

АНОТАЦІЯ

Левадна С. В. Кобальтвмісний глиноземний цемент на основі відходів хімічної промисловості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна та біоінженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Міністерство освіти і науки України, Харків, 2021.

Об’єкт дослідження – закономірності процесів фазоутворення клінкеру глиноземистого цементу на основі кобальтмолібденовмісних відходів в системі $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$.

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

Дисертацію присвячено вирішенню науково-практичної задачі – розробці складів глиноземистих цементів з високими експлуатаційними характеристиками на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ з використанням кобальтмолібденовмісних відходів та бетонів на їх основі.

В 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.

Перший розділ присвячено аналізу сучасної наукової та патентної літератури щодо одержання нових видів та складів вогнетривких цементів та бетонів на їх основі, які мають високу міцність, вогнетривкість, довговічність, можливість експлуатації у високотемпературних режимах та

умовах змінних температур. Такі розробки необхідно здійснювати в умовах вичерпування або недостатності якісних вихідних сировинних матеріалів.

Використання подібних відходів і побічних продуктів різних галузей промисловості складає один із напрямків розвитку технології в'язучих матеріалів.

Для отримання глиноземистих цементів можливо провести заміну алюмінійвмісного компоненту на аналогічні за своїм складом відходи носіїв каталізаторів, що використовуються на підприємствах хімічної галузі промисловості для очищення викидних газів і різних вуглеводнів та містять понад 70 мас. % Al_2O_3 .

Однак, такі відходи містять у своєму складі оксиди кобальту та молібдену. Ймовірність утворення сполук кобальту та молібдену при термічній обробці таких відходів з метою отримання глиноземистих цементів, а також співіснування або взаємодія таких сполук з алюмінатами кальцію зумовлюють необхідність розгляду чотирикомпонентної оксидної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, 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 $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ 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, та розрахункових методів, використаних для виконання дисертаційної роботи.

Для дослідження чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ запропоновано використання комплексу сучасних методів аналізу

багатокомпонентних систем: термодинамічний, фізико-хімічний, геометро-топологічний.

Для синтезу зразків заданого фазового складу проводилося послідовне подрібнення, змішування і випалення сировинних сумішей.

Повнота перебігу синтезу сполук контролювалася методом рентгенофазового аналізу і методом хімічного аналізу за відсутності вільного оксиду кальцію.

Дослідження мікроскопічного складу продуктів гідратації та отриманих матеріалів проводилися з використанням петрографічного методу аналізу (поляризаційний мікроскоп МІН – 8) та електронної мікроскопії (JSM-840 scanning microscope).

Термогравіметричний метод аналізу сировинних матеріалів проводився на дериватографі Q – 1500 Д системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey.

Фізико-механічні випробування цементу проводилися відповідно до методики малих зразків М.І. Стрелкова, а оптимальні склади цементів випробовувались згідно діючих стандартів на відповідні матеріали.

Температури і склади евтектики в бінарних перетинах системи розраховувалися за формулами Епштейна-Хоуланда, а в трьох- і чотирикомпонентному перетинах – шляхом розв'язування системи нелінійних рівнянь.

Математична обробка даних для побудови діаграм “склад-властивість” з метою оптимізації складів цементів і фракційного складу заповнювача здійснювалася з використанням методу симплекс-решітчастого планування експерименту з використанням програмних пакетів Office Excel та Triangle 1.0.

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

В третьому розділі наведені результати теоретичних та експериментальних досліджень субсолідусної будови потрійних систем $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ та чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ в області субсолідуса. Розраховані термодинамічні константи бінарних CoAl_2O_4 , CoMoO_4 і трикомпонентної сполуки $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, які відсутні в довідковій літературі і сформовано базу термодинамічних даних, які необхідні для визначення ймовірності протікання твердофазних реакцій за участю сполук системи, а також перебігу оборотних обмінних взаємодій, які зумовлюють наявність певних конод в багатоконпонентній системі, що містить алюмінати і молібдати кальцію та кобальту.

Проведено термодинамічні розрахунки ймовірності утворення потрійної сполуки $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в системі $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Уточнено будову трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в області субсолідуса за наявності і відсутності потрійної сполуки $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$. Встановлено, що система при наявності потрійної сполуки розбивається на 9 елементарних трикутників. Проведено аналіз системи і виявлено, що оптимальним з точки зору отримання глиноземистих цементів є трикутник $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$, який містить фази, що мають значні ймовірності існування та високі температури плавлення.

