

ГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{CaO—NiO—Al}_2\text{O}_3$

© Д-р техн. наук Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук С.М. Логвинков,
канд. техн. наук А.Н. Корогодская, Р.М. Ворожбян

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина

Представлены результаты исследования субсолидусного строения трехкомпонентной системы $\text{CaO—NiO—Al}_2\text{O}_3$. Установлена направленность протекания твердофазных реакций, определены конноды исследуемой системы. Рассчитаны необходимые геометрико-топологические характеристики. Обоснован выбор концентрационной области системы, оптимальной с точки зрения получения огнеупорных цемента.

Ключевые слова: субсолидусное строение, алюминат никеля, алюминат кальция, глиноземистый цемент, термодинамические расчеты.

The results of the study of subsolidus structure for the ternary system $\text{CaO—NiO—Al}_2\text{O}_3$ are presented. The basic direction of solid-phase reaction proceeding is determined, conodes of being studied system are ascertained. The necessary geometric — topological characteristics are given. The selection of system region applicable for obtaining unshaped refractory materials is grounded.

Keywords: subsolidus structure, nickel aluminate, calcium aluminate, aluminate cement, thermodynamic calculations.

При производстве строительных материалов большое внимание уделяется ресурсо-энергосберегающим технологиям производства. Глиноземистый цемент не является исключением, на его производство тратится большое количество энергии и сырьевых компонентов, дорогостоящих и дефицитных. В связи с этим возрастает актуальность создания новых эффективных тугоплавких цементов, которые смогут обеспечить надежную и долговечную работу высокотемпературных агрегатов. В данный момент представляется возможность использования в составе сырьевой смеси для глиноземистого цемента отхода катализатора ГИАП-36, с содержанием 80 мас. % Al_2O_3 и 20 мас. % NiO. Исходя из химического состава, данный отход перспективен для введения в состав сырьевой смеси вяжущего вместо глинозема Г-00 (ДСТУ 69-12-94) [1–2].

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 $\text{CaO—NiO—Al}_2\text{O}_3$.

Полного субсолидусного строения трехкомпонентной системы $\text{CaO—NiO—Al}_2\text{O}_3$ в справочной литературе не обнару-

жено. Бинарные системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO—Al}_2\text{O}_3$ и CaO—NiO изучены достаточно подробно [3–4].

Авторами [5] был изучен алюминат никеля NiAl_2O_4 , который синтезировали из 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 дифракционные максимумы этого соединения были идентифицированы при температуре 1000 °С. При 1100 °С отмечено полное взаимодействие исходных оксидов алюминия и никеля с образованием указанного только никелевой шпинели.

Терск и Уайтман [5] обратили внимание на существенную 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 [5], Al_2O_3 обладает большой растворимостью в NiAl_2O_4 , а NiO в шпинели фактически не растворяется.



Шабанова Г.Н.
главный научный
сотрудник



Логвинков С.М.
старший научный
сотрудник



Корогодская А.Н.
научный сотрудник



Ворожбян Р.М.
аспирант

Таблица 1. Термодинамические данные для расчета

№	Соединение	ΔH_{298}^0 Дж/моль	ΔS_{298} Дж/моль · К	$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2}$			Источники
				a	b	c	
1	CaO	-635,13	39,74	49,62	4,51	6,94	[6]
2	Ca ₃ Al ₂ O ₆	-3587,36	205,43	260,57	19,16	50,24	[6]
3	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	-19429,24	1045,58	1263,40	274,05	231,37	[6, 7]
4	CaAl ₂ O ₄	-2325,88	114,22	150,62	24,93	33,30	[6, 7]
5	CaAl ₄ O ₇	-3978,56	177,82	276,52	22,92	74,47	[6, 7]
6	CaAl ₁₂ O ₁₉	-11223,67	345,14	796,97	128,58	205,99	[8]
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	[9]
9	NiO	-239,74	37,99	46,78	8,46	—	[9]

Для проведения анализа обменных реакций в системе CaO—Al₂O₃—NiO использовались термодинамические данные для алюминатов кальция и никеля, представленные в работах [6–9] (табл. 1).

