

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

ВОРОЖБІАН РОМАН МИХАЙЛОВИЧ

УДК 666.946

**ГЛИНОЗЕМИСТИЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВІ НІКЕЛЬВМІСНИХ ВІДХОДІВ
ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Шабанова Галина Миколаївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
головний науковий співробітник
кафедри технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Вінниченко Варвара Іванівна,
Харківський національний університет
будівництва та архітектури, м. Харків,
професор кафедри механізації будівельних
процесів

кандидат технічних наук, доцент
Пісчанська Вікторія Вікторівна,
Національна металургійна академія України,
м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри металургійного палива та
вогнетривів

Захист відбудеться « 16 » квітня 2015 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, технічний корпус (аудиторія 22).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий « _____ » _____ 2015 р.

В.о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради

Тулський Г.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останні роки у різних галузях промисловості, в яких використовуються високотемпературні агрегати, спостерігається тенденція зростання обсягів випуску і застосування вогнетривких цементів з використанням відходів, що забезпечує значну економію сировинних, енергетичних і трудових ресурсів. Головною перевагою глиноземистих цементів є використання їх у різних галузях виробництва: металургійній, хімічній, нафтопереробній тощо. Неформовані матеріали, що експлуатуються в умовах одночасного впливу високих температур і агресивних середовищ, повинні мати високі показники вогнетривкості, термостійкості, шлако- та корозійної стійкості.

Перспективним є створення нових ефективних вогнетривких неформованих матеріалів спеціального призначення на основі глиноземистих цементів, які отримано з використанням відходів хімічних підприємств та мають комплекс заданих експлуатаційних властивостей.

З цієї точки зору представляють інтерес відходи водоочищення та відходи носіїв нікелевих каталізаторів ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот», до складу яких входять компоненти, що є аналогічними за складом з традиційними сировинними матеріалами. Це дозволить створювати нові тугоплавкі в'язучі матеріали, які здатні ефективно протистояти руйнівній дії агресивних середовищ і підвищених температур за рахунок утворення при твердофазному синтезі гідравлічно активних та шпінельних сполук.

Таким чином, при розробці нових вогнетривких матеріалів, актуальним є проведення теоретичних і експериментальних досліджень будови системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в області субсолідуса і розробка вогнетривких цементів на основі її композицій з використанням відходів ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот».

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривків, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у рамках держбюджетної теми МОН України «Розробка вогнетривких композиційних матеріалів із використанням золь-гель процесу та промислових відходів» (№ ДР 0113U000443), а також у рамках господарсько-договірної роботи з ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот» «Дослідження можливості використання шламів водоочищення у технології в'язучих матеріалів», де здобувач був виконавцем окремих етапів теоретичних та експериментальних досліджень.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка глиноземистих цементів з використанням відходів хімічних підприємств на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з високими експлуатаційними показниками.

Для досягнення мети поставлені задачі:

- дослідити можливість використання промислових відходів ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот» в технології в'язучих матеріалів;
- провести термодинамічну оцінку реакцій обміну в системі $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, виконати тріангуляцію системи і надати геометро-топологічну характеристику фаз, що входять до її складу;
- визначити концентраційну область, найбільш перспективну з погляду отри-

мання глиноземистих цементів, і розробити нові склади в'язучого з підвищеними фізико-механічними властивостями та експлуатаційними характеристиками;

- дослідити процеси фазоутворення глиноземистих цементів та визначити продукти їх гідратації;

- розробити склади бетонів на основі глиноземистого цементу з високими експлуатаційними характеристиками.

Об'єкт дослідження – процеси фазоутворення клінкеру глиноземистого цементу на основі нікельвмісних відходів в системі $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Предмет дослідження – закономірності і особливості синтезу глиноземистих цементів на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з використанням нікельвмісних відходів для отримання вогнетривких матеріалів з комплексом заданих властивостей.

Методи досліджень. Теоретичною базою проведення досліджень є закони рівноважної термодинаміки, методи термодинамічного аналізу хімічних реакцій та експериментальні методи.

Дослідження фазового складу отриманих цементів та продуктів їх гідратації проводились з використанням методів фізико-хімічного аналізу – рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500 Д системи F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8), електронної мікроскопії (JSM-840 scanning microscope).

Для оптимізації гранулометричного складу заповнювача в бетоні використовувався симплекс-гратчастий метод планування експерименту. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічні розрахунки виконувалися за допомогою комп'ютерних програм, розроблених з використанням пакету Microsoft Office Excel.

Фізико-механічні та технічні властивості розроблених матеріалів визначалися відповідно до стандартних методик дослідження тугоплавких в'язучих матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів:

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено одержання високоміцних вогнетривких глиноземистих цементів на основі композицій трикомпонентної оксидної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з використанням як вихідних сировинних матеріалів відходів водоочищення та відпрацьованих каталізаторів ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот»;

- на основі термодинамічного методу аналізу спрогнозовано фазовий склад цементів, основою для яких є композиції трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Встановлено, що трикомпонентна система $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ розбивається шістьма конодами на 7 елементарних трикутників. З результатів геометро-топологічного аналізу виявлено, що елементарний трикутник $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ має незначний ступінь асиметрії, причому фази, які входять до його складу, мають значні ймовірності існування, що дозволяє вибрати його оптимальним з точки зору отримання глиноземистих цементів;

- за допомогою фізико-хімічних методів аналізу досліджено процеси, що протікають при нагріванні вихідних сировинних сумішей з різним співвідношенням відходів і встановлено, що при підвищенні температури можлива взаємодія продуктів розкладання і активації компонентів сировинної суміші з утворенням основних клінкерних мінералів – алюмінатів кальцію і нікелю при більш низьких температурах, у

порівнянні з промисловими, що істотно може знизити витрати на виробництво глиноземистого цементу;

– встановлено особливості протікання процесів фазоутворення і гідратації отриманих глиноземистих цементів та визначено, що при твердофазному синтезі у складах композицій утворюється стабільна комбінація гідравлічно активних алюмініатів кальцію і вогнетривкої нікелевої шпінелі, що забезпечує одержуванню в'язучим матеріалам комплекс заданих експлуатаційних характеристик: високу міцність, прискорені терміни тверднення, вогнетривкість. Виявлено, що для розроблених глиноземистих цементів відсутній спад міцності до 28 діб тверднення внаслідок наявності у складі шламу водоочищення доломіту, що утворює при випалі магнієві сполуки, які при гідратації утворюють гідрокарбоалюмінати кальцію, що сприяють створенню міцної структури цементного каменю.

Практичне значення одержаних результатів для металургійної та хімічної галузей полягає у розробці складів глиноземистих цементів з різною комбінацією відходів як вихідних сировинних матеріалів. Встановлено, що отримані цементи відносяться до гідравлічних в'язучих матеріалів з водоцементним відношенням 0,26 – 0,35; є швидкотверднучими (міцність при стиску у віці 1 доби тверднення становить 18,5 – 46,0 МПа), високоміцними (міцність при стиску у віці 28 діб тверднення становить 35,0 – 66,0 МПа) матеріалами. Розроблені технічні умови і технологічний регламент на виробництво дослідно-промислової партії глиноземистого цементу. Технічна новизна розроблених матеріалів підтверджена патентом України на корисну модель.

Розроблено склади вогнетривких бетонів з використанням як заповнювачів електроплавленого корунду і шамоту виробництва ПАТ «Український науково-дослідний інститут вогнетривів ім. академіка А.С. Бережного», високоглиноземистого шамоту виробництва ПАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод» (м. Дружківка, Донецька обл.) і сколу настилів з печі виробництва глиноземистого цементу.

Визначено фізико-механічні та технічні характеристики вогнетривких бетонів: міцність при стисканні – 35 – 57 МПа; поруватість – 17,5 – 18,5 %; вогнетривкість – 1500 – 1750 °С; температура початку деформації під навантаженням – 1350 – 1470 °С; термостійкість – понад 25 теплостійкості; ступінь розміцнення в інтервалі температур 20 – 1300 °С – до 10 %. Отримані бетони можуть бути використані як для великих футеровок складних конфігурацій, так і для виробництва штучних вогнетривів з температурою експлуатації понад 1500 °С. Отримані матеріали апробовані з позитивним результатом в умовах ТОВ «Кермет-У» (м. Харків), ТОВ «Спецкераміка» (м. Сєвєродонецьк).

