

Г. М. ШАБАНОВА, А. М. КОРОГОДСЬКА, О. О. ГАПОНОВА, Р. М. ВОРОЖБИЯН

МІКРОСКОПІЯ КЛІНКЕРУ МОДИФІКОВАНОГО ГЛІНОЗЕМНОГО ЦЕМЕНТУ

У теперішній час дуже гостро стоїть проблема ресурсозбереження. Для виробництва жароміцного цементу основним компонентом є дороге коштовний глинозем, запаси якого не безмежні. Тому запропоновано як кальцієвмісний компонент вводити відходи водоочищення, а як глиноземвмісний компонент – відходи відбракованого носія каталізатора К-905 Д2 і відходи відпрацьованого носія каталізатора ГІАП 3-6, які використовуються ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот». За результатами проведених експериментальних досліджень встановлено, що основними клінкерними мінералами глиноземистого цементу, отриманого на основі шламу водоочищення і відходів носіїв каталізатора є моноалюмінат кальцію, діалюмінат кальцію та нікелева шпінель. Присутності гідралічно інертного геленіту можна уникнути при використанні методу плавлення. Оптимальними параметрами синтезу цементів є температура 1380 - 1400 °С з ізотермічної витримкою при максимальній температурі 3 години. Саме такі технологічні параметри синтезу забезпечують повне протікання реакцій фазоутворення. За результатами проведених експериментальних досліджень як оптимальний обрано склад, що вміщує шлам водоочищення та відбракований носій каталізатора К-905 Д2 в співвідношенні 50÷50, який показує підвищені характеристики міцності при всіх умовах і термінах тверднення. За допомогою електронної мікроскопії (JSM-840 scanning microscope) досліджені отримані поверхні сколів клінкеру експериментальної партії. Встановлено, що структура відколу клінкеру глиноземного цементу представлена, в основному, рівномірно розташованими включеннями різної форми сіро-зеленого кольору. Клінкер щільно спечений з рівномірною кристалічною поверхнею, пор фактично не спостерігається. Переважна більшість в структурі клінкеру коричневих кольорів свідчить про повне протікання процесу фазоутворення.

Ключові слова: глиноземвмісний компонент, моноалюмінат кальцію, діалюмінат кальцію, нікелева шпінель, шлам водоочищення, структура відколу клінкеру, кристалічна поверхня, фазоутворення.

Г. Н. ШАБАНОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Е. А. ГАПОНОВА, Р. М. ВОРОЖБИЯН

МІКРОСКОПІЯ КЛІНКЕРА МОДИФІЦІРОВАНОГО ГЛІНОЗЕМНОГО ЦЕМЕНТА

В настоящий момент очень остро стоит проблема ресурсосбережения. Для производства высокоогнеупорного цемента основным компонентом является дорогостоящий глинозем, запасы которого не безграничны. Поэтому предложено в качестве кальцийсодержащего компонента вводить отходы водоочистки, а в качестве глиноземсодержащего компонента – отходы отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 и отходы отбракованного носителя катализатора ГИАП 3-6, которые используются ЧАО «Северодонецкое объединение Азот». По результатам проведенных экспериментальных исследований установлено, что основными клинкерными минералами глиноземистого цемента на основе шлама водоочистки и отходов носителей катализатора являются моноалюминат кальция, диалюминат кальция и никелевая шпинель. Присутствия гидравлически инертного геленита можно избежать при использовании метода плавления. Оптимальными параметрами синтеза цементов является температура 1380 – 1400 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 часа. Именно такие технологические параметры синтеза обеспечивают полное протекание реакций фазообразования. По результатам проведенных экспериментальных исследований в качестве оптимального выбран состав, состоящий из шлама водоочистки и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 в соотношении 50÷50, имеющий повышенные прочностные характеристики во всех условиях и сроках твердения. При помощи электронной микроскопии (JSM-840 scanning microscope) исследованы полученные поверхности сколов клинкера экспериментальной партии. Установлено, что структура скола клинкера глиноземистого цемента представлена, в основном, равномерно расположенными включениями разной формы серо-зеленого цвета. Клинкер плотно спеченный с равномерной кристаллической поверхностью, пор как таковых не наблюдается. Преобладание в структуре клинкера коричневых цветов свидетельствуют о полном протекании процесса фазообразования.