Вперше досліджено будову трикомпонентних систем $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$, $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ та встановлено, що найбільшу термодинамічну стабільність мають молібденові сполуки CaMoO_4 і CoMoO_4 , співіснування яких з вогнетривкою кобальтовою шпінеллю і гідравлічно активними алюмінатами кальцію дозволяє отримувати глиноземисті цементи на основі відходів хімічної промисловості.

Визначено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, яка розбивається на 16 елементарних тетраедрів в субсолідусній області. Для вивчення взаємозв'язку елементарних тетраедрів

побудований топологічний граф. Наведено геометро-топологічну характеристику системи та встановлено, що для отримання в'язучого матеріалу високої міцності інтерес представлятиме елементарний тетраедр $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoMoO}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$. Даний тетраедр містить гідравлічно активні фази глиноземистого цементу та вогнетривку кобальтову шпінель, що дозволяє розробляти на основі його композицій склади модифікованих глиноземистих цементів за ресурсоощадною технологією.

Розраховано на основі апроксимації експериментальних даних температури плавлення і склади евтектик для бінарних, потрійних та чотирикомпонентного перетинів в системі $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Встановлено, що найбільш оптимальним для отримання вогнетривких в'язучих матеріалів є склад потрійного перерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ (з температурою плавлення евтектики 1497°C), оскільки до його складу входять сполуки з високими температурами плавлення і в'язучими властивостями. Бінарні перерізи $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ та $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$, які входять в зазначений потрійний переріз, також мають високі температури евтектики (1544°C та 1676°C відповідно). Чотирикомпонентна евтектика в перерізі $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoMoO}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ зміщена до ребра $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoMoO}_4$ і становить 1147°C . Найбільшу температуру має евтектика, розташована на ребрі $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (1676°C). Таким чином, для отримання тугоплавкого неформованого матеріалу на основі кальцієвого кобальтальюмінатного цементу, необхідно коригувати фазовий склад цементу в сторону більшого вмісту CoAl_2O_4 . При цьому при незмінній кількості CaAl_2O_4 та CaAl_4O_7 необхідно зменшувати вміст фази CoMoO_4 для підвищення загальної температури появи розплаву.

В четвертому розділі представлені результати розробки технології глиноземистих цементів на основі композицій чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ з використанням відходів хімічної промисловості.

За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу проведено дослідження відпрацьованих носіїв каталізаторів та відходів водоочищення ПрАТ “Сєвєродонецьке об’єднання Азот” та встановлено, що вони можуть використовуватися для синтезу експериментального глиноземистого цементу як вихідні алюмінійвмісні компоненти за рахунок вмісту Al_2O_3 до 87 мас. % у складі відпрацьованих носіїв каталізаторів.

Синтезовано ряд складів глиноземистих цементів, склади яких оптимізовані за допомогою симплекс-ґратчастого методу планування експерименту. За результатами розрахунків обрано оптимальну область складів кальцієвих кобальтвмісних цементів з вмістом, мас. %: CaAl_2O_4 – 25 – 55, CaAl_4O_7 – 15 – 35; CoAl_2O_4 – 25 – 45.

За результатами фізико-механічних випробувань розроблених глиноземних цементів встановлено, що вони відносяться гідравлічних в’язучих матеріалів з водоцементним відношенням 0,20 – 0,23; є швидкотверднучими (міцність при стиску у віці 1 доби твердіння складає 18 – 46 МПа), високоміцними (міцність при стиску у віці 28 діб твердіння становить 29,0 – 63,0 МПа) гідравлічними матеріалами з температурою плавлення понад 1600 °С.

За результатами проведених досліджень оптимальним вибрано склад, який містить CaAl_2O_4 – 30 мас. %, CaAl_4O_7 – 20 мас. %; CoAl_2O_4 – 50 мас. %. Дослідження фізико-механічних властивостей цементу обраного складу проводилися відповідно до державних стандартів. Основні фізико – механічні властивості розробленого цементу: рівномірність зміни об’єму – рівномірне; тонкість помелу – повний прохід крізь сито № 006; нормальна густина – 0,2; терміни тужавіння: початок – 1 год 10 хв; кінець – 5 год 40 хв; границя міцності при стиску у віці 28 діб – 63 МПа. Основною технічною властивістю розроблених складів цементів є вогнетривкість, яка складає 1630 °С.

