

Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут"
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ГАМОВА ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 666.946

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВОГНЕТРИВКИЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ
СИСТЕМИ $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$**

Спеціальність 161 – хімічні технології та інженерія
Галузь знань 16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора PhD

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О. О. Гамова

Науковий керівник:
Шабанова Галина Миколаївна
доктор технічних наук, професор

Харків – 2020

АНОТАЦІЯ

Гамова О. О. Вогнетривкий цемент на основі композицій системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2020.

Об’єкт дослідження – процеси фазоутворення вогнетривких барійалюмінатних цементів в системі $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ з комплексом заданих експлуатаційних характеристик.

Предмет дослідження – закономірності й особливості синтезу в’язучих матеріалів на основі композицій високоалюмінатної області системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, механізм процесів їх гідратації, що обумовлює формування комплексу заданих властивостей барійалюмінатних цементів.

Дисертацію присвячено вирішенню науково-практичної задачі – розробка спеціальних цементів на основі композицій системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ з високою міцністю, вогнетривкістю та стійкістю до дії агресивних середовищ.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, зазначено зв’язок роботи з науковими темами, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено об’єкт, предмет та методи дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про практичне використання, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дослідження та їх висвітлення у публікаціях. Приводяться відомості щодо структури та обсягу дисертаційної роботи.

В першому розділі проведено аналіз основних видів неорганічних в’язучих матеріалів та заповнювачів, що застосовуються на сучасних підприємствах для отримання тугоплавких неформованих матеріалів та шляхи підвищення їх основних експлуатаційних характеристик.

Проаналізовано тенденції експлуатації неформованих вогнетривких матеріалів в сучасних теплових агрегатах. Відзначено переваги та недоліки виробництва неформованих вогнетривів на основі гідратаційних в’язучих, в

тому числі на основі глиноземних та високоглиноземних цементів. Вивчення особливостей синтезу глиноземних в'язучих та формування основних експлуатаційних характеристик вогнетривких матеріалів на їх основі виявив низку труднощів і недоліків існуючих технологій, альтернативу яким можуть успішно скласти барійалюмінатні в'язучі матеріали, основою яких є система $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Детально вивчено і проаналізовано будову бінарних систем, які входять до даної системи.

Проаналізовано базу основних сировинних матеріалів вогнетривкої галузі, що дозволило визначити перспективним – напрямом досліджень, спрямованих як на переробку відходів промисловості, так і на комплексне використання природних ресурсів – створення маловідходних та безвідходних технологій. На підставі проведеного аналізу сформульовано задачі дослідження та шляхи їх вирішення.

У другому розділі наведена характеристика вихідних сировинних матеріалів, визначено вибір методик теоретичних та експериментальних досліджень, надано опис розрахункових методів, використаних у дисертаційній роботі.

Теоретичні дослідження проводили із застосуванням сучасних методів аналізу згідно з положень фізичної хімії і термодинаміки силікатів. Фізико-механічні випробовування цементу проводились згідно з методикою малих зразків М. І. Стрелкова, а оптимальні склади цементу досліджувались у відповідності до ДСТУ EN 196-1:2007 «Методи випробувань цементів. Визначення міцності», ДСТУ EN 196-3:2007 «Методи випробувань цементів. Визначення термінів тужавіння й рівномірності змін об'єму» і ДСТУ EN 196-6:2007 «Методи випробувань цементів. Визначення тонини помелу». Технічні властивості розроблених матеріалів визначались за стандартними методами: вогнетривкість – по ISO 528:1983, термостійкість – за ГОСТ 7875.2-94, температури деформації під навантаженням за температури, що зростає – ДСТУ ISO 1893:2014, ступінь розміщення – за величиною зменшення механічної міцності із збільшенням температури.

Температури і склади евтектик в бінарних перетинах системи розраховувались за формулами Епштейна – Хоуланда, а у трикомпонентних перетинах – шляхом рішення системи нелінійних рівнянь.

