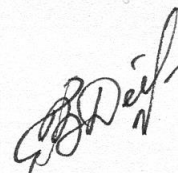


НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Дейнека Вікторія Володимирівна



УДК 666.946.3

**КОРОЗИЙНОСТІЙКІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ
НА ОСНОВІ СИСТЕМИ
CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂
ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства науки і освіти, молоді та спорту України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Шабанова Галина Миколаївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
головний науковий співробітник
кафедри технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Салей Аркадій Аркадійович,
Державний вищий науковий заклад
«Український державний хіміко-технологічний
університет», м. Дніпропетровськ,
професор кафедри хімічної технології
в'язучих матеріалів

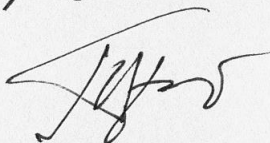
кандидат технічних наук
Хончик Інна Володимирівна
ВАТ «УкрНДЦВогнетривів ім. А.С. Бережного»,
м. Харків, провідний науковий співробітник лабораторії
технології виробництва і застосування неформованих
матеріалів і карбідкремнієвих вогнетривів

Захист відбудеться «21» квітня 2011 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий «18» березня 2011 р.

В.о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради



Тульський Г.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Відбувається корінна переорієнтація поглядів матеріалознавців на проблему довговічності та експлуатаційної надійності бетонів на портландцементі з різними заповнювачами в ядерній енергетиці, що раніше фактично безальтернативно рекомендувались для споруд біологічного захисту. Для сучасних ядерних реакторів потрібні конструкційні матеріали, що характеризуються не тільки захисними, але й іншими будівельно-технічними і спеціальними властивостями. Для зниження потоків радіації, які утворюються при ядерних процесах, до безпечного в біологічному відношенні рівня, доводиться виконувати захисні екрани різної товщини. Зокрема, необхідні захисні бетони для футеровок теплових агрегатів і конструктивних елементів самих реакторів.

Існує також проблеми роботи нафто- і газових свердловин в умовах підсолевих і міжсолевих відкладень. Роз'єднання пластів при існуючій технології укріплення свердловин - завершальний та найбільш відповідальний етап, від якості виконання якого в значній мірі залежить успішне будівництво свердловини. Кріплення таких свердловин вимагає цементів, стійких до дії корозійних середовищ. Слід відзначити, що роль і значення цементного каменя залишаються незмінними протягом усього терміну використання свердловини, тому до нього пред'являються вимоги високої стійкості проти впливу негативних факторів.

Вищезначене зумовлює інтерес до чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, до складу якої входять сполуки з в'язучими властивостями та високим коефіцієнтом масового поглинання, жаростійкістю та корозійною стійкістю до впливу агресивних середовищ, що дозволяє прогнозувати створення на основі композицій системи, що досліджувалась, сучасні корозійностійкі високоміцні цементи, здатні ефективно послаблювати жорстке іонізуюче випромінювання, протистояти впливу агресивних середовищ і підвищених температур.

Але недостатність відомостей щодо субсолідусної будови системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ викликає труднощі при розробці корозійностійких поліфункціональних в'язучих матеріалів на основі силікатів та феритів кальцію і барію та виникає необхідність теоретичного та експериментального дослідження субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і розробки спеціальних в'язучих матеріалів на основі її композицій, що і визначило напрями дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» у рамках держбюджетних НДР МОН України «Теоретичні основи створення нового класу радіаційностійких барійвміщуючих цементів на основі композицій багатоконпонентних систем» (ДР № 0103U001528) та «Наукові основи створення спеціальних в'язучих матеріалів з метою підвищення ефективності функціонування та радіаційної безпеки атомних енергетичних систем» (ДР № 0100U01680), в яких здобувач був відповідальним виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка і одержання корозійностійких барійвмісних цементів на основі композицій системи

CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂, що мають високі міцнісні характеристики, корозійну та сульфатостійкість, високий ступінь захисту від γ -випромінювання при одночасному впливі підвищених температур, та розробка бетонів на їх основі.

Для досягнення заданої мети поставлено наступні задачі:

1. Сформувати базу термодинамічних даних силікатів та феритів кальцію і барію, необхідну для термодинамічного аналізу протікання твердофазних реакцій у системі CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂

2. Здійснити термодинамічну оцінку спрямованості протікання взаємних реакцій у системі CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂, встановити стабільні пари співіснуючих фаз та виконати тетраедрацію системи CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ при температурі синтезу кальцій-барієвого феросилікатного цементу, надати її геометро-топологічну характеристику.

3. Визначити перспективні області в системі CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂, придатні для одержання поліфункціональних в'язучих матеріалів і розробити технологію отримання корозійностійких кальцій-барієвих феросилікатних цементів з удосконаленими міцностними і захисними властивостями.

4. Визначити структуру і фазовий склад клінкера, а також механізм фазоутворення корозійностійких кальцій-барієвих феросилікатних цементів.

5. Вивчити особливості процесів гідратації цементу на основі сполук системи CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂.

6. На основі запропонованих кальцій-барієвих феросилікатних цементів розробити корозійностійкі, високоміцні, захисні бетони і дослідити їх фізико-механічні і технічні властивості.

Об'єкт дослідження – закономірності процесів фазоутворення кальцій-барієвих феросилікатних клінкерів.

Предмет дослідження – кінетичні особливості і процеси структуроутворення корозійностійкого цементу на основі композицій системи CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂.

Методи дослідження: Для дослідження будови чотирикомпонентних систем та для розрахунку спрямованості протікання реакцій використовувались фундаментальні закони рівноважної термодинаміки та термодинамічні методи аналізу твердо фазних хімічних реакцій. Для оптимізації гранулометричного складу заповнювача і сухих корозійностійких сумішей використовувався симплекс-гратчастий метод планування експерименту. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічних розрахунків виконувалися з використанням пакету програм Microsoft Office Excel.

Експериментальне дослідження фазового складу клінкера і продуктів гідратації проводилось з використанням комплексу апаратурних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового, петрографічного, термогравіметричного.

Технічні властивості розроблених матеріалів визначалися у відповідності зі стандартними методиками для дослідження в'язучих матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше теоретично обґрунтовано та експериментально доведено одержання захисних і корозійностійких кальцій-барієвих феросилікатних цементів на основі композицій системи CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ із сировинної суміші, що містить вуглекислий кальцій, вуглекислий барій, оксид заліза та кварцовий

пісок;

- розраховано вихідні термодинамічні константи бінарних і потрійних сполук системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, які відсутні в довідковій літературі, проведено термодинамічну оцінку спрямованості взаємних реакцій у досліджуваній системі;

- виконано повну тетраедрацію системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ до температури 1200°C з урахуванням усіх стабільних фаз; виявлено взаємні пари співіснуючих фаз та встановлено наявність «внутрішніх» конод: $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{CaBaFe}_4\text{O}_8$; $\text{CaSiO}_3 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$; $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15} - \text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{CaFe}_2\text{O}_4$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{CaFe}_4\text{O}_7$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{CaBaFe}_4\text{O}_8$; $\text{BaSiO}_3 - \text{CaBaFe}_4\text{O}_8$; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaSiO}_3$, що передбачають існування 38 елементарних тетраедрів в субсолідусній області.

- визначено теоретично та підтверджено експериментально особливості протікання процесів фазоутворення і гідратації корозійностійкого кальцій-барієвого феросилікатного цементу. Встановлено, що основними клінкерними мінералами розробленого цементу є дібарієві і дікальцієві ферити та силікати, а основними продуктами гідратації – гідросилікати та гідроферити кальцію і барію, а також гидроксид барію як у колоїдному, так і в кристалічному стані.

