

*О. А. Гамова¹, С. В. Левадная¹, д-р техн. наук Г. Н. Шабанова¹,
д-р техн. наук А. Н. Корогодская¹, Е. П. Авдеева¹,
канд. техн. наук О. В. Костыркин²
(¹НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина;
²Украинский государственный университет
железнодорожного транспорта, г. Харьков, Украина)*

Отработанные кобальтсодержащие катализаторы в ресурсосберегающей технологии огнеупорных цементов

Введение

В свете научно-технической революции вопросы, связанные с природными ресурсами, выдвинулись в число самых насущных вопросов современности. В связи с бурным развитием производительных сил, ведущим к поглощению огромных количеств природного сырья, проблемы обеспеченности основными его видами приобрели особую актуальность.

В связи с сокращением сырьевой базы и ухудшением экологической обстановки целесообразно перерабатывать образующиеся отходы в продукты, пригодные для последующего использования. К числу отходов, которые можно рассматривать как вторичное сырье, относятся отработанные катализаторы [1—2].

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что до 1990 г. проблеме утилизации отработанных катализаторов не уделялось достаточного внимания и только в последнее время стали появляться работы по их рациональному использованию. Известны два основных направления переработки: селективное извлечение ценных компонентов, имеющих коммерческое значение, и использование отработанных катализаторов в качестве сырья для получения новых катализаторов или других материалов.

Одной из самых ресурсоемких отраслей промышленности является цементная, в частности, производство огнеупорных цементов, необходимых для создания качественных жаропрочных бетонов, обладающих высокими и стабильными физико-механическими свойствами, благодаря чему они являются полными аналогами огнеупоров, однако имеющими перед ними ряд преимуществ.

К наиболее распространенным относится огнеупорный глиноземистый цемент, широко используемый в настоящее время в огнеупорных бетонах, набивных и торкрет-массах, способных противостоять одновременному действию комплекса агрессивных факторов (повышенная температура, коррозионная среда, давление), для различных отраслей промышленности, а также барийсодержащий цемент, который успешно применяется для создания тяжелых радиационностойких бетонов. Для этих цементов в качестве основного исходного сырьевого материала используются бокситы. Возможность применения отходов производства для изготовления глиноземистого и барийсодержащего цементов в качестве исходного сырья является актуальной проблемой [3—6].

В связи с ужесточением экологических стандартов, ограничивающих содержание серы и азота, а также полициклических ароматических углеводородов в моторных топливах, актуальным является совершенствование процессов глубокой гидроочистки дизельных и вакуумных дистиллятов. В основе получения подобных топлив лежит использование современных высокоактивных катализаторов гидроочистки.

В последние десятилетия на украинских нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) в процессе риформинга используют импортные катализаторы изомеризирующего типа, поскольку по экологическим нормам в бензинах ограничивается содержание ароматических углеводородов. Для обеспечения долгосрочной эксплуатации этих катализаторов проводят предварительную гидроочистку сырья на алюмо-кобальт-молибденовых катализаторах от серы, азота, оксида углерода. Применяемые катализаторы марок ГО, ГПС, ДТ (Россия), HDS, KF (Нидерланды) содержат оксиды молибдена, кобальта или никеля, наносимые на оксид алюминия. Используемые катализаторы имеют очень высокую термическую стойкость, длительный срок службы, устойчивость к каталитическим ядам. Срок службы таких катализаторов составляет 4—6 лет. Они имеют достаточно высокую активность в реакциях насыщения непредельных углеводородов, разрыва связей C—N, C—O, поэтому используются для очистки практически всех нефтяных фракций [7—9].

На ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» при конверсии углеводородов используют кобальтсодержащие катализаторы, которые после завершения промышленного цикла содержат 82—87 мас. % Al_2O_3 и 13—16 мас. % CoO , что позволяет использовать их как алюминийсодержащее сырье при производстве специальных цементов.

