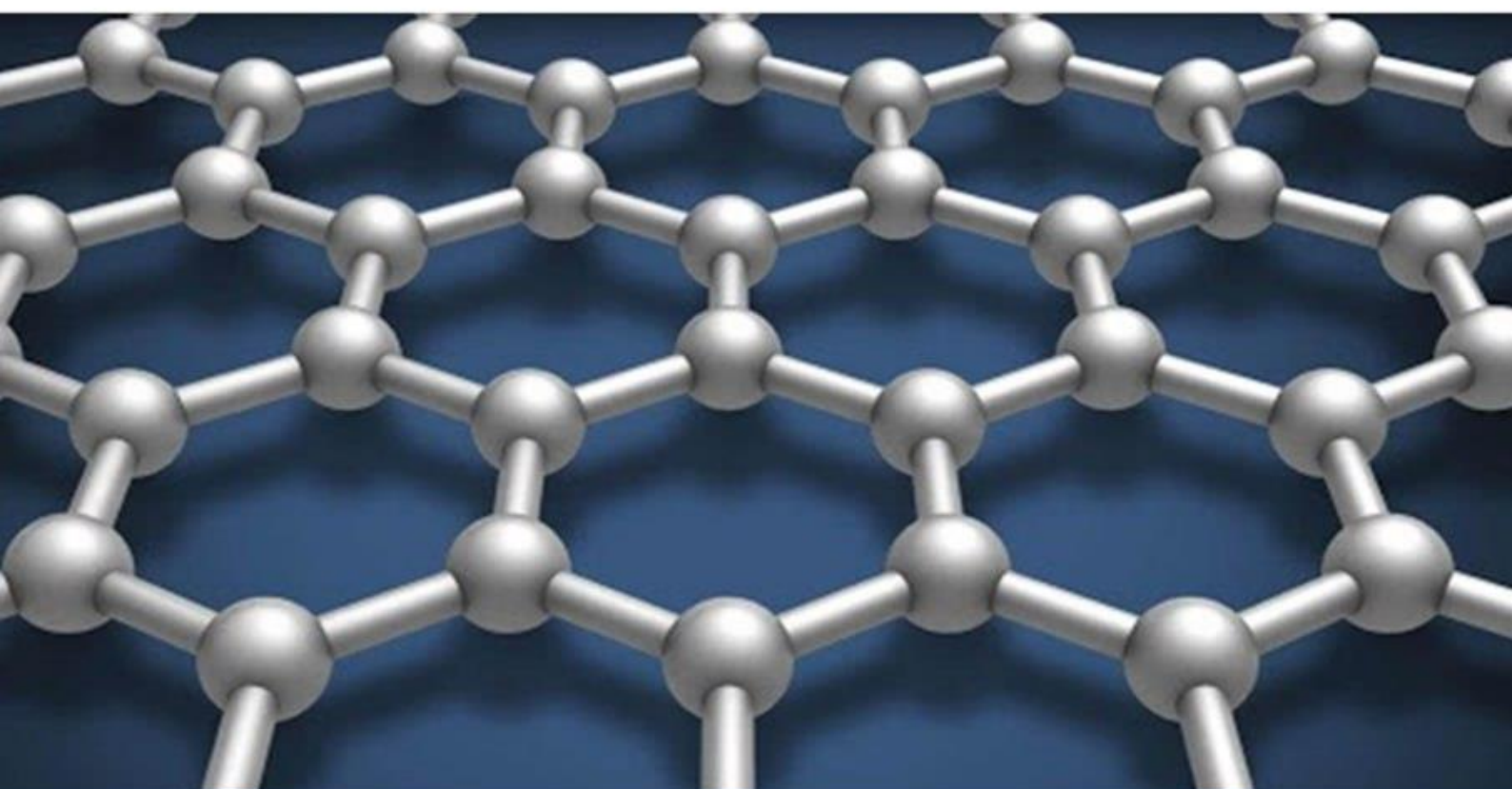


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 691.3

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК ДОБАВКИ К ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