Результати дисертаційної роботи впровадженні у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» за фахом 05130104 – «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Особистий внесок здобувача. Основні положення та результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані особисто здобувачем, а саме: аналіз наукової та патентної літератури, участь у плануванні та проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, проведення лабораторно-промислових випробувань, участь у впровадженні. Постановка

задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів та формулювання висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: V Університетській науково-практичній конференції магістрантів НТУ «ХП» (м. Харків, 2011 р.); Міжнародних науково-технічних конференціях «Технологія і використання вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (м. Харків, 2012, 2013 рр.); VI, VIII Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодні» (м. Донецьк, 2012, 2014 рр.); 75-й Міжнародній науково-технічній конференції УкрДАЗТ (м. Харків, 2013 р.); XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2013 р.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2014 р.), а також на науково-методичних семінарах кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» та міжкафедральному семінарі кафедри «Хімічна технологія в'язучих матеріалів» та «Хімічна технологія кераміки та скла» в Українському державному хіміко-технологічному університеті (м. Дніпропетровськ, 2014 р.).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 16 робіт: з яких 6 статей в фахових виданнях України (1 – у виданні, що входить до міжнародних наукометричних баз), 1 стаття – в іноземному фаховому періодичному виданні, 1 патент України на корисну модель, 8 – у матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 197 сторінок; з них 57 рисунків по тексту; 38 рисунків на 16 сторінках; 21 таблиць по тексту; 6 таблиць на 3 сторінках; список використаних джерел інформації із 149 найменувань на 17 сторінках; 8 додатків на 26 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, наукове і практичне значення отриманих результатів, поставлено мету і визначено напрямки її дослідження, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу наукової та патентної літератури щодо питань одержання нових перспективних складів глиноземистих цементів з використанням різних матеріалів, у тому числі, відходів хімічних підприємств. Визначено недоліки та сучасні світові тенденції виробництва вогнетривких цементів та бетонів на їх основі.

Встановлено, що загальний рівень утилізації відходів промисловості залишається недостатнім, тому що використовується лише невелика частина відходів хімічних виробництв, а більшість скидається у відвали, що жодним чином не позначається позитивно на екологічній обстановці регіонів, де існують такі накопичувачі. Використання подібних відходів і побічних продуктів різних галузей промисловості складає один із напрямків розвитку технології в'язучих матеріалів.

У глиноземистих цементах можливо провести заміну кальційвмісного компоненту на аналогічні за своїм складом відходи хімічних виробництв, які утворюються

у великих кількостях при очищенні річкових або стічних вод. Алюмінійвмісний компонент може бути замінений на різні відходи носіїв каталізаторів, що використовуються на підприємствах хімічної галузі промисловості для очищення викидних газів і різних вуглеводнів. Однак, такі відходи містять у своєму складі оксиди елементів VIII групи Періодичної системи, зокрема, оксид нікелю. Ймовірність утворення сполук нікелю при термічній обробці таких відходів з метою отримання глиноземистих цементів, а також співіснування або взаємодія таких сполук з алюмінатами кальцію зумовлюють необхідність розгляду трикомпонентної оксидної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, субсолідусна будова якої відсутня у наявній довідковій літературі, що викликає труднощі при створенні нових видів глиноземистих цементів на основі відходів хімічних виробництв. Це визначило напрямок наукових досліджень дисертаційної роботи: проведення теоретичних та експериментальних досліджень будови системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в області субсолідуса і розробка вогнетривких цементів на основі її композицій.

В другому розділі наведена характеристика вихідних сировинних матеріалів, обґрунтовано можливість використання відходів в технології в'язучих матеріалів, визначено вибір методик експериментальних досліджень, наведено опис розрахункових методів, використаних у дисертаційній роботі.

Для дослідження трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ запропоновано використання комплексу сучасних методів аналізу багатоконпонентних систем: термодинамічний, фізико-хімічний, геометро-топологічний.

Обробка результатів досліджень, оцінка температур і складів евтектик перерезів системи, а також розрахунок геометро-топологічних характеристик фаз здійснювалися за допомогою спеціально розроблених програм на кафедрі технології кераміки, вогнетривків, скла та емалей НТУ «ХП».

Перебіг процесів синтезу сполук контролювалося хімічними методами аналізу. Визначення фазового складу продуктів випалу і продуктів гідратації отриманих глиноземистих цементів проводилося за допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500 Д системи F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МПН-8), електронної мікроскопії (JSM-840 scanning microscope).

Фізико-механічні випробування цементів проводились відповідно до методики малих зразків Стрелкова М.І., а оптимальні склади цементу випробували відповідно до ДСТУ EN 196-(1, 3, 6):2007. Термомеханічні властивості цементів та бетонів на їх основі визначали за стандартними методиками: вогнетривкість – за ISO 528:1983, термостійкість – за ДСТУ 7875.2-94, температура початку деформації під навантаженням – за ДСТУ 4070-2000 (ISO 1893-89).

Математична обробка даних для побудови діаграм «склад-властивість» здійснювалася з використанням симплекс-ґратчастого методу планування експерименту.

У третьому розділі наведені результати теоретичних та експериментальних досліджень будови трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в області субсолідуса. Сформовано скориговану базу термодинамічних констант (ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури ($C_p = f(T)$), які необхідні

для мінімізації експериментів при отриманні глиноземистих в'язучих матеріалів заданого фазового складу з прогнозованими властивостями.

Проведено термодинамічний аналіз 15 твердофазних реакцій в системі $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з метою встановлення стабільних пар співіснуючих фаз. За результатами термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень визначено, що у трикомпонентній системі $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ співіснують фази, які обумовлюють існування наступних конод: $\text{NiO} - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; $\text{NiO} - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$; $\text{NiO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$; $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$; $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$; $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Здійснено триангуляцію системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, у результаті чого встановлено, що система розбивається на 7 елементарних трикутників. Будова трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в області субсолідуса наведена на рис. 1.

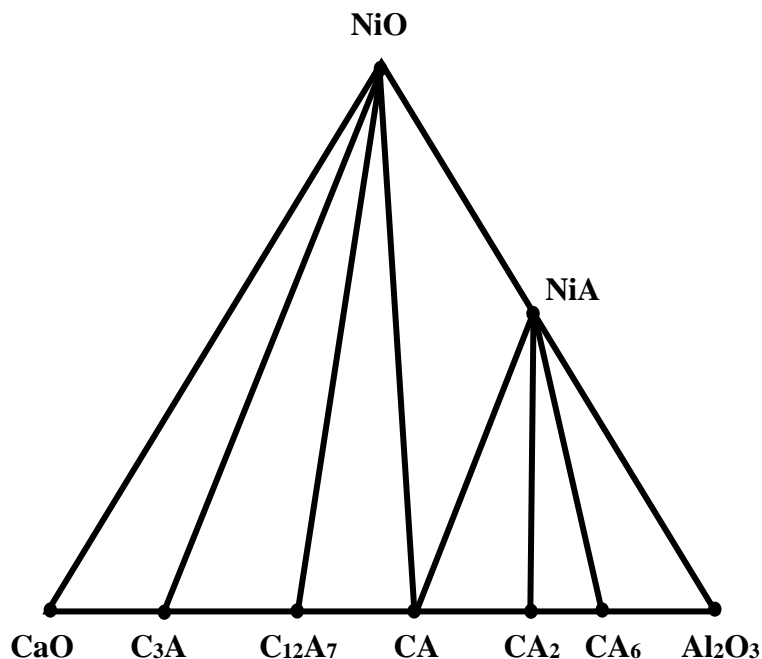


Рисунок 1 – Субсолідусна будова трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Наведено геометро-топологічну характеристику системи та встановлено, що елементарний трикутник $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ має незначний ступінь асиметрії, причому фази, які входять до його складу, мають значні ймовірності існування, що дозволяє вибрати його оптимальним з точки зору отримання глиноземистих цементів.