В настоящей работе на примере отработанного кобальтсодержащего катализатора гидрирования серосодержащих органических соединений марки ГПС-4Ш показана возможность использования отработанных катализаторов для изготовления глиноземистого и барийсодержащего цементов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных сырьевых материалов были использованы: углекислый барий технический (ТУ 95-2326-91), углекислый кальций технический (ГОСТ 4530—76), отработанный катализатор ГПС-4Ш, содержащий при пересчете на прокаленное вещество при 550 °С: 13 мас. % CoO, 87 мас. % Al₂O₃, оксид кобальта марки «ч» (ТУ 6-09-2645-78).

В соответствии с ранее проведенными теоретическими исследованиями [10—12] для проведения экспериментов был задан фазовый состав ряда композиций, в которых в процессе синтеза должны образовываться гидравлически активные алюминаты кальция и бария, а также огнеупорная кобальтовая шпинель.

Заданные химический и фазовый составы разрабатываемых композиций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Заданные химический и фазовый составы разрабатываемых композиций

№ п/п	Химический состав, мас. %					Фазовый состав, мас. %		
	BaO	Al ₂ O ₃	CoO	CaO	Fe ₂ O ₃ , сверх 100 %	BaAl ₂ O ₄	CaAl ₂ O ₄	CoAl ₂ O ₄
1	24	51	25	—	—	40	—	60
2	24	51	25	—	1	40	—	60
3	24	51	25	—	2	40	—	60
4	24	51	25	—	3	40	—	60
5	—	63	11	26	—	—	75	25
6	—	61	21	18	—	—	50	50
7	—	59	32	9	—	—	25	75
8	—	59	32	9	2	—	25	75

Помол и тщательное смешивание сырьевых компонентов проводили в виде шлама в лабораторной фарфоровой шаровой мельнице до полного прохождения через сито № 0063 (влажность смеси составила 40—50 мас. %). Полученный сырьевой шлам высушили при температуре 105—110 °С, после чего

на гидравлическом прессе были сформованы образцы цилиндрической формы диаметром и высотой 20 мм при удельном давлении прессования 20 Н/мм².

Обжиг образцов производили в криптоловой печи при температурах 1500—1750 °С в зависимости от заданного фазового состава. Скорость подъема температуры в печи составляла 50—70 °С/мин, измерение температуры производили с помощью оптического пирометра. Изотермическая выдержка при максимальной температуре составила 2 ч. Образцы после обжига резко охлаждали и измельчали до полного прохождения через сито № 0063.

Для снижения температуры синтеза в сырьевые смеси составов № 2, 3, 4 и 8 был введен Fe₂O₃ в количестве до 3 %, что позволило снизить температуру обжига на 200 °С.

Определение нормальной плотности и сроков схватывания теста проводили с использованием прибора Вика [13]. Фазовый состав исследуемых цементных образцов контролировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (анод медный, фильтр никелевый, анодное напряжение 35 кВ, анодный ток 20 мА). Температуру плавления определяли расчетным путем по методике [14].

Результаты и их обсуждение

Штрих-рентгенограммы клинкеров наиболее перспективных составов № 4, 6 и 8 приведены на рис. 1—3.

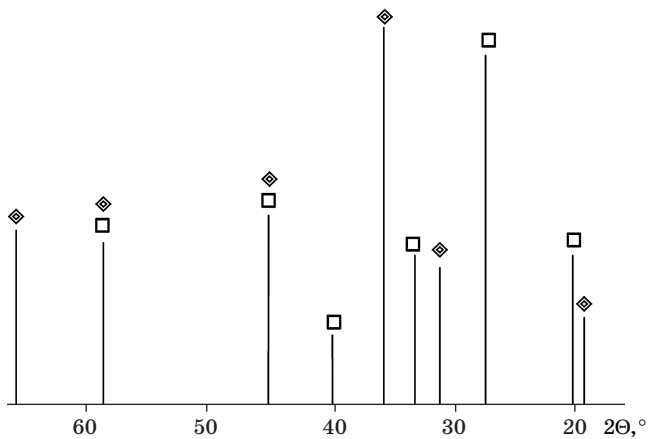


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма клинкера состава № 4:

