

цеха кислотной обработки стеклоизделий ОАО «Полоцк-Стекловолокно» и разработаны основные требования к технологическому оборудованию промышленной установки.

**Список литературы: 1.** Определение оптимальных параметров процесса регенерации серной кислоты из отработанного сернокислотного раствора: отчет о НИР (заключ.) / В.И. Булавин, А.В. Крамаренко, О.Э. Гуцин. – Х., 2006. – 64 с. – Деп. в ГП «УКРНТЦ «Энергосталь» № 867428.

**References: 1.** Opredelenie optimal'nyh parametrov processa regeneracii sernoj kisloty iz otrabotannogo sernokislotnogo rastvora: otchet o NIR (zaklyuch.) (Determination of optimum parameters of the process of regeneration of sulfuric acid from sulfuric acid spent solution) / V.I. Bulavin, A.V. Kramarenko, O.E. Guschin. – Khar'kov, 2006. – 64 p. – Dep. v GP "UKRNTC "Energostal" № 867428.

*Поступила (Received) 06.10.15*

УДК 666.948

**Р.М. ВОРОЖБИЯН**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
**Г.Н. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**А.Н. КОРОГОДСКАЯ**, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн., НТУ «ХПИ

## **ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

В данной статье приведены результаты исследования процессов фазообразования протекающих при синтезе ресурсо-энергосберегающих цементов на основе отходов химической промышленности. Установлена возможность описания процессов фазообразования в соответствии с уравнением Гинстлинга-Броунштейна, определена зависимость степени превращения оксида кальция, рассчитана константа скорости реакции. Представленные результаты рентгенографического анализ позволят осуществить целенаправленный синтез и дают возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе нового класса алюминатных цементов с использованием отходов химической промышленности.

**Ключевые слова:** фазообразование, глиноземистый цемент, отходы водоочистки, отход носителя катализатора, сырьевая смесь, рентгенограмма, дифракционный максимум.

**Введение.** Глиноземистый цемент является одним из вяжущих, который применяется в различных условиях и режимах эксплуатации, но стоимость вяжущего делает его не доступным для широкого применения.

© Р.М. Ворожбиян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, 2015

Вследствие этого стоит задача разработки оптимальных режимов получения глиноземистого цемента на основе отходов и подбора эффективных технологических условий. Перспективным для решения данных задач может быть использование отходов химической промышленности [1 – 3].

**Результаты работы.** Для исследования процессов фазообразования цементов была изготовлена сырьевая смесь, в качестве исходных материалов использовались 50 масс. % отход водоочистки ЧАО «Северодонецкого объединения Азот» а также 50 масс. % отработанного носителя катализатора К 905-Д2 [1 – 3]. Тщательное измельчение и смешивание сырьевых компонентов осуществлялось в лабораторной фарфоровой мельнице «мокрым» способом (влажность 50 %). Тонкость помола контролировалась ситовым анализом (полный проход через сито № 008) [4].

Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной криптоловой печи в температурном интервале 900 – 1400 °С с изотермической выдержкой 15, 30, 60, 120 и 180 мин. В полученных спеках определялся свободный оксид кальция этил-глицератным методом [4]. Содержание свободного оксида кальция свидетельствует о том, что синтез еще не завершен.

Результаты исследований представлены в таблице 1.

Переменными факторами эксперимента являлись температура и изотермическая выдержка при соответствующей температуре.

Степень превращения вещества рассчитывалась по формуле:

$$G = \frac{\text{CaO}_{\text{общ.}} - \text{CaO}_{\text{св.}}}{\text{CaO}_{\text{общ.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Зависимость степени превращения вещества от времени представлена на рисунке 1.

Как видно из представленных результатов с повышением температуры усвоение оксидов кальция происходит быстрее.

Симбатно изменяется и скорость взаимодействия CaO с другими компонентами сырьевой шихты, рассчитанная по уравнению Гистлинга-Броунштейна [5]:

$$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3}, \quad (2)$$

где  $I$  – скорость реакции;  $G$  – степень превращения реагентов.

