

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

ГАМОВА ОЛЬГА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 666.946

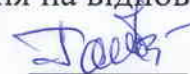
**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ВОГНЕТРИВКИЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ  
СИСТЕМИ  $BaO-CoO-Al_2O_3$**

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

*Згідно з переліком дисертацій вченої проф. Завахової секретаря*

Харків – 2020



## АНОТАЦІЯ

*Гамова О. О.* Вогнетривкий цемент на основі композицій системи ВаО-СоО- $Al_2O_3$ . – 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 ВаО-СоО- $Al_2O_3$  з комплексом заданих експлуатаційних характеристик.

**Предмет дослідження** – закономірності й особливості синтезу в’яжучих матеріалів на основі композицій високоалюмінатної області системи ВаО-СоО- $Al_2O_3$ , 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 ВаО-СоО- $Al_2O_3$  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’яжучих 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 вогнетривків на основі гідратаційних в’яжучих, 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, що входять до даної системи.

Проаналізовано базу основних сировинних матеріалів вогнетривкої галузі, що дозволило визначити перспективним – напрямком 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 випробування 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, температура деформації під навантаженням за температури, що зростає – за ДСТУ ISO 1893:2014, ступінь розміцнення – 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 триангуляцію 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  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ . 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

BaO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з комплексом високих технічних характеристик мають містити, мас. %: BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 60 – 20; CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 30 – 60; BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> – 10 – 20.

В результаті аналізу отриманих результатів перспективним обрано бінарний перетин BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і 60 мас. % CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, який характеризується найкращим комплексом фізико-механічних властивостей. Досліджено термомеханічні властивості барійалюмінатного цементу оптимального складу та встановлено, що отриманий матеріал є вогнетривким – вище 1750 °С, із високою термостійкістю – більше 20 теплотзмін в умовах 1300 °С - повітря та характеризується низьким ступенем розміцнення в інтервалі температур 20-1300 °С - до 12 %.

Проведено кінетичні дослідження процесів мінералоутворення у сумішах, що складаються з BaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 BaO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 розроблених 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  $BaAl_{12}O_{19}$  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, швидкоутужавіючих, 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 електроплавленого 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 % - 21,8 %, 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 – 1490°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 електроплавленого корунду, що відпрацювали 45 циклів у печі, робоча температура в якій складала 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. С. 101-106.

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. Garonova, S.V. Levadna, O. O. Gamova // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, № 1, 2020, pp. 111-115.



8. Анализ твердофазных равновесий в системе  $\text{CoO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ . Часть 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе  $\text{CoO}-\text{BaO}-\text{MoO}_3$  / 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». С. 24-25.

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. С. 42-43.

11. Анализ температур и составов эвтектик двух- и трехкомпонентных сечений систем  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  / 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. С. 28-29.

12. Уточнение субсолидусного строения системы  $\text{BaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  / 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. С. 75-76.

13. Ресурсозберігаюча технологія виробництва вогнетривкого барійалюмінатного 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. С. 82-83.*

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. С. 367-368.*

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. С. 19-20.*

## ABSTRACT

*Gamova O.O.* Refractory cement based of compositions BaO – CoO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. - Manuscript. Thesis for obtaining the philosophy doctor scientific degree on the specialty 161 “Chemical Technology and Engineering”. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2020.

**Object of research** - processes of phase formation of refractory barium aluminate cements in the system BaO – CoO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a set of specified operational characteristics.

**Subject of research** regularities and features of synthesis of binders based of compositions of high-aluminate region of BaO – CoO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, mechanism of processes of their hydration that causes formation of the set properties of barium aluminate cements.

The dissertation is devoted to the decision of a scientific and practical problem - development of special cements based of compositions of system BaO – CoO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high durability, fire resistance and resistance to action of aggressive environments.

The introduction substantiates the relevance of the topic of the dissertation, indicates the connection of work with scientific topics, formulates the purpose and objectives of the study, defines the object, subject and methods of research, shows the scientific novelty and practical significance of the results, provides information on practical use, personal contribution applicant, approbation of research results and their coverage in publications. Information about the structure and scope of the dissertation is given.

The first section analyzes the main types of inorganic binders and aggregates used in modern enterprises to obtain refractory unformed materials and ways to improve their basic performance.

Trends in the operation of unformed refractory materials in modern heating units are analyzed. The advantages and disadvantages of the production of unformed refractories based on hydration binders, including those based on alumina and high alumina cements, are noted. The study of the synthesis of alumina binders and the formation of the main performance characteristics of refractory materials based on

them revealed a number of difficulties and shortcomings of existing technologies, an alternative to which can successfully make barium aluminate binders based on  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . The structure of binary systems that are part of this system is studied and analyzed in detail.