Ключевые слова: глиноземсодержащий компонент, моноалюминат кальция, диалюминат кальция, никелевая шпинель, шлам водоочистки, структура скола клинкера, кристаллическая поверхность, фазообразование.

H. SHABANOVA, A. KOROHODSKA, O. GAPONOVA, R. VOROZHBIAN

MICROSCOPIC RESEARCHES OF MODIFIED ALUMINA CEMENT CLINKER

Nowadays, the problem of resource serving is a topical. For the production of high refractory cement, the main component is expensive alumina, whose reserves are limited. Therefore, a waste water treatment (as a calcium-containing component), and waste of a rejected catalyst carrier K-905 D2 and waste spent catalyst carrier GIAP 3-6 (as an alumina-containing component) used by PJSC "Severodonetsk Association Azot" are proposed. According to the results of experimental studies, it was found that the main clinker minerals of alumina cement based on water treatment slurry and catalyst carrier waste are calcium monoaluminate, calcium dialuminate and nickel spinel. The presence of hydraulically inert gelenite can be avoided by using the melting method. The optimal parameters for the cements synthesis is a temperature of 1380 - 1400 °C with isothermal exposure at a maximum temperature of 3 hours. The complete course of phase formation reactions by such technological synthesis parameters is ensured. The composition consisting of water treatment sludge and rejected catalyst carrier K-905 D2 in the ratio of 50÷50 are selected as the optimal one. The composition has increased strength characteristics in all conditions and hardening periods according to the results of experimental studies. Using electron microscopy (JSM-840 scanning microscope), the obtained clinker cleaved surfaces of the experimental batch were investigated. It has been established that the structure of the alumina cement clinker is represented mainly by uniformly distributed inclusions of various shapes of gray-green color. The clinker is densely sintered with a uniform crystalline surface, pores as such are not observed. The predominance of brown colors in the clinker structure indicates the complete progress of the phase formation process.

Key words: alumina-containing component, calcium monoaluminate, calcium dialuminate, nickel spinel, water treatment slurry, clinker cleavage structure, crystalline surface, phase formation.

© Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, Е. А. Гапорова, Р. М. Ворожбиян, 2019

Введение. Производство глиноземистого цемента в настоящее время является очень актуальным и этому вопросу уделяется особое внимание, так как это вяжущее обладает особыми свойствами: высокой прочностью, огнеупорностью, возможностью эксплуатации в высокотемпературных режимах, и устойчивого в агрессивных средах [1–4]. В настоящее время особое внимание уделяется разработкам вяжущих на основе некондиционного сырья и отходов химических производств, что позволит удешевить конечный продукт и расширить сырьевую базу Украины, улучшив тем самым и экологическую обстановку [5, 6]. С этой точки зрения представляют интерес отходы водоочистки и отходы носителей никелевых катализаторов ЧАО «Северодонецкое объединение Азот», в состав которых входят компоненты, аналогичные по составу с традиционными сырьевыми материалами. Это позволяет создавать новые тугоплавкие вяжущие материалы, которые способны эффективно противостоять разрушительному воздействию агрессивных сред и повышенных температур за счет образования при твердофазном синтезе гидравлически активных и шпинельных соединений.

Обзор предыдущих исследований. Для разработки ресурсосберегающей технологии и более полного использования отходов производства ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» при получении глиноземистых цементов в качестве кальцийсодержащего компонента предложено вводить отходы водоочистки, а в качестве глиноземсодержащего компонента – отходы отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 и отходы отработанного носителя катализатора ГИАП 3-6.