◆ — CoAl₂O₄, □ — BaAl₂O₄

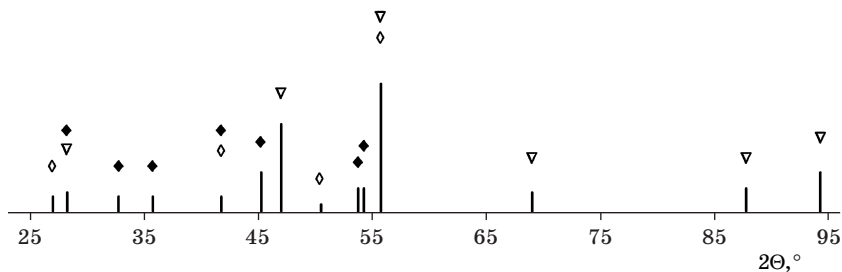


Рис. 2. Штрих-рентгенограмма клинкера состава № 6:
 ◆ — CaAl_2O_4 , ▽ — CoAl_2O_4 ; ◇ — $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

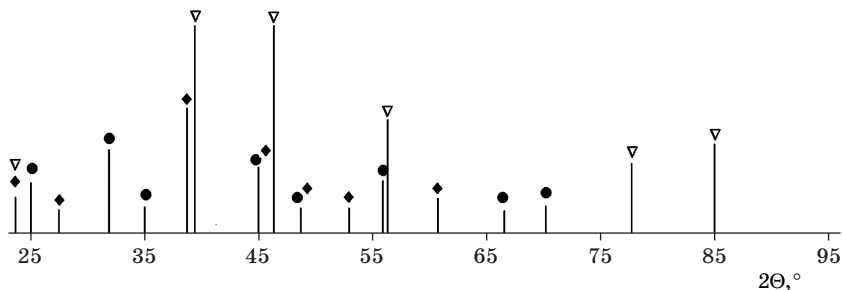


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма клинкера состава № 8:
 ◆ — CaAl_2O_4 , ▽ — CoAl_2O_4 ; ● — CaAl_4O_7

Установлено, что в образцах № 1, 2, 3 и 4 основными фазами являются BaAl_2O_4 ($d = 0,315; 0,261; 0,226; 0,201; 0,179$ нм) и CoAl_2O_4 ($d = 0,446; 0,286; 0,244; 0,202; 0,156; 0,1429$ нм). В состав образцов составов № 5 и 6 входят фазы CaAl_2O_4 ($d = 0,467; 0,317; 0,297; 0,296; 0,253; 0,252; 0,239; 0,219; 0,188$ нм), CoAl_2O_4 ($d = 0,446; 0,286; 0,244; 0,202; 0,156; 0,1429$ нм) и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ($d = 0,489; 0,299; 0,268; 0,245; 0,219; 0,1995; 0,161$ нм). Составы образцов № 7 и 8 представлены фазами CaAl_2O_4 ($d = 0,467; 0,317; 0,297; 0,296; 0,253; 0,252; 0,239; 0,219; 0,188$ нм), CaAl_4O_7 ($d = 0,444; 0,35; 0,308; 0,273; 0,259; 0,243; 0,205; 0,153$ нм) и CoAl_2O_4 ($d = 0,446; 0,286; 0,244; 0,202; 0,156; 0,1429$ нм).

Введение оксида железа не вызвало изменений фазового состава опытных композиций, что подтверждается отсутствием соответствующих пиков на полученных штрих-рентгенограммах. В связи с чем можно предположить, что, либо оксид железа внедрился в атомные решетки основных фаз, либо содержится в очень малых количествах.

Фазовый состав полученных образцов соответствует заданному фазовому составу разрабатываемых композиций (табл. 1), кроме составов № 7 и 8, в которых, кроме предполагаемых фаз, присутствует еще фаза CaAl_4O_7 , которая имеет положительное влияние на вяжущие свойства получаемых цементных композиций.