Розраховано на основі апроксимації експериментальних даних температури плавлення і складу евтектик для бінарних і потрійних перетинів в системі $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, та встановлено, що потрійний перетин $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ (температура плавлення евтектики – $1505\text{ }^\circ\text{C}$), а також бінарні перетини, які входять до його складу (в першу чергу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ з температурою евтектики $1555\text{ }^\circ\text{C}$ і $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ з температурою евтектики $1699\text{ }^\circ\text{C}$), є оптимальними з точки зору отримання глиноземистих цементів з комплексом заданих характеристик.

У четвертому розділі представлені результати розробки технології одержання глиноземистих цементів на основі композицій трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з використанням відходів хімічної промисловості.

За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу проведено дослідження відпрацьованих носіїв каталізаторів та відходів водоочищення ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот» та встановлено, що вони можуть бути використані для синтезу експериментального глиноземистого цементу як вихідні алюміній- та кальційвмісні компоненти за рахунок вмісту Al_2O_3 до 90 мас. % у складі відпрацьованих носіїв каталізаторів та CaO до 75 мас. % у складі відходів водоочищення.

Проведено фізико-хімічні дослідження сировинних сумішей, які містять як вихідні сировинні компоненти відходи ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот». За результатами проведених рентгенографічних і диференційно-термічних досліджень встановлено, що при підвищенні температури можлива взаємодія продуктів розкладання і активації компонентів сировинної суміші з утворенням основних клінкерних мінералів – алюмінатів кальцію і нікелю при більш низьких температурах, у порівнянні з промисловими, що суттєво може знизити витрати на виробництво.

Синтезовано ряд складів глиноземистих цементів, в яких варіювалось співвідношення «шлам водоочищення ÷ носій каталізатору».

Проведено фізико-механічні випробування синтезованих цементів, тверднення яких відбувалось у повітряних, вологих умовах та у воді. Встановлено, що за результатами набору міцності впродовж всього терміну тверднення оптимальним є тверднення зразків у вологому середовищі.

Результати досліджень наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Результати фізико-механічних випробувань глиноземистих цементів на основі відходів носіїв каталізаторів (умови тверднення – вологе середовище)

Співвідношення «відхід носія каталізатору ÷ шлам водоочищення»	В/Ц	Межа міцності при стиску, МПа, у віці		
		3 доби	7 діб	28 діб
ГІАП 3-6 ÷ шлам (55 ÷ 45)	0,29	56	63	65
ГІАП 3-6 ÷ шлам (50 ÷ 50)	0,31	56	63	60
ГІАП 3-6 ÷ шлам (45 ÷ 55)	0,31	48	56	60
ГІАП 3-6 ÷ шлам (40 ÷ 60)	0,29	41	44	46
К-905 Д2 ÷ шлам (50 ÷ 50)	0,31	58	62	66
К-905 Д2 ÷ шлам (45 ÷ 55)	0,29	48	55	60
К-905 Д2 ÷ шлам (40 ÷ 60)	0,30	48	50	52
К-905 Д2 ÷ шлам (60 ÷ 40)	0,30	50	53	60

Експериментально встановлено, що отримані глиноземисті цементи є високоміцними (міцність досягає 66 МПа у віці 28 діб); швидкоотжуваними (початок отжування 60 хв. – 1 год. 30 хв., кінець 1 год. 50 хв. – 2 год. 30 хв.); швидкоотверднувачими (міцність на стиск на 3 добу досягає 58 МПа) в'язучими з водоцементним відношенням 0,29 – 0,31. На основі отриманих фізико-механічних випробувань синтезованих цементів визначено раціональний склад з співвідношенням відбракований носій каталізатору ÷ шлам водоочищення 50 ÷ 50.

Із залученням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу досліджено фазовий склад клінкеру цементу оптимального складу. За результатами рентгенографічних досліджень (рис. 2) встановлено, що основними фазами отриманого глиноземистого цементу є $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, а також $NiAl_2O_4$.

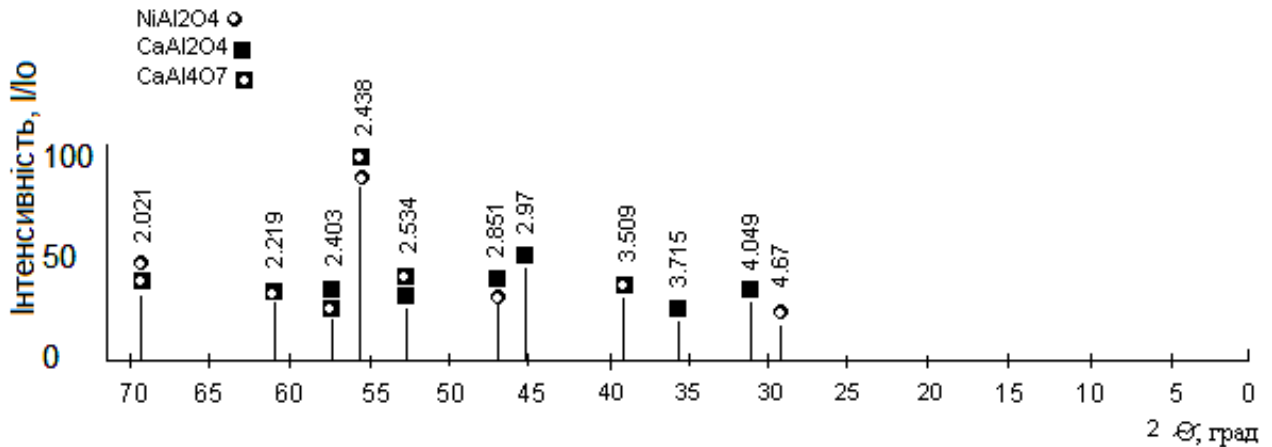


Рисунок 2 – Штрих-рентгенограма клінкеру глиноземистого цементу, отриманого з шламу водоочистки і відбракованого носія каталізатору К-905 Д2

Мікроскопічними дослідженнями (рис. 3) встановлено, що структура клінкеру глиноземистого цементу щільна, однорідна, пори округлої форми, рівномірно розташовані, не сполучаються між собою.

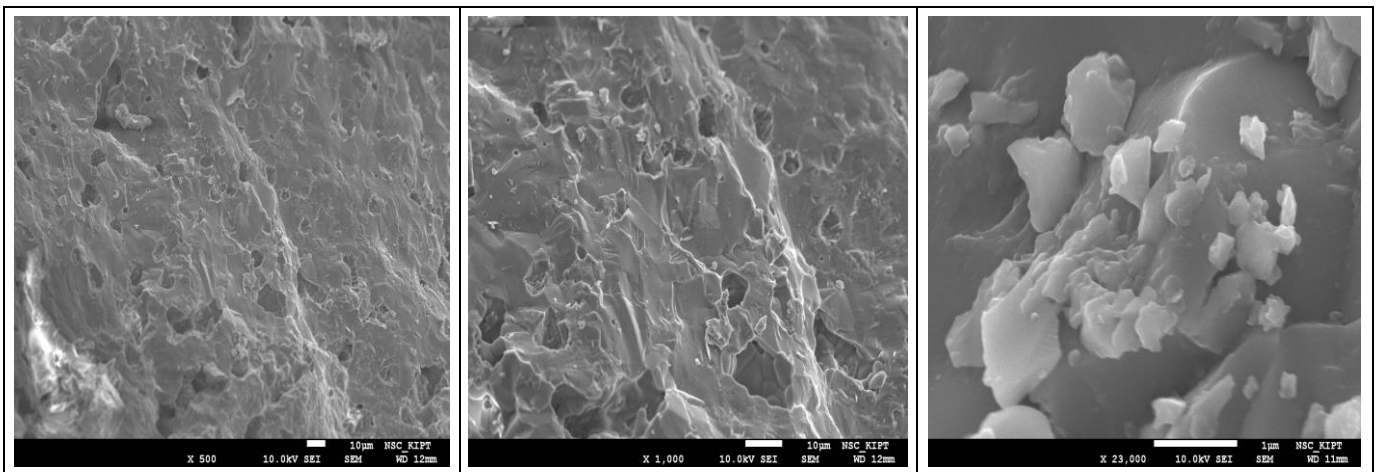


Рисунок 3 – Мікроструктура розробленого глиноземистого цементу

У порах відмічено ізольовані частки ізометричної форми, які проростають у простір матричної фази, що свідчить про їх кристалізацію зі збільшенням об'єму. При збільшеній кратності зображення ідентифікуються реліктові кристали близькі до кубічної форми, що дозволяє віднести їх до нікелевої шпінелі. Пластинчасті кристали призматичної форми відносяться до моно- та діалюмінату кальцію.

