

Христич О.В.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Корогодська А.М.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МЕХАНІЗМУ ФАЗОУТВОРЕННЯ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$

У роботі наведено результати комплексного дослідження процесів фазоутворення в системі $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{NiO}$, яка лежить в основі створення шпінельних глиноземистих цементів спеціального призначення. Як сировину використано відходи хімічної промисловості – шлам водоочищення та відпрацьований каталізатор, що забезпечує ресурсо- та енергозберігаючий характер розробленої технології. Для вивчення кінетики процесів застосовано методику ізотермічного випалу зразків у діапазоні температур 900–1300 °С з подальшим аналізом ступеня перетворення, швидкості реакцій та енергії активації. Встановлено, що реакції між оксидами кальцію, алюмінію, кобальту та нікелю розпочинаються з помітною швидкістю при 900 °С і повністю завершуються при 1300 °С, утворюючи суміш гідралічно активних моно- та діалюмінатів кальцію поряд із вогнетривкими шпінелями CoAl_2O_4 та NiAl_2O_4 . Показано, що процес фазоутворення описується рівняннями Гінстлінга–Броунштейна та Арреніуса, що вказує на переважно дифузійний механізм взаємодії. Рентгенофазовий аналіз підтвердив послідовність формування основних фаз у процесі термообробки, а також те, що при взаємодії вихідних сировинних компонентів суміші у матеріалі синтезується гідралічно активні моно- та діалюмінату кальцію та вогнетривкі кобальтова та нікелева шпінелі. Виявлено узгодженість між розрахунковим та фактичним фазовим складом, що підтверджує можливість цілеспрямованого регулювання властивостей цементів. Синтезовані композиції характеризуються високою міцністю, прискореним твердінням та стійкістю до високих температур, що робить їх перспективними для використання у теплонапружених вузлах високотемпературних агрегатів.

Ключові слова: шпінельвмісні глиноземисті цементи, фазоутворення, кінетика реакцій, твердофазний синтез, відходи хімічної промисловості.

Постановка проблеми. Загальновідомо, що експлуатаційні властивості матеріалів пов'язані з їх складом та структурою. Наприклад, в виробництві цементу після випалу сировинної суміші на максимальну температуру 1400-1450 °С утворюється механічно міцний матеріал – клінкер, що також складається із кристалічної та аморфної фаз [1, 2]. При цьому в залежності від властивостей сировини, складу суміші та технології виготовлення кристалічна фаза містить кальцієві та алюмокальцієві силікати. Авторами [3–5] показано, що технологічний процес виробництва в'язучих матеріалів є за своєю суттю процесом формування та послідовних перетворень їх структури. Отже, для ефективного регулювання властивостей та підвищення якості цементних матеріа-

лів і виробів слід комплексно розглядати процеси структуроутворення мас і виробів та технології виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для створення перспективних ресурсо- і енергозберігаючих технологій авторами проведено дослідження кальційалюмовмісні, кобальт- та нікельвмісні відходів різних галузей промисловості та встановлено, що за своїм хімічним складом відходи водоочищення і відпрацьованого каталізатору хімічних реакцій можуть бути використані як вихідні сировинні матеріали для виробництва спеціальних шпінельних глиноземистих цементів [6, 7].

Авторами [8] відзначено, що утворення гідралюмінатів із різною реакційною активністю під час твердіння зумовлює високу міцність і довго-

вічність цементного каменю. Кобальтовий алюмінат підвищує термостійкість та електрохімічну стабільність, а нікелева шпінель забезпечує виняткову твердість і стійкість до зношування. Обидві шпінелі також надають матеріалам додаткових функціональних властивостей – магнітних та електропровідних, що відкриває перспективи їх застосування в енергетичних технологіях.

У зв'язку з цією інформацією, представляє теоретичний та практичний інтерес дослідження процесів мінералоутворення в сировинних сумішах, які містять відходи виробництва узятих в строго заданому стехіометричному співвідношенні.