Математична обробка даних для будови діаграм «склад-властивість» з метою оптимізації цементних складів і фракційного складу заповнювача здійснювалась з використанням симплекс-гратчастого методу планування експерименту.

В третьому розділі представлені результати теоретичних досліджень трикомпонентної системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Розраховані термодинамічні дані для сполук, дані яких відсутні у довідковій літературі та сформовано термодинамічну базу даних всіх сполук системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$.

Проведені теоретичні й експериментальні дослідження щодо можливості існування трикомпонентної сполуки $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в системі $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, результати яких не підтвердили її утворення. Вперше проведено тріангуляцію даної системи без урахування в ній потрійних сполук та аналіз геометро-топологічних і статистичних характеристик субсолідусної будови системи. Розраховано і проаналізовано температури плавлення і склади евтектик для бінарних і потрійних перетинів системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, в результаті яких встановлено, що бінарні і потрійні перетини даної системи, які містять у своєму складі кобальтову шпінель, характеризуються температурами плавлення вище 1650°C . Таким чином, перспективною областю з точки зору створення складів вогнетривких в'язучих матеріалів на основі композицій системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ є потрійний перетин $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$.

В четвертому розділі проведено оцінку особливостей прояву в'язучих властивостей двох- і трикомпонентними сполуками системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, в'язучі властивості яких ще не встановлено. З метою одержання в'язучих матеріалів, що характеризуватимуться комплексом високих експлуатаційних характеристик, а саме: міцність при стиску та вогнетривкість, на основі перерізу $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ проведено оптимізацію кількісного співвідношення фаз. Визначено, що барійалюмінатні цементи на основі системи

$\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ з комплексом високих технічних характеристик мають містити, мас. %: BaAl_2O_4 – 60 – 20; CoAl_2O_4 – 30 – 60; $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ – 10 – 20.

В результаті аналізу отриманих результатів перспективним обрано бінарний перетин BaAl_2O_4 - CoAl_2O_4 та вивчено вплив кількісного співвідношення моноалюмінату барію та кобальтової шпінелі на фізико-механічні властивості отриманих матеріалів. Раціональним для подальших досліджень визначено фазовий склад, що містить 40 мас. % BaAl_2O_4 і 60 мас. % CoAl_2O_4 , який характеризується найкращим комплексом фізико-механічних властивостей. Досліджено термомеханічні властивості барійалюмінатного цементу оптимального складу та встановлено, що отриманий матеріал є вогнетривким – вище 1750°C , із високою термостійкістю – більше 20 теплотзмін в умовах 1300°C - повітря та характеризується низьким ступенем розміцнення в інтервалі температур $20\text{-}1300^\circ\text{C}$ - до 12 %.

Проведено кінетичні дослідження процесів мінералоутворення у сумішах, що складаються з BaCO_3 , Al_2O_3 і CoO . В результаті проведених експериментальних досліджень виявлено немонотонні зміни кількості основних фаз в матеріалі зразків після випалу при різних температурах, що обумовлено особливостями утворення твердих розчинів на основі барієвої і кобальтової шпінелей. Отримані результати актуальні для прогнозування фазового складу в'язучих матеріалів на основі системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ й регулювання їх гідратаційної активності.

Визначено можливість застосування відходів хімічної промисловості як заміни імпортової мінеральної сировини у технології барійалюмінатного цементу. Проведеними дослідженнями встановлено, що відходи гідрування сірковмісних органічних сполук ПАТ "Сєвєродонецьке об'єднання Азот" та виробництва амінокапронової кислоти "Заводу хімічних реактивів" НТК "Інститут Монокристалів" можуть бути використані як сировина для виробництва барійалюмінатних цементів підвищеної вогнетривкості. Досліджено фазовий склад розроблений клінкерів, проведено дослідження їх мікроструктури. Результати фізико-механічних випробувань розроблених композицій свідчать,

що вони відносяться до гідравлічних в'язучих повітряного тверднення, є швидкосхоплюючими: початок тверднення – 1 год. 20 хв.; кінець – 5 год. 20 хв.; високоміцними: межа міцності при стиску у 3 доби – до 50 МПа, що мають високу температуру плавлення – вище 2000 °С.