Практичне значення одержаних результатів для нафто-газової та енергетичної промисловості полягає у розробці сучасних корозійностійких в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Проведені дослідження будови вищезначеної чотирікомпонентної системи дозволили визначити оптимальну область складів, придатних для одержання корозійностійких в'язучих матеріалів спеціального призначення. Розроблено енерго- і ресурсозберігаючу технологію одержання кальцій-барієвого феросилікатного цементу і визначено фізико-механічні і технічні властивості отриманих цементів.

Отримані матеріали є високоміцними: міцність на стиск через 28 діб тверднення досягає 58,9 МПа, швидкотужавіючими: початок схоплювання – 1 год. 55 хв., кінець – 3 год. 20 хв.; швидкотверднучими: міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 48,6 МПа, міцність на згин досягає 6,8 МПа; гідравлічними в'язучими з водоцементним відношенням 0,21; які мають високий коефіцієнт масового поглинання гамма-квантів – $247 \text{ см}^2/\text{г}$, коефіцієнт сульфатостійкості – 1,31, що у 1,5 рази більш ніж для портландцементу.

На основі синтезованих цементів розроблено захисні бетони з високими фізико-механічними і технічними властивостями: міцність на стиск через 28 діб тверднення – 37 – 65 МПа в залежності від виду заповнювача; коефіцієнт послаблення гама-квантів 0,43 – 0,63.

Промислові випробування розроблених бетонів були проведені в СКП «Моноліт» (м. Констянтинівка, Донецької обл.), а також в ТОВ "Кермет-У" (м. Харків). За експлуатаційними показниками бетонні зразки не поступаються кращим імпортним аналогам і можуть бути рекомендовані для виготовлення екранів та конструкційних виробів, які застосовуються при одночасному впливі температур до 1300°C і γ -квантів.

Бетонний конструктивний елемент експлуатується на установці ЕЛІУС Інституту високих технологій Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна для захисту від радіаційного впливу і забезпечує необхідний рівень захисту при гранично жорстких технологічних умовах роботи прискорювача, зберігаючи необхідні механічні властивості. Розроблено технічні умови і технологічний регламент на випуск дослідно-промислової партії кальцій-барієвого феросилікатного цементу.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз літературних даних про будову системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, обґрунтування планів і програм експериментів, виконання досліджень, обробка та узагальнення результатів, участь у впровадженні. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи були представлені на: X, XVI Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2002, 2008 р.); I Міжнародній науково-технічній конференції студентів і аспірантів «Химия и современные технологии» (м. Днепропетровськ, 2003 р.); Науково-технічній конференції «Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2003 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Технология и применение огнеупоров и тех.-нической керамики в промышленности» (м. Харків, 2004 р.); VI Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2005 р.); 16 International baustoff tagung Bundersrepublik Deutschland Tagungsbericht (м. Веймар, Німеччина, 2006 р.); науково-технічній конференції «Актуальні проблеми контрольно-профілактичної діяльності МНС України» (м. Харків, 2008 р.), I Міжнародній конференції студентів, аспірантів, та молодих вчених «Сучасні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Харків, 2009 р.), а також на науково-методичних семінарах кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ "ХП".

Публікації. За темою дисертації опубліковано 23 роботи, серед них 18 статей у наукових фахових виданнях ВАК України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, додатків, списку використаної літератури. Повний обсяг дисертації складає 190 сторінок; 33 рисунки по тексту; 10 рисунків на 5 сторінках; 26 таблиць по тексту; 5 таблиць на 8 сторінках; 6 додатків на 23 сторінках; списку використаних літературних джерел з 201 найменувань на 20 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, освітлено наукове і практичне значення отриманих результатів, поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної літератури щодо одержання корозійностійких і захисних матеріалів, а також будови чоти-

рикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Встановлено, що вищезначена система викликає інтерес з точки зору одержання нових ефективних в'язучих матеріалів, які мають підвищену питому вагу, високий ступінь захисту від іонізуючого випромінювання і високу сульфато- і жаростійкість.

Проведений аналіз виявив відсутність у літературі даних щодо будови чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в області субсолідуса, що викликає труднощі при створенні нових видів спеціальних цементів на основі силікатів та феритів кальцію і барію. Це визначило напрямок наукових досліджень дисертаційної роботи: по-перше, дослідити будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; по-друге, розробити перспективні склади поліфункціональних високоефективних в'язучих матеріалів спеціального призначення, які мають комплекс заданих експлуатаційних властивостей.

В другому розділі наведено характеристику вихідних сировинних матеріалів і методів дослідження, які використовувались у дисертаційній роботі.

При експериментальному дослідженні чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ були використані реактиви, що відповідають діючим вітчизняним стандартам: вуглекислий кальцій, вуглекислий барій, оксид заліза та кислота кремнієва безводна марки ЧДА; для інших експериментів використовувалася технічна сировина: крейда Білогорського родовища; пісок Нововодолазького родовища, а також відходи хімічної промисловості: барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти (ДП "Завод Хімреактивів", м. Харків), кальційвмісні відходи водоочищення (ВАТ "Концерн Стірол", м. Горлівка); кремнійвмісні відходи виробництва помельних тіл (м. Слав'янськ).

Для дослідження чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ було запропоновано використовувати комплекс сучасних методів аналізу багатоконпонентних систем: термодинамічний, фізико-хімічний, математичний.

Вихідні термодинамічні дані розраховані за допомогою відомих методик. Обробка результатів досліджень, оцінка температур і складів евтектик бінарних і потрійних перерізів системи, а також розрахунок геометро-топологічних характеристик фаз здійснювалися за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм.

Визначення фазового складу продуктів випалу і продуктів гідратації отриманих цементів відбувалося за допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу: петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8), оптичного (растрового електронного мікроскопу РЕММА-102), рентгенофазового (ДРОН-3М), термогравіметричного (дериватограф Р-1500Д системи F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey).

Фізико-механічні випробування цементів проводилися відповідно до методики малих зразків М.І. Стрелкова, а оптимальні склади цементу випробовували відповідно до ДСТ 310.1-96-310.4-96 і ДСТУ Б В.2.7-86-99.

Термічні, термомеханічні властивості цементів і бетонів на їх основі визначались за стандартними методиками (ДСТУ Б А.1.1-7-94).

Технічні властивості матеріалів визначалися за методиками: визначення коефіцієнта сульфатостійкості проводилося за методикою В. Кінда; зменшення об'єму системи вода – тверда речовина в процесі тверднення визначалось за методикою Ю.С. Малініна; коефіцієнт ослаблення γ -квантів визначався шляхом виміру дози гальмового γ -випромінювання на перехідній і зворотній сторонах

зразків матеріалу; коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання визначався у відповідності з формулою

$$I = I_0 E^{-\mu \chi \rho},$$

де I , I_0 – інтенсивність падаючого випромінювання і інтенсивність випромінювання, яке проходить крізь матеріал щільністю ρ і товщиною χ ; μ – коефіцієнт масового поглинання.

Математична обробка даних для побудови діаграми «склад-властивість» здійснювалась з використанням симплекс-гратчастого методу планування експерименту.

У третьому розділі досліджено будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в області субсолідуса. Проведено розрахунки термодинамічних даних для бінарних і потрійних сполук системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, необхідні для подальшого аналізу будови системи. Для розрахунку стандартної ентальпії утворення ΔH^0_{298} була запропонована методика, що враховує середню грам-атомну ентальпію утворення сполук, які входять до складу системи.