The base of the main raw materials of the refractory industry is analyzed, which allowed to determine the perspective the direction of research aimed at both the processing of industrial waste and the integrated use of natural resources - the creation of low-waste and non-waste technologies. On the basis of the conducted analysis the tasks of research and ways of their decision are formulated.

In the second section the characteristic of initial raw materials is given, the choice of methods of theoretical and experimental researches is defined, the description of the calculation methods used in the dissertation is given.

Theoretical research was carried out using modern methods of analysis in accordance with the provisions of physical chemistry and thermodynamics of silicates. Physico-mechanical tests of cement were carried out according to the method of small samples of MI Strelkov, and the optimal compositions of cement were investigated in accordance with DSTU EN 196-1: 2007 "Methods of testing cements. Determination of strength ", DSTU EN 196-3: 2007 Methods of testing cements. Determination of hardening time and uniformity of volume changes " and DSTU EN 196-6: 2007" Methods of testing cements. Determination of grinding tonnage". Technical properties of the developed materials were determined by standard methods: fire resistance - according to ISO 528: 1983, heat resistance - according to GOST 7875.2-94, deformation temperature under load at increasing temperature - DSTU ISO 1893: 2014, degree of hardening - by the amount of decrease in mechanical strength with increasing temperature.

Temperatures and compositions of eutectics in binary sections of the system were calculated by the Epstein-Howland formulas, and in three-component sections by solving a system of nonlinear equations.

Mathematical data processing for the structure of the "composition-property" diagrams in order to optimize the cement compositions and the fractional composition

of the aggregate was carried out using a simplex-lattice method of planning the experiment.

The third section presents the results of theoretical studies of the three-component system  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Thermodynamic data for compounds whose data are absent in the reference literature are calculated and a thermodynamic database of all compounds of the  $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  system is formed.

Theoretical and experimental studies on the possibility of the existence of a three-component compound  $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  in the system  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , the results of which did not confirm its formation. For the first time, the triangulation of this system without taking into account ternary compounds and the analysis of geometro-topological and statistical characteristics of the subsolidus structure of the system were carried out. Melting temperatures and eutectic compositions for binary and triple cross sections of the  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  system were calculated and analyzed, as a result of which it was found that binary and triple cross sections of this system containing cobalt spinel are characterized by melting temperatures above  $1650^\circ \text{C}$ . Thus, a promising area in terms of creating compositions of refractory binders based on the compositions of the  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  system is the triple cross section  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

In the fourth section, the peculiarities of the manifestation of the binding properties of two- and three-component compounds of the  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  system, the binding properties of which have not yet been established, have been evaluated. In order to obtain binders that will be characterized by a set of high performance characteristics, namely: compressive strength and fire resistance, based on the cross section  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ , the quantitative phase ratio was optimized. It is determined that barium aluminate cements based on the system  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  with a set of high technical characteristics should contain, wt.%:  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - 60 - 20$ ;  $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - 30 - 60$ ;  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - 10 - 20$ .

As a result of the analysis of the obtained results, the binary section  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  was chosen as promising and the influence of the quantitative ratio of barium monoaluminate and cobalt spinel on the physical and mechanical properties of the obtained materials was studied. Rational for further research determined the phase

composition containing 40 wt. %  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  and 60 wt. %  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , which is characterized by the best set of physical and mechanical properties. The thermo-mechanical properties of barium aluminate cement of optimal composition were investigated and it was found that the obtained material is refractory - above  $1750^\circ\text{C}$ , with high heat resistance - more than 20 heat changes in  $1300^\circ\text{C}$  - air and characterized by low degree of hardening in the temperature range 20- $1300^\circ\text{C}$  - up to 12 %.

Kinetic studies of mineral formation processes in mixtures consisting of  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoO}$  have been carried out. As a result of the conducted experimental researches nonmonotonic changes of quantity of the basic phases in material of samples after firing at various temperatures that is caused by features of formation of firm solutions on the basis of barium and cobalt spinels are revealed. The obtained results are relevant for predicting the phase composition of binders based on the  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  system and regulating their hydration activity.