Мета роботи – комплексне дослідження механізму процесів фазоутворення в системі $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{NiO}$, для створення на її основі вогнетривких цементів спеціального призначення за ресурсозберігаючою технологією.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження процесів фазоутворення в системі $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{NiO}$ при створенні ресурсозберігаючої технології модифікованих глиноземистих цементів виготовлена сировинна суміш, в якості вихідних матеріалів використовувалися відходи водоочищення та відпрацьованого каталізатору ГПС-4Ш ПАТ “Азот” (м.Черкаси), хімічний склад яких представлений в табл. 1.

Сировинні матеріали бралися з розрахунку отримання клінкеру строго заданого фазового складу. Помел приготовленої сировинної суміші здійснювався в кульовому порцеляновому млині у вигляді шламу ($W = 50\%$) до повного проходження через сито №006. З сировинної суміші формувалися зразки-циліндри діаметром 15 мм на гідравлічному пресі типу П-125 при питомому тиску пресування 60–80 МПа. Випал зразків здійснювався в лабораторній криптоловій печі в температурному інтервалі 900–1300 °С з ізотермічною витримкою 15, 30, 60 і 180 хв. В отриманих зразках визначався вільний оксид кальцію етил-

гліцератним методом [9]. Вміст вільного оксиду кальцію в випаленому зразку свідчить про те, що синтез ще не завершений.

Результати досліджень представлені в табл. 2.

Змінними факторами експерименту є температура та ізотермічна витримка при відповідній температурі.

Ступінь перетворення речовини розраховувалася за формулою:

$$G = \frac{\text{CaO}_{\text{заг.}} - \text{CaO}_{\text{вільн.}}}{\text{CaO}_{\text{заг.}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

Залежність ступеня перетворення речовини від часу представлена на рис. 1.

Симбатно змінюється і швидкість взаємодії CaO з іншими компонентами сировинної шихти, розрахована за рівнянням Гінстлінга-Броунштейн [10]:

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

де I – швидкість реакції; G – ступінь перетворення реагентів.

Результати розрахунків представлені в табл. 2.

Графічна залежність $I = f(\tau)$ для кожної температури представлена на рис. 2.

На підставі проведених досліджень визначено константу швидкості реакції мінералоутворення для кожної температури.

Константа швидкості реакції відповідно до закону Больцмана виражається рівнянням Арреніуса:

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

де A – передекспоненційний множник; R – універсальна газова стала ($R = 8,314 \cdot 10^3$ Дж/(моль)); T – температура, К; Q – енергія активації, кДж/моль.

Числове значення константи швидкості реакції відповідає тангенсу кута нахилу прямої до осі абсцис (рис. 3). Результати розрахунків наведені в табл. 2.

Рівняння (3) в логарифмічному виразі представлено формулою:

$$\ln K = \ln A \cdot e^{-Q/RT} \quad (4)$$

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

Назва сировини	Кількість основних оксидів, мас. %								
	CaO	CoO	MoO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	SiO ₂	п.п.п.
Вуглекислий кальцій технічний	55,00	–	–	–	0,50	0,01	–	–	44,49
Кобальт (II) гідроксид карбонат	–	55,0	–	–	–	–	–	–	45,0
Технічний глинозем	–	–	–	98,46	–	0,05	0,43	0,06	1,00
Носій каталізатора ГПС-4Ш	–	2,55	10,7	86,75	–	–	–	–	–
Відходи водоочищення	43,84	–	–	–	7,70	1,69	1,22	2,30	43,25