Внаслідок проведених теоретичних досліджень визначено, що при розбивці концентраційного тетраедру на елементарні до температури 1200°C в чотирикомпонентній системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ співіснують фази, які обумовлюють існування 15 «внутрішніх» конод, тобто тих, що проходять в тримірному просторі концентраційного тетраедру, а саме: $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{CaBaFe}_4\text{O}_8$; $\text{CaSiO}_3 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$; $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15} - \text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{CaFe}_2\text{O}_4$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{CaFe}_4\text{O}_7$; $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - \text{CaBaFe}_4\text{O}_8$; $\text{BaSiO}_3 - \text{CaBaFe}_4\text{O}_8$; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaSiO}_3$, що визначають наявність 38 елементарних тетраедрів в субсолідусній області. Виконана тетраедрація системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ відображає фазові рівноваги до температури 1200°C між всіма стабільними сполуками. Співіснування фаз доведено як теоретичними розрахунками, так і за допомогою експерименту згідно рентгенофазового дослідження продуктів випалу.

Було здійснено тріангуляцію системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з урахуванням стабільних 17 фаз, яка розбивається на 17 елементарних трикутників; підсистема $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ має 9 стабільних фаз і розбивається на 7 елементарних трикутників; підсистема $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ має 15 фаз і розбивається на 15 елементарних трикутників. Підсистему $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ було ретельно досліджено і встановлено, що до її складу входять 8 бінарних та 1 потрійна сполука. Підсистема розбивається на 16 елементарних трикутників, стабільних до температури 1200°C . У зв'язку з тим, що сполука Ca_3SiO_5 в присутності більш ніж 0,5 мас. % BaO розкладається з виділенням великої кількості CaO , вона не враховувалась. Встановлено, що система $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ до температури 1200°C розбивається на 38 елементарних тетраедрів (рис. 1); наведено гео-метро-топологічну характеристику фаз системи в повному обсязі і побудо

вано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 2).

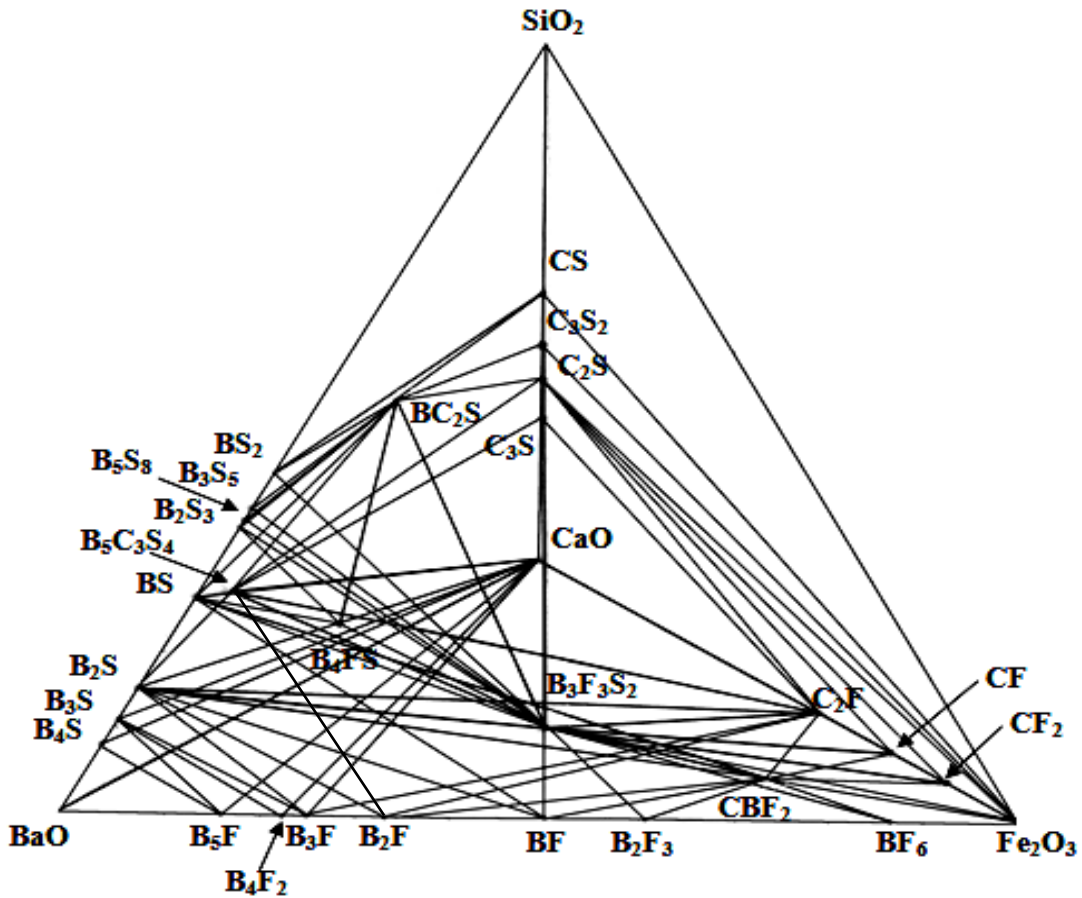


Рис. 1. Тетраедрація системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ до температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$

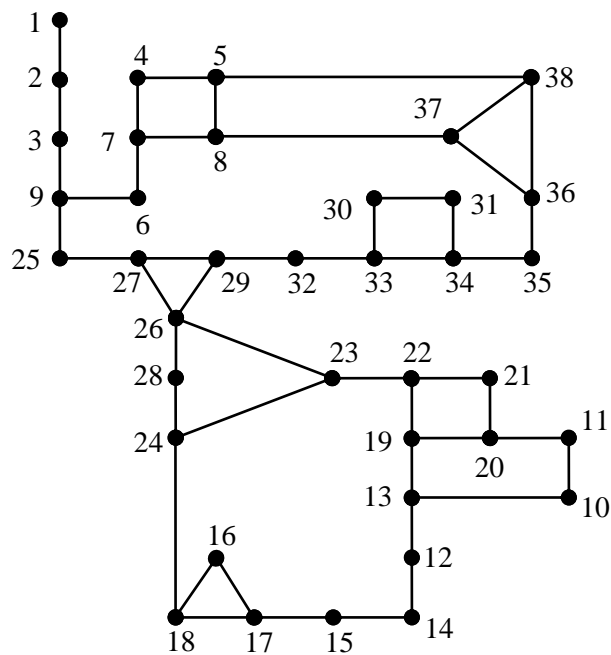


Рис. 2. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

В результаті геометро-топологічного аналізу системи встановлено, що область, найбільш придатна для одержання поліфункціональних в'язучих матеріалів спеціального призначення, обмежена умовним тетраедром з вершинами, які відповідають сполукам $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Ba_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ і $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$.

У четвертому розділі представлені результати розробки технології одержання корозійностійких цементів спеціального призначення на основі композицій чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Проведено оцінку максимальних температур служби складів обраного перетину $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, та встановлено, що отриманні матеріали можуть бути використані до температури 1200 °С.

За допомогою розрахунків та експериментальних досліджень виявлені умови прояву потрійними сполуками системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в'язучих властивостей. Встановлено, що сполука $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ проявляє в'язучі властивості в нормальних умовах і має міцність до 23 МПа після 28 діб тверднення. Сполука $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ виявляє слабкі в'язучі властивості тільки в гідротермальних умовах (до 5 МПа після автоклавної обробки).

Сполуки $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$, $\text{CaBaFe}_4\text{O}_8$ не виявляють в'язучих властивостей. Отримані дані погоджуються з кристалохімічною структурою трикомпонентних сполук.

Для визначення фізико-механічних і технічних властивостей цементів на основі композицій перетину $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ синтезовано ряд складів, що включають дібарієвий і дікальцієвий ферити та дібарієвий силікат.