Был проведен термодинамический анализ [6] 15 взаимных реакций в интервале температур 298–2000 К с шагом варьирования 100 К:

1. CaAl₄O₈ + 4NiAl₂O₄ = CaAl₁₂O₁₉ + 4NiO
2. CaAl₂O₄ + 5NiAl₂O₄ = CaAl₁₂O₁₉ + 5NiO
3. CaAl₂O₄ + NiAl₂O₄ = CaAl₄O₇ + NiO
4. Ca₁₂Al₁₄O₃₃ + 5NiAl₂O₄ = 12CaAl₂O₄ + 5NiO
5. Ca₁₂Al₁₄O₃₃ + 17NiAl₂O₄ = 12CaAl₄O₇ + 17NiO

6. Ca₁₂Al₁₄O₃₃ + 65 NiAl₂O₄ = 12 CaAl₁₂O₁₉ + 65 NiO
7. 4Ca₃Al₂O₆ + 3NiAl₂O₄ = Ca₁₂Al₁₄O₃₃ + 3NiO
8. Ca₃Al₂O₆ + 2NiAl₂O₄ = 3CaAl₂O₄ + 2NiO
9. Ca₃Al₂O₆ + 5NiAl₂O₄ = 3CaAl₄O₇ + 5NiO
10. Ca₃Al₂O₆ + 17NiAl₂O₄ = 3CaAl₁₂O₁₉ + 17NiO
11. 3CaO + NiAl₂O₄ = Ca₃Al₂O₆ + NiO
12. 12CaO + 7NiAl₂O₄ = Ca₁₂Al₁₄O₃₃ + 7NiO
13. CaO + NiAl₂O₄ = CaAl₂O₄ + NiO
14. CaO + 2NiAl₂O₄ = CaAl₄O₇ + 2NiO
15. CaO + 6NiAl₂O₄ = CaAl₁₂O₁₉ + 6NiO.

Результаты расчетов изменения величины свободной энергии Гиббса для указанных реакций представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты расчетов изменения величины свободной энергии Гиббса

№ реакции	Изменения свободной энергии Гиббса, кДж/моль, при температуре, К						
	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	-529,57	-541,44	-558,03	-578,86	-603,59	-631,93	-663,70
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	-138,40	-137,79	-134,67	-129,09	-121,11	-110,76
5	9,07	-38,54	-82,46	-121,44	-154,67	-181,56	-201,66
6	-23832,14	-24022,17	-24265,26	-24554,22	-24884,07	-25251,10	-25652,44
7	-75,9	-74,54	-74,35	-76,23	-80,80	-88,51	-99,69
8	-53,05	-53,22	-53,03	-53,72	-52,47	-52,40	-52,61
9	-16,7	-28,27	-39,20	-49,42	-58,87	-67,51	-75,34
10	-1605,43	-1652,60	-1713,32	-1786,03	-1869,64	-1963,32	-2066,45
11	-30,04	-34,97	-39,50	-43,62	-47,36	-50,70	-53,66
12	-196,08	-214,44	-232,35	-250,75	-270,25	-291,33	-314,34
13	-27,69	-29,40	-30,84	-32,11	-33,27	-34,37	-35,42
14	-15,58	-21,08	-26,23	-31,01	-35,41	-39,40	-43,0
15	-545,15	-562,52	-584,27	-609,88	-639,00	-671,34	-706,70

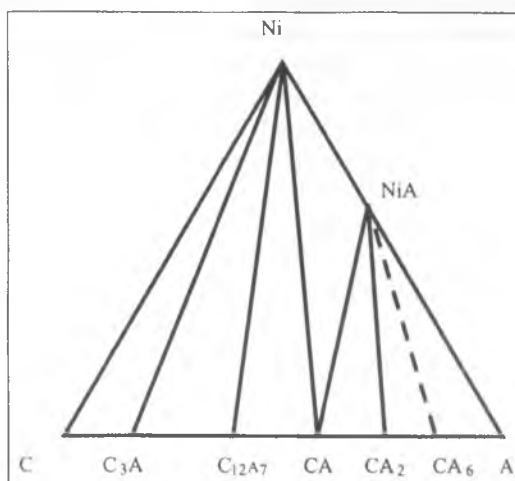
В результате проведенных термодинамических расчетов установлено, что для основной исследуемой реакции (3), предполагающей сосуществование фаз CaAl_2O_4 и NiAl_2O_4 , ниже температуры 1467 К наблюдается изменение направления реакции в сторону образования комбинации CaAl_4O_7 —NiO.