Таблица 1 – Результаты кинетических исследований

Температура синтеза	Выдержка, $\tau$ , мин.	(CaO) <sub>св.</sub> масс. %	Степень превращения, G, %	Скорость реакции, I	$\text{tg } \alpha \cdot 10^4$
900 °С	15	1,232	96,53	0,247	0,66
	30	12,11	65,91	0,071	
	60	15,26	57,05	0,051	
	120	13,72	61,38	0,06	
	180	12,36	65,21	0,071	
1000 °С	15	6,33	82,18	0,34	10,0
	30	10,51	70,41	0,088	
	60	6,02	83,05	0,142	
	120	5,06	85,75	0,154	
	180	4,53	87,25	0,165	
1100 °С	15	15,64	55,98	0,047	5,0
	30	5,19	85,39	0,154	
	60	4,4	87,61	0,165	
	120	3,87	89,10	0,18	
	180	1,80	94,93	0,223	
1200 °С	15	0,79	97,77	0,261	0,00066
	30	3,52	90,09	0,188	
	60	1,98	94,42	0,223	
	120	2,64	92,56	0,204	
	180	0,44	98,76	0,278	

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Графическая зависимость  $I = f(\tau)$  для каждой температуры представлены на рисунке 2.

На основании проведенных исследований определялась константа скорости реакции минералообразования для каждой температуры.

Константа скорости реакции в соответствии с законом Больцмана выражается уравнением Аррениуса [6]:

$$K = A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}, \quad (3)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314 \cdot 10^3$  Дж/(моль·К));  $T$  – температура, К;  $Q$  – энергия активации, кДж/моль.

Числовое значение константы скорости реакции соответствует отноше-

нию разниц между числовыми значениями скорости реакции и времени выдержки для каждой температуры ( $\text{tg } \alpha$ ) (рис. 2).

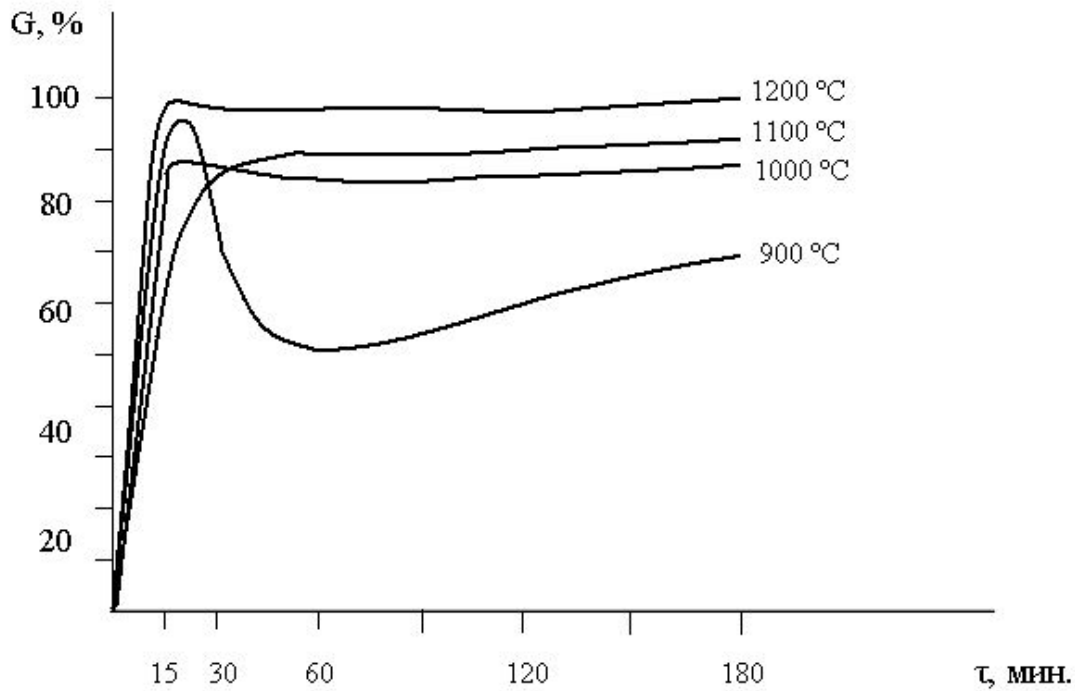


Рис. 1 – Зависимость степени превращения оксида кальция от температуры и времени выдержки