The possibility of using waste from the chemical industry as a replacement for imported mineral raw materials in the technology of barium aluminate cement has been determined. Studies have shown that the waste of hydrogenation of sulfur-containing organic compounds of PJSC "Severodonetsk Association Nitrogen" and production of aminocaproic acid "Chemical Reagents Plant" STC "Institute of Single Crystals" can be used as raw material for the production of barium aluminates cements of high refractoriness. The phase composition of the developed clinkers was studied, their microstructure was studied. The results of physical and mechanical tests of the developed compositions show that they belong to the hydraulic binders of air hardening, are fast-setting: the beginning of hardening - 1 hour, 20 minutes; end - 5 hours, 20 minutes; high-strength: compressive strength in 3 days - up to 50 MPa, with a high melting point - above  $2000^\circ\text{C}$ .

With the involvement of a set of physicochemical methods of analysis, the hydration products of the obtained barium aluminate cement were studied both on the basis of chemically pure oxides of optimal composition and with the use of industrial waste. X-ray phase analysis revealed that the hydration process of cement compositions is accompanied by active dissolution of the main clinker hydration active phase of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  with the participation of solid solutions based on  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  with the

formation of gel phases, as evidenced by a decrease in the intensities of the corresponding diffraction maxima. According to the results of differential thermal analysis, it was found that the removal of both chemically bound and crystallization water from hydrated compounds of the developed cements occurs in a wide range of temperatures, which eliminates thermal defects that occur when heating cement stone and structural products based on it.

The obtained results indicate that the developed cements on the basis of hydraulically active aluminates of barium and aluminate-cobalt spinel belong to fast-hardening, fast-hardening, high-strength binders with high fire resistance and are recommended for production of refractory concretes, shotcrete masses, and also in their mortars. high-temperature units of various industries.

In the fifth section, the types of aggregates were selected to obtain concrete of high strength, density and homogeneity on the basis of barium aluminate cement, and the particle size distribution of aggregate was selected. The optimal ratio of the main components of the refractory mixture of cement: aggregate, as well as - the means of forming products. The dependence of thermal stability and degree of hardening when heating concrete on the type of aggregate used is investigated.

It is established that concrete samples on the basis of the developed barium aluminate cement of optimum structure with application in the form of a filler both electrofused corundum, and barium hexaaluminate with a rational ratio of cement: aggregate made by vibrolaying of semi-rigid mix with water-solid properties, namely: compressive strength at 28 days of curing - 55.8 - 60.2 MPa, apparent porosity - 17.8% - 21.8%, thermal stability - more than 20 cycles while maintaining more than 85% of its initial strength ; the degree of hardening when heated to 1600 ° C - does not exceed 14%; fire resistance is 1700 ° C; the temperature of the beginning of deformation under a load of 0.2 MPa - 1490 ° C - 1580 °C.

According to the results of the dissertation work in the conditions of experimental production of OJSC Research and Production Enterprise "DOMINANTA" (Kostiantynivka, Donetsk region) the possibility of application and operation of refractory parts made of concrete on the basis of developed barium aluminate cement and electrofused corundum, which worked 45 cycles in the furnace,

was experimentally proved, operating temperature in which made 1400 ° C - 1650 ° C in the conditions of sharp changes of temperatures without essential destructions. Theoretical and practical results of the dissertation are introduced into the practice of the educational process of the Department of Technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels of NTU "KhPI" in the preparation of students majoring in 161 "Chemical Technology and Engineering".

*Keywords:* refractory binders, barium monoaluminate, cobalt spinel, solid solutions, refractory concrete mixtures, unformed refractories, fire resistance, thermal stability.

### **List of published works on the topic of the dissertation**

*Scientific papers, in which the main scientific results of the dissertation are published:*

1. Shabanova G.N., Korogodskaya A.N., Gaponova Ye.A., Vorozhbiyan R.M., Gamova O.A., Devyatova N.B., Levadnaya S.V. Resursosberegayushchaya tekhnologiya glinozemistyykh tsementov [Resource-saving technology of alumina cements] / Monografiya. - Kharkov: FLP Brovin A.V., 2020. - 236 p.

2. Kostyrkyn O. V., Shabanova H. N., Lohvynkov S. M., Tsapko N. S., Gamova O. A. Analiz tverdofaznykh reaktsiy v sisteme  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [Analysis of solid-phase reactions in the system  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ]. *Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu «KHPI»*. Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya. – Kharkiv: NTU «KHPI» », 2016. – № 22 (1194), P. 101-106.

3. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Kostyrkin O. V., Levadnaya S. V., Gamova O. A., Avdeyeva Ye. P. Otrabotannyye kobal'tsoderzhashchiye katalizatory v resursosberegayushchey tekhnologii ogneupornykh tsementov [Spent cobalt-containing catalysts in resource-saving technology of refractory cements]. *Zbirnyk naukovykh prats' PAT "UKRNDI vohnetryviv im. A. S. Berezhnoho"* – Kharkiv: FOP Azamayev V.R., 2017. – № 117. S. 107-115.

4. Shabanova H. N., Lohvynkov S. M., Hamova O. O. Termodynamichnyy analiz subsolidusnoyi budovy systemy  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{MoO}_3$  [Thermodynamic analysis of the subsolidus structure of the  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{MoO}_3$  system]. *Zbirnyk naukovykh*



*prats' XVII naukova konferentsiya «L'vivs'ki khimichni chytannya – 2019»*, 2-5 chervnya 2019 r. – 357 c.

5. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V., Gamova O. A. Raschet i analiz temperatur i sostavov evtektik dvukh i trekhkomponentnykh secheniy system [Calculation and analysis of temperatures and compositions of eutectics of two and three-component sections of the systems  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ]. *Zbirnyk naukovykh prats' "Naukovi doslidzhennya z vohnetryviv ta tekhnichnoyi keramiky"* – Kharkiv: FOP Azamayev V.R., 2019. – № 119. – С. 89-97.

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

7. Shabanova G.N., Korohodska A.N., Gaponova H.A., Levadna S.V., Gamova O. O. 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 / *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, № 1, 2020, pp. 111-115.

8. Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Korogodskaya A.N., Gamova O.A., Levadnaya S.V. Analiz tverdogaznykh ravnovesiy v sisteme  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ . Chast' 1. Termodinamicheskiy analiz fazovykh ravnovesiy v sisteme  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{MoO}_3$  [Analysis of solid-phase equilibria in the  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  system. Part 1. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the  $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{MoO}_3$  system]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. – 2020. – № 3. – С. 28-32.

*Published works of approbatory character:*

9. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Vorozhbiyan R. M., Levadnaya S. V., Devyatova N. B., Gamova O. A. Fiziko-khimicheskiye osnovy ispol'zovaniya otrabotannykh katalizatorov v tekhnologii tsementov. *Kompozytsiyni materialy: Materialy X Mizhnarodnoyi naukovu-tekhnichnoyi WEB-konferentsiyi (m. Kyyiv kviten' 2017 r.)*. Kyyiv. 2017. S. 24-25.

10. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V., Gamova O. A. Issledovaniye vozmozhnosti ispol'zovaniya otrabotannykh kobal'tsoderzhashchikh

katalizatorov v tekhnologii ogneupornykh tsementov. *Tekhnologiya i primenenie ogneuporov i tehnikeskoy keramiki v promyshlennosti: tez. dokl. Mezhdunar. nauch.-tehn. konf.* (Kharkov 25–26 aprelya 2017 g.). Kharkov. 2017. S. 42-43.

11. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V., Gamova O. A. Analiz temperatur i sostavov evtektik dvukh- i trekhkomponentnykh secheniy sistem  $\text{CaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ . *Tekhnologiya i primenenie ogneuporov i tehnikeskoy keramiki v promyshlennosti: tez. dokl. Mezhdunar. nauch.-tehn. konf.* (Kharkov 17-18 maya 2018 g.). Kharkov. 2018. S. 28-29.

12. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Gamova O. A. Utochneniye subsolidusnogo stroyeniya sistemy  $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ . *Fizyko-khimichni problemy tekhnolohiyi tuhoplavkykh nemetalevykh ta sylikatnykh materialiv: Tezy dopovidey Mizhnarodnoyi naukovo-tekhniknoyi konferentsiyi* (Dnipro 10-11 zhovtnya 2018 g.) Dnipro. 2018. S. 75-76.

13. Shabanova H. N., Lohvynkov S. M., Hamova O. O. Resursozberihayucha tekhnolohiya vyrobnytstva vohnetryvkoho bariyaluminatnoho tsementu *Innovatsiyini tekhnolohiyi v arkhitekturi i dyzayni: Tezy dopovidey III mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi* (Kharkiv 11-12 kvitnya 2019 g.) Kharkiv. – 2019. S. 82-83.

14. Shabanova G. N., Gamova O. A. Vozmozhnost' ispol'zovaniya otkhodov khimicheskoy promyshlennosti v proizvodstve ogneupornogo tsementa. *Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: tez. dop. XXVII Mizhnar. nauk.-tehn. konf.* (Kharkiv 15-17 travnya 2019 g.) Kharkiv. 2014. Ch.II. S. 367-368.