З.Б. Якубжанова, А.И. Буриев, С.С. Негматов, М. Искандарова, Г.Б. Бегжанова, Д.У. Ахмедова

Введение. В настоящее наиболее экономически выгодным вариантом увеличения объема выпуска цемента с одновременным снижением доли дорогостоящего клинкера, является модифицирование портландцемента (ПЦ) доступными минеральными добавками природного и техногенного происхождения [1]. Такой подход является также актуальным решением снижения экологической нагрузки, оказываемой цементными заводами за счет выбросов огромного количества (>400 кг на тонну клинкера) углекислого газа в атмосферу [2]. Основное направление работ по снижению углеродного фактора при производстве цемента, не требующих коренных изменений в технологии – введение в состав цемента максимально возможного количества минеральных добавок, характеризующихся достаточной гидравлической и пуццолановой активностью.

В этом плане особую актуальность приобретает разработка составов и энерго-ресурсосберегающих технологий получения цементов на основе традиционного клинкера алитового состава, путем его гидратационного легирования доступными и дешевыми местными минеральными добавками природного и техногенного происхождения.

Объект и метод исследования.

Глиежсодержащий горный массив (далее глиеж), андезибазальт Карахтайского месторождения и композиционные золошлаковые отходы (далее КЗШО) Ангренской ТЭС сухого отбора.

При проведении исследований применены химический, оптический, рентгенофазовый, ДТА, ИК–спектроскопический методы анализа. Значения добавок по критерию Стьюдента определены по методике ГОСТ 25094, пуццолановая активность – ГОСТ 25592-2019 по количеству CaO , поглощенного из известкового раствора и методом определения его общей щелочности при контакте цементов с добавками.

Результаты и их обсуждение.

Глиежсодержащий горный массив Ангренского месторождения – продукт, естественно обожженных при подземных пожарах слабозапесоченных каолиновых глин с примесью необожженной глины, карбонатов и железистых соединений. Визуально, порода представлена кусками различных размеров и цветовой окраски – от бело-сероватого, желтовато-кремового до бурого цветов. Поверхность кусков часто покрыта белым налетом, состоящим из мельчайших кристаллических образований (рис. 1). Имеются также мелкие кусочки голубоватого и сиреневого цветов, вследствие наличия в его составе различных красящих оксидов. Изменение цвета кусков породы связано, вероятно, еще и тем, что слой каолиновых глин находился при различных температурных зонах в процессе термообработки под воздействием подземных пожаров.

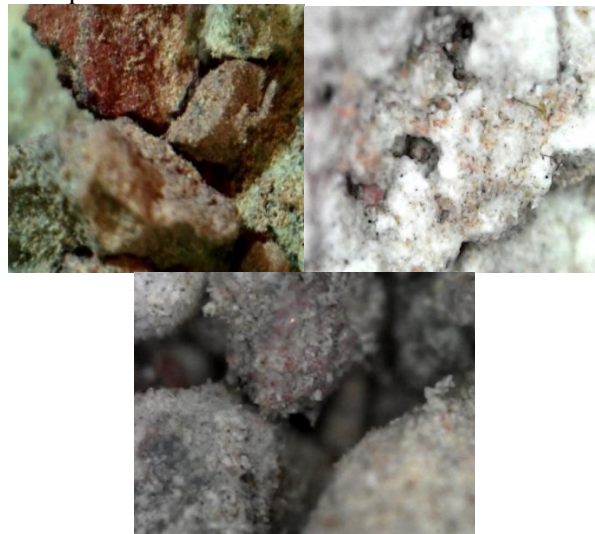


Рисунок 1. Внешний вид и структура горного массива – глиежа Ангренского месторождения (x100)

В химическом составе глиежа, представленном в табл. 1, преобладают составы оксида кремния SiO_2 – 74,15 % и алюминия Al_2O_3 – 16,79 %.