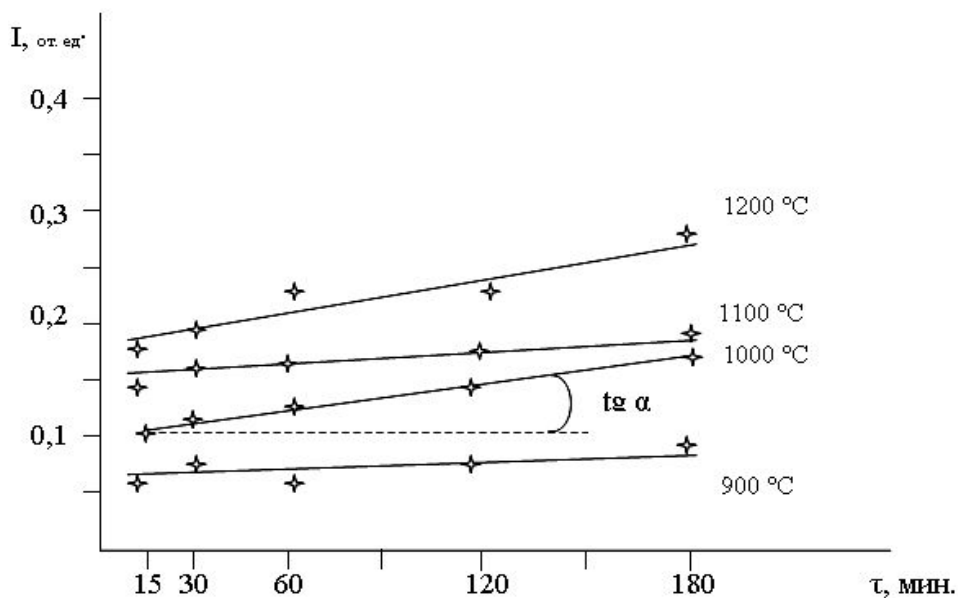


Рис. 2 – Зависимость скорости реакции от температуры и времени выдержки

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Уравнение 4 в логарифмическом выражении представлено форму-

лой  $\ln K = \ln A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}$  или  $\lg K = b - \frac{a}{T}$ , где  $a = \frac{Q}{2,303R}$ ;  $b = \lg A$ ; отсюда

$Q = a \cdot 4,575$ ;  $a$  – находится из графика зависимости  $\lg K = f(T)$  (рис. 3) и численно равно отношению разниц между числовыми значениями координат линии;  $b$  – равно численному значению отрезка, отсекаемому прямой на оси ординат ( $\lg K$ ); 4,575 – коэффициент перевода натурального логарифмического выражения в десятичное.

Результаты расчетов представлены на рисунке 3, по которому определены числовые значения « $b$ » и « $a$ ».

