

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи

_____ за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти _____

на тему: «Розробка складів вогнетривкого в'язучого на алюмомагnezіальній основі з метою підвищення захисних властивостей будівельних конструкцій»

Виконав: здобувач вищої освіти 4 курсу за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти, групи ХТк-17-243

галузі знань (освітньо-професійної програми)

16 «Хімічна та біоінженерія», _____

(«Радіаційний та хімічний захист»)

_____ Владислав КОВАЛЬ

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Керівник: Вікторія ДЕЙНЕКА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Рецензент: Дмитро ТАРАДУДА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Харків – 2021 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Факультет (підрозділ) оперативно-рятувальних сил

Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології

Галузь знань 16 «Хімічна та біоінженерія»

Спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»

(назва)

Освітньо-професійна програма «Радіаційний та хімічний захист»

(назва)

Рівень вищої освіти перший (бакалаврський)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник кафедри

Спеціальної хімії та хімічної

технології

Олена ТАРАХНО

«___» _____ 20__ року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Коваль Владислав Васильович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розробка складів вогнетривкого в'язучого на алюмомагnezіальній основі з метою підвищення захисних властивостей будівельних конструкцій

керівник роботи Дейнека Вікторія Володимирівна, доцент кафедри, к.т.н.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затвержені наказом НУЦЗ України від «03» 03 2021 року № 41

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи 01.06.2021 р.

3. Вихідні дані до роботи: система MgO-BaO-Al₂O₃, термодинамічні константи, бінарний перетин, рентгенографічний аналіз, евтектика, міцність, вогнетривкість, цементи.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Розділ 1. Літературний огляд

Розділ 2. Сировинні матеріали та методи дослідження

Розділ 3. Експериментальна частина

Розділ 4. Охорона праці

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Мультимедійні слайди – 11 штук

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	Дейнека В.В., доц. каф. СХХТ, к.т.н.		

7. Дата видачі завдання 05.03.2021р.**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання роботи	Примітка
1	Видача завдання	06.03.2021	
2	Підбір джерел інформації, обґрунтування тематики	10.03.2021	
3	Складання плану кваліфікаційної роботи	13.03.2021	
4	Аналітичний огляд джерел інформації	20.03.2021	
5	Аналіз сировинних матеріалів та методів дослідження	01.04.2021	
6	Термодинамічні розрахунки	04.04.2021	
7	Розрахункова робота фазового складу	06.04.2021	
8	Розробка в'язучого на алюмомагнезійній основі	01.05.2021	
9	Дослідження фізико-механічних і технічних властивостей шпінельних алюмобарієвих цементів	01.05.2021	
10	Оформлення розділу ОП	05.05.2021	
11	Оформлення пояснювальної записки	21.05.2021	
12	Подання роботи на рецензування	26.05.2021	
13	Подання роботи на передзахист	27.05.2021	
14	Подання роботи на захист	03.06.2021	

Здобувач вищої освіти

_____ (підпис)

Владислав КОВАЛЬ
(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)**Керівник роботи**

_____ (підпис)

Вікторія ДЕЙНЕКА
(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

РЕФЕРАТ

Звіт про КР : 56 с., 8 рис., 15 табл., 43 джерела, 1 додаток.

Ключові слова: Система $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$, термодинамічні константи, бінарний перетин, рентгенографічний аналіз, евтектика, міцність, вогнетривкість, цемент.

Алюомагнезіальна шпинель, завдяки комплексу фізико-хімічних властивостей і, перш за все, хімічної стійкості і високотемпературної міцності є перспективним з'єднанням для отримання вогнетривких цементів.

Мета роботи: Дослідити субсолідусну будову бінарного перетину $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ системи системи $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ термодинамічним методом аналізу, одержання вогнетривкого цементу на основі бінарного перетину $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ системи $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$

У роботі були здійснені наступні розрахунки: термодинамічні розрахунки, величина вільної енергії Гіббса, розрахунок фазового складу, оцінка температур і складів евтектик, характеристики евтектичних точок системи $\text{BaO - MgO - Al}_2\text{O}_3$, розрахунок сировинних композицій і синтез шпінельних алюобарієвих цементів, фізико-механічні властивості шпінельних алюобарієвих цементів, рентгенофазний аналіз досліджуваної системи.

Стислий зміст роботи та висновки: досліджена субсолідусна будова системи $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ термодинамічним методом аналізу, визначена область системи $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$, найбільш оптимальна з точки зору одержання цементів спеціального призначення, визначено їх фізико-механічні і технічні характеристики.

Область застосування: у будівельній галузі хімічної промисловості.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
Розділ 1. ЛИТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1.1. Магнезійальна шпінель	9
1.2. Моноалюмінат барію	9
1.3. Цемент на основі алюмомагнезійальної шпінелі	15
Розділ 2. СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ..	17
2.1. Характеристика вихідних сировинних матеріалів.....	17
2.2. Методи дослідження.....	19
2.3. Висновки по розділу	28
Розділ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	29
3.1. Термодинамічні розрахунки	29
3.2. Розрахунок фазового складу.....	32
3.3. Оцінка температур і складів евтектик.....	34
3.4. Розрахунок сировинних композицій і синтез шпінельних алюмобарієвих цементів.....	38
3.5. Дослідження фізико-механічних і технічних властивостей шпінельних алюмобарієвих цементів.....	40
3.6. Висновок за розділом.....	43
Розділ 4. Охорона праці	44
4.2. Промислова санітарія	49
4.4. Висновок	51
Список використаної літератури	53

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04			
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>				
Розроб.		Коваль В.В.			<i>Лім.</i>		<i>Лист</i>	<i>Листів</i>
Перевір.		Дейнека В.В.					5	
Н.контр.		Скородумова О.Б			ХТ-17-243			
Затв.		Тарахно О.В.						

ВСТУП

Розвиток технологій, пов'язаних з використанням високих температур потребує, більш нових та ефективніших вогнетривких матеріалів. Високоглиноземистий цемент найбільш використаним вогнетривким в'язучим. Але цей вид в'язучого не відповідає критеріям, які вимагають у футеровках нових високотемпературних агрегатів та установок. Тому розробка нових складів в'язучих матеріалів спеціального призначення з комплексом заданих експлуатаційних характеристик спеціального призначення (підвищену міцність, середню активність, стійкість до агресивного середовища) є актуальною проблемою. Вирішити цю проблему можливо при розробці цементів на основі алюмомагнезійної шпінелі та алюмінатів барію. Алюмомагнезійна шпинель, завдяки комплексу фізико-хімічних властивостей і, перш за все, хімічної стійкості і високотемпературної міцності є перспективним з'єднанням для отримання вогнетривких цементів. При використанні магнезійних вогнетривків нового покоління поліпшуються умови праці, підвищується безвідходність виробництва, екологічна безпека. Присутність шпінелей (MgO) значно підвищує шлако і металлостійкість неформованого вогнетривкого матеріалу, а наявність в його складі важкого елемента – барію (BaO) підвищує його захист до іонізуючого випромінювання, забезпечує корозійну стійкість та підвищують активність. Слід зазначити, що домішки, що містять легкоплавкі оксиди (особливо Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , SiO_2 , луки) або утворюючі легкоплавкі сполуки при випалі сировинної суміші, повинні бути обмежені або виключені, тому що вони сильно знижують вогнетривкість цементу.

Тому система MgO – BaO – Al_2O_3 завдяки своїми фізико-хімічними властивостями має широку цікавість до дослідження та розробку вогнетривкого в'язучого.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						6
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

Розділ 1. ЛИТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Магnezіальна шпінель

Магnezіальна шпінель як стійкий вогнетрив вивчається на протязі багатьох років. Однак відсутність в природі шпінелі або природної сировини, придатної для отримання досить чистої шпінелі, є причиною того, що вона до цих пір не знайшла широкого промислового застосування. Розвиток широкого виробництва в хімічній промисловості чистих окислів, в тому числі Al_2O_3 і MgO , робить в даний час практично можливим використовувати чисту алюомагnezіальную шпінель як хімічно стійкою і вгнетривкою сировиною.

З'єднання типу AB_2O_4 називаються шпінелями, де А - двовалентні, а В - тривалентні елементи. Шпінель $MgAl_2O_4$ називають по-різному: благородної, магnezіальною, магnezіальногліноземістой, люомагnezіальною, алюомагnezіевою, МА - шпінель, рубін-шпінель та ін. Магnezіальна шпінель утворюється при взаємодії MgO і Al_2O_3 , містить 71,7% Al_2O_3 і 28,3% MgO і є єдиним хімічною сполукою в бінарній системі $MgO-Al_2O_3$ [1].

В системі $MgO - Al_2O_3$ утворюється одна сполука – шпінель $MgAl_2O_4$; дві евтектики в системі містять 55% Al_2O_3 (1995 °С) і 98% Al_2O_3 (1920 °С). Шпінель $MgAl_2O_4$ (28,3% MgO і 71,7% Al_2O_3), $t_{пл} = 2135$ °С, щільність 3,58 г/см³) має більш низьку теплопровідність (λ), ніж периклаз або корунд [1] . Енергія активації утворення шпінелі у твердому стані із MgO і Al_2O_3 становить 170,3 кДж/моль при збільшенні об'єму близько 8 %

Характерною особливістю шпінелі $MgAl_2O_4$ є її висока стійкість до розплавів лугів, луговмістними матеріалами, кислотам, вуглецю і лужноземельних оксидів.. У хімічному відношенні шпінель стійка по відношенню до мінеральних кислот, вуглецю, до багатьох металів, лужноземельних і ряду інших оксидів.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						7
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

У структурі $MgAl_2O_4$ всі катйони Mg^{2+} розташовуються в тетраедричних позиціях (А), а всі катйони Al^{3+} – в октаедричних позиціях (В). При цьому шпінель має нормальну структуру, що представлено на рис.1.1.

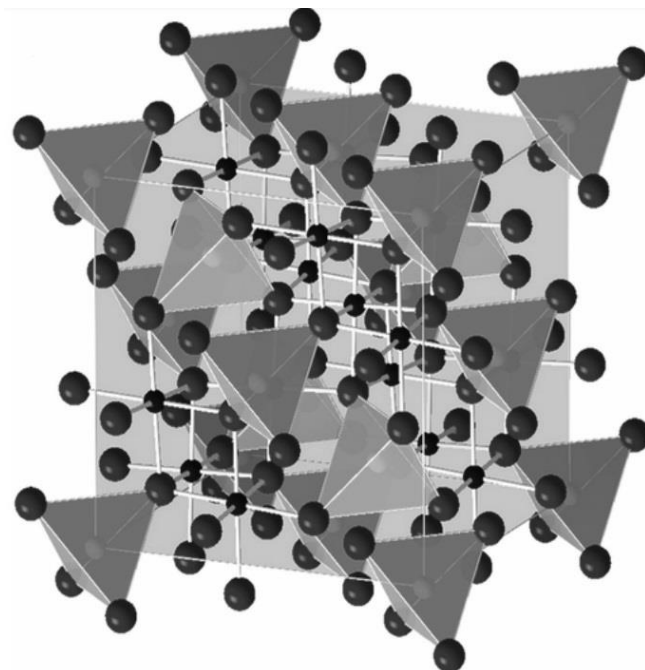


Рис.1.1– Структура шпінелі (Me^{+2} ; Me^{+3} ; O^{2-}) [2]

Властивості магнезійної шпінелі. Вміст основних компонентів: MgO – 28,3% Al_2O_3 – 71,7%. Дійсна густина шпінелі 3,58 г / cm^3 Молекулярна маса, кг/моль 142,2. Загальні властивості шпінелі наведено у табл.1.1.

Таблиця 1.1.

Загальні властивості шпінелі

Показник	$MgAl_2O_4$
Вміст основних компонентів, %	MgO – 28,3; Al_2O_3 – 71,7
Молекулярна маса, кг/моль	142,2
Густина, кг/ m^3	3,580
Твердість за Моосом	8,0

При нагріванні розміщення цих атомів у кристалічній ґратці розупорядковується за позиціями, зростаючи з підвищенням температури. Плавиться шпінель із збільшенням об'єму приблизно на 6,2 %. Тверді розчини шпінелі в корунді дуже незначні. Шпінель є виключно стійкою сполукою і тому поля її первинної кристалізації в складних системах дуже великі.. Тверді розчини типу шпінель з підвищенням вмісту Al_2O_3 мають у кристалічній ґратці катіони вакансії, що також важливо для спеціальної кераміки. З водою шпінель практично не реагує, але в системі $MgO-Al_2O_3-H_2O$ відомо понад 10 гідроалюмінатів, які поки що не набули практичного застосування.

В'язкість розплаву шпінельного складу при 2150 °С порівняно невелика (близько 5,2 Па с), що важливо для одержання із неї плавленого матеріалу, який використовується у виробництві вогнетривів і діелектриків з високими експлуатаційними характеристиками. У зв'язку з цим і система $MgO-Al_2O_3$ як самостійна частина багатокомпонентних систем включно важлива для виробництва вогнетривів особливого призначення, електро-, радіоелектронної кераміки, а також для петрології [2].

1.2. Властивості алюмінатів барію

Із відкриттям ядерної енергетики виникла проблема захисту від іонізуючих випромінювань. Темпи розвитку сучасних енергетичних установок, швидкий технічний прогрес в області будівництва АЕС, ядерних енергетичних установок, прискорювачів заряджених частинок вимагають нових, більш ефективних матеріалів, що задовольняють високого ступеня захисту від радіації, підтримують високу вогнетривкість і забезпечують надійність експлуатації. Для сучасності потрібні конструкційні матеріали, що володіють не тільки захисними, але і іншими будівельно-технічними і спеціальними властивостями. Зокрема, необхідні вогнетривкі захисні цементі бетони для футеровок теплових агрегатів реакторів і їх

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						9
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

конструктивних елементів. З метою нормалізації радіаційної обстановки в Україні, в тому числі на території ЧАЕС, є актуальною розробка конструкційних матеріалів, що володіють захисними властивостями від дії іонізуючого випромінювання, з високою планкою біологічного захисту в поєднанні з високою міцністю і вогнетривкістю.