Для порівняння фізико-механічних характеристик синтезовано глиноземисті цементи з використанням відходів ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот» і чистих сировинних матеріалів.

За результатами проведених досліджень в системі $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ отримано дані для розробки цементу, який рекомендовано використовувати при виготовленні вогнетривких бетонів. З цієї точки зору проведено порівняльний аналіз характеристик розробленого цементу з традиційними промисловими вогнетривкими цементами (табл. 2).

Таблиця 2 – Порівняльна характеристика розроблених цементів з традиційними

Вид цементу	В/Ц	Термін тужавіння, год.-хв.		Межа міцності на стиск, МПа, у віці, діб			Вогнетривкість, °С
		початок	кінець	3	7	28	
Глиноземистий Gorkal-40	0,27	1-10	2-10	37,0	40,5	45,0	1300 °С
Високоглиноземистий Gorkal-70	0,25	0-47	1-43	37,5	38,0	49,5	1600 °С
Розроблений глиноземистий цемент	0,23	0-57	1-50	58,0	62,0	66,0	1600 °С

Відзначено, що розроблені склади цементів не поступають за своїми фізико-механічними властивостями існуючим імпортованим аналогам.

У п'ятому розділі наведені результати досліджень процесів фазоутворення та гідратації розробленого глиноземистого цементу.

Із залученням комплексу фізико-хімічних методів аналізу досліджені процеси фазоутворення у сировинних сумішах, що містять шлам водоочищення та відбракований носій каталізатору К-905 Д2 у співвідношенні 50 ÷ 50. Змінними факторами були температура (900, 1000, 1100, 1200, 1300 °С) та ізотермічна витримка (15, 30, 60, 120 та 180 хв). Встановлено, що взаємодія оксиду кальцію (із шламу водоочищення) з оксидами алюмінію та нікелю (із відбракованого носію каталізатору) з помітною швидкістю починає протікати вже при 900 °С і закінчується при 1300 °С.

Встановлено, що для всіх значень температур залежність $I = f(\tau)$ є лінійною, що свідчить про перевагу дифузійних процесів при взаємодії оксидів.

В початковий період перебігу процесу швидкість лімітується хімічною взаємодією компонентів сировинної суміші на границі розділу фаз, а після утворення шару продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу визначається дифузійним характером масообміну (рис. 4).

Визначено константу швидкості процесу фазоутворення:

$$K = 0,168 \cdot e^{-\frac{71,78}{RT}}$$

Встановлено, що процеси фазоутворення у розробленому цементі відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі, швидкість яких задовільно описується рівнянням Гінстлінга – Броунштейна. Проведеними рентгенофазовими дослідженнями клінкерів, випалених при різних температурах та часі витримки доведено, що у результаті взаємодії вихідних сировинних компонентів суміші, що складається з відходу водоочищення та відбракованого носію каталізатору К-905 Д2 ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот» у матеріалі синтезується суміш гідралічно активних моно- та діалюмінату кальцію та вогнетривкої нікелевої шпінелі, що забезпечує одержувані в'язучі матеріали комплекс заданих експлуатаційних характеристик: високу міцність, прискорені терміни тверднення, вогнетривкість.

За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу проведені дослідження продуктів гідратації розробленого глиноземистого цементу (рис. 5, 6).

З результатів диференційно-термічного аналізу встановлено, що зі збільшенням температури простежується характерна ступінчаста дегідратація гідроалюмінатів

кальцію різного складу з подальшою рекристалізацією і зміцненням структури цементного каменю.

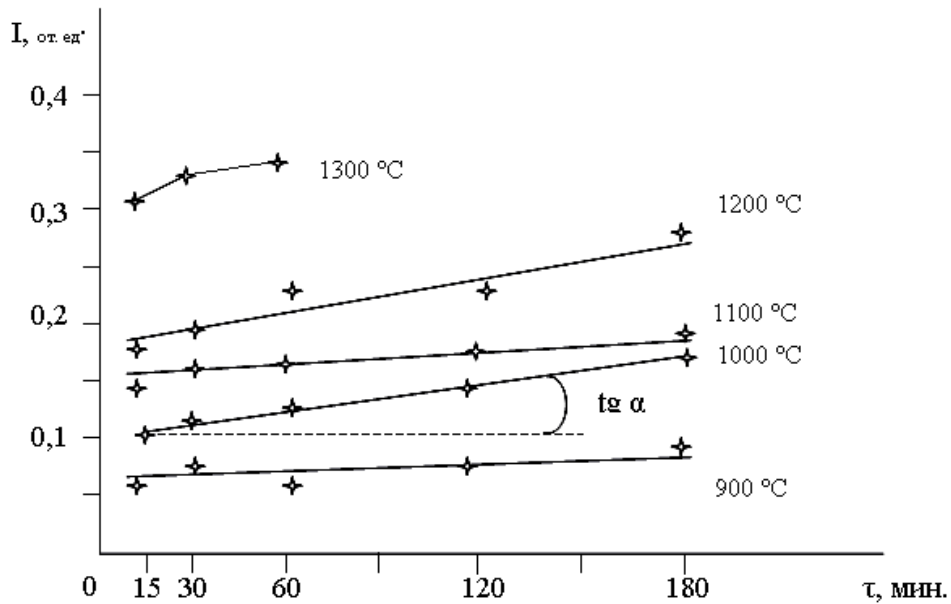


Рисунок 4 – Залежність швидкості реакції від температури і часу витримки

Видалення конституційної води з $\text{Al}(\text{OH})_3$ та подальша дегідратація гідратів алюмінію різного складу протікає з утворенням кристалів Al_2O_3 , які утворюють армуючий каркас і збільшують міцність цементу.

Зазначено, що зі збільшенням терміну гідратації поглиблюється пік, характерний для ступінчастої дегідратації гідроалюмінатів кальцію різного складу і зменшується пік, характерний для дегідратації гідратів алюмінію різного складу. Це узгоджується з відомими даними про те, що гексагональні гідроалюмінати кальцію різної основності утворюються на основі гідроксиду алюмінію. Разом з тим, не спостерігається спад міцності цементного каменю внаслідок кристалізації кубічних гідроалюмінатів, що узгоджується з даними рентгенофазового аналізу (рис. 6).

Дослідження із залученням рентгенофазового аналізу показують, що основними кристалічними фазами гідратованого глиноземистого цементу є негідратовані алюмінати кальцію CaAl_2O_4 та CaAl_4O_7 , нікелева шпінель NiAl_2O_4 , а також гідроалюмінати кальцію складу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Спостерігаються піки гідрокарбоалюмінату $(\text{CaO}, \text{MgO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, що сприяє підвищенню міцності за рахунок армування каркасу цементного каменю.

Мікроскопічними дослідженнями структури сколу гідратованого глиноземистого цементу (рис. 7) встановлено, що вона представлена, в основному, рівномірно розташованими голчастими безбарвними та сірватим-коричневими кристалами з гексагональними обрисами та слабким подвійним світлозаломленням, які ідентифікуються як гідроалюмінати кальцію складу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (до 35 об. %).