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AB} = \frac{|-4| - 2,8}{(0,9 - 0,7)} = 6; \quad A = 10^b = 10^{-2,3} \approx 199,5 \quad (4)$$

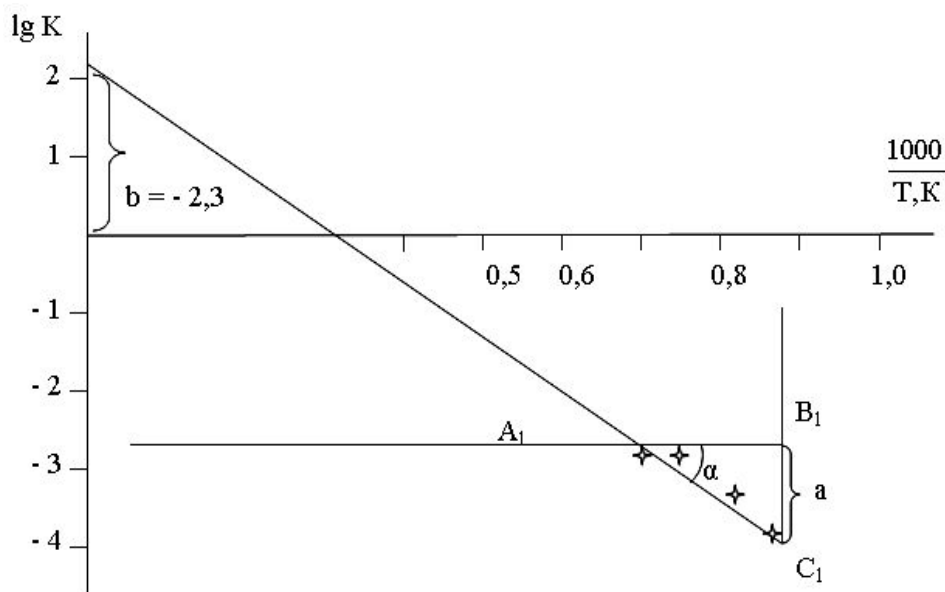


Рис. 3 – Зависимость  $\lg K$  от температуры

Вычисленное значение энергии активации составило:

$$Q = 1,2 \cdot 4,575 = 5,49 \text{ ккал/моль} = 22,96 \text{ кДж/моль}, \quad (5)$$

Следовательно, константа скорости реакции выражается формулой:

$$K = 199,5 \cdot e^{\frac{22,96}{RT}} \quad (6)$$

Результаты экспериментальных исследований твердофазных процессов,

происходящих в сырьевой смеси, содержащей карбонат кальция, оксиды алюминия и никеля, в интервале температур 900 – 1400 °С показывают, что взаимодействие оксидов кальция с оксидами алюминия и никеля с заметной скоростью начинают протекать уже при 900 °С и заканчиваются при 1200 °С.

Установлено, что для всех значений температур зависимость  $I = f(\tau)$  является линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионного характера взаимодействия оксидов.

Прямые линии не выходят из начальной точки координат, а отсекают на оси ординат отрезки. Это свидетельствует о том, что в начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузией компонентов взаимодействия.

Процессы фазообразования в глиноземистом цементе происходят за счет реакций в твердой фазе, скорость которых удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна.

Кинетическая оценка протекания реакции представляет теоретический, так и практический интерес, так как дает количественное описание процессов, происходящих при синтезе глиноземистых цементов на основе алюминатов кальция [7].

С целью подтверждения проведенных исследований плавности усвоения оксидов кальция, и образования тех или иных бинарных соединений при указанных температурах и изотермических выдержках, был проведен рентгенографический анализ спеков. Результаты рентгенографического анализа представлены на рисунках 4 – 8.