Бінарна система ВаО – Al₂O₃ вивчалася Тороповим Н.А., Галаховим Ф.Я., Журавльовим В.Ф., Аппендіно П. і іншими дослідниками [3]. У системі встановлена наявність наступних сполук, які плавляться без розкладання з'єднань: ВаО-Al₂O₃; 3ВаО-Al₂O₃; ВаО-6Al₂O₃; Цікавою особливістю з'єднання 3ВаО-Al₂O₃ можна виділити його здібністю до швидкої гідратації на повітрі. Крім цього відомо, що з'єднання 1:1 і 3:1 володіють дуже доброю розчинністю у воді [4].

Данні о технічних і в'язучих властивостей алюмінатів барію приведені в табл.1.2.-1.3 [4].

Таблиця 1.2.

Технічні властивості алюмінатів барію

З'єднання	Зовнішній вид	Твердість	Сроки схоплювання	
			Початок	Кінець
ВаО-Al ₂ O ₃	Щільний спік білого кольору	Середня	1г.17хв.	1г.50хв
2ВаО-Al ₂ O ₃	Бліднозелений колір	Оболонка тверда, всередині дрібний порошок	1г.9хв	1г.10хв
3ВаО-Al ₂ O ₃	Спік зеленувато-сірого кольору	При легкому нажимі розсипається	Не схоплюється	
3ВаО-5Al ₂ O ₃	Щільний спік білого кольору	Вище середньої		

$5\text{BaO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$	Пористий спік із зеленоватим відтінком	При легкому нажимі розсипається	Схоплюється дуже швидко із великим виділенням тепла
--------------------------------------	--	---------------------------------------	--

Таблиця 1.3

В'язучі властивості алюмінатів барію

З'єднання	Межа міцності при стисненні $\text{кг}/\text{см}^2$							
	Вологе зберігання				Повітряне зберігання			
	3 дні	7 днів	14 днів	28 днів	3 дні	7 днів	14 днів	28 днів
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	137.5	106.5	-	-	-	-	175.0	200.0
$2\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	142.5	-	100.0	-	-	-	-	-
$3\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	200.0	-	-	-	-	-	-	-
$5\text{BaO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$	200.0	-	-	-	-	-	131.2	182.5

На основі приведених експериментальних даних авторами [4] відносно системи $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ можна зробити наступні висновки:

1. Усі алюмінати барію володіють різко вираженими в'язучими властивостями
2. Алюмінати барію є слабо гідравлічними системами, на що вказує зрівняння її механічної міцності.
3. Механічна міцність у всіх випадках знижується.
4. Усі алюмінати барію надзвичайно швидко гідратуються. Гідратація йде навіть на повітрі, що містить незначну кількість вологи.

Цемент на основі алюмінату барію в порівнянні з глиноземистого цементу має ряд переваг: він більш вогнетривкий; стійкий до термоударам в зв'язку з меншим ТКЛР алюмінату барію; не чутливий до відносно високих температур в процесі твердіння. Крім того, цей цемент має високий опір іонізації і здатність до поглинання нейронів, що допускає його використання в деяких особливих умовах [5].

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						11
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

В якості в'язучого матеріалу для захисних бетонів можна використовувати барієві цементи. З'єднання барію можна також вводити до складу портландцементу до 5-10 мас. %. Найімовірніше, немає універсального матеріалу, який одночасно відповідає таким вимогам, що пред'являються до матеріалів захисту: високий ступінь захисту від іонізуючих випромінювань, жаростійкість, висока міцність, низька вартість. Моноалюмінат барію підвищує вогнетривкість і захисні властивості цементу. Створення в'язучих матеріалів для захисту від різних видів випромінювань, є актуальним завданням.

Головною перевагою цементних композицій на основі моноалюмінату барію є їх низька втрата міцності (до 16 %) під час нагрівання до температур вище 1500°C, що пояснюється особливостями як процесів гідратації барійвмісних цементів, так і структурою цементного каменю [6].

Моноалюмінат барію у природі невідомий, його отримано штучно. Він кристалізується у вигляді неправильних зерен або шестикутників, не гідратується на повітрі. Перші дослідження щодо синтезу моноалюмінату барію дозволили встановити, що взаємодія оксидів барію і алюмінію у суміші складу 1:1 протікає доволі інтенсивно при температурах нижче 900 °C. При взаємодії BaCO_3 і Al_2O_3 виділення CO_2 починається вже при 800 °C [7].

Система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ретельно вивчається на протязі останніх років багатьма дослідниками - Н. А. Тороповим, Ф. Я. Галаховим, В. Ф. Журавльовим, П. Аппендіно та іншими [8-9]. Встановлено, що взаємодія оксидів барію і алюмінію в суміші складу 1:1 протікає досить інтенсивно при температурах нижче 900 °C. У результатах досліджень [10] треба відмітити, що система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ містить наступні бінарні сполуки, що плавляться без розкладання: $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, BaAl_2O_4 , $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Крім того, в області, що багата оксидом барію встановлено наявність $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$,

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						12
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

$Ba_8Al_2O_{11}$, $Ba_{10}Al_2O_{13}$. Однак, виявилось, що тільки $Ba_4Al_2O_7$, $Ba_8Al_2O_{11}$, стійкі при 1400 0С [10].

Розмір частинок $BaAl_2O_4$ варіюється від 100 до 500 нм. Для характеристики досліджені деякі фізичні властивості $BaAl_2O_4$, (рис. 1.2) [11].

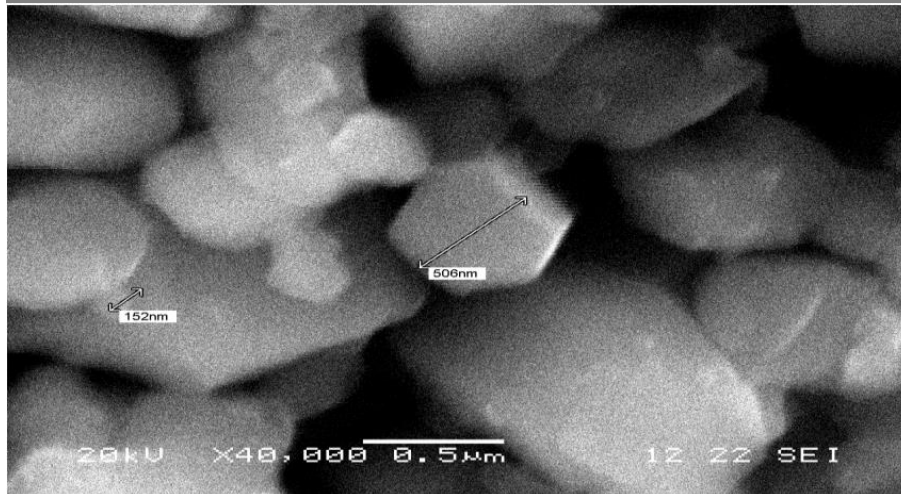


Рис 1.2 – Розмір частинок $BaAl_2O_4$

В роботі [11] було встановлено, що на спектрі дифузного відображенні $BaAl_2O_4$ короткохвильова межа має пологий характер. при довжині хвилі 380 нм алюмінат барію має високий коефіцієнт відбиття дорівнює 0,88. У діапазоні від 400 до 1400 $BaAl_2O_4$ має постійну відбивну здатність. При збільшенні довжини хвилі спостерігається плавне зниження коефіцієнта відбиття з 0,9 до 0,7. Для оцінки ефективності $BaAl_2O_4$ в як функціональної добавки розрахований коефіцієнт поглинання сонячного випромінювання, який склав 0,0803. Аналіз спектру дифузного віддзеркалення і розрахованого коефіцієнта поглинання $BaAl_2O_4$ показав, що моноалюмінат барію за своїми спектральним характеристикам може застосовуватися в якості функціональної добавки в композиції для ТРП класу «сонячний відбивач» без погіршення оптичних властивостей що можна побачити на рисунку 1.3. [11].

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						13
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

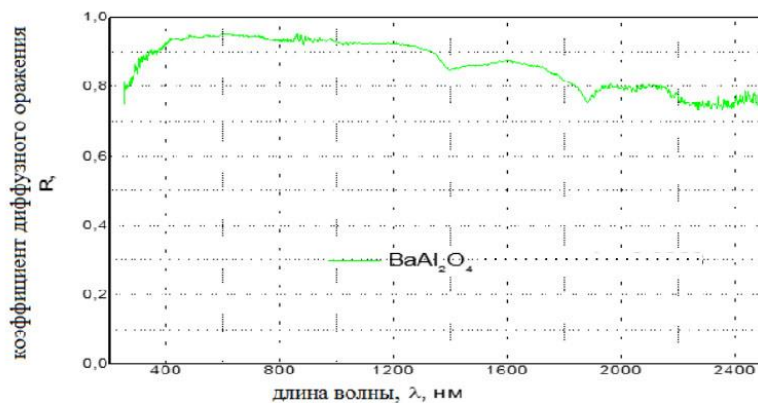


Рис.1.3 – Спектр дифузійного відображення $BaAl_2O_4$

Спосіб отримання однофазного моноалюмінату барію складу $BaAl_2O_4$. Основним способом отримання алюмінатів барію є твердофазний синтез. Науковці прагнуть отримати найбільший вихід моноалюмінату барію, який залежить від співвідношення сировинних компонентів, температури та часу проведення синтезу. Відомо також, що тривала високотемпературна обробка призводить до спікання вихідних порошків. З метою зниження температури твердофазного синтезу науковці пропонують застосовувати додаткову активацію процесу попереднім помелом сировинної суміші. Швидкість реакції лімітується об'ємною дифузією крізь шар продукту реакції [12]. В роботі [13] автори проводили синтез алюмінатів барію застосовуючи як сировинні компоненти: BaO , $BaCO_3$ і Al_2O_3 у твердій фазі з попередньою гідротермальною обробкою сировинної суміші при $500^\circ C$ - $1000^\circ C$ у присутності платинового каталізатора. В результаті було отримано моноалюмінат барію поліфазного складу. А з урахуванням необхідності проведення додаткових і коштовних стадій підготовки спосіб не отримав подальшого застосування. Також є дані про те, що твердофазна реакція між $BaCO_3$ і Al_2O_3 починається при температурі $700^\circ C$ і закінчується при $1450^\circ C$. Сполука $BaAl_2O_4$ є первинним продуктом реакції в сумішах оксидів барію та алюмінію. Відомо, що $BaCO_3$ при нагріванні має декілька фазових переходів: $800^\circ C$ – ромбічна форма \rightarrow гексагональна; $940^\circ C$ – гексагональна \rightarrow кубічна, фазоутворення яких не має суттєвого впливу на процес синтезу

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						14
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

$BaAl_2O_4$. В роботі [13] повідомляється, що моноалюмінат барію $BaAl_2O_4$ плавиться конгруентно при температурі 1830 °С, має гексагональну структуру з параметрами решітки $a^o = 0,52241$ нм, $c^o = 0,87947$ нм, світлозаломленням $N_g = 1,683$, без спайностей. Легко розчиняється у воді, справжня щільність 3990 кг/м³.

1.2 Цемент на основі алюмомагнезіальної шпінелі

Наприкінці XIX століття було відкрито в'язуча речовина, названа магнезіальним цементом. Алюмомагнезіальна шпінель є перспективним вогнетривким матеріалом, використовуваним в теплових агрегатах як в самостійному вигляді, так і у вигляді добавки при виготовленні магнезіальних вогнетривів. Шпінель отримують штучно. Сировиною для її виробництва служать речовини, що містять Al_2O_3 і MgO . При цьому використовуються різні за своєю природою глиноземи і оксиди магнію.

Одним з найбільш важливих для промисловості матеріалів є алюмомагнезіальна шпінель $MgO \times Al_2O_3$ – єдине стехіометричне з'єднання в системі $MgO - Al_2O_3$, інші матеріали, одержувані на основі оксиду магнію і глинозему, є твердими розчинами цих оксидів один в одному. При цьому всі отримані сполуки можуть відрізнитися за своїми фізичними властивостями, але їх називають шпінельними матеріалами.

Шпінельвмісні цементні відносяться до високовогнетривких, швидкоотжуваних, високоміцних в'язучих, а висока шкалостійкість є одним з головних позитивних якостей алюмомагнезіальної шпінелі, тому, можуть використовуватися для виготовлення і ремонту футеровок теплових агрегатів.

Сировинні матеріали. Як сировинні матеріали для виробництва шпінельвмісних цементів застосовуються природні і штучно отримані матеріали або відходи виробництва, що містять оксиди магнію, кальцію, барію, алюмінію, хрому.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						15
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

Алюмомагнезіальний цемент складається з алюмомагнезіальної шпінелі (60 – 80%) і алюмінатів кальцію ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) або алюмінату барію ($\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) (20 – 40%). Як повідомлялось раніше, алюмомагнезіальна шпінель $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, відома під назвою «благородна шпінель», досліджувалась як при вивченні системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, так і при отриманні шпінельвмісних вогнетривких матеріалів. У системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ єдиною стабільною сполукою є $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, яке з Al_2O_3 утворює тверді розчини до складу $\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ [14].

Алюмомагнезіальна шпінель кристалізується в кубічній системі $N_{\text{cp}} = 1,719$ та має октаедричні пустоти, що обумовлює низьку теплопровідність шпінелі серед відомих вогнетривких оксидів [15].

При одержанні цементу на основі алюмомагнезіальної шпінелі як сировинні матеріали використовуються: доломіт, магнезит, технічний глинозем і карбонатні або сульфатні, кальцієві або барієві породи. У процесі випалу сировинної суміші, що складається із зазначених компонентів, спочатку відбуваються дисоціація карбонатів і модифікаційні перетворення глинозему, потім утворюються мінерали цементного клінкера. Процес утворення шпінелі і алюмінатів відбувається без присутності рідкої фази за рахунок твердофазових реакцій. Тому швидкість утворення цих мінералів лімітується в основному швидкістю дифузії. З технологічних факторів досить істотний вплив на процес утворення мінералів цементного клінкера впливає тонина вихідних компонентів, особливо оксиду Al_2O_3 [16].

Ефективними мінералізаторами, що знижують температуру синтезу $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, є MgCl_2 , V_2O_3 , CaF_2 . При введенні в сировинну суміш хлориду магнію утворення шпінелі починається при температурі 550°C [17].

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						16
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

Розділ 2. СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика вихідних сировинних матеріалів

В якості вихідних сировинних матеріалів використовуються:

- 1) Вуглекислий барій технічний (ГОСТ-2149-75)
- 2) Глинозем марки Г00 (ДСТУ-6912.2-93)
- 3) Природний магнезит (ТУ-1515-021-00190495-2005)

Хімічний склад сировинних матеріалів наведений у табл.2.1.

