого цемента

Введение

В современных условиях развития рыночной экономики большое внимание уделяется разработкам ресурсоэнергосберегающих технологий производства строительных материалов. В связи с этим растет актуальность создания новых эффективных тугоплавких цементов, которые смогут обеспечить надежную и долговечную работу высокотемпературных агрегатов.

Глиноземистый цемент является дорогостоящим огнеупорным вяжущим материалом. На территории Украины нет месторождений основного компонента (бокситов), входящего в сырьевой состав глиноземистого цемента в виде глиноземсодержащего компонента. Вследствие этого актуальной является разработка новых составов глиноземистых вяжущих с использованием побочных материалов, содержащих сходные по химическому составу сырьевые компоненты, которыми можно заменить традиционные, не изменяя свойств конечной продукции [1].

ПрАТ «Северодонецкое объединение АЗОТ» является мощнейшим предприятием Украины, производящим разнообразную химическую продукцию. При этом в большинстве переделов производства используются различные виды катализаторов, нанесенные, чаще всего, на керамическую подложку. После отработки основного срока эксплуатации катализатор подлежит утилизации. Таким образом, возникает возможность разработки глиноземистого цемента с использованием отработанного никелевого катализатора ГИАП-36, с содержанием 80 мас. % Al_2O_3 и 20 мас. % NiO. Исходя из химического состава, данный отход

может быть введен в состав сырьевой смеси вяжущего вместо технического глинозема Г-00 (ДСТУ 69-12-94) [2].

Экспериментальная часть

Исходная сырьевая смесь, состоящая из отхода катализатора и кальцийсодержащего отхода шлама водоочистки ПрАТ «Северодонецкое объединение АЗОТ» в соотношении 1 : 1, готовилась мокрым способом, обжиг образцов производился при температуре 1350—1380 °С с изотермической выдержкой 3 ч в лабораторной криптолово́й печи. С помощью рентгенофазового анализа (рис. 1.) установлено, что основными клинкерными материалами полученного глиноземистого цемента являются $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,403; 2,438; 2,534; 2,851; 3,715$ м), CaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 2,403; 2,534; 2,851; 2,97; 3,715; 4,049$ м), CaAl_4O_7 ($d \cdot 10^{-10} = 2,021; 2,219; 2,403; 2,438$ м), а также NiAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 2,021; 2,438; 2,851; 4,67$ м).

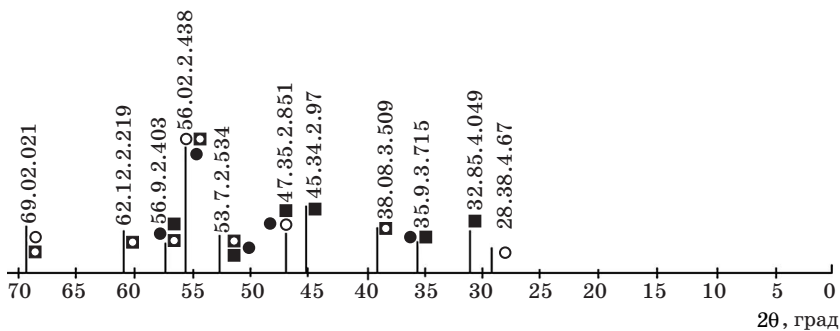


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма клинкера глиноземистого цемента на основе отходов химических производств:

○ — NiAl_2O_4 ; ● — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; ■ — CaAl_2O_4 ; □ — CaAl_4O_7

Результаты определения физико-механических свойств полученного глиноземистого цемента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства разработанного глиноземистого цемента

Условия твердения	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте	
		3 суток	7 суток
В воде	0,29	28	29
Во влажных условиях	0,29	40,5	43

Установлено, что полученные цементы относятся к гидравлическим вяжущим материалам с водоцементным отношением 0,29; являются быстротвердеющими (прочность при сжатии в возрасте 3 суток твердения составляет 28—40,5 МПа), высокопрочными (прочность при сжатии в возрасте 7 суток твердения составляет 29—43 МПа) материалами.