Таким образом, в состав разработанных композиций входят как гидравлически активные алюминаты кальция и бария, которые будут придавать цементам повышенную прочность, так и кобальтовая шпинель, обеспечивающая огнеупорность составов.

Результаты физико-механических испытаний кобальтсодержащих цементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства и расчетные температуры плавления кобальтсодержащих цементов

№ композиции	В/Ц	Сроки схватывания, ч—мин		Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , в возрасте, суток			Расчетная температура плавления, °С
		начало	конец	3	7	28	
1	0,25	1—30	3—20	34,2	37,8	43,7	1827
2	0,25	1—45	3—55	39,9	44,1	49,8	1707
3	0,23	1—50	4—45	41,9	45,4	52,9	1697
4	0,24	2—00	5—25	48,6	51,2	58,9	1687
5	0,23	1—20	6—00	15,6	22,2	28,9	1600
6	0,23	0—55	5—50	20,4	40,4	58,6	1727
7	0,23	0—45	5—40	26,4	34,7	36,0	1927
8	0,22	0—37	5—45	48,9	51,2	62,8	1727

По нашему мнению, увеличение значений предела прочности при сжатии для композиций № 1—4 и № 5—8 связано с увеличением в составе полученных клинкеров конгломератов, содержащих ряд ограниченных твердых растворов, которые имеют дефектную структуру, что, в свою очередь, играет положительную роль в повышении механической прочности образцов.

Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод, что полученные экспериментальные композиции обладают высокими вяжущими свойствами, являются высокопрочными — до 62 Н/мм², быстросхватывающимися — начало схватывания от 37 мин до 2 ч, конец — от 3 ч 20 мин до 6 ч, быстротвердеющими — прочность при сжатии через 3 суток твердения —

до 49 Н/мм²; вяжущими воздушно-влажного твердения с водоцементным соотношением 0,22—0,25. По своим свойствам они не уступают глиноземистому и барийсодержащему цементам, получаемым на основе глинозема.

Наиболее перспективными с точки зрения повышенной прочности среди барийсодержащих композиций является состав № 4, имеющий прочность при сжатии в возрасте 28 суток — 59 Н/мм², а среди кальцийсодержащих — состав № 8, характеризующийся прочностью при сжатии в возрасте 28 суток 63 Н/мм².

Заключение

На основании проведенных исследований установлена возможность получения огнеупорных цементов по ресурсосберегающей технологии с использованием отработанных кобальтсодержащих катализаторов гидрогенизационных процессов. Полученные цементы, содержащие алюминаты кальция и бария, а также кобальтовую шпинель, характеризуются высокими показателями прочности — до 62 Н/мм² в возрасте 28 суток твердения, являются быстросхватывающимися — начало схватывания от 37 мин до 2 ч, конец — от 3 ч 20 мин до 6 ч, быстротвердеющими — прочность при сжатии через 3 суток твердения — до 49 Н/мм²; вяжущими воздушно-влажного твердения с водоцементным соотношением 0,22—0,25 и имеющими высокие температуры плавления (1600—1900 °С). Полученные цементы не уступают по своим свойствам глиноземистым и барийсодержащим цементам, изготовленным по традиционной технологии, и рекомендуются для использования при разработке составов неформованных огнеупоров (огнеупорных бетонов, набивных и торкрет-масс), в том числе и радиационностойких (в случае барийсодержащих составов), для различных отраслей промышленности.

Библиографический список

1. *Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания* : справочник / Алленштейн Й., Барта П., Бартель Х. и др. ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. И. Г. Очаговой. М. : Интернет Инжиниринг, 2010. 392 с.
2. Теоретичні принципи створення сучасних поліфункціональних матеріалів з використанням відходів промисловості / Шабанова Г. М. та ін. // *Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка*. 2006. Вип. 22. С. 105—109.
3. Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. М. : Стройиздат, 1988. 272 с.

4. Барийсодержаще оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г. Н. Шабанова. Х. : НТУ «ХПИ», 2006. 280 с.