Досліджені процеси фазоутворення у сировинних сумішах. Встановлено, що у сировинних сумішах, взаємодія оксиду кальцію (із шламу водоочистки) з оксидами алюмінію та кобальту (із відходу каталізатора) з помітною швидкістю починає протікати вже при 900 °С та повністю закінчується при температурах 1300 – 1350 °С з формуванням заданого фазового складу.

Для всіх значень температур залежність є близькою до лінійної та не виходить з початку координат, це свідчить про те, що у початковий період протікання процесу швидкість лімітується хімічною взаємодією компонентів сировинної суміші на межі розділу фаз і тільки після утворення безперервного шару продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу визначається дифузією компонентів у реакційну зону.

Проведеними рентгенофазовими дослідженнями клінкерів, випалених при різних температурах та часі витримки доведено, що у результаті взаємодії вихідних сировинних компонентів суміші у матеріалі синтезується суміш гідралічно активних моно- та діалюмінату кальцію та вогнетривкої кобальтової шпінелі, що забезпечує одержуванню в'язучим матеріалам комплекс заданих експлуатаційних характеристик: високу міцність, прискорені терміни тверднення, вогнетривкість. Відсутність фаз, які відповідають сполукам молібдену пояснюється тим, що вони входять до складу гідралічно активних алюмінатів як обмежені тверді розчини, деформуючи кристалічну ґратку та підвищуючи гідралічну активність.

Проведені дослідження продуктів гідратації розробленого глиноземистого цементу. З результатів рентгенографічного аналізу встановлено, що основними кристалічними фазами глиноземистого цементу є гідроалюмінати кальцію складу C_2AH_8 , гідроксид алюмінію, гідрокарбоалюмінат, а також негідратовані сполуки алюмінату кальцію $CaAl_4O_7$ і кобальту $CoAl_2O_4$, що буде забезпечувати подальшу рекристалізацією і зміцнення структури цементного каменю.

Мікроскопічними дослідженнями структури сколу гідратованого глиноземистого цементу встановлено, що вона представлена, в основному, рівномірно розташованими голчастими безбарвними та сірувато-коричневими кристалами з гексагональними обрисами та слабким подвійним світлозаломленням, які ідентифікуються як гідроалюмінати кальцію складу C_2AH_8 (до 35 об. %). Наявні крупні негідратовані кристали синього кольору кобальтової шпінелі. Зі збільшенням терміну гідратації загальний поровий простір цементного каменю зменшується, що свідчить про ущільнення структури та збільшення загальної міцності матеріалу.

Таким чином, встановлено, що висока міцність цементу обумовлена наявністю в ньому гідроалюмінатів кальцію типу C_2AH_8 , 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.

Проведено порівняння розробленого цементу з традиційними промисловими цементами марки “Gorkal” виробництва Польщі. Отримані результати свідчать про те, що розроблений цемент є швидкотужавіючим, швидкотверднучим з високою міцністю та вогнетривкістю, що свідчить про його конкурентоспроможність на ринку в'язучих матеріалів.

В п'ятому 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 заповнювач — високоглиноземистий шамот. За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки експериментів

отримані рівняння регресії та побудовані симплекс-діаграми “склад – міцність” та “склад – уявна щільність”.

Встановлено, що для отримання бетону підвищеної міцності, щільності та однорідності необхідне наступне співвідношення фракцій заповнювача мас. % (відношення цемент : заповнювач дорівнює 1 : 3): $(1,25 - 0,63) \cdot 10^{-3}$ м – 10 – 35; $(0,63 - 0,315) \cdot 10^{-3}$ м – 15 – 45; $(0,315 - 0,15) \cdot 10^{-3}$ м – 30 – 65.

За результатами досліджень встановлено, що на основі розробленого глиноземистого цементу можна отримувати бетони на основі різних наповнювачів з високою міцністю виробництва ПАТ “Дружківський вогнетривкий завод”. Розроблені склади бетонів у віці 28 діб характеризуються наступними показниками: міцність при стиску 52 – 65 МПа; вогнетривкість – 1500 – 1700 °С; температура початку деформації під навантаженням – 1370 °С; термостійкість – понад 20 циклів; ступінь розміщення в температурному інтервалі 20 – 1300 °С – до 13,6 %. Вогнетривкі бетони, що містять як заповнювач високоглиноземний шамот, мають найбільшу міцність.