Поскольку в результате обжига сырьевой смеси установлено сосуществование никелевой шпинели с основными минералами глиноземистого цемента — алюминатами кальция, возникла необходимость детального изучения субсолидусного строения трехкомпонентной системы $\text{CaO—NiO—Al}_2\text{O}_3$, описывающего представленные взаимодействия.

Полного субсолидусного строения трехкомпонентной системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—NiO}$ в доступной литературе не обнаружено. Бинарные системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO—Al}_2\text{O}_3$ и CaO—NiO изучены достаточно подробно [3].

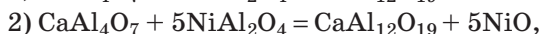
Авторами [4] был изучен алюминат никеля NiAl_2O_4 , который образовался в смеси кристаллических оксидов, а также при нагревании осажденных гидроксидов. Цвет сырьевой смеси NiO с Al_2O_3 при нагревании до температуры 690 °С — серый, затем при 730 °С — светло-зеленый, по мере повышения температуры образец темнеет. Заметное образование NiAl_2O_4 наблюдается при температуре 700 °С; на рентгенограммах линии этого соединения были идентифицированы при температуре 1000 °С. При 1100 °С отмечено полное взаимодействие оксидов с образованием указанного шпинелида.

Терск и Уайтман [3] обратили внимание на роль газовой фазы при высокотемпературном взаимодействии указанных оксидов.

Соединение NiAl_2O_4 кристаллизуется в кубической системе ($\alpha = 8,04 \text{ \AA}$) имеет показатель преломления 1,875, плавится при температуре 2020 °С. По данным Шмальцрида [10], Al_2O_3 обладает большой растворимостью в NiAl_2O_4 , а NiO не растворяется [11].

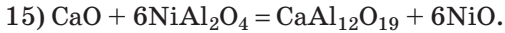
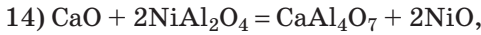
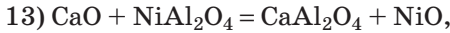
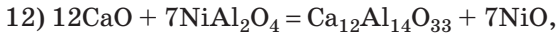
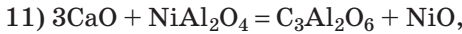
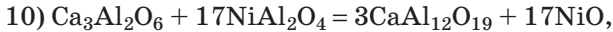
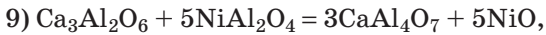
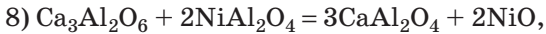
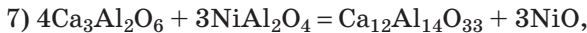
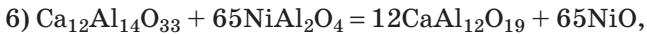
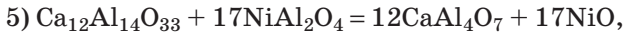
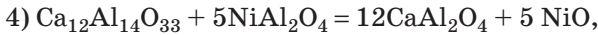
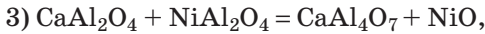
Для проведения анализа взаимных реакций в системе $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—NiO}$ использовались термодинамические данные для алюминатов кальция и никеля, представленные в табл. 2.