Для подтверждения результатов теоретических исследований в лабораторных условиях были изготовлены образцы, состоящие из химически чистых соединений NiO, Al_2O_3 и CaCO_3 , которые обжигались при температурах 1100 и 1380 °С в лабораторной криптоловой печи с изотермической выдержкой 3 ч и режим их охлаждения. После обжига для образца, выдержанного при температуре 1380 °С, наблюдается более интенсивное темно-голубое окрашивание, свидетельствующее об образовании никелевой шпинели и значительное увеличение прочности, что свидетельствует о полном процессе спекания, при отсутствии значительной усадки образца.

Синтезированные материалы были исследованы с помощью рентгенофазового метода анализа, в результате чего установлено, что в материале, обожженном при температуре 1100 °С, четко идентифицируются дифракционные максимумы, соответствующие соединениям NiAl_2O_4 , CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 . В значительных количествах присутствуют исходные компоненты NiO и Al_2O_3 , что свидетельствует о незавершенности твердофазового синтеза. В то же время, по интенсивности пиков можно предполагать, что наиболее вероятным является сосуществование фаз CaAl_4O_7 и NiO. В образце, обожженном при температуре 1380 °С, четко идентифицируются только дифракционные максимумы, 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 .

На основании реакций (4), (8), (13) сосуществуют фазы CaAl_2O_4 и NiO, на основании реакции (7) и (12) сосуществуют фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и NiO и на основании реакции (11) сосуществуют фазы $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и NiO, что предопределяет существование в системе соответствующих коннод.

Таким образом, в результате проведенного термодинамического анализа и экспериментальных исследований установлено, что трехкомпонентная система CaO —NiO— Al_2O_3 разбивается шестью коннодами на 7 элементарных треугольников. Строение трехкомпонентной системы CaO —NiO— Al_2O_3 в



Строение трехкомпонентной системы CaO —NiO— Al_2O_3 в области субсолидуса
 C — CaO, Ni — NiO,
 C_3A — $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$,
 C_{12}A_7 — $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$,
 CA — CaAl_2O_4 ,
 CA_2 — CaAl_4O_7 ,
 CA_6 — $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$,
 A — Al_2O_3 , NiA — NiAl_2O_4

области субсолидуса представлено на рисунке.

Проанализировав субсолидусное строение исследуемой системы CaO —NiO— Al_2O_3 , со строением в области субсолидуса аналогичных систем: MgO — ZnO — Al_2O_3 , MgO — FeO — Al_2O_3 , ZnO — CoO — Al_2O_3 , MgO —NiO— Al_2O_3 , ZnO —NiO— Al_2O_3 [7–10] установлено, что строение этих систем являются подобными, что не противоречит классическому воззрению и физико-химическим представлениям построению диаграмм в тугоплавких неметаллических и силикатных систем [7].

Для характеристики субсолидуса строения системы CaO —NiO— Al_2O_3 были произведены расчеты, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Расчеты длин коннод для системы CaO —NiO— Al_2O_3

№ п/п	Обозначение конноды	Длина конноды
1	NiO—CaO	100
2	NiO— $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	87,466
3	NiO— $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	86,614
4	NiO— CaAl_2O_4	87,810
5	NiAl_2O_4 — CaAl_2O_4	39,327
6	NiAl_2O_4 — CaAl_4O_7	36,621
7	NiAl_2O_4 — $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	38,773
8	NiAl_2O_4 — Al_2O_3	42,284
9	NiAl_2O_4 —NiO	57,715
10	CaO— $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	37,735
11	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ — $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	13,735
12	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ — CaAl_2O_4	13,045
13	CaAl_2O_4 — CaAl_4O_7	13,916
14	CaAl_4O_7 — $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	13,180
15	Al_2O_3 — $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	8,397

Таблица 4. Характеристика элементарных треугольников в субсолидусе системы CaO—NiO—Al₂O₃

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %	Степень асимметрии
1	NiAl ₂ O ₄ —CaAl ₁₂ O ₁₉ —Al ₂ O ₃	35,5058	5,03
2	NiAl ₂ O ₄ —CaAl ₄ O ₇ —CaAl ₁₂ O ₁₉	55,6926	2,94
3	NiAl ₂ O ₄ —CaAl ₂ O ₄ —CaAl ₄ O ₇	58,8418	2,82
4	CaAl ₂ O ₄ —NiAl ₂ O ₄ —NiO	204,7950	2,23
5	NiO—CaAl ₂ O ₄ —Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	130,4480	6,73
6	NiO—Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ —Ca ₃ Al ₂ O ₆	137,3480	6,30
7	NiO—Ca ₃ Al ₂ O ₆ —CaO	377,3500	2,65
Сумма	—	1000,0000	—
Max	—	377,3500	2,23
Min	—	35,5058	4,61