Хімічний склад (табл. 1), а також фізико-механічні і технічні властивості розроблених матеріалів наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Хімічний та мінералогічний склад клінкерів перерізу
 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$

| № складу | Хімічний склад, мас. % | | | Мінералогічний склад, мас. % | | | | |
|----------|------------------------|------------------|-------|--------------------------------|----------------------------------|--|--|---|
| | CaO | SiO ₂ | BaO | Fe ₂ O ₃ | Ba ₂ SiO ₄ | Ba ₂ Fe ₂ O ₅ | Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | Ba ₅ Ca ₃ Si ₄ O ₁₆ |
| 1 | 22,69 | 7,38 | 27,62 | 32,31 | 45 | - | 55 | - |
| 2 | 20,68 | 8,20 | 41,80 | 29,37 | 50 | - | 50 | - |
| 3 | 18,57 | 9,02 | 45,98 | 26,43 | 55 | - | 45 | - |
| 4 | 16,50 | 9,84 | 50,16 | 23,50 | 60 | - | 40 | - |
| 5 | - | 8,19 | 74,69 | 17,12 | 50 | 50 | - | - |
| 6 | - | 4,10 | 70,22 | 25,68 | 25 | 75 | - | - |
| 7 | - | 6,55 | 72,90 | 20,55 | 40 | 60 | - | - |
| 8 | - | 12,30 | 79,14 | 8,56 | 75 | 25 | - | - |
| 9 | 10,31 | - | 49,32 | 40,37 | - | 75 | 25 | - |
| 10 | 20,63 | - | 32,88 | 46,49 | - | 50 | 50 | - |
| 11 | 30,94 | - | 16,44 | 52,62 | - | 25 | 75 | - |
| 12 | 4,13 | 13,11 | 73,45 | 9,30 | 80 | 10 | 10 | - |
| 13 | 4,13 | 11,48 | 71,67 | 12,72 | 70 | 20 | 10 | - |
| 14 | 16,50 | 3,28 | 43,02 | 37,20 | 20 | 40 | 40 | - |
| 15 | 2,50 | 7,38 | 69,57 | 20,55 | 20 | 60 | - | 20 |

Фізико-механічні властивості кальцій-барієвих феросилікатних цементів

| № п/п | В/Ц | Терміни тужавіння, год-хв | | Межа міцності на стиск, МПа, у віці, діб | | | Межа міцності на згин, МПа | μ, см ² /г | КС |
|-------|------|---------------------------|--------|--|------|------|----------------------------|-----------------------|------|
| | | початок | кінець | 3 | 7 | 28 | | | |
| 1 | 0,38 | 1 – 52 | 3 – 22 | 44,1 | 47,1 | 48,9 | 5,4 | 227 | 1,17 |
| 2 | 0,35 | 1 – 54 | 3 – 23 | 42,9 | 49,0 | 51,5 | 5,8 | 231 | 1,20 |
| 3 | 0,35 | 1 – 56 | 3 – 24 | 43,8 | 50,3 | 53,0 | 6,1 | 236 | 1,25 |
| 4 | 0,34 | 2 – 00 | 3 – 25 | 44,5 | 51,0 | 55,0 | 6,7 | 240 | 1,29 |
| 5 | 0,22 | 1 – 25 | 4 – 05 | 40,0 | 48,4 | 52,3 | 5,9 | 283 | 1,20 |
| 6 | 0,24 | 2 – 10 | 3 – 14 | 45,8 | 50,6 | 54,4 | 6,0 | 287 | 1,19 |
| 7 | 0,20 | 2 – 55 | 4 – 20 | 44,5 | 46,0 | 51,2 | 5,7 | 285 | 1,23 |
| 8 | 0,20 | 1 – 40 | 2 – 55 | 31,4 | 42,0 | 46,4 | 5,3 | 279 | 1,17 |
| 9 | 0,18 | 3 – 65 | 4 – 35 | 16,0 | 20,6 | 27,5 | 5,2 | 265 | 1,18 |
| 10 | 0,19 | 2 – 40 | 3 – 50 | 25,0 | 38,0 | 52,0 | 5,9 | 239 | 1,23 |
| 11 | 0,22 | 2 – 00 | 3 – 35 | 22,3 | 35,6 | 40,7 | 5,7 | 213 | 1,15 |
| 12 | 0,17 | 0 – 15 | 1 – 30 | 16,3 | 20,6 | 27,5 | 5,9 | 268 | 1,20 |
| 13 | 0,19 | 2 – 40 | 3 – 50 | 24,5 | 30,4 | 42,2 | 6,1 | 269 | 1,30 |
| 14 | 0,21 | 1 – 55 | 3 – 20 | 48,6 | 51,2 | 58,9 | 6,8 | 247 | 1,31 |
| 15 | 0,19 | 2 – 40 | 3 – 50 | 16,3 | 22,0 | 27,4 | 5,8 | 277 | 1,28 |

В результаті проведених випробувань встановлено, що отримані кальцій-барієві феросилікатні цементи характеризуються рівномірною зміною об'єму при твердненні, розплив стандартного конусу цементного тіста при В/Ц = 0,5 складає – 190 – 210 мм, є високоміцними: міцність на стиск – 27,4 – 58,9 МПа, міцність на згин – 5,2 – 6,8 МПа; швидко-тужавіючими: початок тужавіння 0 год. 15 хв. – 3 год. 65 хв., кінець – 1 год. 30 хв. – 4 год. 35 хв.; швидкотверднучими: міцність на стиск через 3 доби тверднення 16 – 48,6 МПа; гідралічними в'язучими з водоцементним відношенням 0,17 – 0,38; які мають високий коефіцієнт масового поглинання 213 – 287 см²/г і коефіцієнт сульфатостійкості 1,17 – 1,31. Встановлено, що зі збільшенням вмісту в цементах оксиду барія зростають: водоцементне відношення, коефіцієнт масового поглинання і коефіцієнт сульфатостійкості.

З погляду на отриманні результати, оптимальним складом є склад № 14, який відповідає співвідношенню $Ba_2Fe_2O_5 : Ba_2SiO_4 : Ca_2Fe_2O_5 = 2 : 1 : 2$. З залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу були досліджені фази клінкеру цементу оптимального складу. Встановлено, що основними фазами досліджуваного цементу є дібарієвий і дікальцієвий ферити та дібарієвий силікат.

Із залученням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу досліджено процеси фазоутворення цементів у сировинній суміші, що містить вуглекислий кальцій, вуглекислий барій, оксид заліза і оксид кремнію. Змінними факторами були температура (900, 1000, 1100 °С) і ізотермічна витримка (15, 30, 60, 180 хв.). Встановлено, що реакції взаємодії оксидів кальцію і барію з оксидом кремнію та заліза з помітною швидкістю починають протікати вже при 900 °С і закінчуються при 1100 °С.

Визначено константу швидкості процесу фазоутворення клінкеру та встановлено, що вони відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі, швидкість

яких задовільно описується рівнянням Гінстлінга-Броунштейна. Проведеними рентгенофазовими дослідженнями цементів, синтезованих при різних температурах і часі витримки доведено, що метастабільною фазою, яка першою утворюється в сировинних сумішах, що містять вуглекислий кальцій, вуглекислий барій, оксид заліза і оксид кремнію, є трикомпонентна сполука $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, яка вище 1000°C розкладається на сполуки $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Ba_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, що підтверджено рентгенофазовими дослідженнями (рис. 3).

За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу було досліджено продукти гідратації кальцій-барієвого феросилікатного цементу (рис. 4).