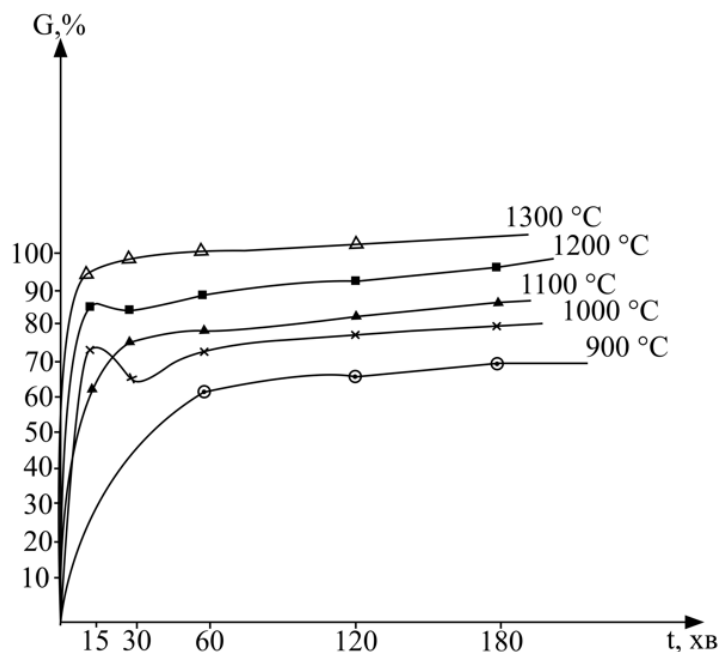


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення від температури і часу витримки для клінкеру шпінельного глиноземистого цементу

Таблиця 2

Результати дослідження фазоутворення клінкерів шпінельних глиноземистих цементів

Температура синтезу, °C	Витримка, т, хв.	СаО _{вільн.} мас. %	Ступінь перетворення, G, %	Швидкість реакції, І	tg α · 10 ⁴	lg K
900°C	15	1,08	92,39	0,203	0,267	-4,5735
	30	4,84	65,90	0,072		
	60	5,38	62,09	0,069		
	120	5,02	64,63	0,069		
	180	4,65	67,24	0,076		
1000°C	15	3,73	73,72	0,098	1,388	-3,8576
	30	4,89	65,54	0,071		
	60	3,42	75,90	0,106		
	120	3,18	77,59	0,113		
	180	2,94	79,28	0,121		
1100°C	15	5,37	62,16	0,062	5,606	-3,2513
	30	3,22	77,31	0,140		
	60	2,89	79,64	0,122		
	120	2,46	82,67	0,137		
	180	2,02	85,77	0,155		
1200°C	15	1,77	87,53	0,166	2,638	-3,5787
	30	2,09	85,27	0,152		
	60	1,49	89,50	0,179		
	120	1,24	91,26	0,193		
	180	0,98	93,09	0,209		
1300°C	15	0,74	94,78	0,227	22,930	-2,6396
	30	0,42	97,04	0,255		
	60	сліди	100	0,333		
	120	сліди	100	0,333		
	180	немає	100	0,333		

або
$$\lg K = b - \frac{a}{T} \quad (5)$$

де
$$a = \frac{Q}{2,303 \cdot R} \quad (6)$$

$$b = \lg A \quad (7)$$

Можемо розрахувати енергію активації:

$$Q = a \cdot 4,575 \quad (8)$$

Величина a – знаходиться з графіка залежності (T) і числено дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі абсцис; b – дорівнює числовому значенню відрізка, який відсікається прямою на осі ординат ($\lg K$).

Результати розрахунків представлені на рис. 3.

З графіка знаходимо тангенсу кута нахилу прямої до осі абсцис та величину A :

$$\operatorname{tg} \alpha = 8,92 \quad (9)$$

$$A = 10^b = 10^{0.8} = 6,309 \quad (10)$$

Маючи всі необхідні дані, обчислено значення енергії активації:

$$Q = 1,9339 \cdot 4,575 = 8,84759 \text{ ккал/моль} \quad (11)$$

$$Q = 37,0183 \text{ кДж/моль} \quad (12)$$

Отже, константа швидкості реакції фазоутворення виражається формулою:

$$K = 6,309 \cdot e^{-37,0183/RT}, \quad (13)$$

Результати експериментальних досліджень твердофазних процесів, що відбуваються в сировинній суміші, яка містить відходи хімічної промисловості, в інтервалі температур 900–1300 °С показують, що взаємодія оксидів кальцію з оксидом алюмінію та кобальту з помітною швидкістю починають протікати вже при 900 °С і закінчується при 1300 °С.