Таблица 5. Геометро-топологическая характеристика фаз системы CaO—NiO—Al₂O₃

Соединение	В скольких треугольниках существует	Со сколькими фазами сосуществует	Площадь существования, S _p , %	Вероятность существования, ω, %
CaO	1	2	377,3500	125,870
NiO	4	5	849,9410	283,313
Al ₂ O ₃	1	2	35,5058	11,835
NiAl ₂ O ₄	4	5	354,8352	118,270
CaAl ₂ O ₄	3	4	394,0848	131,360
CaAl ₄ O ₇	2	3	114,5344	38,178
Ca ₃ Al ₂ O ₆	2	3	514,6980	171,566
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	2	3	267,7950	89,265
CaAl ₁₂ O ₁₉	2	3	91,1984	30,390
Сумма	—	—	3000,0	1000,0
Max	4	5	849,941	283,313
Min	1	2	35,5058	11,835

Основные геометро-топологические характеристики субсолидного строения системы и ее фаз: площади элементарных треугольников, степень их асимметрии, площадь областей, в которых существуют фазы, вероятность существования фаз в системе CaO—NiO—Al₂O₃ приведены в табл. 4, 5.

Из представленных результатов видно, что наибольшей площадью отличаются элементарный треугольник NiO—Ca₃Al₂O₆—CaO ($S = 377,35\%$), а элементарный треугольник CaAl₂O₄—NiAl₂O₄—NiO имеет наименьшую степень асимметрии (2,23), и входящие в их состав фазы имеют наибольшую вероятность существования (283,313%, 125,88%, 131,36% и 118,27% для NiO, CaO, CaAl₂O₄ и NiAl₂O₄ соответственно).

Полученные экспериментальные результаты сосуществования фаз в системе CaO—NiO—Al₂O₃ полностью согласуются с представленными результатами расчетов.

Таким образом, субсолидусное строение трехкомпонентной системы CaO—NiO—Al₂O₃ установлено с учетом 9 простых и бинарных стабильных оксидных соединений. Проанализировано 15 обратных реакций, рассчитаны величины изменений свободной энергии Гиббса для указанных реакций и установлено сосуществование фаз CaAl₂O₄ и NiO, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ и NiO, Ca₃Al₂O₆ и NiO. Выявлено, что система CaO—NiO—Al₂O₃ разбивается шестью коннодами на 7 элементарных треугольников. Рассчитаны геометро-топологические характеристики фаз системы и установлена перспективная область системы CaO—NiO—Al₂O₃ для разработки глиноземистых цементов на основе отходов химических предприятий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ворожбян Р.М., Шабанова Г.Н., Коргодская А.Н., Костыркин О.В.* Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. — Вип. 122. — Харьков: УкрДАЗТ, 2011. — С. 288—292.
2. *Ворожбян Р.М., Шабанова Г.Н., Коргодская А.Н.* К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». — Харьков: НТУ «ХПІ», 2011. — Вип. 27. — С. 164—173.
3. *Phillips B., Hunta J.J., Warsaw I.* Phase Equilibria in the System NiO—Al₂O₃—SiO₂ // Journal of the American Ceramic Society. — V. 46, № 12. — 1963. — P. 579—583.
4. *Бобкова Н.М.* Физическая химия тугоплавких неметаллических материалов. — Минск: Высп. шк., 2007. — 256 с.
5. *Будшиков П.П., Гинстлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1971. — 488 с.
6. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов — М.: Стройиздат, 1986. — 408 с.
7. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. — К.: Наукова думка, 1970. — 544 с.
8. *Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н.* и др. Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы CaO—MgO—Al₂O₃ // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 2. — С. 2—6.
9. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции — М.: Химия, 1978. — 360 с.
10. *Барзаковский В.П., Лапин В.В., Бойкова А.И., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем // Справочник. Вып. 4. Тройные окисные системы. — Л.: Наука, 1974. — 514 с.