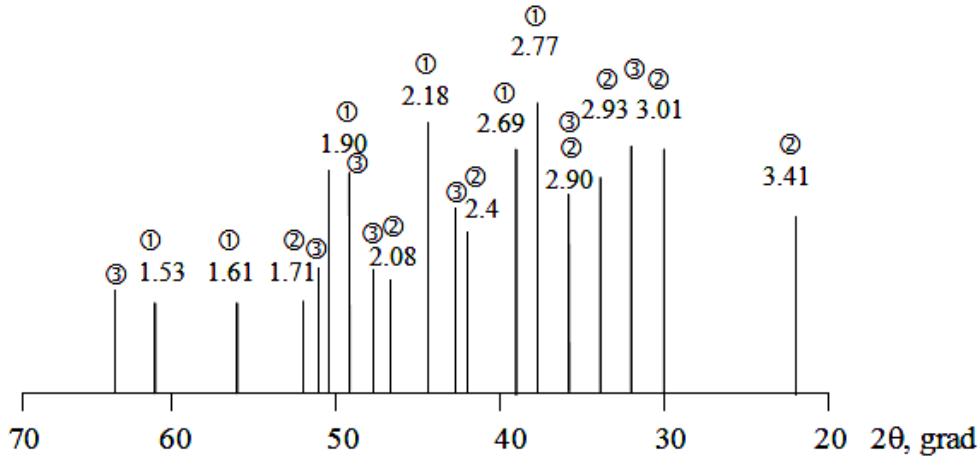


Рис. 3. Штрих-рентгенограма клінкера оптимального складу

① – $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; ② – Ba_2SiO_4 ; ③ – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

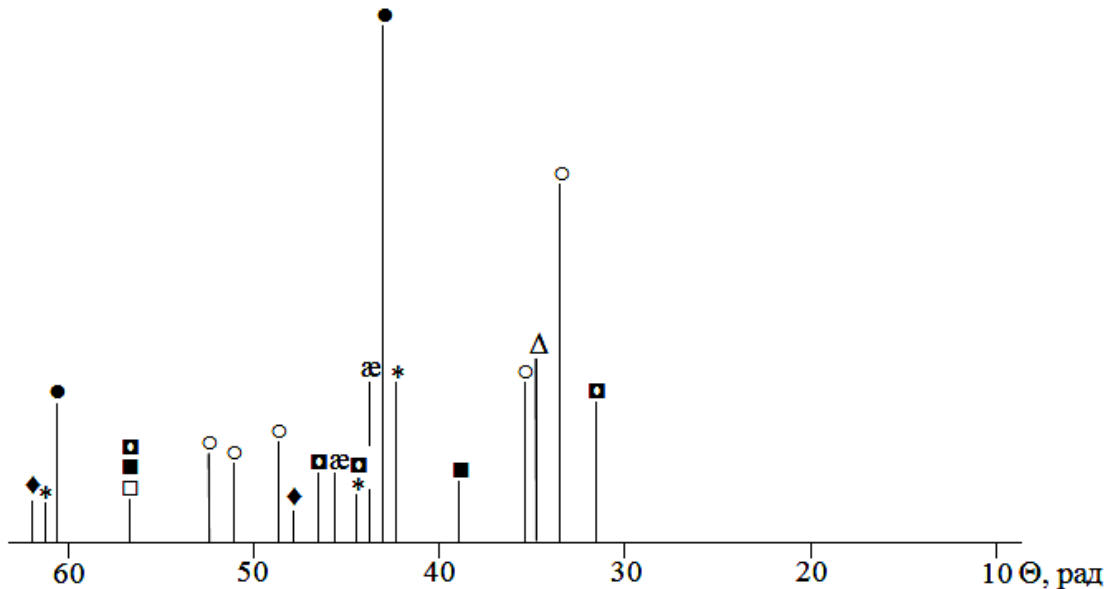


Рис. 4. Штрих-рентгенограма гідратованого цементу

● – B_2S ; ○ – B_2F ; ■ – BSH ; Δ – BSH_6 ; ⌘ – BFH_6 ; ■ – BH_2 ; ◆ – FH_3 ; □ – C_4FH_{13}

Встановлено, що гідратація досліджуваного цементу протікає згідно до гідратації окремих фаз, що входять до складу клінкера, склад гідратованого кальцій-барієвого феросилікатного цементу за даними фізико-хімічного аналізу представляє складний конгломерат гідратних новоутворень силікатів барію та

феритів кальцію і барію, а також гідроксидів барію та заліза як у колоїдному, так і в кристалічному стані. Саме таке їх поєднання і забезпечує високі міцнісні характеристики затверділому цементному каменю.

У зв'язку з необхідністю створення перспективних ресурсо- і енергозберігаючих технологій досліджені кальцій-, барій- і кремнійвмісні відходи різних галузей промисловості. Встановлено, що за своїм хімічним складом барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти, кальційвмісні відходи водоочищення і кремнійвмісні відходи виробництва помельних тіл можуть бути використані як вихідні сировинні матеріали для виробництва спеціальних в'язучих речовин поліфункціонального призначення. Отримані з використанням відходів цементу характеризуються термінами тужавіння: початок – 1 год. 50 хв., кінець – 3 год. 30 хв., міцністю на стиск у віці 28 діб тверднення 50 – 60 МПа, розрахунковим коефіцієнтом масового поглинання – до 200 см²/г в залежності від фазового складу і корозійною стійкістю 1,1 – 1,2. Розроблена технологія одержання корозійностійких барійвмісних в'язучих матеріалів спеціального призначення на основі відходів хімічної промисловості є ресурсо- та енергозберігаючою, впровадження якої дозволить значно поліпшити екологічну обстановку в промислових регіонах України, заощадити дорогоцінні і дефіцитні сировинні матеріали, що дозволить істотно знизити собівартість готової продукції без додаткових капітальних витрат.

У п'ятому розділі представлені результати одержання і дослідження композиційних матеріалів спеціального призначення на основі корозійностійкого кальцій-барієвого феросилікатного цементу.

Для одержання захисного бетону високої міцності, щільності та однорідності, було проведено підбір оптимального гранулометричного складу. Як заповнювачі було обрано природні (барит, серпентиніт), синтезовані (моносилікат, моноферит барію) матеріали.

Основні фізико-механічні та технічні властивості отриманих захисних бетонів раціональних складів наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-механічні та технічні властивості захисних бетонів

| Показники | Заповнювачі | | | |
|--|-------------------|-----------------|-------|-------------|
| | Моносилікат барію | Моноферит барію | Барит | Серпентиніт |
| Міцність на стиск, МПа, у віці: | | | | |
| 1 доба | 40,5 | 39,9 | 31,3 | 29,9 |
| 3 доби | 45,4 | 45,1 | 35,3 | 33,7 |
| 7 діб | 49,4 | 48,0 | 42,1 | 39,6 |
| 28 діб | 58,4 | 55,8 | 47,3 | 44,5 |
| Поруватість, % | 17,1 | 17,6 | 17,0 | 18,6 |
| Об'ємна вага, кг/м ³ | 4400 | 4680 | 4540 | 2820 |
| Коефіцієнт пропускання гамма-квантів | 0,46 | 0,52 | 0,50 | 0,51 |
| Міцність на стиск зразків після опромінення, МПа | 62,2 | 60,2 | 36,8 | 41,2 |

Встановлено, що найбільш ефективним заповнювачем є моносилікат барію, який характеризується матричною спорідненістю до складу цементу. Визначено, що термомеханічні властивості розроблених бетонів задовольняють вимогам, які ставляться до матеріалів захисту, тому при перепаді температур по товщині бетону в ньому не будуть виникати високі внутрішні напруги розширення у зовнішній зоні.