По результатам проведенных экспериментальных исследований установлено, что основными клинкерными минералами глиноземистого цемента на основе шлама водоочистки и отходов носителей катализатора являются моноалюминат и диалюминат кальция, а также никелевая шпинель. Присутствия гидравлически инертного геленита можно избежать при использовании метода плавления.

Оптимальными параметрами синтеза цементов с использованием шлама водоочистки и отходов носителей катализаторов является температура 1380 – 1400 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 часа. Именно такие технологические параметры синтеза обеспечивают полное протекание реакций фазообразования.

По результатам проведенных экспериментальных исследований в качестве оптимального был выбран состав, состоящий из шлама водоочистки и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 в соотношении 50÷50, имеющий повышенные прочностные характеристики во всех условиях и сроках твердения [7, 8].

Методика исследований. Исследование фазового состава полученных клинкеров цементов проводилось с использованием методов физико-химического анализа – петрографического (поляризационный микроскоп МИН-8) и электронной микроскопии (JSM-840 scanning microscope) [9–12].

Результаты и обсуждение. Микроскопическими исследованиями (рис. 1) установлено, что структура скола клинкера глиноземистого цемента представлена, в основном, равномерно расположенными включениями разной формы серо-зеленого цвета. Клинкер плотно спеченный с равномерной кристаллической поверхностью, пор как таковых не наблюдается. Преобладание в структуре клинкера коричневых цветов свидетельствуют о полном протекании процесса фазообразования.

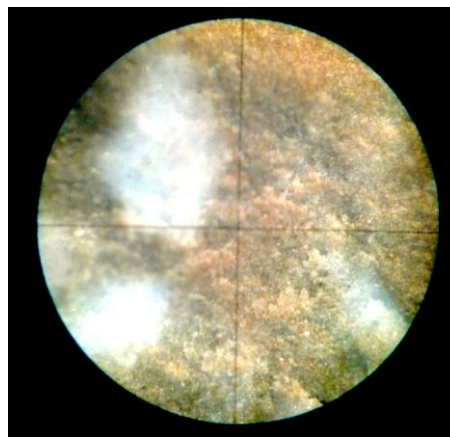


Рисунок 1– Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение ×64)

При помощи электронной микроскопии (JSM-840 scanning microscope) исследованы полученные поверхности сколов клинкера экспериментальной партии, сырьевая смесь состоящая из отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 и шлама водоочистки в процентном соотношении 50/50.

Установлено, что при малом увеличении поверхность скола образца свидетельствует о высокой степени однородности материала: левая и правая половина микроснимка отличаются по отражающей способности из-за различной пространственной ориентации (линия их сопряжения проходит через центральную часть микрофотографии), они равномерно окрашены; поры округлой формы, в круглых порах отмечаются изолированные частицы с отличной от фона отражающей способностью; основное количество пор составляют меньше (<10 мкм), равномерно рассредоточены и не сообщаются поры; остроугольные и извилистые поры – единичны (низ слева и правое поле несколько выше середины высоты снимка). На рис. 2 представлена поверхность скола образца.

В сколе образца рис. 3 отмечаются поры, образованные газовыми пузырьками (до 60 мкм в диаметре), вскрытыми в округлой и близкой к сферической форме. В центре микрофотографии отмечается длинная (до 150 мкм), нераскрывшаяся микротрещина, берущая начало от поверхности достаточно крупной (до 40 мкм) поры по центру снимка.

На поверхности скола выбран участок со значительным количеством пор. Как видно из микрофотографии рис. 4 основное количество пор носит закрытый характер, является результатом вскрытия газовых включений. Очевидно, что полной кольма-

тации пор в клинкерном материале не достигнуто вследствие недостаточного времени термообработки. Лишь в правом нижнем углу отмечается крупная извилистая и протяженная пора (~ 30 мкм), представленная «сростком» более мелких пор. В левой нижней части микрофотографии присутствует область (до 60 мкм в длину) скопления микрокристаллов никелевой шпинели с неразличимыми при увеличении $\times 500$ зернами (менее 1 мкм).