В результаті проведених досліджень встановлено, що на основі глиноземистого цементу, отриманого з шламу водоочищення і відбракованого каталізатору ГПС-4Ш ПрАТ “Сєвєродонецьке 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 “Сервісний центр “Вогнетривсервіс”. Встановлено, що за експлуатаційними показниками бетонні зразки можна рекомендувати 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»

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковано 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: НТУ «ХПИ». 2020. 236 с.

2. Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Рыщенко Т. Д., Корогодская А. Н., Христич Е. В., Левадная С. В. Анализ твердофазных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Часть 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в субсолидусе системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2016. №7–8. С. 3–10.

3. Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Рыщенко Т. Д., Корогодская А. Н., Христич Е. В., Левадная С. В. Анализ твердофазных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Часть 2. Геометротопологический анализ субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2016. № 7–8. С. 11–14.

4. Гамова О. А., Левадная С. В., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Отработанные кобальтсодержащие катализаторы в ресурсосберегающей технологии огнеупорных цементов. *Зб. наук. пр. ПАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Березного*. 2017. Вип. 117. С. 107–115.

5. Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Левадная С. В. Термодинамические константы некоторых соединений системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*: зб. наук. пр. Харків: НТУ «ХПІ». 2017. № 48 (1269). С. 98–101.
6. Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Левадная С. В. Уточнение строения системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*: зб. наук. пр. Харків: НТУ «ХПІ». 2018. С. 39–44.
7. Shabanova G. N., Korohodskaya A. N., Gamova O. A., Levadnaya S. V. 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*. 2020. No. 1. P. 111–115.
8. Shabanova G. N., Korohodskaya A. N., Levadna S. V., Gamova O. O. 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 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. No. 6. P. 268–274.
9. Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Гамова О. А., Левадная С. В. Расчет и анализ температур и составов двух- и трехкомпонентных сечений систем $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Зб. наук. пр. ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного*. 2019. Вип. 119. С. 89–97.
10. Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Корогодская А. Н., Гамова О. А., Левадная С. В. 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 $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{MoO}_3$. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2020. № 3. С. 28–32.
11. Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Левадная С. В. Исследование субсолидусного строения четырехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2020. № 6. С. 3–7.

Опубліковані праці апробаційного характеру:

12. Гамова О. А., Левадная С. В., Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н. Исследование возможности использования отработанных кобальтсодержащих катализаторов в технологии огнеупорных цементов. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности*: тез. докл. междунар. научно-технич. конф. г. Харьков, 25–26 апреля 2017 г. Харьков, 2017. С. 42–43.

13. Гамова О. А., Левадная С. В., Девятова Н. Б., Шабанова Г. Н., Ворожбян Р. М., Корогодская А. Н. Физико-химические основы использования отработанных катализаторов в технологии цементов. *Композиційні матеріали*: зб. матеріалів X Міжнар. наук.-технічн. WEB-конф. Київ, квітень 2017 р. Київ, 2017. С. 24–25.

14. Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Левадная С. В., Гамова О. А. Анализ температур и составов эвтектик двух- и трехкомпонентных сечений систем $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности*: тез. докл. междунар. научно-технич. конф. г. Харьков, 17–18 мая 2018 г. Харьков, 2018. С. 28–29.

15. Корогодская А. Н., Левадная С. В. Уточнение строения системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ с учетом тройного соединения. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів*: міжнар. науково-технічна конференція. м. Дніпро, 2018. С.80.

16. Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Левадна С. В. Оптимізація складу вогнетривких цементів, отриманих з використанням відходів хімічної промисловості. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности*: тез. докл. междунар. научно-технич. конф. г. Харьков, 14–15 мая 2019 г. Харьков, 2019. С. 17–19.

ABSTRACT

Levadna S.V. Cobalt-containing alumina cement based on waste from the chemical industry. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 161 – Chemical technologies and engineering (16 – Chemical and bioengineering). – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2021.

Object of research is the regularities of the processes of clinker phase formation of alumina cement based on cobalt-molybdenum-containing waste in the system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$.

Subject of research - features of synthesis of alumina cements on the basis of compositions of system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ with use of cobalt-molybdenum-containing waste for reception of refractory materials with a complex of the set properties.

The dissertation is devoted to the solution of the scientific and practical problem - development of concrete compositions on the basis of the received aluminous cements with high operational characteristics on the basis of the system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, 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 on the structure and scope of the dissertation is given.