Таблиця 2.1.

Хімічний склад вихідних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас.								
	BaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O	CaO	MgO	В.п.п.
Вуглекислий барій технічний	77,10	-	-	-	0,22	0,20	-	-	22,48
Глинозем марки Г-00	-	98,46	-	0,05	0,06	0,43	-	-	1,00
Природний магнезит	-	-	-	-	1,20	-	0,80	46,00	52,00

При отриманні вогнетривкого цементу для подальшого створення високо якісного вогнетривкого бетону до вихідних сировинних матеріалів пред'являють жорсткі вимоги по чистоті та однорідності, обумовлені необхідністю синтезу кінцевого продукту чітко заданого фазового складу обрані вихідні сировинні матеріали повністю відповідають висунутим вимогам.

Для отримання вище перерахованих матеріалів використовують наступні природні породи.

Барит (Baryt - від греч. – важкий). Синонім: бароселеніт, вольніт, мішельлевит, тунг шпат, шпат болонський, шпат гребінчастий, шпат важкий,

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						17
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

шпат шестоватий, еренштейн. Ромбічний. Ромбо-дипірамідальний. Колір: без кольору, водно - прозорий, часто через домішки – жовтий, коричневий, темно - сірий, чорний, синій, рожевий, зелений. Блиск від скляного до перламутрового. Колір rischi - білий. Твердість 3-3,5. Крихкий. Прозорий до напівпрозорого. Пластичність 4,3-4,7. Спайність довершена по (001), ясна по (210). Форма виділення – кристалічно сплющенні, паралельні та зіркові зростки, друзки, щільні, різної степені зернистості, віялообразні, пластинчаті, крупнолисткуваті агрегати, сферичні конкреції, рідше землісті маси, натічні коломорфні та зонально-концентричні утворення.; також в виді вкрапленості. Під паяльною трубкою розтріскується та оплавляється тільки по краям в тонких осколках, зафарбовуючи при цьому полум'я в жовтий колір. При нагріванні в HCl не розчинний. Супутні матеріали: манганіт, брауніт, гематит, кальцит, сфалерит, флюорит, халькопірит, кіновар. Основні скупчення бариту приурочені к середньо- та низькотемпературним гідротермічним утворенням; складають гідротермічні жили та заповнюють мигдалевидні пустоти в ряду основних вулканітів. Зустрічаються в підводно-ексгалаційних сульфідних родовищах та в складі вапнякових патьоків термальних джерел. Рідко - автометосоматичний, в середині деяких магматичних порід, наприклад карбонатів. В виді желваків, конкрецій спостерігається в пісках, піщанистих та глинистих осадків. Як аутогенний встановлюється в остаточних глинах на вапняках. Землісті скупчення бариту характерні для нижніх горизонтів зон окислення поліметалічних та колчеданних родовищ. Відомий в розсипах. Поклади: Германія, Румунія, Чехія, Італія, Франція; США. В Україні відомі поклади у Прикарпатті та у Донецькому басейні.

Магнезит (Magnesit - названий по області Магнезія в Фессалії, Греція). Синоніми бандессеріт, жіобертит, морфолит, піноліт, рубшит, шпат гіркий, шпат магнезитовий. Дитригональний, скаленоїдричний. Колір: жовтуватий, сіруватий, коричневий, рідше без кольору. Прозорий, іноді не прозорий (через

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	<i>Лист</i>
						18
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		

включення вуглекислої речовини). Блиск: стекляний, тусклий. Колір rischi – білий. Твердість: 4-4,5. Крихкий. Щільність - 2,9-3,1. Спайність довершена по (1011). Форма виділення: крупний до криптокристалічних агрегатів. Під паяльною трубкою: тріскається, але не плавиться, полум'я не зафарбовується. В кислотних розчинах тільки після нагрівання, в HCl – без скіпання. Супутні мінерали: доломіт, опал, халцедон, тальк, гіпс. Утворення гідротермічні – при заміщені доломітизованих вапняків, мармуру та доломітів, також при дії вуглекислих розчинів на оливініти та інші ультраосновні породи. Відомий в осадочних родовищах та як продукт вивітрювання серпентинів; породоутворюючий мінерал епізони регіонального метаморфізму - хлоритових та талькових сланців. Родовища: Австрія, Індія, Греція.

Боксит (Bauxit, Beauchit - за назвою місця Бо в Франції). Осадочна порода, яка складається із діаспора, гібриду, алюмогелю, гідроксидів заліза, глинистих мінералів, кварцу. Колір: коричневий, жовтувато - коричневий, рідше білі, сірі, чорні або проміжних окрасок. Твердість 2,5-3. Щільність 2,4-3,4. Форма виділення: сполошні або зернисті маси; щільні, землисті, ячeyковидні, оолітові, часто гелеобразні, скритокристалічні агрегати. Боксити остаточні утворення, які зустрічаються в виді приповерхневих залежів; утворюються при тривалому вилуговуванні кремнію із алюмовмісних пород та при вивітрюванні глинистих вапняків. Боксити, які розвилися по силікатним породам, мають суттєво гіббситовий склад, на вапняках - характеризується наявністю в їх складі беміту або діаспору. Зазвичай утворюються в умовах тропічного клімату. Головна алюмінійвмісна руда. Родовища: Бразилія, Суринам, Великобританія, США, Куба, Італія, Югославія, Угорщина.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Методика малих зразків М.І. Стрелкова

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						19
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

Фізично-механічні випробування цементу здійснюються з метою визначення якості цементу та його придатності для використання в різних галузях промисловості.

Випробування цементу здійснюється відповідно до ДСТУ Б В.2.7-187:2009. Але дослідження в'язучих властивостей нових видів цементів, отриманих у лабораторних умовах у невеликих кількостях, а також клінкерних мінералів, що важко синтезуються, не можуть виконуватися стандартними методами, через те, що потрібно 4-5 кг матеріалу. У зв'язку з цим М.І. Стрелковим була запропонована методика для випробування цементів у малих зразках.

Згідно з цією методикою визначається нормальна крутість та термін тужавіння цементного тіста, а також границя міцності на стиск цементних зразків.

Нормальною крутістю називають таку консистенцію цементного тіста (суміш води з цементом) або розчину (суміш цементу, піску та води), яка забезпечує достатню рухливість і дозволяє щільно укласти її в форму. Нормальна крутість характеризується кількістю води замішування, що необхідна для одержання тіста або розчину вищеназваної консистенції, яка виражається в процентах від ваги цементу. Визначення нормальної крутості цементного тіста повинно передувати визначенню терміну тужавіння та механічної міцності в'язучих матеріалів.

Поряд з цим визначення нормальної крутості тіста має самостійне значення, тому що характеризує водопотребу в'язучого матеріалу, яка є важливим показником.

Зазвичай, для здійснення хімічних реакцій гідратації потрібно значно менше води, ніж для одержання тіста нормальної крутості. Чим менше береться води для отримання легкоукладуваного тіста нормальної крутості, тим вище буде міцність цементного каменю, що твердне. Цим пояснюється

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						20
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

прагнення до зниження водопотреби цементу шляхом уведення різноманітних добавок або іншими способами.

Визначення нормальної крутості та терміну тужавіння цементного тіста, виготовленого з гідравлічних в'язучих речовин здійснюється за допомогою зменшеного приладу Віка.

Для визначення нормальної крутості тіста в нижню частину стержня установлюють металевий циліндр – пестик, вага якого 8,30 г, діаметр – 2,5 мм, висота – 30 мм.

Під час визначення терміну тужавіння пестик змінюють голкою вага якої – 3,95 г., діаметр – 0,4 мм, довжина 22 мм. Для роботи з голкою необхідно брати додатковий вантаж вагою 4,35 г, який накладається зверху стержня.

Визначення нормальної крутості цементного тіста.

Для приготування цементного тіста треба відвантажити 20 г цементу, висипати в чашку, яка попередньо протерта вологою тканиною, зробити в цементі поглиблення та влити туди в один захід воду в кількості, яка необхідна (орієнтовано) для одержання цементного тіста нормальної крутості.

Після заливання води поглиблення засипають цементом, спочатку обережно перемішують, а потім енергійно розтирають тісто лопаткою, виготовленою з нержавіючої сталі. Маса перемішується 2 хв. Відразу після закінчення перемішування треба заповнити кільце в один захід цементним тістом та 5-6 разів труснути його, постукуючи пластинкою об тверду поверхню. Потім поверхню тіста вирівнюють з краями кільця, зрізуючи надлишок тіста ножем. Негайно після цього пестик приладу стикається з поверхню тіста в центрі кільця, а стержень закріплюється за допомогою затиску чого гвинта, потім, швидко відкручують гвинт, звільняють стержень і надають пестика можливість вільно заглиблюватись у тісто. Через 30 с. з моменту звільнення стержня здійснюють відлік здійснюють відлік

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						21
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

заглиблення пестика за шкалою. Кільце з тістом під час визначення не повинно зазнавати поштовхів.

Нормальною крупністю цементного тіста називається така його консистенція, при якій пестик приладу Віка, що заглиблюється в кільце заповнене тістом, не доходить 5 мм до пластини, на якій розміщене кільце.

Визначення терміну тужавіння цементного тіста.

Кільце заповнюють цементним тістом нормальної крутості згідно з викладеною вище методикою. Голку приладу доводять до стискання з поверхнею цементного тіста і в цьому положенні закріплюють стержень затискуючи гвинтом; далі звільняють стержень, після чого голка повинна вільно заглиблюватись у тісто.

Початком тужавіння цементного тіста визначається час, який минув від початку замішування (моменту вливання води) до того моменту, коли голка не доходить 0,5-1 мм до пластинки, на якій розміщено кільце. Кінцем тужавіння цементного тіста вважається час від початку замішування до моменту, коли голка буде опускатися в тісто більш, ніж на 0,5-1 мм.

Визначення границі міцності на стиск.

Для виготовлення циліндричних зразків, які випробуються на стиск, застосовують дев'ятигніздову форму: висота форми - 14,15 мм, верхній діаметр гнізда - 16,25 мм, нижній - 15,75мм, середній - 16,00 мм.

Цементне тісто нормальної крутості заливають у гнізда форми з невеликим надлишком і масу штикують 10 разів металевим стержнем діаметром 3 мм. Форму з цементним тістом поміщають у вологе середовище, і після того, як тісто трохи затвердне, зачищають ножом рівень з краями форми.

Випробування здійснюється після трьох, семи, і двадцяти восьми діб тверднення. Зразок піддають стисканню на гідравлічному пресі і фіксують показання манометра.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						22
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

Обчислення границі міцності на стиск $R_{ст}$ (МПа) здійснюється за формулою:

$$R_{ст} = \frac{63,6 \cdot 0,8 \cdot n \cdot 10^{-1}}{s_{зр}},$$

де 63,6- площа плити преса, $см^2$; 0,8 - показання однієї поділки манометра; n - фіксоване показання манометра; $s_{зр}$ - площа зразка, $см^2$.

2.2.2. Рентгенографічний аналіз

Рентгенофазний аналіз є одним з найбільш ефективних методів безпосереднього визначення фазового складу кристалічних речовин. Метод оснований на явленні дифракції рентгенівських променів від кристалічної решітки, які з'являються в наслідок сумірності між атомних відстаней і довжини хвиль падаючих рентгенівських променів, тобто кристалічна решітка для рентгенівського випромінювання є природною дифракційною решіткою.

Тривимірну решітку кристалу можна уявити собі як сукупність паралельних рівновіддалених один від одного атомних площин, утворених розташованими в них атомами. Всі площини однаково зорієнтовані в просторі, складають сімейство площин. Кожне сімейство площин характеризується своєю міжплощинною відстанню α , тобто відстанню між двома сусідніми паралельними площинами.

Міжплощинні відстані – найважливіші структурні характеристики кристалічної речовини.

Пучок рентгенівських променів, які мають довжину хвилі λ , падаючи на ряд паралельних атомних площин під кутом θ , віддзеркалюється від них тим же кутом. Промені, відбиті різними площинами, взаємодіють між собою – інтерферують. Вони будуть знаходитися в одній фазі і підсилювати один

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						23
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

одного в тому випадку, коли в різниці ходу променів укладається ціле число довжин хвиль, зокрема, різниця ходу променів 1 і 2.:

$$AB + BC = 2d \cdot \sin\theta,$$

Довжина хвилі рентгенівського випромінювання λ (Å), міжплощинна відстань d (Å) і кут θ (град) падіння або відбиття на атомну площину рентгенівського променя зв'язані основною формулою рентгеноструктурного аналізу – формулою Вульфа-Брегга:

$$N\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Вона показує, що площини із атомів відбивають рентгенівські промені інакше, ніж дзеркало відбиває видиме світло. При відбитті рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі λ від площин з міжплощинною відстанню d дифракційні промені з'являються лише під кутами

$$\theta_n = \arcsin\left(\frac{n\lambda}{2d}\right).$$

Цілі числа $n = 1, 2, 3, \dots$, які вказують, скільки довжин хвиль вкладається в різниці ходу променів, відбитих сусідніми площинами, називають порядком відбиття.

Промені, відбиті у всіх інших напрямках і під іншими кутами, які не піддаються рівнянню Вульфа-Брегга, взаємно гасяться.

Якщо відомі λ і θ , легко визначити d .

Інтенсивність кожного відбиття \hat{y} залежить як від геометричної структури даної кристалічної речовини так і від якості самих часточок, тобто від їхнього хімічного складу. Кожна речовина характеризується своїм набором міжплощинних відстаней і їх інтенсивністю. Зрівнюючи отримані в

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						24
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

експерименті величини d та \hat{y} з еталонними можна визначити фазовий склад речовини.

Підготовка проби.

100-150 мг зразку потрібно ретельно розтерти в агатовій ступці. Розтерту пробу запресувати в стандартні кювети, передчасно очищені бензином і змазані вазеліновим маслом. Запресування проводити за допомогою предметного скла так, щоб поверхня зразку опинилась паралельно кромці кювету. Кювет з пробою розмістити в приставку ГП -13 приладу ДРОН-3М, яку використовуємо для обертання зразку з метою зменшення впливу текстури.