Наявні крупні негідратовані кристали нікелевої шпінелі. Окремі пори дрібні, закритого типу, не з'єднуються між собою. Внаслідок наявності у складі шламу водоочищення доломіту, що утворює при випалюванні магнієві сполуки, при гідратації утворюється гідрокарбоалюмінат $(\text{CaO}, \text{MgO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, який не переходить

дить у кубічний $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і кристалізується в гексагональні пластинчасті кристали, що міцно зростаються в агрегати у вигляді щільних повстяноподібних скупчень з виразною щетиноподібною зоною. Голчасті кристали пронизують тонкодисперсну матричну фазу, виходячи у міжпоровий простір, що забезпечує ефект самоармування та дисперсійного зміцнення.

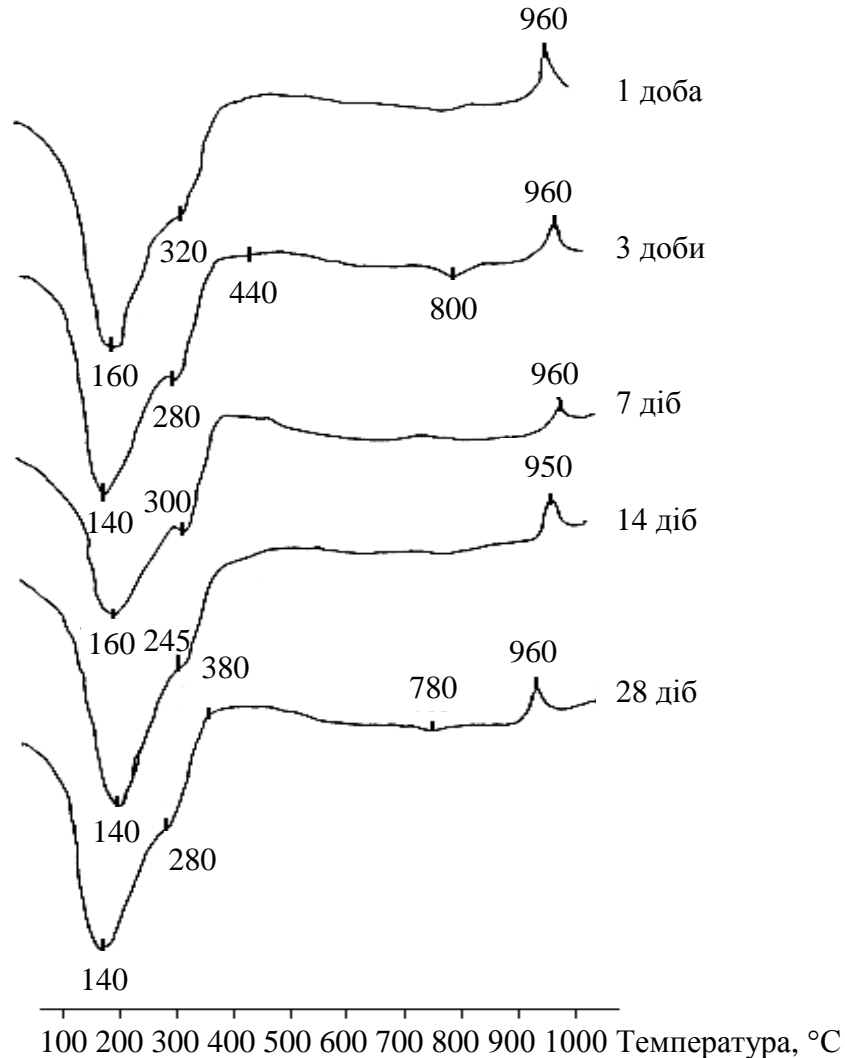


Рисунок 5 – Криві диференційно-термічного аналізу гідратованого глиноземистого цементу

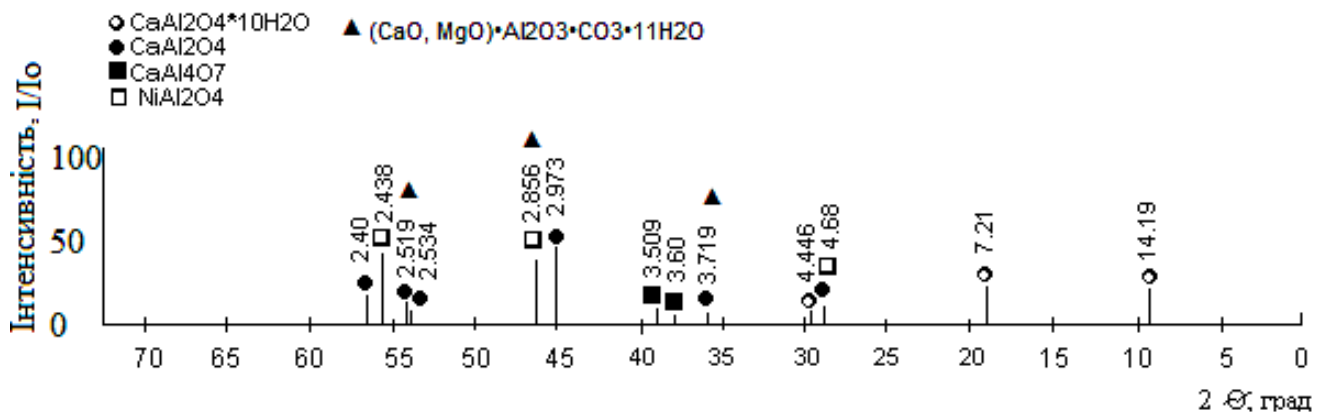


Рисунок 6 – Штрих-рентгенограма гідратованого розробленого глиноземистого цементу у віці 28 діб

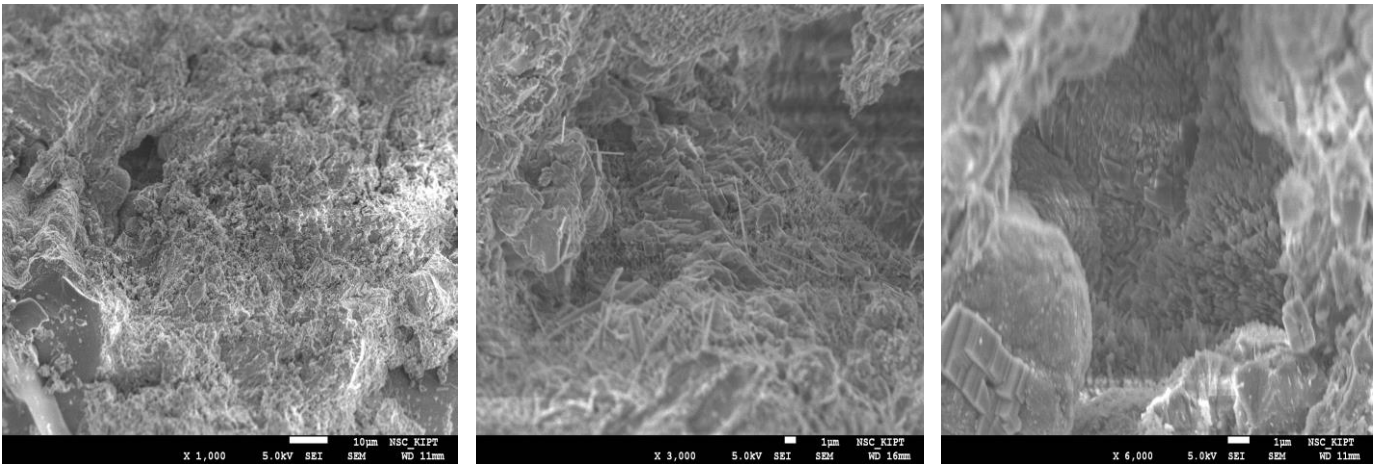


Рисунок 7 – Мікроскопічна структура сколу гідратованого розробленого глиноземистого цементу

Таким чином, встановлено, що висока міцність цементу обумовлена наявністю в ньому гідроалюмінатів кальцію типу $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гідрокарбоалюмінату кальцію, гідроксиду алюмінію, а також непрогідратованих зерен алюмінатів кальцію, що сприятиме подальшому тривалому набору міцності. Саме таке співіснування фаз як в кристалічному, так і в колоїдному стані забезпечують високу міцність цементного каменю.