Встановлено, що для всіх значень температур залежність $I = f(t)$ є лінійною, що свідчить про перевагу дифузійного характеру взаємодії оксидів. Прямі лінії не виходять з початкової точки координат, а відсікають на осі ординат відрізки, це свідчить про те, що в 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 дифузійним характером [10]. Процеси фазоутворення в клінкері розробленого глиноземистого цементу відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі, швидкість яких описується рівнянням Гінстлінга-Броунштейна [9].

З метою підтвердження проведених раніше кінетичних досліджень плавності засвоєння оксиду кальцію і утворення тих чи інших бінарних сполук при зазначених температурах і ізотермічних витримках, проведений рентгенографічний аналіз

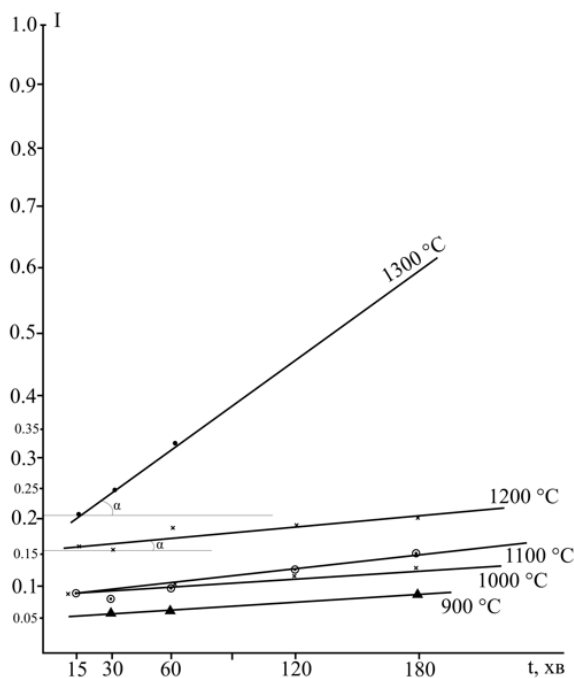


Рис. 2. Залежність швидкості реакції від температури і часу витримки

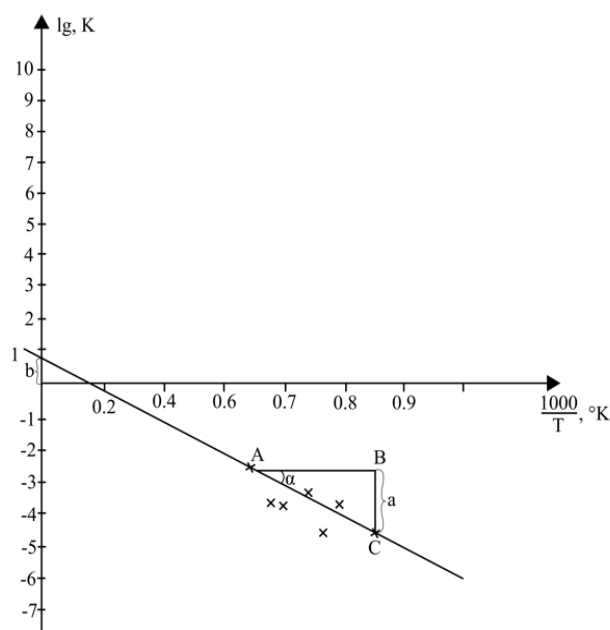


Рис. 3. Залежність $\lg K$ від температури

випалених зразків [11, 12]. Спочатку, (при 900 °C) на рентгенограмах чітко ідентифікуються дифракційні максимуми з міжплощинними відстанями, які можна віднести до вихідних сировинних матеріалів: CaCO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а також продукту розкладання кальциту – CaO . Разом з тим на рентгенограмі ідентифікуються піки, які відносяться до Co_3O_4 , який починає утворюватися внаслідок розкладання кобальтвмісної складової відпрацьованого каталізатору. При ізотермічній витримці 120 хв при 900 °C починає утворюватися CaAl_2O_4 . При збільшенні часу витримки до 180 хв спостерігається зменшення інтенсивностей дифракційних максимумів, характерних для CaCO_3 .