За експлуатаційними показниками бетонні зразки, що пройшли промислові випробування в ТОВ "Кермет-У", можуть бути рекомендовані для виготовлення екранів та конструкційних виробів, застосовуваних при одночасному впливі температур до 1300 °С і γ -квантів. Бетонний конструктивний елемент експлуатується на установці ЕЛІУС Інституту високих технологій Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна для захисту від радіаційного впливу і забезпечує необхідний рівень захисту при гранично жорстких технологічних умовах роботи прискорювача, зберігаючи необхідні механічні властивості.

Оскільки розроблений кальцій-барієвий феросилікатний цемент характеризується високою міцністю як на стиск, так і на вигин, а також високою сульфатостійкістю, було синтезовано цементи для отримання тампонажних розчинів.

Фізико-механічні і технічні властивості тампонажних розчинів наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Фізико-механічні та технічні властивості тампонажних розчинів

| Показники | Заповнювачі | | | |
|---|-------------------|-----------------|-------|-------------|
| | Моносилікат барію | Моноферит барію | Барит | Серпентиніт |
| Контракція, см ³ /г | 0,01 | 0,09 | 0,07 | 0,12 |
| Міцність на стиск, МПа, у віці 28 діб твердіння в воді | 7,0 | 6,5 | 7,2 | 6,2 |
| Міцність на стиск, МПа, після 6 місяців в 3-% MgSO ₄ | 7,1 | 6,1 | 9,5 | 5,3 |
| Коефіцієнт сульфатостійкості | 1,01 | 0,95 | 1,32 | 0,85 |
| Міцність, МПа, після автоклавні обробки | 6,7 | 5,3 | 7,0 | 5,9 |
| Розплив стандартного конусу тіста з В/Ц = 0,5, мм | 207 | 198 | 209 | 215 |

Як видно з результатів випробувань, найбільшою міцністю на вигин, найменшою усадкою при тужавінні і найбільшою сульфатостійкістю характеризується тампонажний розчин з заповнювачем з бариту, який збільшує стійкість матеріалу до впливу корозії.

Технологічні випробування тампонажного розчину з використанням бариту були проведені СКП «Моноліт» (м. Констянтинівка, Донецької обл.). В результаті проведених досліджень було встановлено, що отриманні з використанням кальцій-барієвого феросилікатного цементу оптимального складу тампонажні розчини являються високоміцними, корозійностійкими конструкційними

матеріалами та можуть застосовуватися для ізоляції «гарячих» нафтових і газових бурових свердловин.

У додатках наведено акти випуску експериментальних партій кальцій-барієвого феросилікатного цементу та заповнювачів для бетону, акти випробувань розроблених матеріалів, технічні умови і технологічний регламент на виробництво дослідно-промислової партії кальцій-барієвого феросилікатного цементу, висновок санітарної експертизи про безпечність використання отриманих цементів.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу одержання корозійностійких цементів спеціального призначення на основі співіснуючих композицій системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, здатних протистояти дії жорсткого іонізуючого випромінювання. За результатами проведених досліджень зроблено наступні висновки:

1. Розроблено теоретичну концепцію одержання корозійностійкого високоміцного кальцій-барієвого феросилікатного цементу із сировинної суміші, що складається з вуглекислого барію, крейди, оксиду заліза і кварцового піску. Встановлено, що отримані матеріали є високоміцними – міцність на стиск через 28 діб тверднення досягає 58,9 МПа, швидкотужавіючими: початок тужавіння – 1 год. 55 хв., кінець – 3 год. 20 хв.; швидкотверднучими: міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 48,6 МПа, міцність на згин досягає 6,8 МПа; гідравлічними в'яжучими з водоцементним відношенням 0,21; які мають високий коефіцієнт масового поглинання γ -квантів – 247 см²/г, коефіцієнт сульфатостійкості – 1,31, що у 1,5 – 2 рази більш ніж для портландцементу.

2. Розраховано вихідні термодинамічні константи потрібних сполук системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, що відсутні в довідковій літературі, і створено скореговану базу термодинамічних даних силікатів та феритів кальцію і барію, які входять до складу системи.

3. Проведено дослідження системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, виконано повну її триангуляцію до температури 1200 °С; надано термодинамічну оцінку спрямованості протікання взаємних реакцій та експериментально встановлено пари співіснуючих фаз, стабільних при зазначеній температурі, наведено геометро-топологічну характеристику фаз системи. Встановлено, що система розбивається на 16 елементарних трикутників.

4. Проведено дослідження системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, виконано повну її тетраедрацію до температури 1200 °С; надано теоретичну оцінку спрямованості протікання взаємних реакцій та експериментально встановлено пари співіснуючих фаз, стабільних при зазначеній температурі і наведено геометро-топологічну характеристику фаз системи. Встановлено, що система розбивається на 38 елементарних тетрадрів, які значно відрізняються між собою за геометричними показниками. Визначено перспективну область системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, що обмежена перерізом $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16} - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, яка придатна для одержання поліфункціональних в'яжучих матеріалів, оскільки всі вказані сполуки мають високу гідравлічну активність, високі тем-

ператури топлення, а дібарієвий силікат та дікальцієвий ферит характеризуються високими коефіцієнтами сульфатостійкості.

5. Теоретично розраховано та експериментально визначено умови тверднення потрійних сполук системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Визначено, що сполука $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ проявляє в'язучі властивості в нормальних умовах і має міцність до 23 МПа після 28 діб тверднення. Сполука $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ виявляє слабкі в'язучі властивості тільки в гідротермальних умовах (до 5 МПа після автоклавної обробки).

6. Встановлено особливості протікання процесів фазоутворення в сировинній суміші, що складається з вуглекислого кальцію, вуглекислого барію, оксиду заліза і оксиду кремнію. Виявлено, що твердофазні реакції починають протікати з помітною швидкістю вже при температурі 900 °С і цілком завершуються при температурі 1100 °С. Первинним продуктом синтезу в зазначеній сировинній суміші є трикомпонентна сполука $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, а кінцевими продуктами є дібарієвий і дікальцієвий ферити та дібарієвий силікат.

7. Вивчено особливості процесів гідратації кальцій-барієвого феросилікатного цементу і встановлено, що основними продуктами гідратації є силікати барію та ферити кальцію і барію, а також гідроксиди барію та заліза, як у колоїдному, так і кристалічному стані; саме таке їх сполучення і забезпечує високі міцнісні характеристики затверділому цементному каменю.

8. Створено ресурсо- і енергозберігаючу технологію одержання тампонажного цементу з використанням як вихідних сировинних матеріалів відходів хімічної промисловості; розроблена технічна документація (технічні умови і технологічний регламент) на виробництво дослідно-промислових партій даного цементу.

9. Розроблено перспективні склади корозійностійких бетонів з високим ступенем захисту від γ -випромінювання з використанням як штучно синтезованих (моносилікат барію), так і природних (барит, серпентиніт) заповнювачів. Визначено фізико-механічні і технічні характеристики бетонів спеціального призначення: міцність на стиск через 28 діб тверднення – 44,5 – 58,4 МПа; поруватість – 17 – 18,6 %; об'ємна вага – 2820 – 4680 кг/м³; коефіцієнт пропускання γ -променів – 0,46 – 0,52; ступінь розміщення в інтервал температур 20 – 1200 °С – 15 – 19 %. Технологічні випробування тампонажного розчину було проведено на СКП «Моноліт», м. Констянтинівка, Донецької обл. Отриманні з використанням кальцій-барієвого феросилікатного цементу тампонажні розчини можуть бути застосовані для ізоляції «гарячих» нафтових і газових бурових свердловин.