Зйомка та оброблення рентгенограм.

Зйомку рентгенограм проводити при оптимальних умовах аналізу, вибраних експериментально та забезпечуючи гарне розрішення ліній, тобто високу чутливість визначень.

Знімається плоский препарат в пучці котрий розходитьсся в рентгенівських променях. Зразок та лічильник обертаються автоматично в горизонтальній площині навколо загальної вертикальної осі гоніометра з відношенням швидкостей $\dot{U}_{ст} = \alpha \dot{U}_{обр}$. При цьому лічильник виміряє інтенсивність дифракційної картини послідовно під різними кутами відбиття.

Визначення проводити на мідному фільтрованому випроміненні зі швидкістю лічильника 1 град. в хв. і зі швидкістю руху діаграмної стрічки 720 мм в год.

2.2.3 Визначення шлакостійкості вогнетривких матеріалів статичним методом

Шлакороз'їдання є важливим фізико-хімічним процесом взаємодії при високих температурах розплавів шлаків з вогнетривким матеріалом, в результаті якого вогнетрив руйнується. Стійкість вогнетриву проти руйнуючого впливу активних шлаків називають шлакостійкістю.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						25
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

Шлакороз'їдання є частіше за все результатом хімічної взаємодії шлаку з вогнетривким матеріалом, такого як корозія і одночасно механічне стирання шлаком поверхонь вогнетривкого матеріалу при його русі, тобто ерозії. Зазвичай корозії і ерозія проходять одночасно, але в залежності від умов того чи іншого технологічного один із видів руйнуючого процесу має перевагу. Ерозія інтенсифікує хімічну взаємодію шлаку з вогнетривом, так як проходить оголення нової поверхні вогнетриву при змиванні рухливим шлаком продуктів які утворюються взаємодією шлаку та вогнетриву.

Якщо рух шлаку незначний або зовсім відсутній, то утворююча плівка, насичена розчиненим в шламі вогнетривом, уповільнює весь процес шлакороз'їдання. Таким чином, шлакороз'їдання при статичному та динамічному стані шлаку може суттєво відрізнятися. Швидкість шлакороз'їдання залежить:

- 1) від поверхні взаємодії шлаку з вогнетривом;
- 2) від температури, при якій проходить взаємодія;
- 3) від хімічно-мінералогічного складу вогнетриву та шлаку, що визначає величину насичення шлаку розчиненим вогнетривом;
- 4) від в'язкості шлаку;
- 5) від товщини дифузійного слою;

Найбільш сильно пришвидшує шлакороз'їдання температура, з підвищенням якої одночасно і різко знижаються в'язкість та, як правило, збільшуються значення концентрації насичення шлаку вогнетривом. Таким чином, температура є основним фактором, який прискорює процес шлакороз'їдання. Іншим важливим фактором є хімічно-мінералогічний склад взаємодіючих шлаку та вогнетриву, тому він визначає величину C та в'язкість шлаку.

Не менш важливе значення має пористість, розмір та форми пор, так як вони визначають величину поверхні, яка змочується. У шамотних виробів на взаємодію зі шлаком впливають як відкрита пористість, так і закрита, так як

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	<i>Лист</i>
						26
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		

стілки між порами роз'єднуються, закриті пори стають доступними для шлаку. При пористості 15-20 % значно більший вплив на роз'їдання вогнетривів шлаками оказує характеристика пор, їх будова та розмір, ніж величина пористості. В опалених виробках пори в загальні розміщені в зв'язці та між зв'язкою та крупними зернами. При проникненні шлаку в зв'язку шлакостійкість, в першу чергу, визначається складом зв'язки та її пористістю. Крупні зерна зазвичай не розчиняються в шлаці, а вимиваються.

Якісно шлакостійкість вогнетривів описується наступними правилами. Перш за все хімічний характер вогнетриву і особливо його зв'язки повинен відповідати основності шлаку. Динасові та шамотні вироби утворюють з оксидами заліза найбільш легкоплавкі сполуки. Високоглиноземисті вироби ідуть за динасовими шамотними, а периклазові вироби дають з оксидами заліза високовогнетривкі сполуки та мають мінімальну розчинність в оксидах заліза.

Оксид кальцію (основний компонент більшості металургійних шлаків) з динасовими шамотними та високоглиноземистими вогнетривами утворює легкоплавкі вироби, суміш ж оксиду кальцію з оксидом магнію має високу вогнетривкість. По цій причині основні вогнетриви використовують при футеровці основних мартенівських печей та кисневих конвертерів та печей для випалу цементного клінкеру.

Луги утворюють легкоплавкі сполуки з динасовими та алюмосилікатними виробами. Високоглиноземисті вироби більш стійкі к лугам. Периклазові вогнетриви мають високу стійкість к дії луг.

Тигельний метод визначення шлакостійкості оснований на взаємодії вогнетриву з шлаком в його статичному стані. З допомогою цього методу оцінюють хімічну взаємодію при поступовому насиченні шлаку вогнетривом, який розчиняється, а також вплив структурних особливостей вогнетривкового виробу. Для визначення шлакостійкості виготовляють з відповідного вогнетривкового матеріалу тиглі з внутрішнім діаметром від 25 до 50 мм,

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	<i>Лист</i>
						27
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		

глибиною 20-40 мм та товщиною стінок і дна не менше 30 мм. Заглиблення вказаних розмірів можна висвердлювати в готовому виробі, наприклад цеглі. В підготовлене заглиблення виробу або тигля поміщають порошок шлаку, подрібненого до розміру не менше 5,0 мм. Вага порції шлаку та розмір отвори при порівнювальних дослідах в паралельних пробах повинні бути рівні.

Тигель нагрівають в криптоловій або силітовій печі з швидкістю 200-250 °С на годину. Найбільша температура нагріву загалом є 1450 °С, але взагалі повинна бути дещо більша температури плавлення шлаку, який досліджують. Витримка при цій температурі 2 години.

Шлакороз'їдання оцінюють по зміні площі, роз'їденої шлаком в дослідному тиглі, розпиленому по вертикалі через центр заглиблення.

2.3 Висновки по розділу

Таким чином, аналіз розглянутих природних та технічних матеріалів, а також наведені методи дослідження дозволяють виконати подальші дослідження щодо розробки складів вогнетривких шлакостійких бетонів на основі шпінельвмісного цементу.

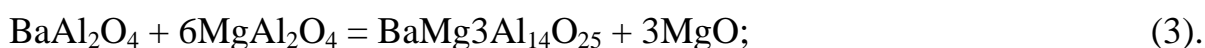
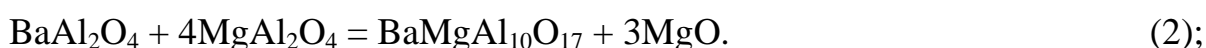
					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						28
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

Розділ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Термодинамічні розрахунки

Аналіз літературних даних, опублікованих в останні роки, показує, що матеріали, які використовуються в даний час для створення термічного, біологічного і корозійного захисту, мають ряд істотних недоліків. У зв'язку з цим проблема створення жаростійких матеріалів спеціального призначення з комплексом заданих властивостей є актуальною [22 – 26].

Для підтвердження співіснування фаз BaAl_2O_4 та MgAl_2O_4 було проведено термодинамічний аналіз наступних взаємних реакцій, що описують фазові взаємодії в високоглиноземній області системи $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.



В результаті теоретичних розрахунків було встановлено вірогідних пар співіснуючих фаз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ за участю стабільних існуючих сполук трикомпонентній системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Ґрунтуючись на результатах проведених досліджень в трикомпонентній системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ можна виділити перспективну область, оптимальну з погляду отримання цементів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Даний перетин містить область що включає фази з найбільшою імовірністю існування в даній трикомпонентній системі, що зумовлює їх стабільність, а отже, надійність при проведенні експериментальних досліджень, перетин можна побачити на рисунку 3.1.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						29
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

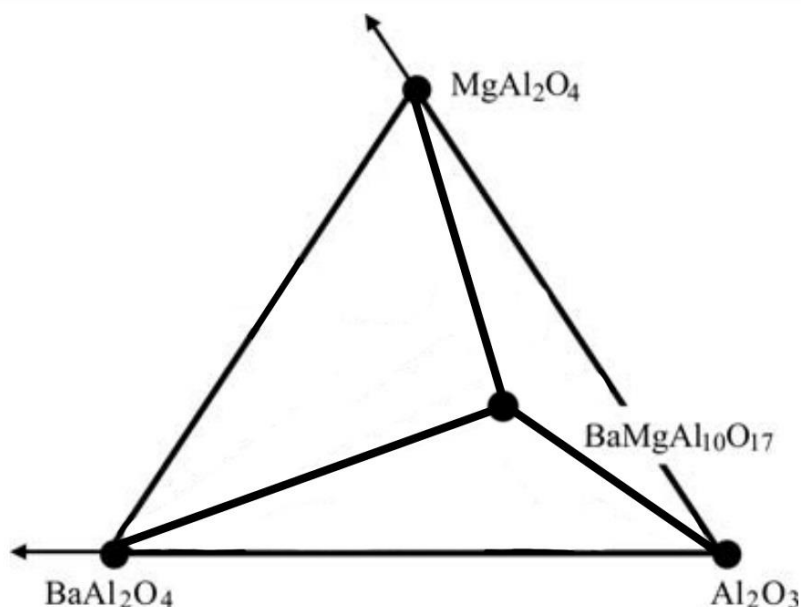


Рис. 3.1 – Перетин $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ системи $BaO - Al_2O_3 - MgO$

Таблиця 3.1

Термодинамічні константи алюмінатів лужноземельних елементів

Сполуки	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Літературне джерело.
Al_2O_3	1675,61	1582,33	50,92	[27]
$BaAl_2O_4$	2334,17	2190,25	123,43	[28]
$MgAl_2O_4$	2297,016	-	80,58	[28]
$Ba_8Al_{10}O_{17}$	9299,99	-	338,81	[29]

Аналіз ймовірності співіснування фаз системи $MgO - BaO - Al_2O_3$ проводився за допомогою розрахунку зміни величини вільної енергії Гіббса від температури відповідних реакцій, що враховує зміну теплоємності з'єднань від температури. Температура була обрана, як припустима температура синтезу цементів, що отримуються. Вихідні термодинамічні константи представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						30
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

Коефіцієнти рівнянь теплоємності алюмінатів лужноземельних елементів

Сполуки	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К			Інтервал температур, К
	A	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
MgAl ₂ O ₄	153,97	26,78	40,92	298—1270
Al ₂ O ₃	114,77	12,08	-	298 – 1800
BaAl ₂ O ₄	148,32	35,44	-29,25	298—2103
Ba ₈ Al ₂ O ₁₇	675,34	59,11	236,70	298–2113

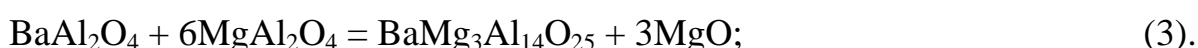
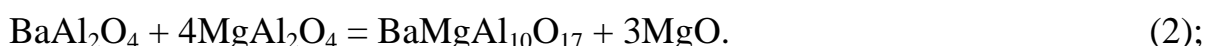
Термодинамічна оцінка зміни значень енергії Гіббса можливих взаємних реакцій в температурному інтервалі 300 – 1700 К проводилася за допомогою ЕОМ.

Результати розрахунків представлені в табл.3.3.

Таблиця 3.3.

Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль, для реакції.

№ реакції	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль при температурі, К					
	800	1000	1200	1400	1600	1800
1	87,12	81,15	75,69	71,28	68,25	66,88
2	535,73	525,85	516,70	508,96	503,10	499,45
3	433,09	426,51	420,24	414,77	410,49	407,64



$$\Delta G = \Sigma(\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} + 5\text{MgO}) - \Sigma(\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 5\text{MgAl}_2\text{O}_4)$$

$$\Delta G = 38264,13 - 267,38 \cdot T - 264000 \cdot T^{-1} + 0,0073 \cdot T^2 + 30,74 \cdot T \cdot \ln T;$$

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						31
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

$$\Delta G = \Sigma(\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} + 3\text{MgO}) - \Sigma(\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 4\text{MgAl}_2\text{O}_4)$$

$$\Delta G = -159027,9 + 67,34 \cdot T - 64999,96 \cdot T^{-1} - 0,014 \cdot T^2 - 10,28 \cdot T \cdot \ln T;$$

$$\Delta G = \Sigma(\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25} + 3\text{MgO}) - \Sigma(\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 6\text{MgAl}_2\text{O}_4)$$

$$\Delta G = 171849,9 + 489,16 \cdot T + 1641500 \cdot T^{-1} + 0,027 \cdot T^2 + 70,95 \cdot T \cdot \ln T;$$

Аналіз отриманих результатів вказує на однозначну вірогідність співіснування фаз BaAl_2O_4 і MgAl_2O_4 по всьому інтервалу температур, що досліджується, в високоглиноземній області трьохкомпонентної системи $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

3.2 Розрахунок фазового складу

Фазовий розрахунок сировинної суміші для отримання цементу наступного фазового складу: 60 % мас. MgAl_2O_4 та 40 % мас. BaAl_2O_4

$$M(\text{MgO}) = 40,3 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{BaO}) = 153,3 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,8 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 142,1 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 255,1 \text{ г/моль}$$

$$\text{Для } \text{MgAl}_2\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{MgO} = \frac{M(\text{MgO})}{M(\text{MgAl}_2\text{O}_4)} \cdot 100 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{MgAl}_2\text{O}_4)} \cdot 100 \end{array} \right.$$

$$\text{Для } \text{BaAl}_2\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{BaO} = \frac{M(\text{BaO})}{M(\text{BaAl}_2\text{O}_4)} \cdot 100 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{BaAl}_2\text{O}_4)} \cdot 100 \end{array} \right.$$

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						32
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

$$\text{Для } \text{MgAl}_2\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{MgO} = \frac{40.3}{142.1} \cdot 100 = 28,36 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{101.8}{142.1} \cdot 100 = 71,64 \end{array} \right.$$

$$\text{Для } \text{BaAl}_2\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{BaO} = \frac{153.3}{255.1} \cdot 100 = 60,1 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{101.8}{255,1} \cdot 100 = 39,9 \end{array} \right.$$

1) У MgAl_2O_4 міститься:

$\text{MgO} = 28,36 \%$ масс.