На рентгенограмах зразків при 1000 °C спостерігається зменшення інтенсивності дифракційних максимумів, характерних для вихідних компонентів CaCO_3 , присутні піки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaO і $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який відповідає частковій гідратації CaO вологою повітря. А також зростає інтенсивність дифракційних максимумів, характерних для утворення сполуки CaAl_2O_4 . При витримці 30 хв. зникає Co_3O_4 і починають з'являтися піки, відповідні дифракційним максимумам, характерних для CoO , а також з'являються піки CoAl_2O_4 . При цьому інтенсивність піків, що характеризують дану сполуку із збільшенням часу витримки зростає. Зі збільшенням часу витримки до 120 хв починають з'являтися піки, характерні для NiAl_2O_4 .

На рентгенограмах зразків, випалених при температурі 1100 °C присутні піки, що відповідають дифракційним максимумам, характерним для корунду, який утворився з глинозему $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а також продукту розкладання кальциту CaO і супутнього йому $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При ізотермічній витримці 60 хв. зникають піки, що відповідають дифракційним максимумам, характерних для CoO . При зазначеній температурі спостерігається кількісне збільшення дифракційних максимумів бінарної сполуки CaAl_2O_4 ; CoAl_2O_4 та NiAl_2O_4 . Рентгенограма зразків, випалених при температурі 1100 °C протягом 3 годин показує наявність в суміші всіх перерахованих вище компонентів.

На рентгенограмах складів, випалених при 1200 °C з різною ізотермічною витримкою, чітко ідентифікуються зміни фазового складу, що характерно для даної температури. Значно зростають піки, характерні для CaAl_2O_4 ; CoAl_2O_4 та NiAl_2O_4 . Фіксуються піки, що відповідають $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і вільному CaO , які зменшуються зі збільшенням часу витримки. З'являються піки, що характеризують сполуку CaAl_4O_7 . Із збільшенням ізотермічної витримки до 3 годин спостерігається значне збільшення інтенсивності ліній, характерних для утворення сполук CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , NiAl_2O_4 .

При збільшенні температури до 1300 °C піки, що відповідають $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і CaO зменшуються до мінімуму, а при витримці 3 години повністю зникають. Піки, що характеризують синтезовані фази CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 ; CoAl_2O_4 та NiAl_2O_4 збільшуються, що підтверджує попередні дослідження [13].

Висновки. Таким чином, в результаті проведених кінетичних досліджень встановлено, що процеси фазоутворення в сировинній суміші, що складається з карбонатів кальцію, оксидів алюмінію, кобальту та нікелю, які містять у складі відходів хімічної галузі промисловості (у вигляді шламу водоочищення та відбракованого носія каталізатора), починають протікати з помітною швидкістю вище 900 °C і повністю завершуються при температурі 1300 °C. В результаті взаємодії вихідних сировинних компонентів суміші у матеріалі синтезується суміш гідралічно активних моно- та діалюмінату кальцію та вогнетривкої кобальтової та нікелевої шпінелі, що забезпечує одержуванню в'язучим матеріалам комплекс заданих експлуатаційних характеристик: високу міцність, прискорені терміни тверднення, вогнетривкість.

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що розрахунковий фазовий склад клінкерів відповідає реальним складам. Це дає можливість синтезувати шпінельні глиноземисті цементи на основі композицій досліджуваної системи із заданими властивостями.