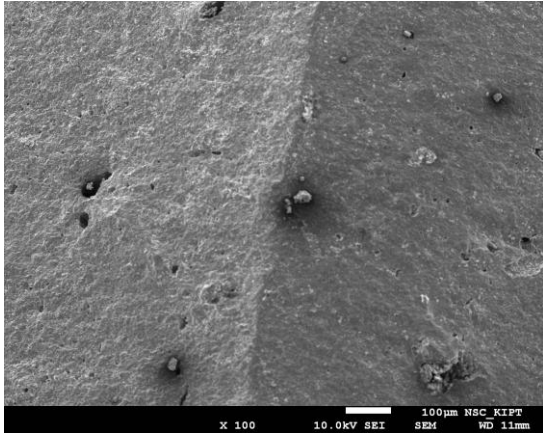


Рисунок 2 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 100$)

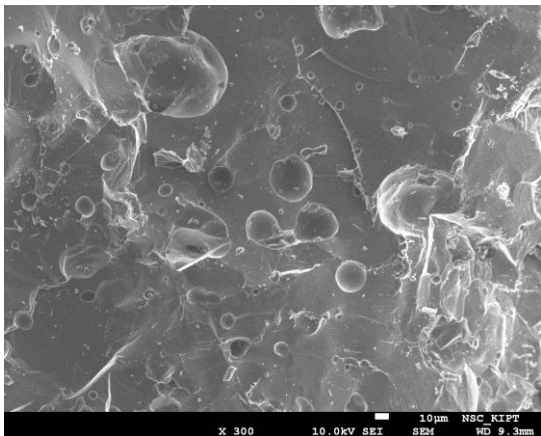


Рисунок 3 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 300$)

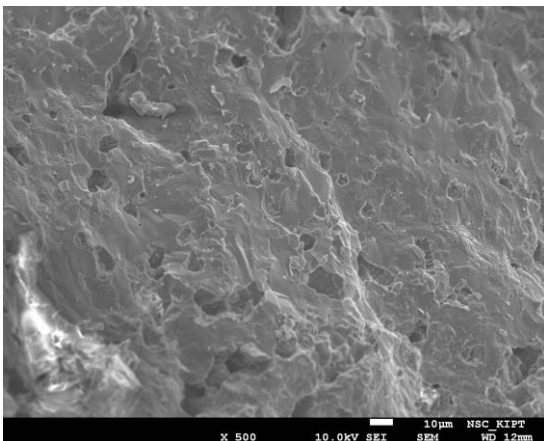


Рисунок 4 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 500$)

При повышенной разрешительной способности микроскопа, представленной на рис. 5, на поверхности образца (участок 1) отмечается многочисленная микроскопия в форме изометричных ступенек, выделяющихся более значительной степенью отражения. Характер формы пор округлый. Вокруг пор и вблизи от них присутствует множественные частицы (в основном размере около 1 мкм), имеющие изометрическую форму. Некоторые из крупных пор значительно заполнены микрочастицами (левый верхний угол снимка). Несколько выше центра снимка наблюдается продолговатая пора с «затупленными» краями (5×2 мкм). Более крупная (до 10×5 мкм) микрочастица выглядит на снимке «полупрозрачной» (справа по центру) из-за сложности, ступенчатости сколков.