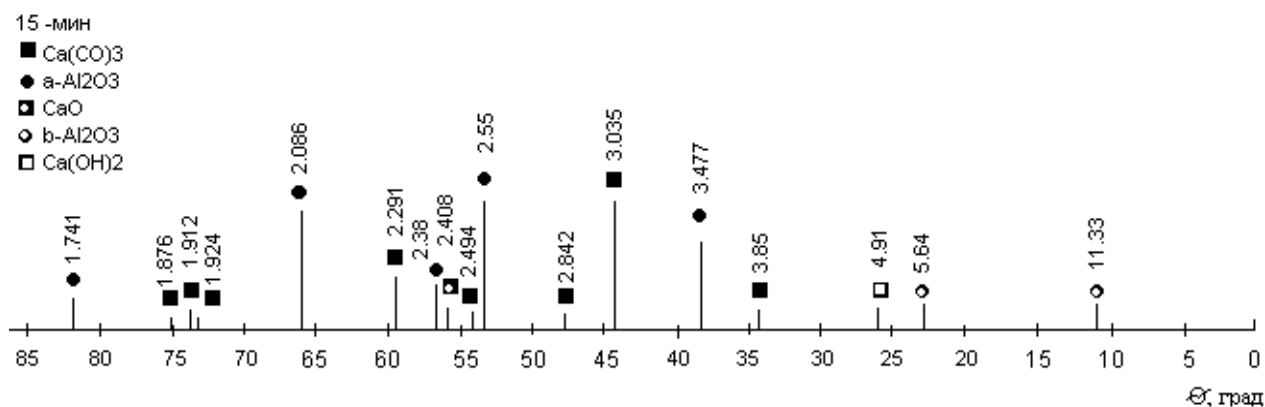


Рис. 4 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 900 °С с выдержкой 15 мин.

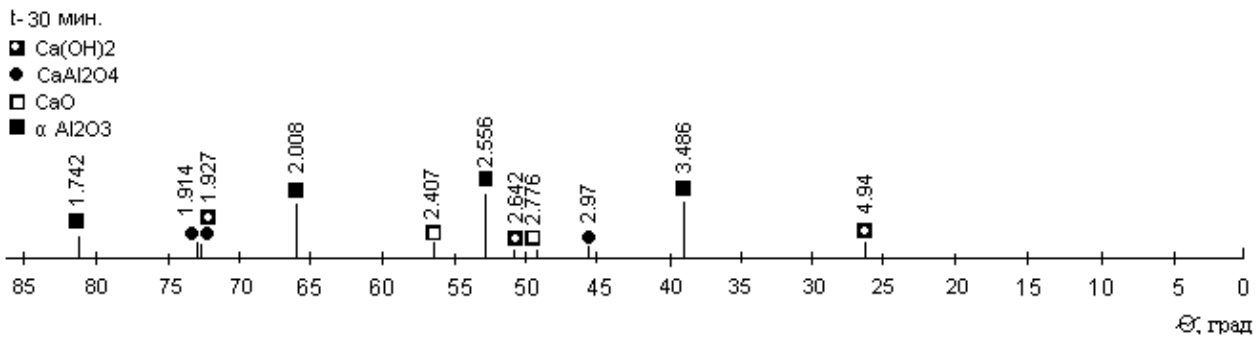


Рис. 5 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 1000 °C с выдержкой 30 мин.

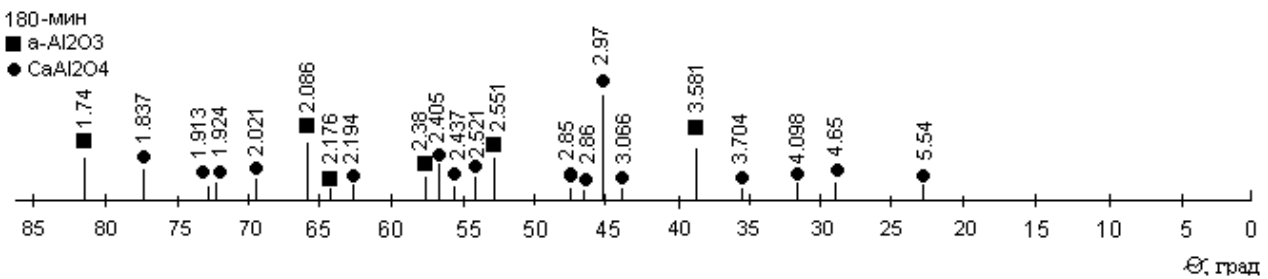


Рис. 6 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 1100 °C с выдержкой 180 мин.