Список літератури:

1. Рунова Р.Ф. В'язучі речовини / Р.Ф. Рунова, Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.Л. Носовський. Київ : Основа, 2012. 446 с.
2. Дорогань Н.О., Свідерський В.А., Черняк Л.П. Білий портландцемент. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка», 2018. 204 с.
3. Dorogan N.A. Fertigungstechnologie des weißen Zements – Aspekte der Strukturierung. *Eurorean applied sciences, ORT Publishing – Stuttgart, Germany*. 2013. № 10-2. p. 8–13.
4. Черняк Л.П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу. Технологічний аудит і резерви виробництва, вип. 6, № 5, 2013, стор. 8–10. doi: 10.15587/2312-8372.2013.19654

5. Черняк Л.П., Свідерський В.А., Дорогань Н.О. Питання стуктурутворення дисперсних систем у технології портландцементу. Стратегія якості в промисловості та освіті : матеріали Х Міжнар. конф. Варна–Дніпропетровськ, 2014. С. 185–192.
6. Khrystych O., Shabanova N., Korohodskaya A., Gamova O. Resource and energy saving technology of special-purpose cements. *ce/papers*. 2023. Vol. 6. P. 1589–1593. DOI: <https://doi.org/10.1002/cepa.2980>
7. Ворожбіян Р.М., Шабанова Г.М., Корогодська А.М. Порівняльні характеристики глиноземистих цементів з використанням відходів хімічних підприємств. Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». 2013. № 113. С. 86–93.
8. Христич О.В., Кустов М.В., Нестерук Т.Р. Відходи – джерело додаткових ресурсів при отриманні будівельних матеріалів. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення : зб. наук. статей XVIII Міжнар. наук.практ. конф. Харків : УкрНДІУП, 2022. С. 297–299.
9. Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Христич О.В. В'яжучі матеріали: практикум. Харків : НТУ «ХПІ», 2014. 220 с.
10. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Пахомова В.М., Дорогань Н.О. Методи досліджень і контролю технології силікатних виробництв : навч. посіб. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка», 2021. 109 с.
11. Chukanov N. V., Vigasina M. F. *Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds*. Cham: Springer, 2020. 1376 p. (Springer Mineralogy). DOI: 10.1007/978-3-030-26803-9.
12. Klopogge J. T. *Handbook of Mineral Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 2018. 930 p.
13. Khrystych O.V., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Logvinkov S.M, Mykhailova E.A. Physico-chemical basics of creating alumina cements based on nickel and cobalt spinel. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. No. 5. P. 262–271. DOI: <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2024-156-5-91-95>

Khrystych O.V., Korogodskaya A.M. STUDY OF THE SPECIFIC ASPECTS OF THE PHASE FORMATION MECHANISM OF CEMENTS

BASED ON $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ SYSTEM COMPOSITION

The paper presents the results of a comprehensive study of phase formation processes in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{NiO}$ system, which underpins the development of spinel-containing alumina cements for special applications. Industrial by-products, namely water treatment sludge and spent GPS-4Sh catalyst, were used as raw materials, thus ensuring the resource- and energy-saving character of the proposed technology. To investigate the kinetics of phase formation, isothermal firing of samples was carried out within the 900–1300 °C temperature range, followed by determination of conversion degree, reaction rate, and activation energy. It was established that interactions between calcium, aluminum, cobalt, and nickel oxides start noticeably at 900 °C and are completed at 1300 °C, yielding a mixture of hydraulically active calcium mono- and dialuminates along with refractory CoAl_2O_4 and NiAl_2O_4 spinels. The phase formation process was shown to follow the Ginstling–Brounshtein and Arrhenius equations, indicating a diffusion-controlled reaction mechanism. The X-ray phase analysis confirmed the sequence of the main phases forming during heat treatment, as well as the fact that when the initial raw components of the mixture interact, hydraulically active calcium mono- and di-aluminates and refractory cobalt and nickel spinels are synthesized in the material. A strong correlation between the calculated and experimental phase compositions was revealed, confirming the feasibility of targeted regulation of cement properties. The synthesized compositions are characterized by high strength, accelerated hardening, and resistance to high temperatures, which makes them promising for use in heat-stressed components of high-temperature units.

Key words: spinel-containing alumina cements, phase formation, reaction kinetics, solid-state synthesis, chemical industry waste.

Дата надходження статті: 25.09.2025

Дата прийняття статті: 12.10.2025

Опубліковано: 16.12.2025