5. Разработка огнеупорных бетонов на основе барийсодержащего глиноземистого цемента / О. В. Миргород // *Зб. наук. пр. «ВАТ УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного»*. Х. : Каравела, 2006. № 106. С. 78—82.

6. Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / Ворожбян Р. М., Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н., Костыркин О. В. // *Зб. наук. пр. УкрДАЗТ*. Х. : УкрДАЗТ, 2011. Вып. 122. С. 288—292.

7. Новый способ восстановления активности нанесенных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов глубокой гидроочистки после окислительной регенерации / Будуква С. В., Климов О. В., Носков А. С. // *Катализ в пром-сти*. 2015. Вып. 3. С. 29—35.

8. *Практический курс гетерогенного катализа* / Ч. Сеттерфилд. М. : Мир, 1984. 520 с.

9. *Ультразвук в гетерогенном катализе* / А. В. Роменский, В. В. Казаков, Г. И. Гринь и др. Северодонецк : ОАО СГТ, 2006. 289 с.

10. Анализ твердофазных равновесий в системе $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Ч. 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в субсолидусе системы $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / Г. Н. Шабанова и др. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2016. № 7—8. С. 3—10.

11. Анализ твердофазных равновесий в системе $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Ч. 2. Геометро-топологический анализ субсолидусного строения системы $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / Г. Н. Шабанова и др. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2016. № 7—8. С. 11—14.

12. Анализ твердофазных реакций в системе $\text{CoO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / О. В. Костыркин и др. // *Вісник НТУ «ХПІ»*. Х. : НТУ «ХПІ», 2016. № 22 (1194). С. 101—106.

13. *Практикум по химической технологии вяжущих материалов* / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. М. : Высш. шк., 1973. 504 с.

14. Binary mixture of UO_2 on other oxygen / Epstein L. F., Howland W. H. // *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 36, No 10. P. 334—335.

References (transliterated)

1. Y. Allenstein, P. Barta, H. Bartel, C. Batt-Michel, F. Brunk, B. Buchberger, G. Buchebner, M. Bugajski, H. Düsinger, W. Eckstein, A. Fiskel, R. Freibe, E. Goerens, J. Harstenstein, V. Hesse, D. Neumannskämper, W. Kleinger, H.-J. Kleischat, H. Körber, V. Krasselt, R. Krebs, H. Lang, H. Leistner, E. Leopold, P. Leukel, C. Majcenovic, E. Neukunft, K.-T. Piel, S. Pirker, J. Puhl, A. Rendtel, H. Routhfuss, G. Routschka, K. Santowski, S. Stagnes, P. Umland, H. Wuthnow. *Ogneupornyje materialy. Struktura, svoystva, ispytaniya: spravochnik*. [Refractory Materials. Structure, Properties, Tests: Manual]. Translated from German by I. G. Oshagova. Moscow: Internet Engineering Publ., 2010, 392 p. (in Russian).

2. Shabanova H. M. Teoretychni pryntsyypy stvorenyya suchasnykh polifunktional'nykh materialiv z vykorystannya vidkhodiv promyslovosti [Theoretical principles of creation of modern polyfunctional materials on the use of industrial waste]. *Budivel'ni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika* [Building materials, products and sanitary equipment]. 2006, iss. 22, pp. 105—109 (in Ukrainian).

3. Kuznetsova T. V., Talaber Y. *Glinozemisty tsement* [Alumina Cement]. Moscow: Stroizdat, 1997, 272 p. (in Russian).

4. Shabanova G. N. *Bariysoderzhashche oksidnyye sistemy i vyazhushchiye materialy na ikh osnove* [Barium-containing oxide systems and binders based on them]. Kharkov: NTU “KhPI”, 2006. 280 p. (in Russian).

5. Mirgorod O. V. Razrabotka ognepornykh betonov na osnove bariysoderzhashchego glinozemistogo tsementa [Development of refractory concretes based on barium-containing alumina cement]. *Zb. nauk. pr. VAT “UkrNDIVohnetryviv im. A. S. Berezhnogo”* [Coll. Sci. Proc. of the OJSC “The Ukrainian research institute of refractories named after A. S. Berezhnoy”]. Kharkov: Karavela Publ., 2006, no. 106, pp. 78—82 (in Russian).