The first section is devoted to the analysis of scientific and patent literature on the production of new types and compositions of refractory cements and concretes based on them, which have high strength, fire resistance, durability,

possibility of operation in high temperatures and variable temperatures. Such developments must be carried out in conditions of depletion or insufficiency of quality raw materials.

The use of such wastes and by-products of various industries is one of the areas of development of binder technology.

To obtain aluminous cements, it is possible to replace the aluminum-containing component with similar waste catalyst carriers used in the chemical industry for the purification of exhaust gases and various hydrocarbons and containing more than 70 wt. % Al_2O_3 .

However, such wastes contain cobalt and molybdenum oxides. The probability of formation of cobalt and molybdenum compounds during heat treatment of such wastes in order to obtain alumina cements, as well as the coexistence or interaction of such compounds with calcium aluminates necessitate consideration of a four-component oxide system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, which is present which causes difficulties in creating new types of aluminous cements on the basis of chemical waste. This determined the direction of scientific research of the dissertation: conducting theoretical and experimental studies of the structure of the system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ in the field of subsolidus and the development of refractory cements based on its compositions.

The second section presents the characteristics of raw materials, substantiates the possibility of using waste in the technology of binders; the choice of methods of experimental researches is defined, the description of the calculation methods used in the dissertation is given.

To study the four-component system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, the use of a set of modern methods of analysis of multicomponent systems is proposed: thermodynamic, physicochemical, geometro-topological.

For the synthesis of samples of a given phase composition was performed sequential grinding, mixing and firing of raw mixtures.

The completeness of the synthesis of compounds was controlled by X-ray phase analysis and chemical analysis in the absence of free calcium oxide.

Studies of the microscopic composition of hydration products and the obtained materials were performed using the petrographic method of analysis (polarization microscope MIN - 8) and electron microscopy (JSM-840 scanning microscope).

Thermogravimetric method of analysis of raw materials was performed on a derivative Q - 1500 D system F. Paulik - J. Paulik - L. Erdey.

Physico-mechanical tests of cement were carried out according to the method of small samples MI Strelkova, and the optimal compositions of cements were tested according to current standards for the relevant materials.

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

Mathematical data processing for the construction of "composition-property" diagrams in order to optimize the composition of cements and fractional composition of the aggregate was carried out using the method of simple-lattice planning of the experiment using Office Excel and Triangle 1.0.

Physico-mechanical and technical characteristics of the developed materials were determined in accordance with standard methods of research of refractory binders.

The third section presents the results of theoretical and experimental studies of the subsolidus structure of ternary systems $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ and the four-component system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ in the subsolidus region. The thermodynamic constants of binary CoAl_2O_4 , CoMoO_4 and the three-component compound $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, which are absent in the reference literature, are calculated and the database of thermodynamic data necessary for determining the probability of solid-phase reactions with the

participation of a system containing calcium and cobalt aluminates and molybdates.

Thermodynamic calculations of the probability of formation of the ternary compound $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ in the system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ are carried out.

The structure of the $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ternary system in the subsolidus region in the presence and absence of the $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ ternary compound has been clarified. It was found that the system in the presence of a triple connection is divided into 9 elementary triangles. The analysis of the system was carried out and it was revealed that the optimal triangle from the point of view of obtaining alumina cement is the $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ triangle, which contains phases with significant probabilities of existence and high melting points. The structure of the three-component systems $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MoO}_3$, $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ has been studied for the first time and it has been established that the molybdenum compounds CaMoO_4 and CoMoO_4 have the highest thermodynamic stability, the coexistence of which with refractory cobalt spinel and hydraulically active calcium alumina cements based on chemical industry waste.

The subsolidus structure of the four – component system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, which is divided into 16 elementary tetrahedra in the subsolidus region, is determined. To study the relationship of elementary tetrahedra, a topological graph is constructed. The geometro-topological characteristics of the system are given and it is established that the elementary tetrahedron $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoMoO}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ will be of interest for obtaining high strength binder. This tetrahedron contains hydraulically active phases of alumina cement and refractory cobalt spinel, which allows to develop on the basis of its compositions compositions of modified alumina cements by resource-saving technology. and the increased degree of asymmetry of special receptions and accuracy of dosing of initial components.