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 71,64 \%$ масс.

2) У BaAl_2O_4 міститься:

$\text{BaO} = 60,1 \%$ масс.

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,9 \%$ масс.

Розрахунок MgAl_2O_4 60 % масс. та BaAl_2O_4 60 % масс

1) Розрахунок MgAl_2O_4 60 % масс.

$$\text{MgO} = \frac{28,36 \cdot 60}{100} = 17$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{71,64 \cdot 60}{100} = 43$$

2) Розрахунок BaAl_2O_4 60 %v масс.

$$\text{BaO} = \frac{60,1 \cdot 40}{100} = 24$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{39,9 \cdot 40}{100} = 16$$

• Приводимо MgO Al_2O_3 в MgCO_3

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						33
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

$$1) \text{MgCO}_3 = \frac{84,3}{40,3} = 2,092$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 43$$

$$2) \text{MgO} = 17 \cdot 2,092 = 35,5$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 43$$

- Приводимо ВаО в ВаСО₃

$$\text{BaCO}_3 = \frac{197,3}{153,3} = 1,29$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$$

$$\text{BaO} = 24 \cdot 1,29 = 30,96$$

Таким чином, в результаті розрахунків на 100 г. сировинної суміші потрібно $\text{MgCO}_3 = 35,5$ г; $\text{BaCO}_3 = 30,9$ г; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 59$ г.

3.3. Оцінка температур і складів евтектик

Проведено оцінку максимальних температур використання складів обраного перерізу температур та складів евтектик в перерізі $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ системи $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Виявлено область найбільш придатну для отримання вогнетривких в'язучих спеціального призначення.

Відомості про субсолідусну будову трикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в літературі майже відсутні, що викликає певні труднощі при синтезі поліфункціональних матеріалів заданого фазового складу, а також прогнозування їх фізико-механічних та технічних властивостей. Оскільки отриманні цементи будуть використовуватись в умовах високих температур, нами було проведено оцінку максимальних температур служби складів обраних перетинів.

Для будови поверхні ліквідуса бінарних та потрійних евтектичних систем використовувався метод Епштейна-Хауленда, шляхом розрахунку системи нелінійних рівнянь. Вихідні дані для розрахунку температур та складів евтектик представлені в табл.3.3.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						34
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

**Вихідні дані для розрахунку температур і складів евтектик
системи ВаО – MgO – Al₂O₃**

<i>Сполука</i>	Кількість атомів у сполуці	Температура плавлення, °С	Літературне джерело
BaAl ₂ O ₄	7	1830	[28]
Al ₂ O ₃	5	2072	[28]
MgAl ₂ O ₄	7	2105	[28]
BaMgAl ₁₀ O ₁₇	29	1840	[28]

Оскільки розроблені вогнетривкі барійвмістні цементи будуть застосовуватися в умовах підвищених температур, була проведена оцінка максимально можливих температур служби отриманих складів

Характеристики евтектичних точок перетинів області наведені в табл.3.4. Графічні зображення отриманих результатів представлені на рис.3.2 – 3.5.

Аналіз отриманих результатів показує, що всі композиції складів оптимальної області можуть бути використані при виробництві захисних в'язучих матеріалів, з температурою використання до 1700 °С.

Таблиця 3.4

Характеристики евтектичних точок системи ВаО – MgO – Al₂O₃

№п п	Перетин	Т _{евт} , К	Склад евтектики, мол. %		
			X ₁	X ₂	X ₃
1	BaAl ₂ O ₄ – MgAl ₂ O ₄	2,009,87	72.30	27.70	-
2	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ – Al ₂ O ₃	2,063,12	49.60	50.40	-
3	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ – MgAl ₂ O ₃	2,080,31	63.40	36.60	-
4	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ – BaAl ₂ O ₄	2,018,18	25.60	74.40	-

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						35
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

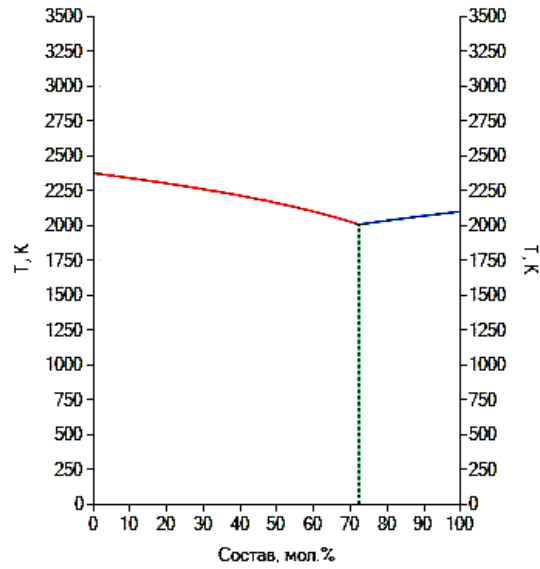


Рис.3.2 – Крива ліквідуса для бінарного перетину $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$

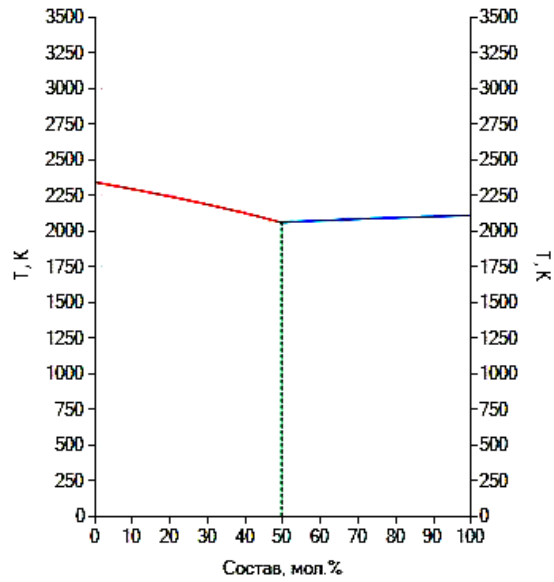


Рис.3.3 – Крива ліквідуса для бінарного перетину $BaMgAl_{10}O_{17} - Al_2O_3$

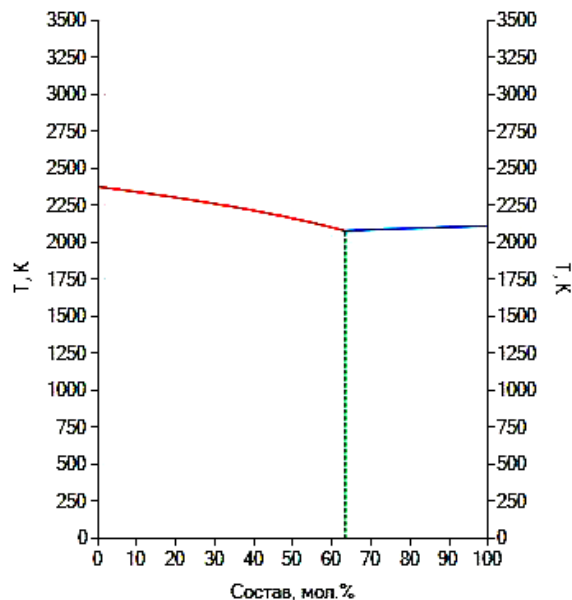


Рис.3.4 – Крива ліквідуса для бінарного перетину $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ – MgAl_2O_3

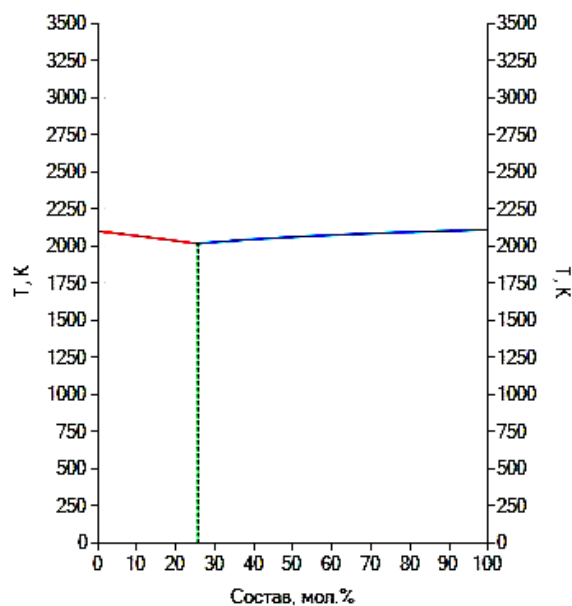


Рис.3.5 – Крива ліквідуса для бінарного перетину $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ – BaAl_2O_4

Аналіз отриманих результатів показує, що композиції перетинів трикомпонентної системи MgO – BaO – Al_2O_3 можуть застосовуватися в теплових агрегатах з температурою до $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Проведені розрахунки

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						37
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

показують, що жаростійкими є бінарні перетини трикомпонентної системи $MgO - BaO - Al_2O_3$, в тому числі перспективного перетину $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$, температура евтектики якого складає $1800\text{ }^\circ C$. Це підтверджує правильність вибору області системи, оптимальної з погляду одержання жаростійких в'язучих матеріалів.

3.4. Розрахунок сировинних композицій і синтез шпінельних алюмобарієвих цементів

В даний час розробка нових складів в'язучих матеріалів спеціального призначення, що володіють комплексом, заданих цінних експлуатаційних характеристик: підвищеною міцністю, вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивних чинників є актуальною проблемою, оскільки сприяє розширенню областей застосування бетонів, торкрет-мас, сухих сумішей, отриманих на основі таких матеріалів.

Вивчення субсолідусної будови трикомпонентної системи $BaO - MgO - Al_2O_3$ дозволило визначити область, перспективну з погляду отримання спеціальних в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення і встановити принципову можливість отримання шпінельних алюмобарієвих цементів на основі її композицій. Тому представляє інтерес розробка складів шпінельних алюмобарієвих цементів на основі композицій системи $BaO - MgO - Al_2O_3$ і дослідження їх фізико-механічних і технічних властивостей.

До складу вибраної оптимальної області системи $BaO - MgO - Al_2O_3$ входить бінарний перетин $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$, який містять сполуки з високою гідравлічною активністю, вогнетривкістю, стійкістю до дії корозійного середовища, тиску.

Для синтезу шпінельних алюмобарієвих цементів були вибрані склади, що знаходяться в перетині $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$. Хімічний і фазовий склад вихідних сировинних сумішей представлені в табл. 3.4 та рис.4.2.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	<i>Лист</i>
						38
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		

У лабораторних умовах були синтезовані цементи на основі алюмомагнезійної шпінелі і моноалюмінату барію. У якості вихідних сировинних матеріалів були використані вуглекислий барій технічний, магнезит та глинозем марки Г – 00.

Таблиця 3.4

Хімічний і фазовий склад шпінельних алюмобарієвих цементів

№ п/п	Хімічний склад, мас. %			Фазовий склад, мас. %	
	BaO	MgO	Al ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
1	12	22,4	65,6	20	80
2	36	11,2	52,8	60	40
3	48	5,6	46,4	80	20

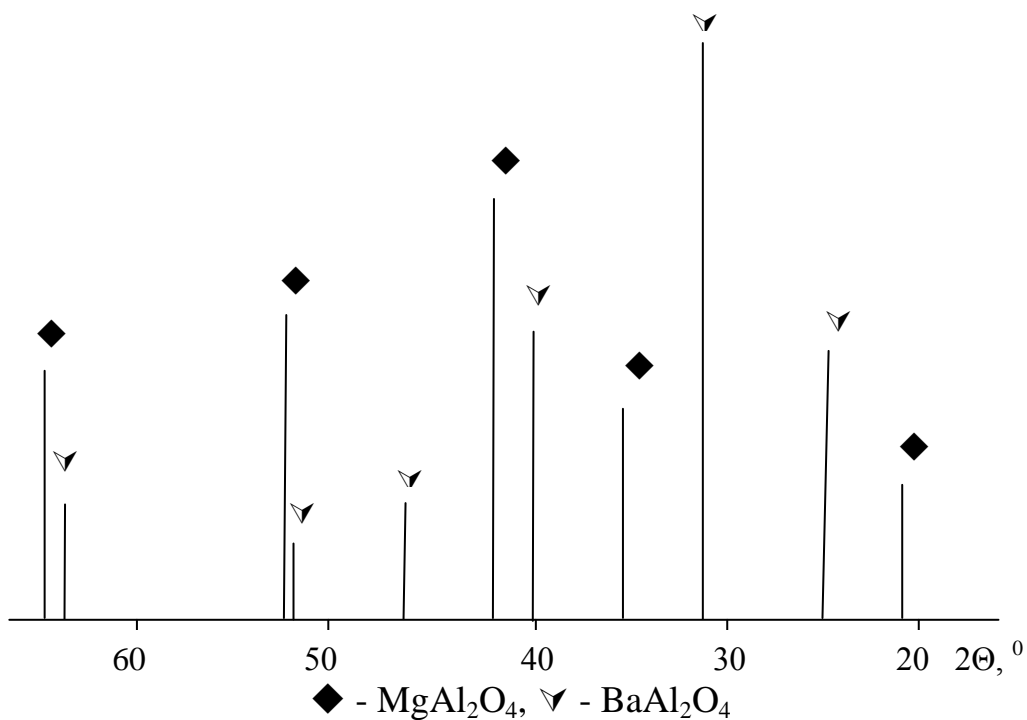


Рисунок 3.6. – Штрих – рентгенограма спеку у бінарному перетині BaAl₂O₄ – MgAl₂O₄

За наслідками рентгенографічного аналізу встановлено, що основними фазами в синтезованому спеку є BaAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 3,146; 2,605;$

2,258; 2,012; 1,789 м) та $MgAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,660; 2,858; 2,437; 2,020; 1,554; 1,428$ м).

Випалення брикетів здійснювалося в криптоловій печі при температурі 1500 – 1550 °С у залежності від фазового складу матеріалу з ізотермічною витримкою при максимальній температурі синтезу 3 години. Повнота синтезу сполук контролювалася рентгенофазовим методом аналізу. Дані рентгенофазового аналізу спеку складу № 2 представлені на рис. 4.2. Таким чином, цемент на основі перерізу $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$ складається переважно з моноалюмінату барію та алюмомагнезійної шпінелі, що свідчить про точність дозування вихідних компонентів.