В данной работе был проведен термодинамический анализ 15 взаимных реакций в интервале температур 298—2000 К с шагом 100 К:



Термодинамические данные для расчета

№	Соединение	ΔH_{298}^0 , Дж/МОЛЬ	ΔS_{298}^0 , Дж/(МОЛЬ · К)	$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$			Источ- ники
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	CaO	-635,13	39,74	49,62	4,51	6,94	[4; 5]
2	Ca ₃ Al ₂ O ₆	-3587,36	205,43	260,57	19,16	50,24	[5]
3	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	-19429,24	1045,58	1263,40	274,05	231,37	[5]
4	CaAl ₂ O ₄	-2325,88	114,22	150,62	24,93	33,30	[5]
5	CaAl ₄ O ₇	-3978,56	177,82	276,52	22,92	74,47	[5]
6	CaAl ₁₂ O ₁₉	-11223,67	345,14	796,97	128,58	205,99	[9]
7	Al ₂ O ₃	-1676,05	50,92	115,02	11,80	35,06	[6]
8	NiAl ₂ O ₄	-1915,40	92,50	159,20	23,34	30,752	[7]
9	NiO	-239,74	37,99	46,78	8,46	—	[8]



Результаты расчетов величины свободной энергии Гиббса для указанных реакций представлены в табл. 3.

В результате проведенных термодинамических расчетов установлено, что для основной исследуемой реакции (3), предполагающей сосуществование фаз CaAl₂O₄ и NiAl₂O₄ ниже температуры 1467 К, наблюдается изменение направления реакции в сторону образования конноды CaAl₄O₇—NiO.

Таблица 3

Результаты расчетов величины свободной энергии Гиббса

№ реак- ции	Величина свободной энергии Гиббса, кДж/моль, при температуре, К						
	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	-529,77	-541,44	-558,03	-578,86	-603,58	-631,92	-663,69
2	-517,45	-533,12	-553,42	-577,76	-605,71	-636,96	-671,27
3	-12,11	-8,31	-4,61	-1,10	2,13	5,03	7,57
4	136,30	138,36	137,78	134,67	129,09	121,10	110,75
5	-9,08	38,54	82,45	121,43	154,65	181,51	201,63
6	6345,80	6535,80	6778,00	7067,00	7397,00	7764,00	8166,00
7	75,90	74,54	74,35	76,23	80,80	88,50	99,69
8	53,05	53,22	53,03	53,72	52,47	52,40	52,61
9	16,70	28,27	39,20	49,41	58,86	67,51	75,33
10	1605,42	1652,59	1713,31	1786,02	1869,69	1963,30	2066,43
11	30,04	34,97	39,49	43,62	47,36	50,7	53,66
12	196,08	214,44	232,35	250,74	270,24	291,32	314,33
13	27,69	29,40	30,84	32,11	33,27	34,36	35,42
14	15,58	21,08	26,23	31,01	35,40	39,40	42,99
15	-545,15	-562,52	-584,27	-609,88	-638,93	-671,33	-706,69

Для подтверждения результатов теоретических исследований в лабораторных условиях были изготовлены 2 образца, состоящие из химически чистых соединений NiO, Al₂O₃ и CaCO₃, и обожжены при температурах 1100 и 1380 °С в лабораторной криптоловой печи с температурной выдержкой 3 ч и резким охлаждением образцов. После обжига у образца, выдержанного при температуре 1380 °С, наблюдается более интенсивное темно-голубое окрашивание, свидетельствующее об образовании никелевой шпинели, и значительное увеличение прочности. Значительная усадка образца не наблюдалась.

Данные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового метода анализа, в результате чего установлено, что в образце, обожженном при температуре 1100 °С, четко идентифицируются пики, соответствующие соединениям NiAl₂O₄, CaAl₂O₄ и CaAl₄O₇. В значительных количествах присутствуют исходные компоненты NiO и Al₂O₃, что свидетельствует о незавершенности твердофазового синтеза. В то же время, по интенсивности пиков

можно предполагать, что наиболее вероятным является сосуществование фаз CaAl_4O_7 с NiO . В образце, обожженном при температуре 1380°C (рис. 2), четко идентифицируются только пики, соответствующие соединениям NiAl_2O_4 , CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 , что свидетельствует о преимущественном сосуществовании фаз CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 и NiAl_2O_4 .