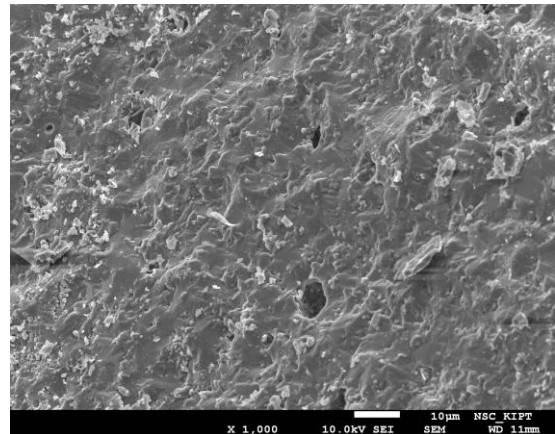


Рисунок 5 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (участок 1, увеличение $\times 1000$)

На микрофотографии рис. 6 (участок 2) представлены «ступеньки» сложности скола, проходящие через скопления и одиночные крупные поры, и являющиеся концентраторами механических напряжений.

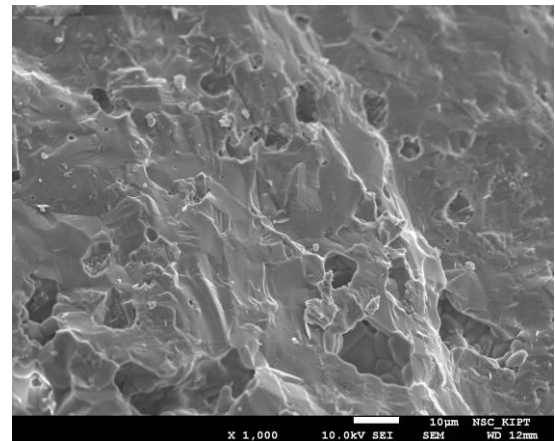


Рисунок 6 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (участок 2, увеличение $\times 1000$)

На поверхности скола частицы рис. 7 с повышенной отражающей способностью видны отдельные кристаллы, которые распределены с определенной неравномерностью, часто прорастают в первое пространство матричной фазы и значительно заполня-

ют объем крупных пор. Вероятно, синтез дисперсных частиц реализуется по механизму реакций, протекающих с увеличением объема, что обуславливает выход из матричной фазы в поровое пространство.

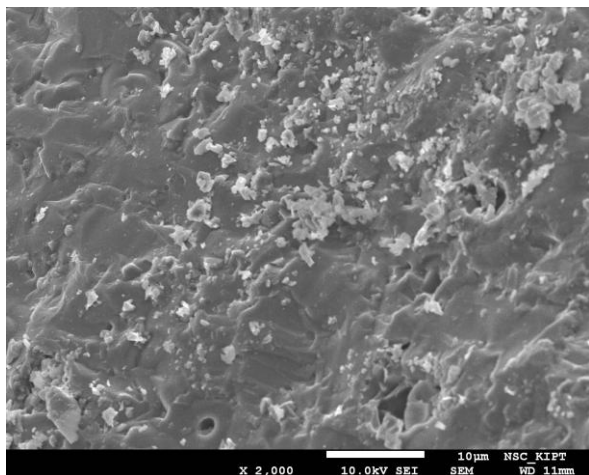


Рисунок 7 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 2000$)

Кратность увеличения $\times 5500$ на рис. 8 позволяет зафиксировать отдельные изометричные частицы, являющиеся фазой, отличной от матрицы (из-за не большой отражательной способности и наличия четких границ раздела). Основное количество этих частиц (размером 1–2 мкм) локализовано вблизи структурных неоднородностей поверхности излома и на внутренней поверхности крупных пор. Некоторые частицы имеют плотный контакт с матричной фазой, что указывает на достижение оптимальных параметров синтеза клинкера.