3.5. Дослідження фізико-механічних і технічних властивостей шпінельних алюмобарієвих цементів

Фізико-механічні випробування зразків отриманих шпінельних алюмобарієвих цементів проводилися з використанням методики малих зразків М.І. Стрелкова, вогнетривкість визначалась за методикою падіння конусу матеріалу, приведеною в роботі. Результати випробувань фізико-механічних і технічних властивостей отриманих складів наведені в табл.3.5.

Таблиця 3.5

Фізико-механічні властивості шпінельних алюмобарієвих цементів

№ п/п	В/Ц	Терміни тужавіння, час-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, доби				Температура плавлення, °С
		початок	кінець	1	3	7	28	
1	0,16	4-10	7-05	6,0	25,0	50,0	56,0	2060
2	0,18	1-05	3-20	37,0	61,0	98,0	128,0	2000
3	0,18	0-18	0-44	40,0	60,0	101,0	133,0	1890

Як видно з представлених результатів, отримані цементи є високоміцними – до 100 МПа, швидкоутужавіючими – початок тужавіння від 18 хв. до 4 годин 10 хв., кінець – від 44 хв. до 7 годин 05 хв.; швидкоотверднучими – міцність на стиск через 1 добу тверднення до 30 МПа; в’яжучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,16 - 0,18; з температурою плавлення 1890 – 2060 °С.

Найбільш перспективним, з погляду підвищеної міцності у всі терміни тужавіння та вогнетривкості, на наш погляд, є склад № 2, що має наступний фазовий склад: 60 мас. % $BaAl_2O_4$ і 40 мас. % $MgAl_2O_4$. Цей цемент характеризується високою міцністю – 128 МПа у віці тверднення 28 діб, вогнетривкістю 2000 °С, швидкими термінами тужавіння (початок 1 година 05 хв., кінець – 3 години 20), з водоцементним співвідношенням 0,18.

Таким чином, отриманий цемент може бути використаний для розробки нових складів вогнетривких корозійностійких конструкційних матеріалів.

Процеси гідратації і продукти тверднення розробленого шпінельного алюмобарієвого цементу досліджувалися із залученням рентгенофазового і диференціально-термічного методів аналізу.

Дослідження із залученням рентгенофазового аналізу показують, що основними кристалічними фазами гідратованого шпінельного алюмобарієвого цементу складу № 5 (рис. 4.3) є гідроалюмінати барію $BaAl_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,48; 3,331; 2,522; 1,60; 1,496$ м), $Ba_2Al_2O_5 \cdot 4H_2O$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,965; 3,698; 2,976; 2,649; 2,199; 2,146; 2,047; 1,429; 1,426$ м), гідрат глинозему $Al(OH)_3$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,776; 2,263; 2,24; 1,836; 1,819$ м). Крім цього присутня значна кількість алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,667; 2,818; 2,44; 2,091; 1,573; 1,568; 1,556$ м).

Механічна міцність отриманого матеріалу пояснюється тим, що при затворенні такого цементу водою в розчин переходять іони барію і алюмінат барію. На поверхні інертної алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$ в активних

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						41
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

центрах кристалізації (дефектах кристалічної решітки) адсорбуються іони барію і $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$, що притягують дипольні молекули води. В результаті гідратації утворюються гідроалюмінати барію і гідрат глинозему. З часом гелевидні продукти гідратації переходять в кристалічний стан, відбувається також процес кристалізаційного старіння аморфного гідроксиду алюмінію. Таким чином, гідравлічно активна фаза отриманого матеріалу BaAl_2O_4 міцно пов'язана із зернами алюмомагнезальної шпінелі MgAl_2O_4 , що не прореагувала, завдяки дії когезійних і адгезійних сил, що обумовлює міцність затверділого цементного каменя.

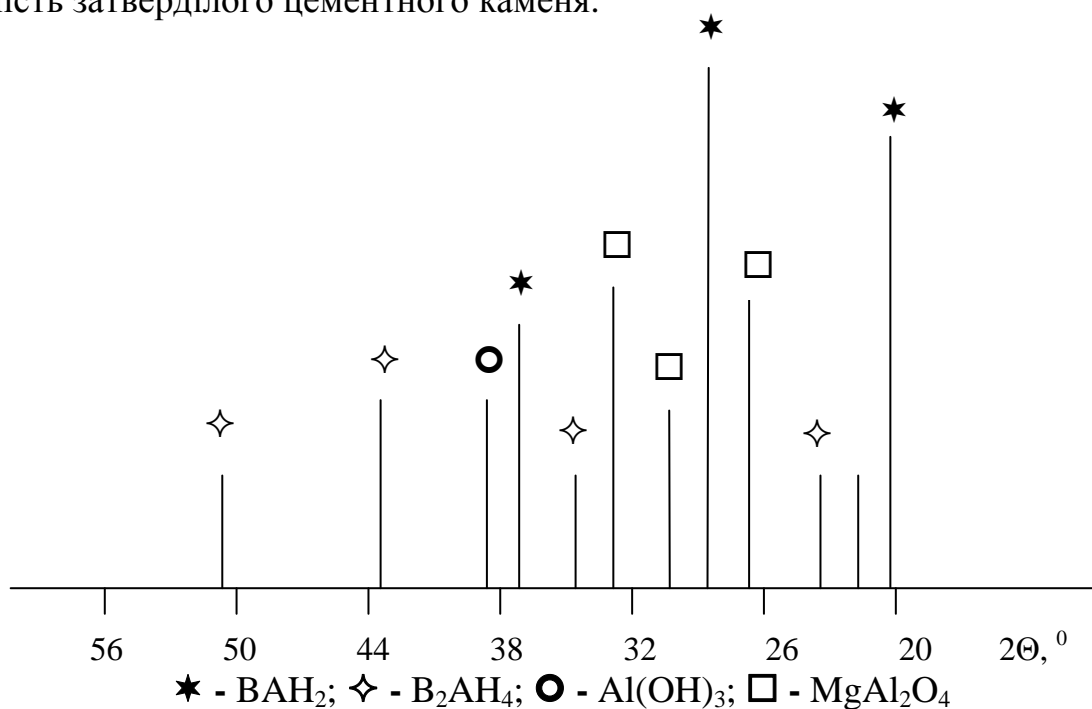


Рис. 3.7 – Штрих-рентгенограма гідратованого цементу

На термограмі гідратованого шпінельного алюмобарієвого цементу (рис. 3.7) спостерігається глибокий ендотермічний ефект при температурі 160 °С. На основі порівняння кривих DTA та DTG і літературних даних можна зробити висновок про те, що цей ефект обумовлений частковою дегідратацією гідроалюмінатів барію та гідратної форми глинозему. Процеси зневоднення цих сполук носять ступеневий характер та продовжуються до більш високих температур, ніж у чистих гідроалюмінатів барію. При це

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						42
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

свідчать ендотермічні ефекти при температурах 610 °С та 880 °С. Незначний екзоефект при 570 °С свідчить про початок реакції утворення алюмомагнезійальної шпінелі $MgAl_2O_4$ із дегідратованих $Al(OH)_3$ та $Mg(OH)_2$, що виникає у результаті незначного розчинення оксиду MgO . Екзотермічний ефект при 880 °С свідчить про початок кристалізації алюмомагнезійальної шпінелі $MgAl_2O_4$. Таким чином, встановлено, що склад гідратованого шпінельного алюмобарієвого цементу за даними фізико-хімічного аналізу представляє складний конгломерат новоутворень гідроалюмінатів барію, а також гідроксиду алюмінію як в колоїдному, так і в кристалічному стані, які обумовлюють міцність затверділого цементного каменя.

3.6. Висновок за розділом

В результаті проведених досліджень встановлена принципова можливість отримання на основі сполук трикомпонентної системи $BaO - MgO - Al_2O_3$ вогнетривких швидкотужавіючих, швидкотверднучих високоміцних цементів спеціального призначення, що дозволить використовувати їх в різних галузях сучасної промисловості.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	<i>Лист</i>
						43
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		

Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1 Загальна характеристика умов виконання технологічного процесу (дослідження).

Охорона праці – це система правових у соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці. Аналіз факторів, які призводять до професійних захворювань, свідчить, що найбільша небезпека від впливу фізичних факторів (вібрація і шум) – 32%; забруднення повітря пилом та іншими шкідливостями – 22; біологічних факторів – 11,7; від не ергономічності обладнання – 11,2%.

Гігієна праці і виробнича санітарія в хімічній промисловості. Хімічне виробництво належить до галузей промисловості, для яких характерна підвищена потенційна небезпека професійних отруєнь і захворювань працюючих. Причина в тому, що в процесі виробництва багато працюючих контактують з хімічними речовинами, які мають ті або інші токсичні властивості.

Під дією токсичних речовин в організмі можуть відбуватися різні порушення у вигляді:

- гострих отруєнь (ГО);
- хронічних отруєнь (ХО).

Гострі отруєння (ГО) виникають при дії великих концентрацій токсичних речовин протягом не більше однієї зміни. ГО виникають від причин, усунення яких не вимагає особливих капітальних витрат і які, як правило, пов'язані з організацією виробництва, дисципліною. Розслідуються ГО як НВ.

Хронічні отруєння (ХО) виникають внаслідок тривалої поступової дії на працюючих невеликих концентрацій шкідливих речовин. Врешті може

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						44
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

виникнути професійне захворювання, яке вимагає відповідного розслідування. Боротися із ХО значно важче, ніж із ГО. Досягнення нешкідливих (гранично допустимих) концентрацій токсичних речовин в повітрі робочих приміщень, як правило, пов'язано з вдосконаленням або заміною технологічних процесів, апаратури, будівель, споруд.

Організація системи управління охороною праці в хімічній галузі здійснюється відповідно до “Положення про організацію системи управління охороною праці в галузі”. Згідно цього Положення очолює роботу з управління охороною праці та несе безпосередню відповідальність за її функціонування в цілому керівник підприємства, а в службах, на дільницях – керівники відповідних підрозділів і служб, відповідальні за стан умов та безпеку праці у підпорядкованих їм підрозділах. Основними завданнями служби охорони праці визначено: забезпечення безпеки виробничих процесів, устаткування, будівель і споруд; забезпечення працюючих засобами індивідуального захисту та засобами колективного захисту; професійний добір виконавців робіт з підвищеною небезпекою, професійна підгото- 50 вка і підвищення кваліфікації працівників з питань охорони праці; вибір оптимальних режимів праці і відпочинку працюючих.

Згідно з НПАОП 24.1-1.07-10 [30] для всіх приміщень, будинків та зовнішнього устаткування має бути визначено категорію щодо вибухопожежної та пожежної небезпеки відповідно до вимог Норм визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою, затверджених наказом Міністерства України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи від 03.12.2007 № 833 яку необхідно позначити на вхідних дверях до приміщення. Клас вибухонебезпечних зон приміщень, згідно з яким здійснюють вибір і розміщення електроустановок, визначають проектні організації відповідно до законодавства.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	<i>Лист</i>
						45
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		

4.1.1 Технологічні процеси хімічних виробництв та дослідження в хімічних лабораторіях часто виявляються вибухо- та пожежонебезпечними, протікають під високими температурами та тиском, речовини та супутні продукти, попадаючи в робочу зону, можуть бути шкідливими та високотоксичними. Тому необхідно виконати аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів при реалізації технологічного процесу або при проведенні експериментальних досліджень, визначити та обґрунтувати міри та прилади для захисту персоналу, що забезпечують безпечні та нешкідливі умови та високу продуктивність праці.

4.1.2 Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів при проведенні в табл.4.1.

Таблиця 4.1

Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників та їх джерела

Небезпечний (шкідливий) виробничий чинник	Нормативно-технічний документ, що регламентує вимоги безпеки	Джерело виникнення
1	2	3
Висока електрична напруга (220, 380 В)	ПУЕ-87 [31] ДСТУ Б В.2.5-82:2016 [32]	Щит управління, млин, сушильна шафа
Запиленість	ГОСТ 12.1.005-88 [33] ГОСТ 12.1.007-88 [33]	Завантаження млинів
1	2	3

Шум	ДСТУ-Н Б А 3.2-1:200 [34] ДСН 3.3.6.037-99 [35]	Кульові млини
Вібрація	ДСТУ 12.1.012:2008 [36] ДСН 3.3.6.037-99 [37]	Вібромлини, вентиляція
Несприятливий мікроклімат (підвищена температура поверхні обладнання та матеріалів)	ГОСТ 12.1.005-88 [33] ДСН 3.3.6.042-99 [37]	Сушильна шафа, криптолова піч
Шкідливі речовини(BaCO ₃ , MgCO ₃ , Al ₂ O ₃)	ГОСТ 12.1.005-88[33] ГОСТ 12.1.007-88 [33]	Млини, підготовлення мас

4.1.3 Токсикологічна характеристика речовин та матеріалів при проведенні в табл.4.2.

Таблиця 4.2

Характеристика речовин та матеріалів, що є в обігу у виробництві.

Найменування речовини (матеріал, продукт)	Клас небезпечності (ГОСТ 12.1.007-88 [23])	ГДК у повітрі робочої зони, мг/ м ³ (ГОСТ 12.1.005.88 [23]	Характер дії речовини на організм людини	Перша допомога, заходи безпеки
1	2	3	4	5
Al ₂ O ₃ глинозем	4	6	Алюмініоз, ураження легенів, подразнення верхніх дихальних шляхів, катаракти ВДШ, пневмосклероз, неврит слухового нерву, подразнення очей та шкіри	Протипилові респіратори ШБ-1, «Пелюсток», захист шкіри та очей за допомогою спецодягу та захисних окулярів, використання вентиляції. Невеликі

				травми обробляють спиртом, бензином, покривають пов'язкою.
1	2	3	4	5
MgCO ₃	4	4	Подразнення шкіри, ВДШ, очей	Захист шкіри та очей за допомогою спецодягу та захисних окулярів, респіратори ШБ-1, „Пелюсток, „Астра-2”; використання вентиляції
BaCO ₃	2	0,5	Запалювальні хвороби головного мозку та його м'якої оболонки з ураженням можжечку, продовгуватого мозку та дна четвертого шлунку. Діє на гладку та серцеву мускулатуру – впливає на міокард, викликає спазм судин. При отруєнні через рот: слинотеча, печія у роті та стравоході, біль у шлунку, кольки, нудота, блювання, підвищений кров'яний тиск, твердий неправильний пульс, судоми, холодний піт, м'язова слабкість, розлад ходи, зору та мови, віддишка, часті шлунково-кишкові захворювання, втрата сухожильних	Очищення шлунку 1 % розчином Na ₂ SO ₄ або MgSO ₄ . Клізми із 10 % розчину тих же солей. Введення у вену 3 % розчину Na ₂ SO ₄ . Під шкіру – камфора, кофеїн, лобелін. Щось тепле в ноги. Слизові супи та молоко. Захист органів дихання від пилу (респіратори); захист шкіри (спецодяг, рукавички)

									Лист
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата					48

НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04

			рефлексів, зниження рівня кисню в крові	
--	--	--	---	--

4.1.4 Характеристика пожежо- та вибухонебезпечних властивостей речовин не наведена тому, що горючі речовини та матеріали не застосовуються.