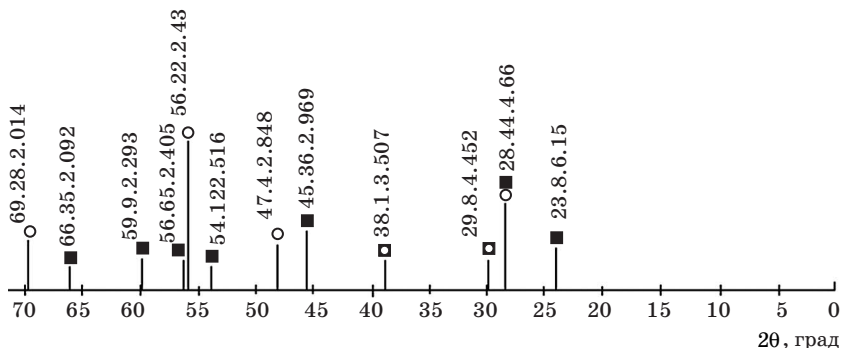


Рис. 2. Штрих-рентгенограмма образца, состоящего из химически чистых соединений NiO , Al_2O_3 и CaCO_3 , обожженного при температуре 1380°C
 ○ — NiAl_2O_4 ; ■ — CaAl_2O_4 ; ◻ — CaAl_4O_7

Представленные результаты полностью подтверждают проведенные термодинамические расчеты.

По результатам представленных расчетов величины свободной энергии Гиббса в системе $\text{CaO—NiO—Al}_2\text{O}_3$ сосуществуют пары фаз, что предопределяет существование 6 коннод, разбивающих систему на 7 элементарных треугольников.

Заключение

В результате проведенных термодинамических расчетов субсолидусного строения трехкомпонентной системы $\text{CaO—NiO—Al}_2\text{O}_3$ установлено, что для основной исследуемой реакции (3), предполагающей сосуществование фаз CaAl_2O_4 и NiAl_2O_4 , ниже температуры 1467 K наблюдается изменение направления реакции в сторону образования пары $\text{CaAl}_4\text{O}_7—\text{NiO}$, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

Таким образом, в результате теоретических и экспериментальных расчетов установили возможность разработки глиноземистого цемента с использованием отработанного никелевого ка-

тализатора ГИАП-36, что позволит утилизировать отработанный катализатор и расширить сырьевую базу Украины.

Библиографический список

1. *Ворожбян Р. М.* К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Ворожбян Р. М., Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н. // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХП». — Х. : НТУ «ХП», 2011. — Вип. 27. — С. 164—173.
2. Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / [Ворожбян Р. М., Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н., Костыркин О. В.] // Зб. наук. праць Укр. держ. академії залізничного транспорту. — Х. : УкрДАЗТ, 2011. — Вип. 122. — С. 288—292.
3. *Phillips B.* Phase Equilibria in the System NiO—Al₂O₃—SiO₂ / Phillips B., Hutta J. J., Warshaw I. // J. Amer. Ceram. Soc. — 1963. — Vol. 46, № 12. — P. 579—583.
4. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / [Бережной А. С., Питак Я. Н., Пономаренко А. Д., Соболев Н. П.]. — К. : УМК ВО, 1992. — 172 с.
5. *Бобкова Н. М.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. — Минск : Вышэйша школа, 2007. — 301 с.
6. *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. — М. : Химия, 1978 — 360 с.
7. *Кубашевский О.* Металлургическая термодинамика / О. Кубашевский. — М. : Металлургия, 1982 — 392 с.
8. *Вуд Д.* Термодинамика для геологов / Д. Вуд, Б. Фрейзер. — М. : Мир, 1981. — 184 с.
9. Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы СаО—MgO—Al₂O₃ / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Шабанова Г. Н. [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. — 2006. — № 2. — С. 2—6.
10. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1970. — 544 с.
11. *Бабушкин В. И.* Термодинамика силикатов / Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с.

Рецензент к. т. н. Солошенко Л. Н.