Calculated on the basis of approximation of experimental data of melting temperature and eutectic compositions for binary and ternary and four-component sections in the system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. It was found that the most optimal for the production of refractory binders is the composition of the triple cross section $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ (with a melting point of eutectic 1497 °C), because it contains compounds with high melting points and astringent properties. The binary sections $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ and $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$, which are included in the specified triple section, also have high eutectic temperatures (1544 °C and 1676 °C, respectively). The four-component eutectic in the cross section $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoMoO}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ is shifted to the edge $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoMoO}_4$ and is 1147 °C. The eutectic located on the edge of $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (1676 °C) has the highest temperature. Thus, to obtain a refractory unformed material based on calcium cobalt aluminate cement, it is necessary to adjust the phase composition of the cement in the direction of a higher content of CoAl_2O_4 . In this case, with a constant amount of CaAl_2O_4 and CaAl_4O_7 , it is necessary to reduce the content of the CoMoO_4 phase to increase the total temperature of the melt.

The fourth section presents the results of the development of the technology of obtaining alumina cements on the basis of the compositions of the four - component system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ with the use of chemical industry wastes.

Using a set of physicochemical methods of analysis, a study of spent catalysts and wastewater treatment PJSC "Severodonetsk Association Nitrogen" and found that they can be used for the synthesis of experimental alumina cement as a source of aluminum and calcium-containing components due to Al_2O_3 content up to 87 wt. % in the composition of spent catalyst carriers.

A number of alumina cement compositions have been synthesized, the compositions of which have been optimized using the simplex-lattice method of experimental planning. According to the results of calculations, the optimal

compositions of calcium cobalt-containing cements with the content, wt. %: CaAl_2O_4 – 25 – 55, CaAl_4O_7 – 15 – 35; CoAl_2O_4 – 25 – 45.

According to the results of physical and mechanical tests of the developed alumina cements, it is established that they belong to hydraulic binders with a water-cement ratio of 0.20 – 0.23; are fast-curing (compressive strength at the age of 1 day of hardening is 18 – 46 MPa), high-strength (compressive strength at the age of 28 days of hardening is 29.0 – 63.0 MPa) hydraulic materials with a melting point above 1600 °C.

According to the results of the studies, the optimal composition was chosen, which contains CaAl_2O_4 – 30 mac. %, CaAl_4O_7 – 20 mac. %; CoAl_2O_4 – 50 mac. %. Studies of physical and mechanical properties of cement of optimal composition were carried out in accordance with state standards. The main physical and mechanical properties of the developed cement: uniformity of change of volume - uniform; fineness of grinding - full passage through a sieve № 006; normal density - 0.2; hardening time: beginning – 1 hour 10 minutes; end – 5 hours 40 minutes; compressive strength at the age of 28 days – 63 MPa. The main technical property of the developed cement compositions is fire resistance, which is 1630 °C.

The processes of phase formation in raw mixtures have been investigated. It was found that in raw mixtures, the interaction of calcium oxide (from water treatment sludge) with aluminum and cobalt oxides (from catalyst waste) begins to proceed at a noticeable rate already at 900 °C and completely ends at temperatures of 1300 – 1350 °C with the formation of a given phase composition.

For all temperature values, the dependence is close to linear and does not start from the origin, which indicates that in the initial period of the process the speed is limited by the chemical interaction of raw components at the interface and only after the formation of a solid layer. products of the phase reaction.

X-ray phase studies of clinkers fired at different temperatures and holding times proved that as a result of the interaction of the raw materials of the mixture in the material synthesizes a mixture of hydraulically active calcium mono- and

dialuminate and refractory cobalt spinel, which provides the resulting complex high strength, accelerated curing time, fire resistance. The absence of phases corresponding to molybdenum compounds is explained by the fact that they are part of hydraulically active aluminates as limited solid solutions, deforming the crystal lattice and increasing hydraulic activity.

Research has been carried out on the hydration products of the developed alumina cement. According to the results of X-ray structural analysis, it was found that the main crystalline phases of alumina cement are calcium hydroaluminates of composition C_2AH_8 , aluminum hydroxide, hydrocarboaluminate, as well as non-hydrated compounds of calcium aluminate $CaAl_4O_7$ and cobalt structure $CoAl_2O_4$, which provide further recrystallization and hardening of the cement structure.

Microscopic studies of the chipping structure of hydrated aluminous cement showed that it is represented mainly by evenly spaced needleless colorless and grayish-brown crystals with hexagonal outlines and weak birefringence, which are identified as hydroaluminates of Ca composition of C_2AH_8 (до 35 об. %). Large non-hydrated blue crystals of cobalt spinel are available. With increasing hydration time, the total pore space of the cement stone decreases, which indicates a compaction of the structure and an increase in the overall strength of the material.