4.1.5 Згідно до НАПБ Б.03.002-2007 [38], приміщення лабораторії по вибухонебезпечності та пожежній небезпеки відноситься до категорії В; ступінь вогнестійкості лабораторії, згідно до ДБН В.1.1.-7-2002 [39] – III. Клас зон, згідно НПАОП 40.1-1.32-01 [40], – П-II, П-IIa. Згідно ПУЕ-87 [31], приміщення лабораторії за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом відноситься до приміщень з підвищеною небезпекою, так як є можливість одночасного доторкання до металоконструкцій, що мають з'єднання з землею, з технологічним апаратом і т. д., з одного боку, та до неметалічного корпусу електрообладнання, з другого боку. Термічне відділення відноситься до особливо небезпечних, так як крім вище сказаного фактору температура повітря в приміщенні підвищена.

4.2 Промислова санітарія

4.2.1 Метеорологічні умови повинні бути вибрані у відповідності з вимогами ГОСТ 12.1.005-88 [33] та ДСН 3.3.6.042-99 [37] з врахуванням категорії робіт по енергозатратам при виконанні експериментальних досліджень та пори року.

Дані приведені у вигляді табл.4.3.

Таблиця 4.3

Допустимі та оптимальні параметри метеорологічних умов

Категорія робіт по енерговитратам	Пора року	Температура, °C		Відносна вологість, %, не більше		Швидкість руху повітря, м/с, не більше	
		допусти ма	оптималь на	допусти ма	оптималь на	допус тима	оптималь на

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	<i>Лист</i>
						49
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		

Середньої важкості Пб	холодна	15-21	18-20	75	40-60	0,4	0,2
	тепла	16-27	21-23	65, при 26°C	40-60	0,2-0,5	0,3

4.2.2 Для утворення в лабораторії повітряного середовища, насиченого киснем, та забезпечення нормальних умов праці в лабораторії в'яжучих матеріалів використовують природну та штучну вентиляцію повітря (приточно-витяжну - загальнообмінну та місцеву витяжну вентиляцію) згідно зі СНіП 2.04.05-91* [41]. В якості витяжної вентиляції передбачити витяжні шафи. Швидкість руху повітря у просвіті дверцят > 0,5 м/хв. Вентилятор С-470 №7 знаходиться у термічному відділенні (продуктивність - 527 м³/год. при повному тиску 112 кг/см², потужність – 1,1 кВт і частота N = 1420 об/хв). Швидкість руху повітря у місцевих відсіках – 0,19-0,4 м/хв.

4.2.3 Характеристика виробничого освітлення приведена в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Характеристика виробничого освітлення

Характеристика зорової роботи	Розряд та підрозряд зорової роботи	Природне освітлення		Штучне освітлення		
		Вид	e _n , %	вид	E _{min} , лк	Джерело світла, світильники
Середньої точності	IVГ	Суміщене бокове, одностороннє та штучне	0,9	загальне	150	люмінесцентні лампи ЛД 40-4 світильники ЛСП 01 2×40

Нормоване мінімальне значення коефіцієнта природної освітленості згідно з ДБН В.2.5-28-2006 [42] для IV розряду зорових робіт складає e_n = 0,9%, так як приміщення лабораторії розташоване в IV поясі світового клімату, то

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						50
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

$$e_N = e_H \cdot m_N \quad (4.1)$$

де m – коефіцієнт світлового клімату, дорівнює 0,9 (вікна на північ);
 N – номер групи забезпеченості природним світлом

$$a_2 = 0,9 \cdot 0,9 = 0,81\%$$

4.3 Пожежна безпека

В лабораторії згідно ГОСТ 12.1.004-91* [43] пожежна безпека забезпечується системою протипожежного захисту, системою запобігання пожежі та організаційно-технічними заходами.

Для забезпечення протипожежного захисту передбачено проведення наступних заходів:

- 1) наявність засобів сповіщення про пожежу (електрична пожежна сигналізація, телефонний зв'язок, радіозв'язок, та т.п.);
- 2) застосування засобів пожежогасіння (зовнішній водопровід, внутрішній водопровід);
- 3) первинні засоби пожежогасіння (вуглекислотні вогнегасники, ручні ВВК – 2А-1 шт., повітряний ВПП – 10-1 шт., ящик з піском, волок).

4.4 Висновок

Система запропонованих заходів з охорони праці забезпечує безпеку і нешкідливість умов проведення даної науково-дослідної роботи і сприяє збереженню здоров'я і працездатності виконавця.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						51
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

ВИСНОВКИ

За результатами виконання кваліфікаційної науково-дослідної роботи можна зробити наступні висновки:

1. Проведено аналітичний огляд літератури щодо відомих у теперішній час вогнетривких цементів.

2. Розраховано склад вихідної сировинної суміші для отримання вогнетривкого цементу, синтезовано цемент на основі алюмомагнезійальної шпінелі та визначено його основні фізико-механічні властивості.

3. Для визначення придатності розробленого цементу для отримання вогнетривкого в'язучого було здійснено розрахунок температури та складу евтектики бінарного перетину $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ у системі $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Встановлено, що температура евтектики даного перерізу складає 1737°C і отриманий цемент може бути використаний для розробки вогнетривкого бетону.

4. Визначено основні фізико-механічні та технічні властивості отриманого бетону і встановлено, що отриманий бетон є високоміцним, щільним матеріалом, придатним для створення монолітних конструкцій. Визначено залежність міцності отриманого бетону від температури і встановлено, що найбільший ступінь розміцнення спостерігається до 800°C , це відповідає видаленню вологи із гідратованого цементу. Понад 1000°C починається спікання матеріалу з отриманням щільної керамічної структури. Визначено шлакостійкість отриманого бетону і встановлено, що для обраного основного шлаку глибина роз'їдання складає $2,8\text{ мм}$, для кислого шлаку – 2 мм . Таким чином, отриманий бетон є шлакостійким до дії як основних, так і кислих шлаків.

5. Розроблено комплекс заходів з охорони праці та навколишнього середовища.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						52
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной. Производство шпинели.
2. З.З. Зиман, Основы структурной кристаллографии (Харків, ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008)
3. Н.А. Торопов. Доклады Ак. Наук СССР, № 2 (1935)
- 4 Журавлёв В.Ф. Химия вяжущих веществ (Ленинград-Москва, Госхимиздат), 1951. с. 62-66
- 5 Вылков В. Получение и свойства бариевых силикатных и алюминатных цементов / В. Вылков // Цемент. - 1996. - № 4. - С. 21 - 23.
6. Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Синтез специальных вяжущих на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов. Материаловедение тугоплавких соединений: тез. док. IV междунар. Самсоновская конф., г. Киев, 21-23 мая 2014 г. Киев, 2014. С. 43.
7. Сулейменов А. Т. Вяжущие материалы из побочных продуктов промышленности. Москва: Стройиздат, 1986. 192 с.
8. Торопов Н. А., Галахов Ф. Я., Журавльов В. Ф., Аппендіно П., Барзаковский В. П., Лапин В. В. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. 1974. № 4. 591 с
9. Cenerino G., Chevalier P. Y., & Fischer E. Thermodynamic calculation of phase equilibria in oxide complex systems: Prediction of some selected fission product (BaO, SrO, La₂O₃) releases. International Atomic Energy Agency. 1992. P. 143-149.
10. Шабанова Г. Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография. Харьков: НТУ "ХПИ", 2006. 280 с.
11. Токарь Сергей Вячеславович. Разработка композиции на основе литиевого жидкого стекла и сложнооксидных функциональных наполнителей для терморегулирующего покрытия класса «солнечный отражатель».

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						53
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

12. Chen G.H. Mechanical activation of barium aluminate formation from BaCO₃-Al₂O₃ mixtures. Journal of alloys & Compounds. 2006. Vol. 413 (1-2). P. 319-322.

13. Kim D. H., Chin Y. H. "Changes in phases in BaO/Al₂O₃ upon thermal aging and H₂O treatment". Catalysis letters. 2005. Vol. 105 (3-4). P. 259-268.

14. Шабанова Г. Н., Питак Я. Н., Тараненкова В. В., Проскурня Е. М., Мокрицкая В. К., Корогодская А. Н. Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконийсодержащих систем: монография. Х.: Рожко С. Г., 2016. 247 с.

15. Colin F. The System MgO-Al₂O₃.- Rev/ Lnt. Hautes Temp. Refract, 1968 5 p.269.

16. Кингери У.Д., Введение в керамику.- М: Стройиздат, 1964.-534с.

17. Верещагин В.И. Условия низкотемпературного синтеза Mg Al₂O₄ из окислов / Верещагин В.И., Зелинский В.Ю., Погребенко В.М.- Журн. прикл. химии. 1979, 52, № 5, с. 964-970.

18. Глушкова В.Б. Изучение кинетики твердофазовых процессов в системах с тугоплавкими оксидами . – В кн.: Усп. физ. и хим. силикатов. Л.: Наука ,1978, с. 197-222.

19. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и в'язущие материалы на их основе. — Х.: НТУ «ХПИ», 2006. — 280 с.

20. Вуглекислий барій технічний : ГОСТ-2149-75.- Діє з 01.01.76

21. Глинозем марки Г00 ДСТУ-6912.2-93.- Діє з 01.01.1995

22. Природний магнезит ТУ-1515-021-00190495-2005.

23. Цементы. Методы испытаний ГОСТ 310.1-76.- Діє з 01.01.1978

24. Braniski A. Die Eigenschaften der silikatischen BariumZement in Abhangigkeit vom Aufbau ihrer Klinkerminerale // Zement-Kalk-Gips. – 1968.– Bd. 21, № 2. – P.91-98.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						54
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

- 25 Аннапельский В.Ф. Взаимодействие карбонатов щелочноземельных металлов с оксидами алюминия, железа и кремния / Аннапельский В.Ф., Книгавко И.П. // Сб. трудов НИОХИМ. - № 32. – Харьков. – 1974. – С. 30-33.
26. Куликова Н.В. Выделение тепла при твердении бариевых цементов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Серия 13, № 9. – С. 1381-1382.
27. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. — М.: Стройиздат, 1986. — 408 с
28. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. — Х.: НТУ «ХПИ», 2006. — 280 с.
29. Shukla A. Development of a Critically Evaluated Thermodynamic Database for the Systems Containing Alkaline-Earth Oxides: Thesis ... PhD: Metallurgy. — Universite de Mon- ´ treal, 2012. — 349 p.
30. Про затвердження правил охорони праці для виробництв основної хімічної промисловості: НПАОП 24.1-1.07-10.
31. Правила улаштування електроустановок: ПУЕ-87
32. Електробезпека в будівлях і спорудах. Вимоги до захисних заходів від ураження електричним струмом: ДСТУ Б В.2.5-82 2016.
33. Система стандартів безпеки труда: ГОСТ 12.1.005-88
34. Настанова щодо визначення небезпечних і шкідливих факторів та захисту від їх впливу при виробництві будівельних матеріалів ДСТУ-Н Б А 3.2-1:200
35. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку ДСН 3.3.6.037-99
36. Система стандартів безпеки труда. Вибрационная безопасность. Общие требования: ДСТУ ГОСТ 12.1.012:2008
37. Санитарные нормы микроклимата производственных помещений ДСН 3.3.6.042-99
38. Нормы определения категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности: НАПБ Б.03.002-2007.

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	<i>Лист</i>
						55
	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		

39. Пожарная безопасность объектов строительства. Общие требования
ДБН В. 1.1-7: 2016

30. Правила устройства электроустановок. Электрооборудование
специальных установок: НПАОП 40.1-1.32-01

41. Отопление, вентиляция и кондиционирование: СНиП 2.04.05-91*У.

42. Природне і штучне освітлення: ДБН В.2.5-28-2006

43. Пожарная безопасность. Общие требования: ГОСТ 12.1.004-91

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						56
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

ДОДАТКИ

					НУЦЗУ.2.17-12. СХ та ХТ РПЗ-04	Лист
						57
	Лист	№ докум.	Підп.	Дата		

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ
КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ
ТЕХНОЛОГІЇ

Кваліфікаційна робота
**«Розробка складів вогнетривкого
в'язучого на алюмомагnezіальній основі
з метою підвищення захисних
властивостей будівельних конструкцій»**

Виконав: Владислав КОВАЛЬ
Керівник: Вікторія ДЕЙНЕКА.