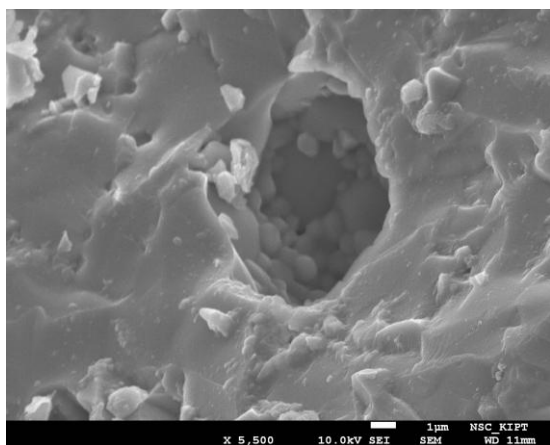


Рисунок 8 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 5500$)

При очень высоком увеличении ($\times 23000$, рис. 9) у дисперсных частиц идентифицируется реликтовая огранка кристаллов, близкая к кубической (зерно $\sim 1 \times 1$ мкм в правом левом углу снимка). Совокупность ранее отмеченных особенностей внешних форм, отраженной способности и локализации, позволяет отнести дисперсные частицы к кристаллам никелевой шпинели.

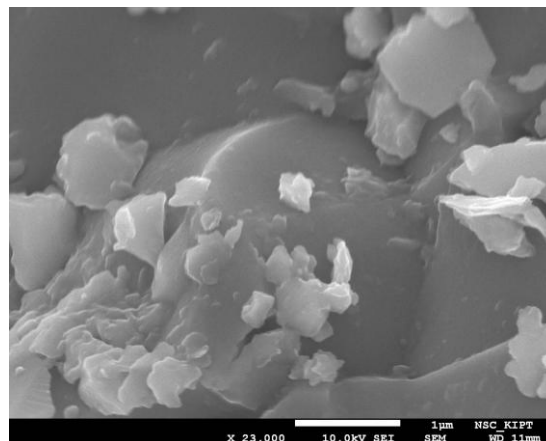


Рисунок 9 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 23000$ раз)

Выводы. Таким образом, в результате микроскопических исследований установлено, что структура скола клинкера экспериментального глиноземистого цемента плотно спечена с мелкими округлыми порами скрытого характера, в которых встречаются включения, поры равномерно рассредоточены по поверхности клинкера. Преобладание в структуре клинкера коричневых цветов свидетельствуют о полном протекании процесса фазообразования.

Список литературы

1. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / Мельник М.Т., Илюха Н.Г., Шаповалова Н.Н. – К.: Высшая школа, 1984. – 121 с.
2. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1988. – 265 с.
3. Пашенко О.О. В'яжучі матеріали / Пашенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. – К.: Вища школа, 1995. – 416 с.
4. Holterhoff A.G. Calcium aluminate cements / A.G. Holterhoff // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 73, № 6. – P. 90–91.
5. Утилизация металлургических шламов на аглофабриках Украины / И.М. Мищенко, Г.С. Клягин, Н.С. Хлапонин [и др.] // Металлург. – 2000. – № 6. – С. 30–31.
6. Зозуля П.В. Влияние примесных оксидов на качество высокоглиноземистых цементов / П.В. Зозуля, А.Б. Лященко, А.В. Каськова // Цемент. – 1996. – № 2. – С. 33–36.
7. Studying specific features of the hydration processes of alumina cements based on CaO – NiO – Al₂O₃ system compounds / Shabanova G.M., Vorozhbiyan R.M., Korohodska A.N., Tsapko N.S., Khrystych E.V., Shutynskyy O.G. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2018. – No. 4. – Pp. 142–147.
8. Vorozhbiyan, R.M., Heat-Resistant Concrete Based on Alumina Cement from Substandard Raw Material / Vorozhbiyan, R.M., Shabanova, G.N., Korohodska A.N. // Refractories and Industrial Ceramics, 2019, 59 (5), pp. 478–481.
9. Payne D.R. The Nature of the gel phase in calcium aluminate cements, the microstructure and chemistry of cement and concrete / D.R. Payne, J.H. Sharp // International Symposium Held at Queen Mary and Westfield College, 9 – 11 July 1990: Proceedings, Part III. – London, 1990. – P. 10–19.
10. Concise Encyclopedia of the Structure of Materials / Ed. J.W. Martin. – Oxford (UK): Elsevier, 2007. – 485 p.
11. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня / С.В. Самченко – М.: НИУ МГСУ, 2016. – 284 с.
12. Седельникова М.Б. Минералогия и петрография силикатных и оксидных материалов / М.Б. Седельникова, Н.А. Митина, В.И. Верещагин. – Томск: ТПУ, 2013. – 154 с.