Thus, it was found that the high strength of cement is due to the presence of calcium hydroaluminates such as C_2AH_8 , aluminum hydroxide, as well as unhydrated grains of calcium aluminates, which will contribute to further long-term strength. It is this coexistence of phases in both the crystalline and colloidal states provide high strength cement stone.

The developed cement is compared with traditional industrial cements of the «Gorkal» brand made in Poland. The obtained results indicate that the developed cement is fast-curing, fast-curing with high strength and fire resistance, which indicates its competitiveness in the market of binders.

The fifth section presents the results of obtaining and experimental research of refractory concretes based on the developed alumina cement.

To obtain high-strength refractory concrete with improved performance, the selection of a rational particle size distribution of the aggregate taking into account the strength, density and homogeneity.

Alumina cement of optimal composition is used as a binder. High-alumina chamotte was used as a filler. Based on the results of calculations and mathematical processing of experiments, regression equations were obtained and simplex diagrams "composition - strength" and "composition - imaginary density" were constructed.

It has been established that to obtain concrete with increased strength, density and homogeneity, the following ratio of aggregate fractions is required. % (the ratio of cement: aggregate is 1: 3): $(1.25 - 0.63) \cdot 10^{-3} \text{ m} - 10 - 35$; $(0.63 - 0.315) \cdot 10^{-3} \text{ m} - 15 - 45$; $(0.315 - 0.15) \cdot 10^{-3} \text{ m} - 30 - 65$.

According to the results of research it is established that on the basis of the developed aluminous cement it is possible to receive concretes with high durability. High-alumina fireclay produced by PJSC Druzhkivsky Refractory Plant was used as a filler. The developed compositions of concrete are characterized by the following indicators: compressive strength of 52 – 65 MPa; fire resistance – 1500 – 1700 °C; the temperature of the beginning of deformation under load – 1370 °C; heat resistance – more than 20 cycles; the degree of hardening in the temperature range of 20 – 1300 °C – up to 13.6 %. Refractory concretes, which contain high-alumina fireclay as filler, have the greatest strength.

As a result of the conducted researches it is established that on the basis of the developed aluminous cement it is possible to receive concretes on the basis of various fillers with high durability. Electron-melted corundum, fireclay, and high-alumina fireclay produced by PJSC Druzhkivsky Refractory Plant were used as aggregates. Refractory concretes, which contain high-alumina fireclay as a filler, have the greatest strength.

As a result of the research it is established that on the basis of aluminous cement obtained from water treatment sludge and rejected catalyst GPS-4Sh CF

PJSC "Severodonetsk Association Nitrogen" it is possible to obtain concretes on the basis of various fillers with high strength characteristics, reduced imaginary porosity and , which will allow them to be used for the manufacture of both monolithic linings of complex configurations and artificial refractory products in high-temperature units of various industries.

Industrial tests of the developed concretes were carried out in LLC Vognetryvservice Service Center. It is established that according to performance indicators concrete samples can be recommended for creation of difficult monolithic linings with an operating temperature to 1600 °C. Scientific results are introduced into the educational process of the Department of Technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

Keywords: binder technology, aluminous cement, four-component system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, catalyst carrier waste, raw material mixture, phase formation, hydration, refractory concrete.

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 E. A., Vorozhbiyan R. M., Gamova O. A., Devyatova N. B., Levadnaya S. V. Resursosberegayushchaya tekhnologiya glinozemistyykh cementov: monografiya. Khar'kov: NTU «KHPI», 2020, 236 s.

2. Logvinkov S. M., Shabanova G. N., Ryshchenko T. D., Korogodskaya A. N., Khristich E. V., Levadnaya S. V. Analiz tverdogaznykh ravnovesij v sisteme $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Chast' 1. Termodinamicheskij analiz fazovykh ravnovesij v subsoliduse sistemy $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2016, №7–8. S. 3–10.

3. Logvinkov S. M., Shabanova G. N., Ryshchenko T. D., Korogodskaya A. N., Khristich E. V., Levadnaya S. V. Analiz tverdogaznykh ravnovesij v sisteme

CaO – CoO – NiO – Al₂O₃. Chast' 2. Geometrotopologicheskij analiz subsolidusnogo stroeniya sistemy CaO – CoO – Al₂O₃. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2016. № 7–8. S. 11–14.