10. В результаті випробувань захисних бетонів проведеними на лабораторному прискорювачі електронів «Кобальт» у ТОВ «Кермет-У» (м. Харків) та на установці ЕЛІУС Інституту високих технологій ХНУ ім. В.Н. Каразіна встановлено, що розроблені бетони можуть бути рекомендовані для виготовлення екранів, конструкційних виробів, які застосовуються при одночасному впливі температур до 1300 °С і γ -квантів, а також як футеровка контейнерів для поховання радіоактивних відходів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Романова В. В. (Дейнека В.В.) Барийсодержащие цементы на основе отходов производства аминокaproновой кислоты / [О.В. Булычѳва, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, В.В. Романова] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2002. – № 9, Т. 2. – С. 15 – 18.

Здобувачем отримано в'язучі матеріали на основі відходів хімічної промисловості.

2. Романова В.В. (Дейнека В.В.) Оценка некоторых методов расчета энтальпий образования неорганических соединений на примере ферритов кальция и бария / В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова, В.В. Романова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2002. – № 16. – С. 71 – 76.

Здобувачем проведено оцінку і розраховано ентальпії утворення феритів кальцію і барію.

3. Романова В.В. (Дейнека В.В.) Специальные вяжущие на основе композиций системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Романова, В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2003. – № 6. – С. 395 – 400.

Здобувачем доведено можливість використання композицій системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ для отримання спеціальних цементів.

4. Романова В.В. (Дейнека В.В.) Исследование субсолидусного строения области $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова, В.В. Романова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2003. – № 11. – С. 20 – 23.

Здобувачем досліджено властивості цементів на основі перерізу $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

5. Дейнека В.В. Исследование тройного соединения $\text{CaBaFe}_4\text{O}_8$ в системе $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. / [В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, И.В. Гуренко] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2004. – № 14. – С. 25 – 30.

Здобувачем проведено дослідження потрійної сполуки $\text{CaBaFe}_4\text{O}_8$ системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ на в'язучі властивості.

6. Дейнека В.В. Исследование субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, В.В. Дейнека // Зб. наук. праць “ВАТ УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – 2004. – № 104. – С. 100 – 106.

Здобувачем за допомогою термодинамічних розрахунків встановлено взаємні реакції в системі, що досліджувалась.

7. Дейнека В.В. Строение системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса / Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, В.В. Тараненкова // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва. – 2005. – № 4. – С. 7 – 11.

Здобувачем вперше наведено результати будови системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, надано геометро-топологічну характеристику системи.

8. Дейнека В.В. Особенности процессов минералообразования специального цемента в системе $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова,

В.В. Дейнека, С.В. Сандул, В.В. Тараненкова] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2005. – № 6. – С. 87 – 90.

Здобувачем досліджено процеси мінералоутворення в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і проаналізовано їх особливості протікання.

9. Дейнека В.В. Оценка поверхностей ликвидуса бинарных и тройных сечений системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / [В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, И.В. Гуренко, Рыщенко Т.Д.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2005. – № 25. – С. 105 – 108.

Здобувачем досліджено поверхні ліквідуса бінарних і потрійних перетинів системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

10. Дейнека В.В. Оптимизация гранулометрического состава бетона специального назначения / [И.В. Гуренко, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, В.В. Дейнека, В.Н. Сидоров, Л.А. Катковникова] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2005. – № 51. – С. 183 – 189.

Здобувачем розраховано оптимальний гранулометричний склад бетонів на основі розроблених раніш цементів.

11. Дейнека В.В. Термодинамические исследования ферритов бария / [Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов, И.В. Гуренко, В.В. Дейнека, З.И. Ткачова, А.Н. Корогодская, Ю.В. Пермяков] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2006. – № 43. – С. 108 – 116.

Здобувачем термодинамічно визначено можливість використання феритів барію для отримання цементів полі функціонального призначення.

12. Дейнека В.В. Термодинамика фазовых равновесий в субсолидусе системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / [Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская] // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва. – 2007. – № 2. – С. 15 – 18.

Здобувачем досліджено за допомогою термодинамічного методу аналізу фазові рівноваги в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

13. Дейнека В.В. Физико-механические и технические характеристики тампонажных растворов на основе CBS-цемента / [А.Н. Корогодская, В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2007. – № 31. – С. 107 – 112.

Здобувачем досліджено фізико-механічні і технічні характеристики тампонажних розчинів отриманих на основі кальцієвих та барієвих силікатів.

14. Дейнека В.В. Механизм разупрочения тяжелого бетона при нагревании / В.В. Дейнека, Е.В. Доронин, Н.Н. Удянский // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2007. – № 32. – С. 113–118.

Здобувачем досліджено вплив підвишених температур на важкі бетони.

15. Дейнека В.В. Дослідження впливу неорганічних добавок на фізико-механічні властивості спеціального барієвого цементу / [Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, В.В. Дейнека, Н.С. Цапко] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 13. – С. 143 – 149.

Здобувачем досліджено вплив домішок неорганічного походження на фізико-механічні властивості цементів.

16. Дейнека В.В. Оценка температур и составов эвтектик в области $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ /

В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 41. – С. 117 – 121.

Здобувачем дано оцінку температур і складів евтектик перерізу $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з точки зору одержання цементів спеціального призначення.

17. Дейнека В.В. Отримання жаростійких матеріалів поліфункціонального призначення в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / [Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, И.В. Гуренко, А.О.Нагорный, А.В. Пилипчатин] // Зб. наук. пр. “ВАТ Укр-НДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – 2009. – № 109. – С. 97 – 102.

Здобувачем отримано жаростійкі в'язучі матеріали на основі системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

18. Дейнека В.В. Исследование субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в температурном интервале 1200 – 1600 К / [Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2010. – № 4. – С. 151 – 154.

Здобувачем досліджено фазові рівноваги в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температурі 1200 – 1600 К.

19. Романова В.В. Исследование субсолидусного строения области $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Романова, В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XI Міжнар. наук.-практ. конф., 15-16 травня 2003 р.: тези. – Харків. – 2003. – С. 364.

Здобувачем досліджено термодинамічну можливість співіснування фаз в перерізі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

20. Дейнека В.В. Дослідження системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та отримання цементів спеціального призначення на основі її сполук / Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, В.В. Тараненкова // Сучасні проблеми хімії: VI Всеукраїнської конф. студентів та аспірантів, 23-25 квітня 2005 р.: тези. – Київ. – 2005. – С. 125.

Здобувачем досліджено систему $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ і досліджено можливість отримання на її основі цементів спеціального призначення.

21. Deineka V.V. Sulfate resistant cements / [G.N. Shabanova, A.N. Korogodskaya, V.V. Deineka, N.S. Tzapko] // 16 International baustofftagung, 20-23 September 2006: Tagungsbericht, Weimar, 2006. – Band 2. – S. 1115 – 1118.

Здобувачем досліджено стійкість отриманих цементів до сульфатної корозії.

22. Дейнека В.В. До питання про будову системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / В.В. Дейнека, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодская // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVI Міжнар. наук.-практ. конф., 4-6 червня 2008 р.: тези. – Харків. – 2008. – С. 479.

Здобувачем уточнено субсолидусну будову системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з урахуванням перебудови конод системи в залежності від температури.

23. Дейнека В.В. Барийсодержащие специальные цементы на основе системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека // Актуальні проблеми наглядно-профілактичної діяльності МНС України: наук.-техн. конф.: тези.

– Харків. – 2008. – С. 15.

Здобувачем синтезовано цементи на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

АНОТАЦІЇ

Дейнека В.В. Корозійностійкі в'язучі матеріали на основі системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ поліфункціонального призначення. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2011.

Дисертація присвячена розробці та отриманню на основі сполук чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ корозійностійких спеціальних цементів поліфункціонального призначення, які можуть використовуватись для отримання високоміцних захисних та корозійностійких тампонажних бетонів.