Із залученням комплексу фізико-хімічних методів аналізу вивчено продукти гідратації отриманого барійалюмінатного цементу як на основі хімічно чистих оксидів оптимального складу, так і з використанням відходів промисловості. Рентгенофазовий аналіз дозволив встановити, що процес гідратації цементних композицій супроводжуються активним розчиненням основної клінкерної гідратаційно активної фази BaAl_2O_4 за участі твердих розчинів на основі $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ з утворенням гелевих фаз, про що свідчить зменшення інтенсивностей відповідних дифракційних максимумів моноалюмінату барію та зміщення міжплощинних відстаней гексаалюмінату барію. За результатами проведеного диференційно-термічного аналізу встановлено, що видалення як хімічно зв'язаної, так і кристалізаційної води із гідратних сполук розроблених цементів відбувається у широкому діапазоні температур, що дозволяє знівелювати термічні дефекти, які виникають при нагріванні цементного каменю та конструкційних виробів на його основі.

Отримані результати свідчать про те, що розроблені цементи на основі гідравлічно активних алюмінатів барію та алюмокобальтової шпінелі відносяться до швидкотверднучих, швидкотужавіючих, високоміцних в'язучих матеріалів з високою вогнетривкістю та рекомендовані для виготовлення вогнетривких бетонів, торкрет-мас, а також мертелів для застосування їх в високотемпературних агрегатах різних галузей промисловості.

У п'ятому розділі для отримання бетону високої міцності, щільності й однорідності на основі барійалюмінатного цементу обрано види заповнювачів, проведено підбір гранулометричного складу заповнювача. Встановлено оптимальне співвідношення основних компонентів вогнетривкої суміші цемент : заповнювач, а також - засобу формування виробів. Досліджено залежність

термічної стійкості та ступеня розміщення при нагріванні бетону від виду заповнювача, що застосовувався.

Встановлено, що бетонні зразки на основі розробленого барійалюмінатного цементу оптимального складу із застосуванням у вигляді заповнювача як електроплавненого корунду, так і гексаалюмінату барію з раціональним співвідношенням цемент : заповнювач, виготовлені шляхом віброукладання напівжорсткої суміші з водотвердим відношення 0,08, характеризуються комплексом високих фізико-механічних властивостей, а саме: границя міцності при стиску у 28 діб тверднення – 55,8 – 60,2 МПа, уявною пористістю - 17,8 % – 12,8 % -, термічною стійкістю – більше 20 циклів із збереженням більше 85 % своєї початкової міцності; ступінь розміщення при нагріванні до 1600 °С – не перевищує 14 %; вогнетривкість складає 1700 °С; температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа – 1540°С - 1580 °С.

За результатами дисертаційної роботи в умовах дослідного виробництва ВАТ НВП "ДОМІНАНТА" (м. Костянтинівка Донецької обл.) експериментально доведено можливість застосування і експлуатації вогнетривких деталей, що виготовлені з бетону на основі розробленого барійалюмінатного цементу і електроплавненого корунду, що відпрацювали 45 циклів у печі, робоча температура в якій склала 1400 °С -1650 °С в умовах різких змін температур без суттєвих руйнувань. Теоретичні та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці студентів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Ключові слова: вогнетривкі в'язучі матеріали, моноалюмінат барію, кобальтова шпінель, тверді розчини, вогнетривкі бетонні суміші, неформовані вогнетриви, вогнетривкість, термічна стійкість.

Перелік наукових праць за темою дисертації

Наукові праці, які відображають основні наукові результати дисертації

1. Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Гапонова Е.А., Ворожбян Р.М., Гамова О.А., Девятова Н.Б., Левадная С.В. Ресурсосберегающая технология глиноземистых цементов / Монография. – Харьков: ФЛП Бровин А.В., 2020. – 236 с.