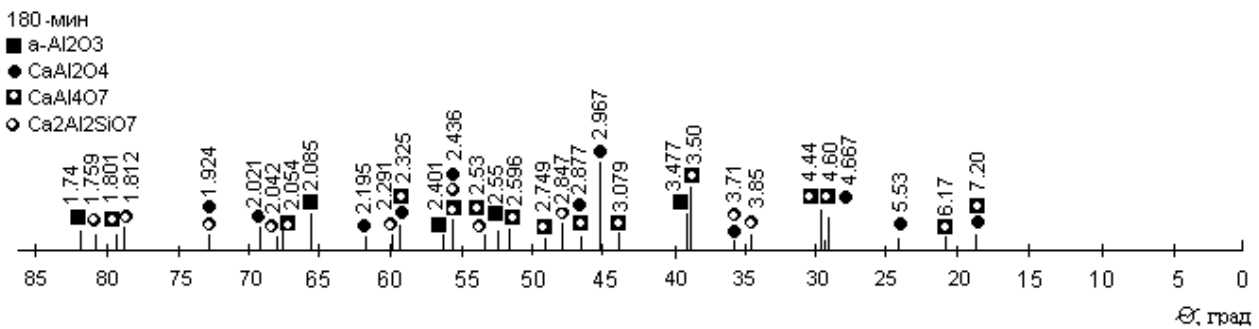


Рис. 7 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 1200 °C с выдержкой 180 мин.

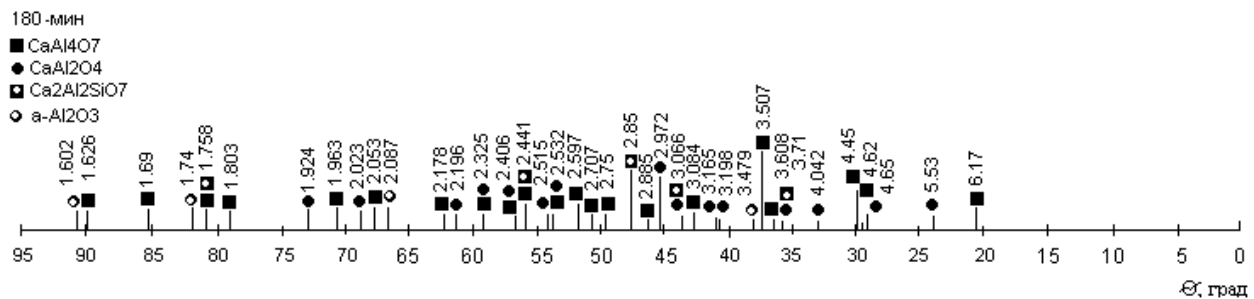


Рис. 8 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 1300 °C с выдержкой 180 мин.

В результате проведенного рентгенофазового анализа проб исходных

смесей, обожженных при температуре 900 °С, на рентгенограммах четко идентифицируются дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями, которые можно отнести к исходным сырьевым материалам:  $\text{CaCO}_3$  ( $d = 0,385; 0,3035; 0,2842; 0,2494; 0,2291; 0,1924; 0,1912; 0,1876$  нм);  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,3447; 0,255; 0,238; 0,2086; 0,1741$  нм). При изотермической выдержке 2 часа при 900 °С исчезает  $\text{CaCO}_3$  и начинает образовываться  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,2969$  нм);

На рентгенограммах образцов, обожженных при температуре 1000 °С с изотермической выдержкой в течение 15 мин., начинают появляться пики, соответствующие дифракционным максимумам, характерные для бинарных соединений:  $\text{CaCO}_3$  ( $d = 0,3828; 0,3034; 0,2496; 0,1914; 0,1676$  нм);  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,3481; 0,2556; 0,2383; 0,2088; 0,1742$  нм);  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d = 0,494; 0,2607; 0,2616; 0,1927; 0,1796$  нм). При выдержке 30 мин. исчезает  $\text{CaCO}_3$  и начинает образовываться  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,297; 0,1927; 0,1914$  нм).