Одержанню цементів поліфункціонального призначення передувало теоретичне дослідження чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в області субсолідусу. За допомогою термодинамічного методу аналізу встановлено фазові рівноваги та здійснено тетраедрацію системи при передбачуваній температурі синтезу – 1200 °С. Досліджено процеси гідратації кальцій-барієвого ферросилікатного цементу і встановлено, що основними продуктами гідратації є гідросилікати барію та гідроферити кальцію і барію різної основності, що забезпечує високі міцнісні характеристики цементному каменю.

Базуючись на проведених теоретичних дослідженнях отримано матеріали з наступними властивостями: високоміцні (міцність на стиск – до 58,9 МПа), захисні (розрахунковий коефіцієнт масового поглинання – до 247 см²/г) та корозійностійкі (коефіцієнт сульфатостійкості – 1,31) цементи. Створено ресурсо- та енергозберігаючу технологію отримання кальцій-барієвих ферросилікатних цементів на основі техногенних відходів. Захисні бетони з різними заповнювачами, отриманні на основі роз-робленого цементу характеризуються високою міцністю (межа міцності на стиск – 58,4 МПа), ступенем розміщення в інтервалі температур 20 – 1200 °С (до 15 – 19 %), можуть застосовуватись при температурах служби до 1200 °С.

Ключові слова: твердофазний синтез, в'язучі матеріали, чотирикомпонентна система $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, фазові рівноваги, субсолідусна будова, процеси гідратації, властивості.

Дейнека В.В. Коррозионностойкие вяжущие материалы на основе системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ полифункционального назначения. Рукопись.

Диссертация на получение научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2010.

Разработаны физико-химические основы получения полифункционального кальций-бариевого ферросиликатного цемента из сырьевой смеси, которая со-

стоит из углекислого бария, углекислого кальция, кварцевого песка и оксида железа.

Полученные цементы характеризуются следующими свойствами: высокими прочностными показателями: прочность на сжатие: до 58,9 МПа, прочность на изгиб 6,8 МПа после 28 суток твердения; являются быстротвердеющими: начало 1 ч. 55 мин., конец 3 ч. 20 мин.; быстротвердеющими: прочность на сжатие через 3 суток твердения 48,6 МПа; гидравлическими вяжущими с водоцементным отношением 0,21; с высоким коэффициентом массового поглощения 247 см²/г и коэффициентом сульфатостойкости 1,31.

Впервые рассчитаны исходные термодинамические константы двойных и тройных соединений системы CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂, отсутствующие в справочной литературе, создана скорректированная база термодинамических данных соединений входящих в состав системы.

С использованием термодинамического метода анализа установлены фазовые равновесия и произведена полная тетраэдрация системы CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ в области субсолидуса до температуры 1200 °С с учетом всех фаз, стабильных при данной температуре и дана их геометро-топологическая характеристика.

Установлено, что система разбивается на 38 элементарных тетраэдров, которые значительно отличаются по своим геометрическим показателям.

Установлены особенности протекания процессов фазообразования в сырьевой смеси, состоящей из углекислого бария, углекислого кальция, оксида кремния и оксида железа.

Выявлено, что твердофазовые процессы начинают протекать уже при 900 °С и полностью завершаются при 1100 °С. Конечными продуктами синтеза являются дибариевые и дикальциевые ферриты и силикаты.

Изучены процессы гидратации кальций-бариевого ферросиликатного цемента и установлено, что основными продуктами гидратации являются гидросиликаты и гидроферриты кальция и бария различной основности, что и обеспечивает высокие прочностные характеристики затвердевшему цементному камню.

Разработана техническая документация (технические условия и технологический регламент) на производство опытно-промышленных партий разработанного цемента.

Разработаны перспективные составы коррозионностойких бетонов с высокой степенью защиты от гамма-излучения с использованием как искусственно синтезированных (моносилкат, моноферрит бария), так и природных (барит, серпентинит) заполнителей.

Определены физико-механические и технические характеристики бетонов специального назначения: прочность на сжатие через 28 суток твердения – 44,5 – 58,4 МПа; пористость – 17 – 18,6 %; объемный вес – 2820 – 4680 кг/м³; коэффициент ослабления гамма-излучения – 0,46 – 0,52; степень разупрочнения в интервале температур 20 – 1200 °С 15 – 19 %.

Испытания радиационностойких цементов проведены на лабораторном ускорителе электронов «Кобальт» в ООО «Кермет-У» (г. Харьков) и на уста-

новке ЭЛИУС Института высоких технологий Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина.

Разработанные бетоны могут быть рекомендованы в качестве защитных материалов при изготовлении экранов, конструкционных изделий, применяемых при одновременном воздействии температур до 1300 °С, γ -квантов, а также для футеровки контейнеров захоронения радиоактивных отходов.

ЭЛИУС Института высоких технологий Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина.

Разработанные бетоны могут быть рекомендованы в качестве защитных материалов при изготовлении экранов, конструкционных изделий, применяемых при одновременном воздействии температур до 1300 °С, γ -квантов, а также для футеровки контейнеров захоронения радиоактивных отходов.

Технологические испытания тампонажного раствора с использованием в качестве утяжелителя барита были проведены СКП «Монолит» (г. Константиновка, Донецкой обл.).

Было установлено, что полученные с использованием кальций-бариевого ферросиликатного цемента оптимального состава тампонажные растворы являются высокопрочными, коррозионностойкими конструкционными материалами и могут применяться для изоляции «горячих» нефтяных и газовых буровых скважин.

Ключевые слова: твердофазовый синтез, вяжущие материалы, четырехкомпонентная система $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, фазовые равновесия, субсолидусное строение, процессы гидратации, свойства.

Deyneka V.V. The corrosion-resistant concretes on the base of the $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system polyfunctional setting. Manuscript.

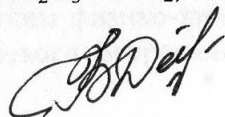
The thesis for a candidate's degree of technical science by speciality 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2011.

The thesis is devoted to elaboration and obtaining the polyfunctional cements for special purpose on the base of the $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system compositions that can be used for creation of high-strength, heat-resistant protective and corrosion-resistant concretes.

The theoretical investigation of the $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ quaternary system structure was followed by the special cements obtaining. The system tetrahedra- tion has been carried out at the temperature 1200 °С (preset temperature of cements synthesis). The processes of hydration of calcium-barium ferrosilicate cement are studied. It is determined that the barium hydrosilicate as well as calcium and barium hydroferrites of various compositions are main, hydration products which gives high strength characteristics of hardening cement.

Taking into consideration the results of the theoretical studies the high-strength (compressive strength after 28 days of hardening – 58,9 MPa), protective (calculation coefficient of mass adsorption – 247 cm^2/g), corrosion-resistant (coefficient of sulfate-resistant – 1,31) have been obtained. The protective concretes on the base of cements obtained and the different aggregates are characterized high compressive strength (58,4 MPa), low strength losses within temperature range 20 – 1200 °С do not exceed 15 – 19 %. Mentioned radiation-resistant materials can be used for service under temperatures up to 1200 °С.

Key words: solid-phase synthesis, binding materials, quaternary system $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, balance phases, subsolidus formation, hydration process, behaviour.



Відповідальний за випуск
канд. техн. наук, проф. кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»
Федоренко О.Ю.

Підписано до друку 15.03.2011 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9
Гарнітура Times New Roman. Тираж 100 прим. Замовлення № 15031179

Надруковано у ФОП Старолат В.М.
ПІН 2392212597
Свідоцтво про держ. реєстрацію ФОП № 248113 від 14.10.1999 р.
Адреса: 61108, м. Харків вул. Курчатова, б. 12, кв. 21