4. Gamova O. A., Levadnaya S. V., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N. Otrabotannye kobal'tsoderzhashchie katalizatory v resursosberegayushchej tekhnologii ogneupornykh cementov. *Zb. nauk. pr. PAT "UkrNDIVognetriviv im. A. S. Berezhnogo*. 2017. Vip. 117. S. 107–115.

5. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V. Termodinamicheskie konstanty nekotorykh soedinenij sistemy CaO – Al₂O₃ – CoO. *Visnik Nacional'nogo tekhnichnogo universitetu «KHPI»: zb. nauk. pr.. Kharkiv: NTU«KHPI»*, 2017. № 48 (1269). S. 98–101.

6. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V. Utochnenie stroeniya sistemy CaO – CoO – Al₂O₃. *Visnik Nacional'nogo tekhnichnogo universitetu "KHPI": zb. nauk. pr. – Kharkiv: NTU "KHPI*, 2018. S. 39–44.

7. Shabanova G. N., Korohodskaya A. N., Gamova O. A., Levadnaya S. V. Thermodynamic analysis of the possible existence of the ternary Ba₃CoAl₄O₁₀ compound in the BaO – CoO – Al₂O₃ system. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. No. 1. P. 111–115.

8. Shabanova G. N., Korohodskaya A. N., Levadna S. V., Gamova O. A. Triangulation and characterization of the subsolidus structure in the systems CaO – CoO – MoO₃, CoO – Al₂O₃ – MoO₃ and CaO – Al₂O₃ – MoO₃. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. No. 6. P. 268 – 274.

9. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Gamova O. A., Levadnaya S. V. Raschet i analiz temperatur i sostavov dvukh- i trekhkomponentnykh sechenij sistem CaO – CoO – Al₂O₃, BaO – CoO – Al₂O₃. *Zb. nauk. pr. PAT "UkrNDIVognetriviv im. A. S. Berezhnogo*. 2019. Vip. 119. S. 89–97.

10. Shabanova G. N., Logvinkov S. M., Korogodskaya A. N., Gamova O. A., Levadnaya S. V. Analiz tverdogfaznykh ravnovesij v sisteme CoO – BaO –

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ Chast' 1. Termodinamicheskij analiz fazovykh ravnovesij v sisteme $\text{CoO} - \text{BaO} - \text{MoO}_3$. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2020. № 3. S. 28–32.

11. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V. Issledovanie subsolidusnogo stroeniya chetyrekhkomponentnoj sistemy $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2020. № 6. S. 3–7.

Published works of approbatory character:

12. Gamova O. A., Levadnaya S. V., Korogodskaya A. N., Shabanova G. N. Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya otrabotannykh kobal'tsoderzhashchikh katalizatorov v tekhnologii ogneupornykh cementov. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti: tez. dokl. mezhdunar. nauchno-tekhnich. konf. g. Khar'kov, 25-26 aprelya 2017 g. Khar'kov*. 2017. S. 42–43.

13. Gamova O. A., Levadnaya S. V., Devyatova N. B., Shabanova G. N., Vorozhbiyan R. M., Korogodskaya A. N. Fiziko-khimicheskie osnovy ispol'zovaniya otrabotannykh katalizatorov v tekhnologii cementov. *Kompozitsijni materialy: zb. mater. X Mizhnar. naukovo-tekhnich. WEB-konf. g. Kiev, kviten' 2017 r. Kiev*, 2017. S. 24–25.

14. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V., Gamova O. A. Analiz temperatur i sostavov ehvtektik dvukh- i trekhkomponentnykh sechenij sistem $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{BaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti: tez. dokl. mezhdunar. nauchno-tekhnich. konf. g. Khar'kov, 17–18 maya 2018 g. Khar'kov*, 2018. S. 28–29.

15. Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V. Utochnenie stroeniya sistemy $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ s uchetom trojnogo soedineniya. *Fiziko-khimichni problemi tekhnologii tugoplavkikh nemetalevikh ta silikatnikh materialiv: Mizhnar. naukovo-tekhnich. ronf. m. Dnipro*, 2018. S.80.

16. Shabanova G. M., Korogods'ka A. M., Levadna S. V. Optimizaciya skladu vognetrivkikh cementiv, otrimanikh z vikoristannyam vidkhodiv khimichnoi promislovosti. *Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy*

keramiki v promyshlennosti: tez. dokl. mezhdunar. nauchno-tekhnich. konf. g. Khar'kov, 14–15 maya 2019 g. Khar'kov, 2019. S. 17–19