Одновременно с ростом интенсивности дифракционных максимумов, характерных для образования бинарных соединений, наблюдается уменьшение интенсивностей дифракционных максимумов, характерных для исходных компонентов. интенсивности линий, характерных для образования бинарных соединений  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

На рентгенограммах образцов, обожженных при температуре 1100 °С с изотермической выдержкой в течение 15 мин., начинают появляться пики, соответствующие дифракционным максимумам, характерные для бинарных соединений:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,3481; 2,547; 0,2377; 0,2085; 0,174$  нм);  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,297$  нм);  $\text{CaO}$  ( $d = 0,2772; 0,2404$  нм);  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d = 0,492; 0,3113; 0,2639; 0,192; 0,1796$  нм). При выдержке 30 мин. исчезает  $\text{CaO}$  и при указанной температуре наблюдается количественное увеличение дифракционных максимумов бинарного соединения  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,465; 0,297; 0,285; 0,2521; 0,2405; 0,2021; 0,1924$  нм), а при изотермической выдержке 3 часа  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  имеет следующий вид ( $d = 0,554; 0,465; 0,4098; 0,3704; 0,3581; 0,366; 0,297; 0,286; 0,285; 0,2521; 0,2437; 0,2405; 0,2194; 0,2021; 0,1924; 0,1913; 0,1837$  нм).

На рентгенограммах составов, обожженных при 1200 °С с различной изотермической выдержкой, четко идентифицируются изменения фазового состава, что характерно для данной температуры:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,3476; 0,2548; 0,2378; 0,2085; 0,1963; 0,174$  нм);  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,552; 0,466; 0,4033; 0,3194; 0,3056; 0,2965; 0,2877; 0,2515; 0,2434; 0,2323; 0,2193; 0,202; 0,1924; 0,1913$  нм);  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  ( $d = 0,4438; 0,360; 0,3498; 0,3078; 0,2847; 0,2597; 0,2403;$



0,2052; 0,180 нм). Помимо бинарных соединений начинает образовываться тройное соединение  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , что подтверждается наличием дифракционных максимумов:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $d = 0,542; 0,3846; 0,3755; 0,2847; 0,2298; 0,2289; 0,1759; \text{нм}$ ). С увеличением изотермической выдержки до 3 часов наблюдается значительное увеличение интенсивности линий, характерных для образования соединений  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

После обжига при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. на рентгенограммах спеков отмечается наличие только образовавшихся бинарных соединений  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и тройного соединения  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , наряду с полным отсутствием дифракционных максимумов, относящихся к исходным сырьевым компонентам, которые полностью вступили в реакцию или же присутствуют в небольших количествах (вне чувствительности прибора).

**Выводы.** Таким образом, в результате проведенных кинетических исследований установлено, что процессы фазообразования в сырьевой смеси, состоящей из карбонатов кальция, оксидов алюминия и никеля начинают протекать с заметной скоростью выше  $900^\circ\text{C}$  и полностью завершаются при температуре  $1300^\circ\text{C}$ . В результате взаимодействия оксидов кальция с оксидами алюминия и никеля в сырьевой смеси заданного фазового состава в качестве основных фаз образуются диалюминат кальция и моноалюминат кальция, а также тройное соединение, по дифракционному максимумам соответствующее гелениту. Во избежание образования геленита, возможно при использовании метода плавления. Что позволит получить эффективный высококачественный материал на основе отходов химической промышленности.