У шостому розділі представлені результати одержання та експериментального дослідження вогнетривких бетонів на основі розробленого глиноземистого цементу.

Для отримання високоміцного вогнетривкого бетону з покращеними експлуатаційними характеристиками проведено підбір раціонального гранулометричного складу заповнювача з урахуванням міцності, щільності та однорідності.

Як в'язучу речовину використано глиноземистий цемент оптимального складу. Як заповнювачі використовувались електроплавлений корунд і шамот виробництва ПАТ «Український науково-дослідний інститут вогнетривів ім. академіка А.С. Бережного», високоглиноземистий шамот виробництва ПАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод» та скол настилі з печі виробництва глиноземистого цементу. Оптимізація кількісного співвідношення суміжних фракцій заповнювача виконувалась за допомогою симплекс-гатчастого методу планування експерименту. За результатами експериментальних даних розраховані коефіцієнти полінома, що виражають залежності міцності та щільності від кількісного і гранулометричного співвідношення фракцій заповнювача:

$$Y_{\sigma} = 30 \cdot x_1 + 41 \cdot x_2 + 53 \cdot x_3 + 14 \cdot x_1 x_2 + 18 \cdot x_1 x_3 + 16 \cdot x_2 x_3 + 225 \cdot x_1 x_2 x_3,$$

$$Y_{\text{щ}} = 18,9 \cdot x_1 + 18,0 \cdot x_2 + 17,7 \cdot x_3 - 1,0 \cdot x_1 x_2 - 1,6 \cdot x_1 x_3 - 0,2 \cdot x_2 x_3 - 7,8 \cdot x_1 x_2 x_3.$$

Адекватність отриманих рівнянь визначалась за допомогою критерію Ст'юдента та проведенням додаткових контрольних експериментів.

Встановлено, що для отримання бетону підвищеної міцності, щільності та однорідності необхідне наступне співвідношення фракцій заповнювача (відношення цемент : заповнювач дорівнює 1 : 3) : фракція $(1,25 - 0,63) \cdot 10^{-3}$ м – 10 – 35 мас. %;

фракція $(0,63 - 0,315) \cdot 10^{-3}$ м – 15 – 45 мас. %; фракція $(0,315 - 0,15) \cdot 10^{-3}$ м – 30 – 65 мас. %.

Основні фізико-механічні та технічні властивості отриманих бетонів на основі розроблених глиноземистих цементів представлені у табл. 3.

Таблиця 3 – Основні фізико-механічні та технічні властивості вогнетривких бетонів

Показники	Заповнювач			
	Електроплавлений корунд	Шамот	Високоглиноземистий шамот	Скол настилі з печі виробництва глиноземистого цементу
Границя міцності при стиску, МПа, у віці				
1 доба	15	20	24	5
3 доби	20	25	34	10
7 діб	26	35	46	18
28 діб	35	42	57	27
Термостійкість, кількість теплотзмін				
850 °С – повітря			> 25	
1300 °С – повітря			> 25	
Ступінь розміщення в інтервалі температур 20 – 1300 °С	9,1	13,7	9,3	9,8
Вогнетривкість, °С	1750	1500	1550	1650
Температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа, °С	1470	1350	1370	1430

У результаті проведених досліджень встановлено, що на основі глиноземистого цементу, отриманого з шламу водоочищення і відбракованого каталізатору К-905 Д2 ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот» можна отримувати бетони на основі різних наповнювачів з високими характеристиками міцності, зниженою уявною поруватістю та підвищеними термомеханічними властивостями, що дозволить використовувати їх для виготовлення як монолітних футеровок складних конфігурацій, так і штучних вогнетривких виробів високотемпературних агрегатів різноманітних галузей промисловості.

Промислові випробування розроблених бетонів проведені у ТОВ «Кермет-У» та ТОВ «Спецкераміка».

Встановлено, що за експлуатаційними показниками бетонні зразки не поступаються кращім імпортованим аналогам і можуть бути рекомендовані для створення складних монолітних футеровок з температурою експлуатації до 1600 °С.

У додатках наведено акт випуску експериментальної партії глиноземистого цементу, технологічна документація на випуск експериментальної партії, акти досліджень цементу та бетону, акти про впровадження у промисловість та навчальний процес.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу отримання глиноземистого цементу з використанням відходів ПрАТ «Сєверо-

донецьке об'єднання Азот» на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ із заданими фізико-механічними і технічними властивостями, які базуються на основі фізико-хімічних, термодинамічних і кінетичних закономірностях цілеспрямованого синтезу. За результатами дисертаційної роботи зроблені наступні висновки:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено одержання високоміцних вогнетривких глиноземистих цементів на основі композицій трикомпонентної оксидної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з використанням як вихідних сировинних матеріалів відходів водоочищення та відпрацьованих каталізаторів ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот».

2. Із застосуванням термодинамічного методу аналізу спрогнозовано фазовий склад одержуваних цементів, основою для яких є композиції трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. За результатами термодинамічних досліджень встановлено, що трикомпонентна система $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ розбивається шістьма конодами на 7 елементарних трикутників. З результатів геометро-топологічного аналізу виявлено, що елементарний трикутник $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ має один з найменших ступенів асиметрії, причому, фази, що входять до його складу, мають найбільшу ймовірність існування, що дозволяє вибрати його оптимальним з точки зору отримання глиноземистих цементів.

3. Проведено оцінку складів і температур евтектики дво- та трикомпонентних перерізів системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Встановлено, що потрійний перетин $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ (температура евтектики – 1505 °С), а також бінарні перетини, які входять до його складу (в першу чергу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ з температурою евтектики 1555 °С і $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ з температурою евтектики 1699 °С), є оптимальними з точки зору отримання глиноземистих цементів з комплексом заданих характеристик.

4. Фізико-хімічними дослідженнями встановлено хімічний і фазовий склад відходів водоочищення, а також відпрацьованих і відбракованих каталізаторів ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот», що дозволяє використовувати їх як кальційвмісні та глиноземвмісні вихідні сировинні компоненти при виробництві глиноземистого цементу. За допомогою фізико-хімічних методів аналізу досліджено процеси, що протікають при нагріванні вихідних сировинних сумішей з різним співвідношенням відходів і встановлено, що при підвищенні температури можлива взаємодія продуктів розкладання і активації компонентів сировинної суміші з утворенням основних клінкерних мінералів – алюмінатів кальцію і нікелю при більш низьких температурах, в порівнянні з промисловими, що істотно може знизити витрати на виробництво.

5. Розроблено склади глиноземистих цементів з різною комбінацією відходів як вихідних сировинних матеріалів. Встановлено, що отримані цементні відносяться до гідравлічних в'язучих матеріалів з водоцементним відношенням 0,26 – 0,35; є швидкотверднучими (міцність при стиску у віці 1 доби твердіння складає 18,5 – 46,0 МПа), високоміцними (міцність при стиску у віці 28 діб твердіння становить 35,0 – 66,0 МПа) матеріалами.

6. Встановлено особливості протікання процесів фазоутворення глиноземистих цементів та визначено, що при параметрах синтезу (температура 1350 °С з ізотермічною витримкою 3 години) у складах композицій утворюється стабільна комбінація

гідралічно активних алюмінатів кальцію і вогнетривкої нікелевої шпінелі, що забезпечує одержуванню в'язучим матеріалам комплекс заданих експлуатаційних характеристик: високу міцність, прискорені терміни тверднення, вогнетривкість.

7. Встановлено особливості перебігу процесів гідратації та виявлено, що для розроблених глиноземистих цементів відсутній спад міцності до 28 діб тверднення внаслідок наявності у складі шламу водоочищення доломіту, що утворює при випалюванні магнієві сполуки, які при гідратації утворюють гідрокарбоалюмінат $(\text{CaO}, \text{MgO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, який не переходить у кубічний $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і кристалізується в гексагональні пластинчасті кристали, що міцно зростаються в агрегати у вигляді щільних повстяноподібних скупчень з виразною щетиноподібною зоною. Голчасті кристали пронизують тонкодисперсну матричну фазу, виходячи у міжпоровий простір, що забезпечує ефект самоармування та дисперсійного зміцнення.