6. Vorozhbiyan R. M., Korogodskaya A. N., Shabanova G. N., Kostyrkin O. V. Ustanovleniye vozmozhnosti ispol'zovaniya otkhodov promyshlennosti v proizvodstve glinozemistogo tsementa [Establishment of the possibility of using industrial waste in the production of alumina cement]. *Zb. nauk. pr. UkrDAZT* [Coll. sci. proc. Ukr-SURT]. Kharkov, Ukrainian State University of Railway Transport, 2011, no. 122, pp. 288—292 (in Russian).

7. Budukva S. V., Klimov O. V., Noskov A. S. Novyy sposob vosstanovleniya aktivnosti nanesennykh $\text{SoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorov glubokoy gidroochistki posle oksislitel'noy regeneratsii [A new method for recovering the activity of supported $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts of deep hydrotreatment after oxidative regeneration]. *Kataliz v prom-sti* [Catalysis in Industry]. Moscow: LLC “Kalvis”, 2015, no. 3, pp. 29—35 (in Russian).

8. Setterfild C. H. *Prakticheskiy kurs geterogennoy kataliza* [Practical course of heterogeneous catalysis]. Moscow: World Publ., 1984, 520 p. (in Russian).

9. Romenskiy A. V., Kazakov V. V., Grin' G. I. *Ul'trazvuk v geterogennoy katalize* [Ultrasound in heterogeneous catalysis]. Severodonetsk: PJSC CGT Publ., 2006, 289 p. (in Russian).

10. Shabanova G. N., Logvinkov S. M., Korogodskaya A. N. Analiz tverdogfaznykh ravnovesiy v sisteme $\text{CaO—CoO—NiO—Al}_2\text{O}_3$. Ch. 1. Termodinamicheskiy analiz fazovykh ravnovesiy v subsoliduse sistemy $\text{CaO—CoO—Al}_2\text{O}_3$ [Analysis of solid-phase equilibria in the system of $\text{CaO—CoO—NiO—Al}_2\text{O}_3$. Part 1. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the subsolidus of the $\text{CaO—CoO—Al}_2\text{O}_3$ system]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics]. Moscow, 2016, no. 7—8, pp. 3—10 (in Russian).

11. Shabanova G. N., Logvinkov S. M., Korogodskaya A. N. Analiz tverdogfaznykh ravnovesiy v sisteme $\text{CaO—CoO—NiO—Al}_2\text{O}_3$. Ch. 2. Geometro-topologicheskiy analiz subsolidusnogo stroyeniya sistemy $\text{CaO—CoO—Al}_2\text{O}_3$ [Analysis of solid-phase equilibria in the system of $\text{CaO—CoO—NiO—Al}_2\text{O}_3$. Part 2. Geometrical topological analysis of the subsolidus structure of the $\text{CaO—CoO—Al}_2\text{O}_3$ system]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics]. Moscow, 2016, no. 7—8, pp. 11—14 (in Russian).

12. Kostyrkin O. V., Shabanova G. N., Logvinkov S. M. Analiz tverdogfaznykh reaktsiy v sisteme $\text{CoO—BaO—Al}_2\text{O}_3$ [Analysis of solid-phase reactions in the $\text{CoO—BaO—Al}_2\text{O}_3$ system]. *Visnyk NTU “KhPI”* [The Bulletin of the National Technical University “KhPI”]. Kharkov: NTU “KhPI” Publ., no. 22 (1194), 2016, pp. 101—106 (in Russian).

13. Butt Yu. M., Timashev V. V. *Praktikum po khimicheskoy tekhnologii vyazhushchikh materialov* [Workshop on chemical technology of binding materials]. Moscow: High School Publ., 1973, 504 p. (in Russian).

14. Epstein L. F., Howland W. H. Binary mixture of UO_2 on other oxygen. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 10, pp. 334—335.