15. Shabanova G. N., Vorozhbiyan R. M., Gamova O. A. Resursosberegayushchaya tekhnologiya glinozemistogo tsementa na osnove otkhodov khimicheskoy promyshlennosti. *Tekhnologiya i primenenie ogneuporov i tehnikeskoy keramiki v promyshlennosti: tez. dokl. Mezhdunar. nauch.-tehn. konf.* (Kharkov 14-15 maya 2019 g.). Kharkov. 2019. S. 19-20.

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
1 СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ВОГNETРИВКИХ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ШЛЯХИ ЇХ МОДИФІКУВАННЯ.....	14
1.1 Сучасні вогнетривкі матеріали.....	14
1.1.1 Шляхи модифікування неформованих матеріалів.....	19
1.2 В'язучі матеріали для створення вогнетривких матеріалів	28
1.3 Ресурсозбереження у виробництві вогнетривких матеріалів	37
1.4 Будова системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ й підсистем, що входять до її складу.....	42
1.4.1 Будова системи $\text{BaO} - \text{CoO}$ та характеристика її основних фаз.....	42
1.4.2 Будова системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ та характеристика її основних фаз .....	45
1.4.3 Будова системи $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ та характеристика її основних фаз.....	51
1.5 Вибір напрямку досліджень	53
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	55
2.1 Характеристика вихідних сировинних матеріалів.....	55
2.2 Методи дослідження.....	61
3 ВИВЧЕННЯ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ СИСТЕМИ $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	66
3.1 Формування термодинамічної бази даних сполук системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	66
3.2 Теоретичні й експериментальні дослідження щодо можливості існування трикомпонентної сполуки $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в системі $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	71

3.3	Субсолідусна будова системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ та її основні характеристики.....	78
3.3.1	Термодинамічний аналіз фазових рівноваг в системі $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	78
3.3.2	Геометро-топологічний аналіз субсолідусної будови системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	81
3.4	Оцінка температур і складів евтектик двох- і трикомпонентних перетинів системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ....	86
3.5	Висновки за розділом.....	91
4	<b>СИНТЕЗ ВОГНЕТРИВКИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ <math>\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3</math>.....</b>	<b>92</b>
4.1	Оцінка особливостей прояву в'язучих властивостей двох- і трикомпонентними сполуками системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	93
4.2	Оптимізація складів вогнетривких цементів на основі композицій системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	95
4.3	Дослідження термомеханічних властивостей розробленого барійалюмінатного цементу .....	102
4.4	Дослідження особливостей процесів фазоутворення вогнетривких барійалюмінатних цементів .....	104
4.4.1	Особливості формування твердих розчинів у псевдобінарному перетині $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ .....	127
4.5	Дослідження можливості застосування відходів хімічної промисловості у технології барійалюмінатних цементів ....	135
4.6	Фізико-хімічні дослідження клінкерів барійалюмінатних цементів.....	142
4.7	Дослідження продуктів гідратації барійалюмінатних цементів на основі системи $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	154
4.8	Висновки за розділом.....	171
5	<b>РОЗРОБКА БЕТОННИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ БАРІЙАЛЮМІНАТНОГО КОБАЛЬТВМІСНОГО ЦЕМЕНТУ</b>	<b>175</b>

5.1	Оптимізація гранулометричного складу заповнювача бетону .....	175
5.2	Дослідження фізико-технічних властивостей бетонів на основі барійалюмінатного цементу.....	179
5.3	Дослідження термічних властивостей бетонів на основі барійалюмінатного цементу.....	182
5.4	Висновки за розділом.....	187
	ВИСНОВКИ.....	183
	ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	192
ДОДАТОК А	Результати розрахунку величини змін енергії Гіббса твердофазних реакцій системи $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ .....	217
ДОДАТОК Б	Поелементний аналіз поверхні сколу барійалюмінатного клінкеру № 1 .....	224
ДОДАТОК В	Технічні умови на виробництво дослідно-промислових партій вогнетривкого барійалюмінатного цементу.....	226
ДОДАТОК Г	Акт випуску лабораторної партії .....	233
ДОДАТОК Д	Акт випуску й випробувань барійалюмінатного цементу спеціального призначення.....	235
ДОДАТОК Е	Акт впровадження вогнетривких бетонів .....	237
ДОДАТОК Ж	Акт впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес НТУ "ХПІ" .....	238
ДОДАТОК И	Список публікацій здобувача за темою дисертації	239