8. Розроблено склади вогнетривких бетонів з використанням як заповнювачів електроплавленого корунду і шамоту виробництва ПАТ «Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені академіка А.С. Бережного», високоглиноземистого шамоту виробництва ПАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод» і сколу настилі з печі виробництва глиноземистого цементу.

Визначено фізико-механічні та технічні характеристики вогнетривких бетонів: міцність при стиску – 35 – 57 МПа; поруватість – 17,5 – 18,5 %; вогнетривкість – 1500 – 1750 °С; температура початку деформації під навантаженням – 1350 – 1470 °С; термостійкість – понад 25 теплостійкості; ступінь розміцнення в інтервалі температур 20 – 1300 °С – до 10 %. Отримані бетони можуть бути використані як для великих футеровок складних конфігурацій, так і для виробництва штучних вогнетривів з температурою експлуатації 1500 – 1600 °С.

9. Промислові випробування розроблених бетонів проведені у ТОВ «Кермет-У» (м. Харків) та ТОВ «Спецкераміка» (м. Северодонецьк). Встановлено, що за експлуатаційними показниками бетонні зразки не поступаються кращим імпортованим аналогам і можуть бути рекомендовані для створення складних монолітних футеровок з температурою експлуатації до 1600 °С. Наукові результати впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ворожбян Р.М. Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, О.В. Костыркин] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2011. – Вип. 122. – С. 288 – 292.

Здобувачем встановлено можливість використання відходів водоочищення хімічного підприємства в технології глиноземистих цементів.

2. Ворожбян Р.М. К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // Вісник НТУ «ХП». – 2011. – Вип. 27. – С. 164 – 173.

Здобувачем досліджено синтез глиноземистих цементів з використанням відходів водоочищення хімічного підприємства.

3. Ворожбіян Р.М. Розробка носіїв каталізаторів на основі алюмінатів кальцію / [Р.М. Ворожбіян, Г.М. Шабанова, Н.С. Цапко, К.М. Кудряшова] // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – Вип. 32. – С. 165 – 169.

Здобувачем досліджено можливості розробки носіїв каталізатора на основі алюмінатів кальцію.

4. Ворожбіян Р.М. Обоснование возможности использования отхода никелевого катализатора в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбіян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, С.М. Логвинков, Т.Д. Рыщенко] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2012. – № 112. – С. 223 – 229.

Здобувачем досліджено можливості використання відходів каталізаторів при розробці глиноземистих цементів.

5. Ворожбіян Р.М. Глиноземистые цементы на основе системы CaO – NiO – Al₂O₃ / [Р.М. Ворожбіян, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 11–12. – С. 11 – 14.

Здобувачем проведено розбиття системи CaO – NiO – Al₂O₃ на елементарні трикутники, наведено геометро-топологічну характеристику фаз системи.

6. Ворожбіян Р.М. Порівняльні характеристики глиноземистих цементів з використанням відходів хімічних підприємств / [Р.М. Ворожбіян, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, Т.Д. Рищенко, К.О. Красюк] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2013. – № 113. – С. 86 – 93.

Здобувачем було порівняно властивості традиційних глиноземистих цементів та в'язучих, отриманих з використанням відходів хімічних підприємств.

7. Ворожбіян Р.М. Високоєфективні спеціальні в'язучі матеріали на основі лужноземельних оксидів / [Р.М. Ворожбіян, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, Т.Д. Рищенко] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2013. – Вип. 138. – С. 27 – 32.

Здобувачем визначено фізико-механічні властивості глиноземистих цементів, отриманих з використанням відпрацьованих нікельвмісних каталізаторів.

8. Пат. на корисну модель № 80406 Україна, МПК С 04 В 7/22 (2006.01). Вогнетривкий цемент / Ворожбіян Р.М., Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Шумейко В.М., Рищенко Т.Д.; заявник та патентовласник НТУ «ХП». – № u201214224; заявл. 13.12.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10.

Здобувачем запропоновано склад вогнетривкого цементу.

9. Ворожбіян Р.М. Установление возможности использования отходов промышленности при производстве глиноземистого цемента / Р.М. Ворожбіян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // V Університетська наук.-практ. конф. магістрантів НТУ «ХП», 22-24 бер. 2011 р.: тези доп. – Харків, 2011. – Ч. 3. – 2011. – С. 65.

Здобувачем досліджено відходи водоочищення хімічного підприємства.

10. Ворожбіян Р.М. Исследование возможности использования отходов ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» в производстве глиноземистого цемента / Р.М. Ворожбіян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // Хімічні проблеми сьогодення: Шоста Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. участю, 12-15 бер. 2012 р.: тези доп. – Донецьк, 2012. – С. 122.

Здобувачем досліджено можливості використання відходів водоочищення з відходами носія каталізатору в технології в'язучих матеріалів.

11. Ворожбіян Р.М. Твердофазные реакции в системе $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ / Р.М. Ворожбіян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 24-25 апр. 2012 г.: тезисы докл. – Харьков, 2012. – С. 48 – 49.

Здобувачем вивчено особливості синтезу в'язучих вогнетривких матеріалів на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

12. Ворожбіян Р.М. Жаростойкие цементы на основе композиций системы $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ / Р.М. Ворожбіян, Г.Н. Шабанова, Т.Д. Рыщенко // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. научн.-техн. конф., 16-17 апр. 2013 г.: тезисы докл. – Харьков, 2013. – С. 28 – 29.

Здобувачем досліджено можливості використання розроблених цементів на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в технології вогнетривких матеріалів.

13. Ворожбіян Р.М. Розроблення складів глиноземних цементів з використанням відпрацьованих каталізаторів конверсії вуглеводнів / Р.М. Ворожбіян, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська // Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті: 75-а Міжнар. наук.-техн. конф., 24-25 квіт. 2013 р.: тези доп. – Харків, 2013. – С. 394 – 395.

Здобувачем розроблено та визначено основні показники складів глиноземистих цементів з використанням відпрацьованих каталізаторів.

14. Ворожбіян Р.М. Технологія глиноземного цементу на основі кальційвмісних відходів хімічної промисловості / Р.М. Ворожбіян, Г.М. Шабанова, Т.Д. Рищенко // Львівські хімічні читання: XIV наук. конф., 26-29 трав. 2013 р.: тези доп. – Львів, 2013. – С. Т 7.

Здобувачем було розроблено вогнетривкі глиноземисті цементи з використанням відходів водоочищення.

15. Ворожбіян Р.М. Процессы фазообразования в системе $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ / Р.М. Ворожбіян, Г.Н. Шабанова, Т.Д. Рыщенко // Хімічні проблеми сьогодення: Восьма Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. участю, 17-20 бер. 2014 р.: тези. доп. – Донецьк, 2014. – С. 110.

Здобувачем проведено аналіз послідовності процесів фазоутворення у досліджуваній системі $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

16. Ворожбіян Р.М. Жаростойкие бетоны на основе ресурсосберегающих вяжущих / [Р.М. Ворожбіян, Г.Н. Шабанова, Т.Д. Рыщенко, Е.А. Красюк] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнар. наук.-практ. конф., 15-17 жовт. 2014 г.: тези. доп. – Харків, 2014. – С. 276.

Здобувачем було розроблено склади вогнетривких бетонів на основі розроблених глиноземистих цементів.

Авторська участь здобувача у цих працях відзначена у висновку організації, де виконувалася дисертація.

АНОТАЦІЇ

Ворожбіян Р.М. Глиноземистий цемент на основі нікельвмісних відходів хімічної промисловості. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2015.

У дисертаційній роботі теоретично обґрунтовано та експериментально доведено отримання високоміцних вогнетривких глиноземистих цементів на основі композицій трикомпонентної оксидної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ з використанням як вихідних сировинних матеріалів відходів водоочищення та відпрацьованих каталізаторів ПрАТ «Сєвєродонецьке об'єднання Азот».