**Список литературы:** 1. *Ворожбян Р.М.* Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова и др.] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2011. – Вип. 122. – С. 288 – 292. 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. – № 27. – С. 164 – 173. 3. *Ворожбян Р.М.* Обоснование возможности использования отхода никелевого катализатора в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская и др.] // Збірник наукових праць ПАТ „УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – 2012. – № 112. – С. 223 – 229. 4. *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. 5. *Гинстлинг А.М.* О диффузионной кинетике реакций в сферических частях / А.М. Гинстлинг, Б.И. Броунштейн // ЖПХ. – 1950. – Т. 23, №12. – С. 1249 – 1259. 6. *Будников, П.П.* Реакция в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с. 7. *Ворожбян Р.М.* Процессы фазообразования в системе  $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  / Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, Т.Д. Рыценко // Хімічні проблеми сьогодення: VIII Всеукраїнська наук. конф., 17-20 березня 2014 р.: тези доп.

**References:** 1. *Vorozhbyyan R.M.* Ustanovlenye vozmozhnosti yspol'zovanyya otkhodov promyshlennosti v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (Establishing the possibility of using industrial waste in the production of alumina cement) / [R.M. Vorozhbyyan, A.N. Korohodskaya, H.N. Shabanova y dr.] // Zbirnyk naukovykh prats' UkrDAZT. – 2011. – Vyp. 122. – S. 288 – 292. 2. *Vorozhbyyan R.M.* K voprosu ob yspol'zovanyu otkhodov vodoochystky v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (On the issue of waste water utilization in the production of alumina cement) / R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya // Visnyk NTU «KhPI». – 2011. – № 27. – S. 164 – 173. 3. *Vorozhbyyan R.M.* Obosnovanye vozmozhnosti yspol'zovanyya otkhoda nykelevoho katalyzatora v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (Justification of the possibility of using waste nickel catalyst in the production of alumina cement) / [R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya y dr.] // Zbirnyk naukovykh prats' PAT „UkrNDIV im. A.S. Berezhnoho”. – 2012. – № 112. – S. 223 – 229. 4. *Butt Yu.M.* Praktikum po himicheskoy tehnologii vyazhuschih materialov (Workshop on chemical technology of binders) / Yu.M. Butt, V.V. Timashev. – Moscow: Vysshaya shkola, 1973. – 504 s. 5. *Ginstling A.M.* O diffuzionoy kinetike reaktsiy v sfericheskikh chastyakh (On the diffusion kinetics of reactions in the spherical part) / A.M. Ginstling, B.I. Brounshteyn // Zhurnal prikladnoy himii. – 1950. – T. 23, №12. – S. 1249 – 1259. 6. *Budnikov, P.P.* Reaktsiya v smesyakh tvyordyih veschestv (Reaction mixtures of solids) / P.P. Budnikov, A.M. Ginstling. – Moscow: Stroyizdat, 1971. – 488 s. 7. *Vorozhbyyan R.M.* Protsessyi fazoobrazovaniya v sisteme CaO – NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (The processes of phase formation in the system CaO – NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / R.M. Vorozhbyyan, G.N. Shabanova, T.D. Ryischenko // Himichni problemu sogo denny: VIII Vseukrayinska nauk. konf., 17-20 bereznya 2014 r.: tezi dopov. – Donetsk, 2014. – S. 110.

*Поступила (Received) 04.11.15*

УДК 536.416:667.613:667.633.22

**І.М. КАСЬЯНЕНКО**, асп., НТУ «ХПІ»,

**В.Ю. КРАМАРЕНКО**, д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ»

## **ВИЗНАЧЕННЯ ВНУТРІШНІХ НАПРУГ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ВОДНОДИСПЕРСІЙНИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Представлено порівняльний аналіз методів визначення внутрішніх напруг у низькомодульних лакофарбових покриттях, завдяки чому встановлена обмеженість використання стандартного консольного методу зі сталевим субстратом. Запропонована та експериментально апробована методика на основі вимірювання прогину гнучкого субстрату у формі вільної балки на двох опорах. Показано, що динаміка зростання прогину в покритті на основі воднодисперсійного лакофарбового матеріалу якісно співпадає з результатами гравіметричних вимірювань, що може бути використано для розширення уявлень щодо механізму плівкоутворення подібних систем.

© І.М. Касьяненко, В.Ю. Крамаренко, 2015