References (transliterated)

- Melnik M.T., Ilyukha N.G., Shapovalova N.N. Ogneupornye tsementy [Refractory Cements]. Kiev, Vychshaya shkola Publ., 1984, 121 p.
- Kuznetsova T.V., Talaber Y. Glinozemistiy tsement [Alumina Cement]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988, 265 p.
- Pashchenko O.O., Serbin V.P., Starchevs'ka O.O. V'yazhuchi materialy [Binding Materials]. Kyiv, Vysha shkola Publ., 1995, 416 h.
- Holterhoff A.G. Calcium aluminate cements. Journal of the American Ceramic Society, 1994, vol. 73, no. 6, pp. 90 – 91.
- Michshenko I.M., Klyagin G.S., Hlaponin N.C., Savchuk L.G., Shapovalova N.G. Utilizatsiya metallurgicheskikh shlamov na aglo-fabrikah Ukrainy [Utilization of metallurgical slams on the agglomeration plants of Ukraine]. Metallurg, 2000, no. 6, pp. 30 – 31.
- Zozulya P.V., Lyashchenko A.B., Kas'kova A.V. Vliyanie primesnykh oksidov na kachestvo vysokoglinozemistyykh tsementov [Influence of Admixture Oxides on Quality is High-Alumina Cements]. Cement, 1996, no. 2, pp. 33 – 36.
- Shabanova G.M., Vorozhbiyan R.M., Korohodska A.N., Tsapko N.S., Khrystych E.V., Shutynsky O.G. Studying specific features of the hydration processes of alumina cements based on CaO – NiO – Al₂O₃ system compounds. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2018, no. 4, pp. 142-147.
- Vorozhbiyan, R.M., Shabanova, G.N., Korohodska A.N. Heat-Resistant Concrete Based on Alumina Cement from Substandard Raw Material. Refractories and Industrial Ceramics, 2019, vol. 59, is. 5, pp. 478-481.
- Payne D.R., Sharp J.H. The Nature of the gel phase in calcium aluminate cements, the microstructure and chemistry of cement and concrete. International Symposium Held at Queen Mary and Westfield College, 9 – 11 July 1990: Proceedings, Part III, 1990, pp. 10 – 19.
- Martin J.W. Concise Encyclopedia of the Structure of Materials. Oxford (UK), Elsevier Publ., 2007, 485 p.
- Samchenko S.V. Formirivanie i genesis struktury tsementnogo kamnya [Formation and genesis of cement stone structure]. Moscow, SIU MSBU Publ., 2016, 284 p.
- Sedel'nikova M.B., Mitina N.A., Verechshagin V.I. Mineralogiya i petrografiya silikatnykh i oksidnykh materialov [Mineralogy and Petrography of Silicate and Oxide Materials]. Tomsk, TPU Publ., 2013, 154 p.

Надійшла (received) 12.09.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шабанова Галина Миколаївна (Шабанова Галина Николаевна, Shabanova Halyna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Корогодська Алла Миколаївна (Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla) – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

Гапонова Олена Олександрівна (Гапонова Елена Александровна, Gaponova Olena) – кандидат технічних наук, доцент. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9959-355X>; e-mail: czn.ntu.hpi@ukr.net.

Ворожбіян Роман Михайлович (Ворожбиан Роман Михайлович, Vorozhbiian Roman) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри автоматизації технологічних систем та комп'ютерного моніторингу; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6517-7446>; e-mail: vorozhbiyan.r@gmail.com.