2. Анализ твердофазных реакций в системе – $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ / О. В. Костыркин, Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, Н. С. Цапко, О. А. Гамова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22.

3. Отработанные кобальтсодержащие катализаторы в ресурсосберегающей технологии огнеупорных цементов / Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, О. В. Костыркин, С. В. Левадная, О. А. Гамова, Е. П. Авдеева // Збірник наукових праць ПАТ "УКРНДІ вогнетривів ім. А. С. Бережного" – Харків: ФОП Азамаєв В.Р., 2017. – № 117. С. 107-115.

4. Термодинамічний аналіз субсолідусної будови системи $\text{CoO}-\text{BaO}-\text{MoO}_3$ / Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, О. А. Гамова // Збірник наукових праць XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019», 2-5 червня 2019 р. - Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка. – 2019. – 357 с.

5. Расчет и анализ температур и составов эвтектик двух и трехкомпонентных сечений систем $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, С. В. Левадная, О. А. Гамова // Збірник наукових праць "Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки" – Харків: ФОП Азамаєв В.Р., 2019. – № 119. – С. 89-97.

6. Triangulation and characterization of the subsolidus structure in the systems $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{MoO}_3$, $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ / G.N. Shabanova, A.N. Korohodska, S.V. Levadna, O. O. Gamova // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, № 6, 2019, pp. 268-274.

7. Thermodynamic analysis of the possible existence of the ternary $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ compound in the $\text{BaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system / G.N. Shabanova, A.N. Korohodska, H.A. Gaponova, S.V. Levadna, O. O. Gamova // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, № 1, 2020, pp. 111-115.

8. Анализ твердофазных равновесий в системе $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$. Часть 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе CoO-BaO-MoO_3 / Г.Н.Шабанова, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская, О.А. Гамова, С.В. Левадная // Огнеупоры и техническая керамика. – 2020. – № 3. – С. 28-32.

Опубліковані праці апробаційного характеру:

9. Физико-химические основы использования отработанных катализаторов в технологии цементов / Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, Р. М. Ворожбян, С. В. Левадная, Н. Б. Девятова, О. А. Гамова // *Матеріали X Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», квітень 2017 р., м. Київ.* – Київ: «Політехніка».

10. Исследование возможности использования отработанных кобальтсодержащих катализаторов в технологии огнеупорных цементов / Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, С. В. Левадная, О. А. Гамова // *Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 25-26 апреля 2017 года.* – Харьков: «ФОП Азамаєв В. Р.». – 2017.

11. Анализ температур и составов эвтектик двух- и трехкомпонентных сечений систем $\text{CaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ / Шабанова, А. Н. Корогодская, С. В. Левадная, О. А. Гамова // *Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 17-18 мая 2018 года.* – Харьков: «ДІСА ПЛЮС». – 2018.

12. Уточнение субсолидусного строения системы $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ / Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, О. А. Гамова // *Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів», 10-11 жовтня 2018 р. - Дніпро:* «Середняк Т. К.». – 2018.

13. Ресурсозберігаюча технологія виробництва вогнетривкого баріалюмінатного цементу / Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, О. А. Гамова //

Тези доповідей III міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні технології в архітектурі і дизайні», 11-12 квітня 2019 р., Харків: ПФ «Михайлов». – 2019.

14. Возможность использования отходов химической промышленности в производстве огнеупорного цемента / Г. Н. Шабанова, О. А. Гамова // *Тези доповідей XXVII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2019 «Інформаційні технології: наука, техніка, освіта, здоров'я», 15-17 травня 2019 р., Харків: ТОВ «Планета-принт». – Ч.ІІ. – 2019.*

15. Ресурсосберегающая технология глиноземистого цемента на основе отходов химической промышленности / Г. Н. Шабанова, Р. М. Ворожбян, О. А. Гамова // *Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 14-15 мая 2019 года. – Харьков: «ДІСА ПЛЮС». – 2019.*