Харків 2021

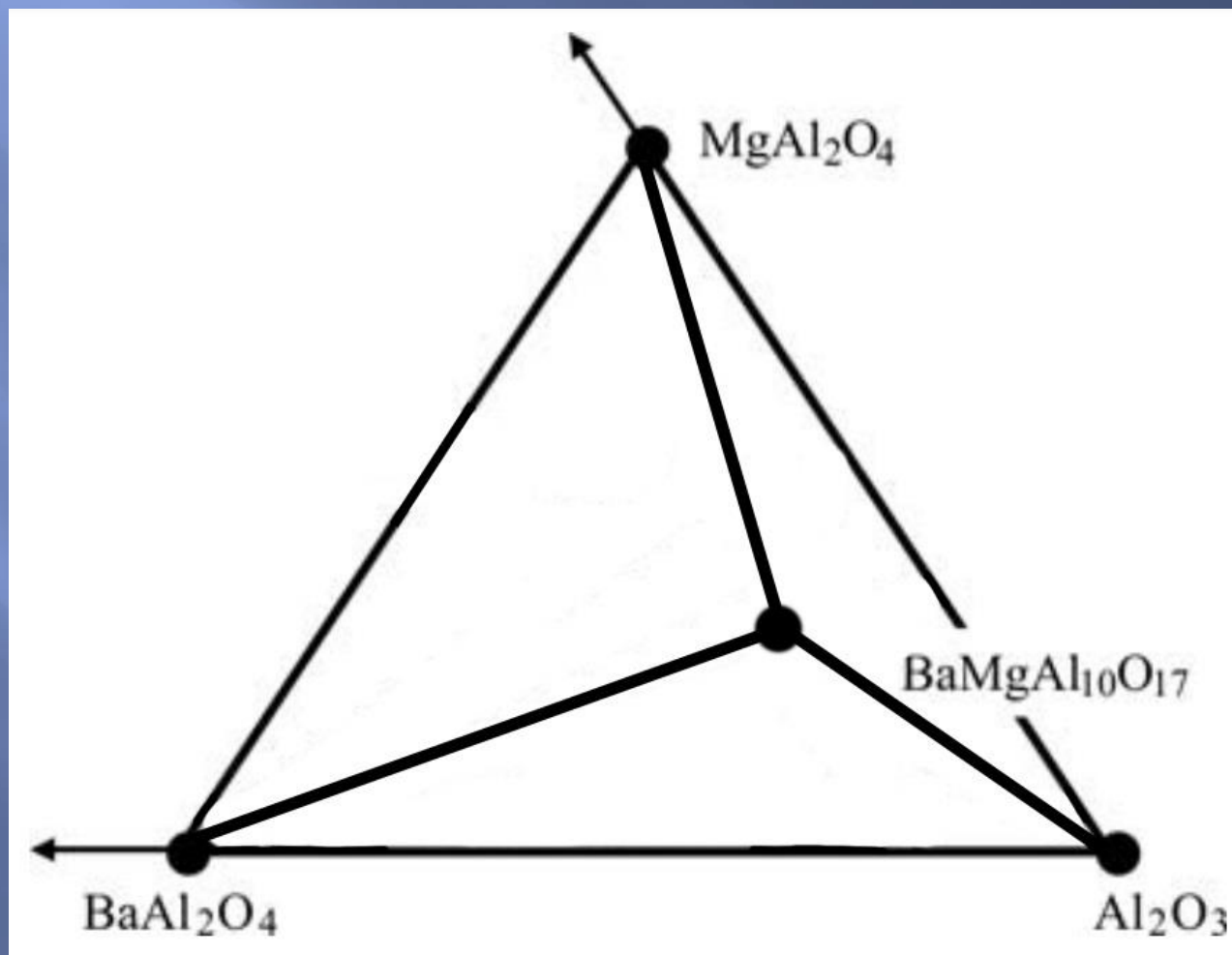
Мета роботи: Дослідження можливості отримання вогнетривкого вяжучого на основі барійвмістній алюмомагнезіальній шпінелі.

- Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:
- - Дослідити субсолідусну будову системи $MgO - BaO - Al_2O_3$
- термодинамічним методом аналізу.
- - Визначити область системи $MgO - BaO - Al_2O_3$, найбільш привабливу з точки зору одержання цементів спеціального призначення.
- - Розробити склад алюмомагнезіальних цементів.
- - Визначити їх фізико-механічні і технічні характеристики.
- - Розрахувати заходи з охорони праці, техніки безпеки і захисту навколишнього середовища.

*Термодинамічні константи алюмініатів лужноземельних елементів
MgO-BaO-Al₂O₃*

□ Сполуки	- ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	- ΔG ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль· К	C _p = a + b·T + c·T ⁻² , Дж/моль·К			Інтервал температур, К
				a	b·10 ³	-c·10 ⁻⁵	
Al ₂ O ₃	1675,61	1582,33	50,92	114,77	12,08	-	298 – 1800
MgAl ₂ O ₄	2297,016	-	80,58	153,97	26,78	40,92	298—1270
BaAl ₂ O ₄	2334,17	2190,25	123,43	148,32	35,44	-29,25	298—2103
BaMgAl ₁₀ O ₁₇	9299,99	-	338,81	675,34	59,11	236,70	298 – 2113

Бінарний перетин $BaAl_2O_4$ - $MgAl_2O_4$ системи BaO - MgO - Al_2O_3

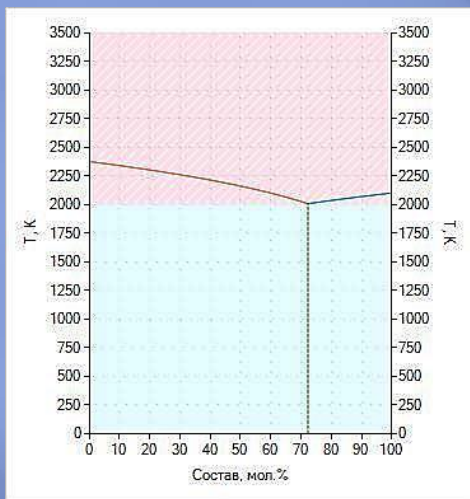


Термодинамічна оцінка енергії Гіббса взаємних реакцій системи $MgO-BaO-Al_2O_3$

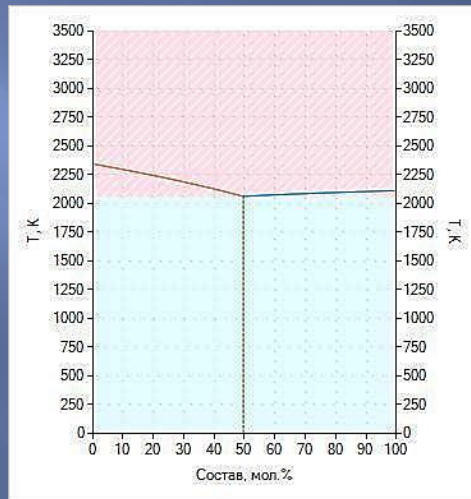
- 1) $BaAl_2O_4 + 5MgAl_2O_4 = BaAl_{12}O_{19} + 5MgO$;
- 2) $BaAl_2O_4 + 4MgAl_2O_4 = BaMgAl_{10}O_{17} + 3MgO$.
- 3) $BaAl_2O_4 + 6MgAl_2O_4 = BaMg_3Al_{14}O_{25} + 3MgO$;

№ реакції	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль при температурі, К					
	800	1000	1200	1400	1600	1800
1	-87,12	-81,15	-75,69	-71,28	-68,25	-66,88
2	-535,73	-525,85	-516,70	-508,96	-503,10	-499,45
3	-433,09	-426,51	-420,24	-414,77	-410,49	-407,64

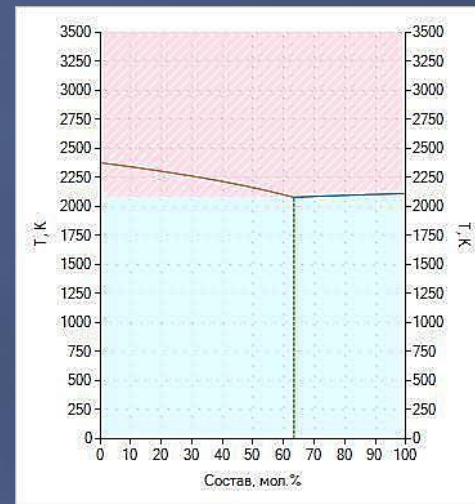
Розрахунок евтектик у перетину трикомпонентної системи $BaO - MgO - Al_2O_3$



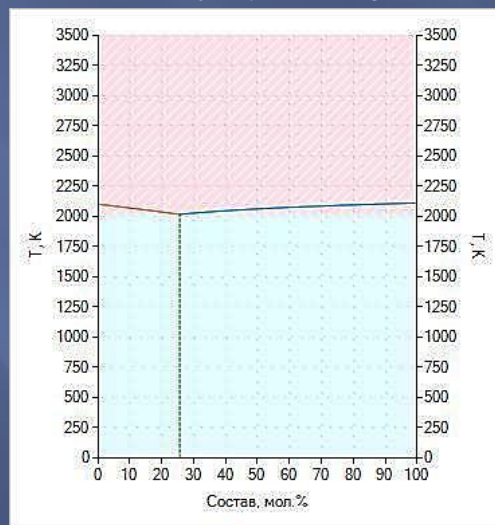
$BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$



$BaMgAl_{10}O_{17} - Al_2O_3$



$BaMgAl_{10}O_{17} - MgAl_2O_3$



$BaMgAl_{10}O_{17} - BaAl_2O_4$

Хімічний і фазовий склад шпінельних алюмобарієвих цементів

№ п/п	Хімічний склад, мас. %			Фазовий склад, мас. %	
	BaO	MgO	Al ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
1	12	22,4	65,6	20	80
2	36	11,2	52,8	60	40
3	48	5,6	46,4	80	20

Хімічний склад сировинних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	BaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O	CaO	MgO	В.п.п
Вуглекислий барій Технічний (ГОСТ-2149-75)	77,10	-	-	-	0,22	0,20	-	-	22,48
Глинозем марки Г-00 (ДСТУ-6912.2-93)	-	98,46	-	0,05	0,06	0,43	-	-	1,00
Природний Магнезит (ТУ-1515-021- 00190495-2005)	-	-	-	-	1,20	-	0,80	46,00	52,00

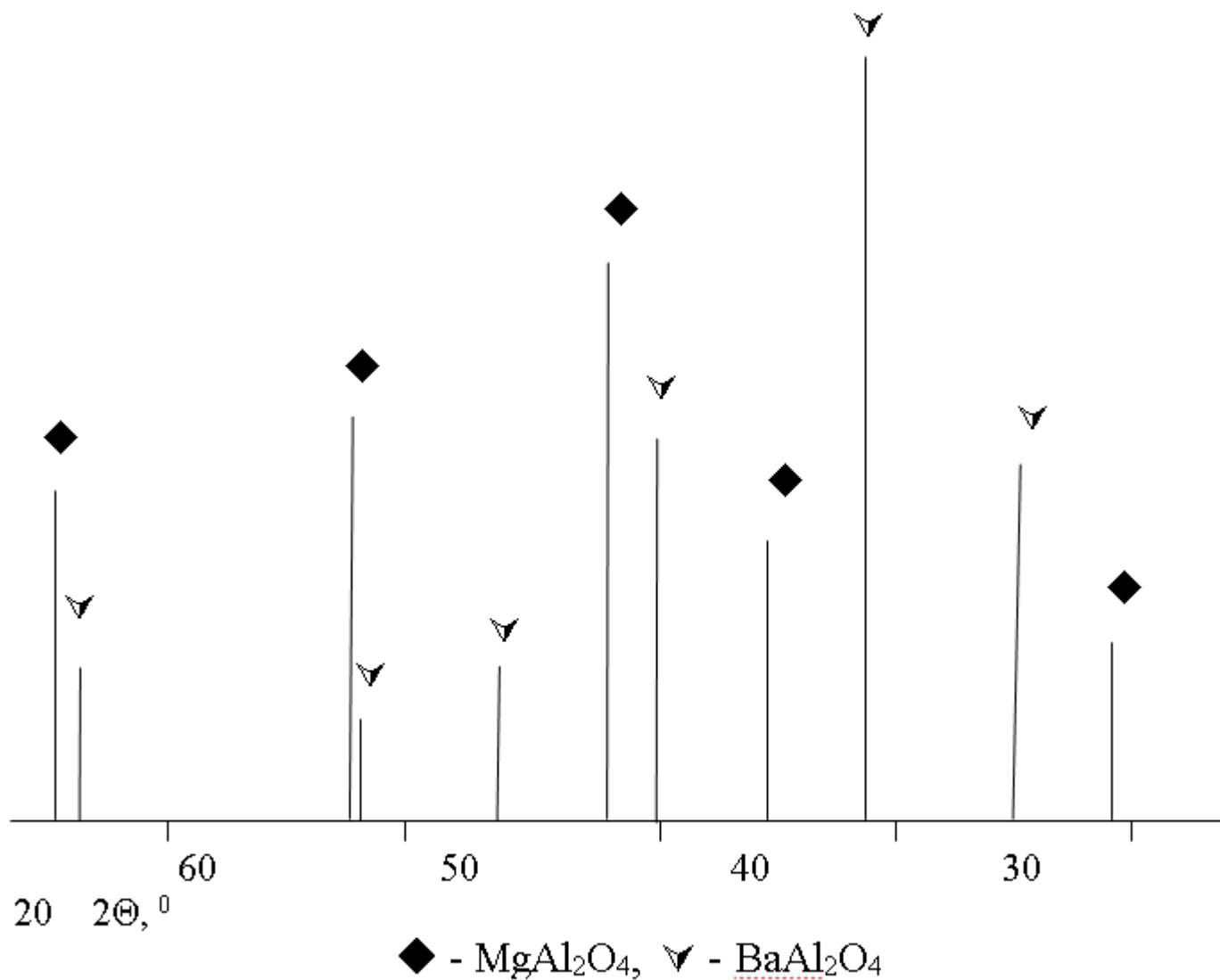


Рисунок 4.2. – Штрих – рентгенограма спеку у бінарному перетині BaAl₂O₄ – MgAl₂O₄

Фізико-механічні властивості шпінельних алюмобарієвих цементів

Випробування цементу здійснюється відповідно до ДСТУ Б В.2.7-187:2009

№ п/п	В/Ц	Терміни тужавіння час-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, доби				Температура плавлення, °С
		початок	кінець	1	3	7	28	
1	0,16	4-10	7-05	6,0	25,0	50,0	56,0	2060
2	0,18	1-05	3-20	37,0	61,0	98,0	128,0	2000
3	0,18	0-18	0-44	40,0	60,0	101,0	133,0	1890

Висновки

- ▣ Розраховано склад вихідної сировинної суміші для отримання вогнетривкого цементу, синтезовано цемент на основі алюмомагнезійної шпінелі та визначено його основні фізико-механічні властивості.
- ▣ Як видно з представлених результатів, отримані цементи є високоміцними – до 100 МПа, швидкоутужавіючими – початок утужавіння від 18 хв. до 4 годин 10 хв., кінець – від 44 хв. до 7 годин 05 хв.; швидкотверднучими – міцність на стиск через 1 добу тверднення до 30 МПа; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,16 - 0,18; з температурою плавлення 1890 – 2060 °С.
- ▣ Також в кваліфікаційній роботі визначено комплекс заходів щодо охорони праці та навколишнього середовища.