Із застосуванням термодинамічного методу аналізу спрогнозований фазовий склад цементів, основою для яких є композиції трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Встановлено особливості перебігу процесів фазоутворення і гідратації отриманих глиноземистих цементів. Виявлено, що при визначених параметрах синтезу у складах композицій утворюється стабільна комбінація гідравлічно активних алюмініатів кальцію і вогнетривкої нікелевої шпінелі, що забезпечує одержувані в'язучими матеріалами комплекс заданих експлуатаційних характеристик: високу міцність (35,0 – 66,0 МПа), прискорені терміни тверднення, вогнетривкість.

Розроблено склади вогнетривких бетонів з використанням різних наповнювачів з високою міцністю, низькою пористістю, підвищеними термомеханічними характеристиками. Отримані бетони можуть бути використані як для великих футеровок складних конфігурацій, так і для виробництва штучних вогнетривів з температурою експлуатації 1500 – 1600 °С. Отримані матеріали апробовані з позитивним результатом в умовах ТОВ «Кермет-У» (м. Харків), ТОВ «Спецкераміка» (м. Сєвєродонецьк).

Ключові слова: технологія в'язучих, глиноземистий цемент, трикомпонентна система $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, шлам водоочищення, відхід носія каталізатору, сировинна суміш, фазоутворення, гідратація, вогнетривкий бетон.

Ворожбіян Р.М. Глиноземистый цемент на основе никельсодержащих отходов химической промышленности. На правах рукописи.

Диссертация на получения научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2015.

В диссертационной работе теоретически обосновано и экспериментально доказано получение высокопрочных огнеупорных глиноземистых цементов на основе композиций трехкомпонентной оксидной системы $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием в качестве исходных сырьевых материалов отходов водоочистки и отработанных катализаторов ЧАО «Сєвєродонецьке об'єднання Азот».

С применением термодинамического метода анализа спрогнозирован фазовый состав получаемых цементов, основой для которых являются композиции трехком-

понентной системы $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. По результатам термодинамических исследований установлено, что трехкомпонентная система $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ разбивается шестью коннодами на 7 элементарных треугольников. Из результатов геометро-топологического анализа выявлено, что элементарный треугольник $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ может быть выбран оптимальным с точки зрения получения огнеупорных глиноземистых цементов.

Физико-химическими исследованиями установлен химический и фазовый состав отходов водоочистки, а также отработанных и отбракованных катализаторов ЧАО «Северодонецкое объединение Азот», что позволяет использовать их как кальцийсодержащие и глиноземсодержащие исходные сырьевые компоненты при производстве глиноземистого цемента. С помощью физико-химических методов анализа исследованы процессы, протекающие при нагревании исходных сырьевых смесей с различным соотношением отходов и установлено, что при повышении температуры возможно взаимодействие продуктов разложения и активации компонентов сырьевой смеси с образованием основных клинкерных минералов – алюминатов кальция и никеля при более низких температурах по сравнению с промышленными, что позволит существенно снизить расходы на производство.

Разработаны составы глиноземистых цементов с различной комбинацией отходов в качестве исходных сырьевых материалов. Установлено, что полученные цементы относятся к гидравлическим вяжущим материалам с водоцементным отношением 0,26 – 0,35; являются быстротвердеющими (прочность при сжатии в возрасте 1 суток твердения составляет 18,5 – 46,0 МПа), высокопрочными (прочность при сжатии в возрасте 28 суток твердения составляет 35,0 – 66,0 МПа) материалами.

Установлены особенности протекания процессов фазообразования глиноземистых цементов и определено, что при параметрах синтеза (температура 1350 °С с изотермической выдержкой 3 часа) в составах композиций образуется стабильная комбинация гидравлически активных алюминатов кальция и огнеупорной никелевой шпинели, что обеспечивает получаемым вяжущим материалам комплекс заданных эксплуатационных характеристик: высокую прочность, ускоренные сроки твердения, огнеупорность.

Установлены особенности протекания процессов гидратации и выявлено, что для разработанных глиноземистых цементов отсутствует спад прочности к 28 суткам твердения вследствие наличия в составе шлама водоочистки доломита, дающего при обжиге магниевые соединения, которые при гидратации образуют гидрокарбоалюминат $(\text{CaO}, \text{MgO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, не переходящий в кубический $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизующийся в гексагональные пластинчатые кристаллы, которые прочно срастаются в агрегаты в виде плотных войлочных скоплений с четко выраженной щетинообразной зоной. Игольчатые кристаллы пронизывают тонкодисперсную матричную фазу, выходя в межпоровое пространство, обеспечивающее эффект самоармирования и дисперсионного упрочнения.

Разработаны составы огнеупорных бетонов с использованием в качестве заполнителей электроплавленного корунда и шамота производства ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров им. академика А.С. Бережного», высокоглиноземистого шамота производства ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод» и скола настлы из печи производства глиноземистого цемента.

Определены физико-механические и технические характеристики огнеупорных бетонов: прочность при сжатии – 35 – 57 МПа; пористость – 17,5 – 18,5 %; огнеупорность – 1500 – 1750 °С; температура начала деформации под нагрузкой – 1350 – 1470 °С; термостойкость – более 25 теплосмен; степень разупрочнения в интервале температур 20 – 1300 °С – до 10 %.

Полученные бетоны могут быть использованы как для крупных футеровок сложных конфигураций, так и для производства искусственных огнеупоров с температурой эксплуатации 1500 – 1600 °С.

Промышленные испытания разработанных бетонов были проведены в ООО «Кермет-У» (г. Харьков) и ООО «Спецкерамика» (г. Северодонецк). Установлено, что по эксплуатационным показателям бетонные образцы не уступают лучшим импортным аналогам и могут быть рекомендованы для создания сложных монолитных футеровок с температурой эксплуатации до 1600 °С.

Ключевые слова: технология вяжущих, глиноземистый цемент, трехкомпонентная система CaO – NiO – Al₂O₃, шлам водоочистки, отход носителя катализатора, сырьевая смесь, фазообразование, гидратация, огнеупорный бетон.

Vorozhbiyan R.M. Aluminous cement on the base of nickel-containing wastes of chemical industry. Manuscript.

Thesis for the Candidate of Technical Sciences Degree in specialty 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, Kharkiv, 2015.

Synthesis of high-strength refractory aluminous cements on the base of compositions in the ternary CaO – NiO – Al₂O₃ system with the use of water treatment wastes and spent catalyst from PrJSC “Severodonetsk association Azot” as starting raw materials has been grounded theoretically and proven experimentally in the thesis.

The phase composition of cements on the base of compounds in ternary CaO – NiO – Al₂O₃ system has been predicted with the use of method of thermodynamical analysis.

Features of phase formation and hydration processes of obtained aluminous cements have been determined. It has been found that stable combination of hydraulically active calcium aluminates and refractory nickel spinel is formed in the compositions in definite parameters of synthesis, which provides a complex of preset performance characteristics to obtained binding materials: high strength (35,0 – 66,0 МПа), accelerated setting time, refractory properties.

Compositions of refractory concretes with the use of different aggregates, which are characterized by high strength, low porosity, increased thermomechanical characteristics have been developed. Obtained concretes may be used both for manufacturing of large refractory linings and for production of single-piece refractory products with the operating temperatures of 1500 – 1600 °С. Developed materials have been approved with positive results on LLC “Kermet-U” (Kharkiv) and LLC “Spetskeramika” (Severodonetsk).

Keywords: technology of binding materials, aluminous cements, ternary CaO – NiO – Al₂O₃ system, water treatment slurry, catalyst carrier waste, raw materials mix, phase formation, hydration, refractory concrete.

Підписано до друку 02.03.2015 р. Формат 60×84/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Друк – різнограф. Ум. друк. арк. 0,9
Наклад 100 прим. Замовлення № 066831

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
ЄДРПОУ 31251 від 19.12.2000 р.