Таблица 1

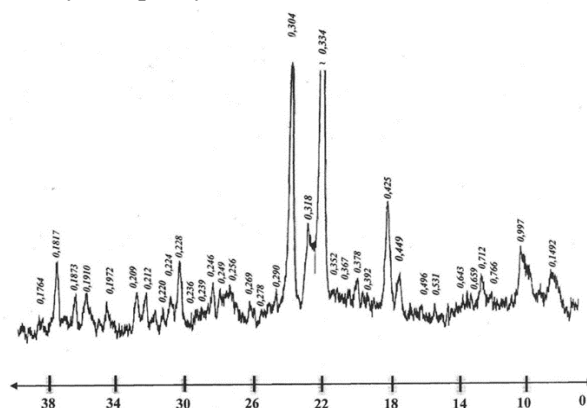
Химические составы сырьевых материалов

№ п/п	Наименование сырья	Содержание массовой доли оксидов, %							
		П.п.п	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	прочие
1	Глиеж	2,16	74,15	16,79	0,79	1,95	0,60	Сл.	3,56
2	Андезибазальт	6,17	57,30	21,10	5,17	2,51	1,80	1,55	4,40
3	КЗШО	0,61	64,79	20,64	3,99	3,36	0,80	2,1	3,66

Рентгенограмма глиежа, характеризует его как полиминеральное сырье и идентифицирует в породе основные дифракционные отражения различных модификаций SiO_2 (α -кварц, α -тридимит, α -кристобалит) при $d/n=(0,425; 0,334; 0,246; 0,228; 0,224; 0,212; 0,191; 0,181...)$ nm, каолинита ($d/n=0,712; 0,496; 0,449; 0,392; 0,367; 0,352; 0,287; 0,256; 0,249; 0,239; 0,236$ nm), глинистых пород с различным содержанием кремнезема, воды, примесей магния и железа ($d/n=1,492; 0,997; 0,766; 0,659; 0,609; 0,531; 0,378; 0,352; 0,290; 0,246; 0,220; 0,212; 0,209; 0,176...)$ nm (рис.2).

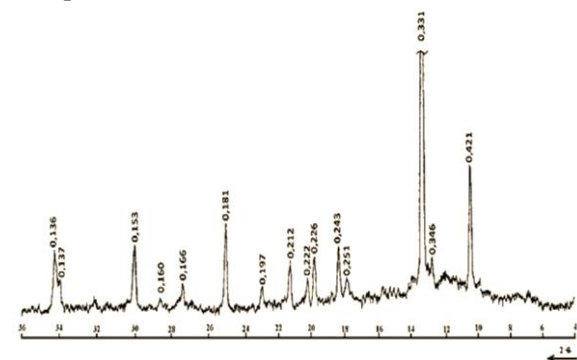
Наличие на рентгенограмме интенсивной ($d/n=0,304$ nm) и, менее интенсивной линий при $d/n=0,249; 0,224; 0,191; 0,187$ nm указывает на наличие примесей карбонатов кальция. Линия с $d/n=0,269$ nm, вероятно относится к кальциевым амфиболам из группы роговых обманок – актинолиту $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot\text{OH}_2$ или тремолиту- $2\text{CaO}\cdot 5\text{MgO}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Голубой цвет породе придает наличие галлузита $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=0,449; 0,392; 0,352; 0,256; 0,108; 0,239; 0,236$ nm), присутствует также и небольшое количество доломита $\text{CaO}\cdot \text{MgO} (\text{CO}_3)_2$ с $d=(0,290; 0,288; 0,239; 0,220)$ nm, а линии различной интенсивности при $d/n = (0,256; 0,997; 0,334; 0,304; 0,269; 0,256;...)$ nm характеризует породу как многофазную систему, включающая также твердые растворы минералов, типа флогопита- $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, биотита- $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{OH}\cdot \text{F}$), придающих породе желтовато-коричневую, коричневую, бурую, зеленую окраску.

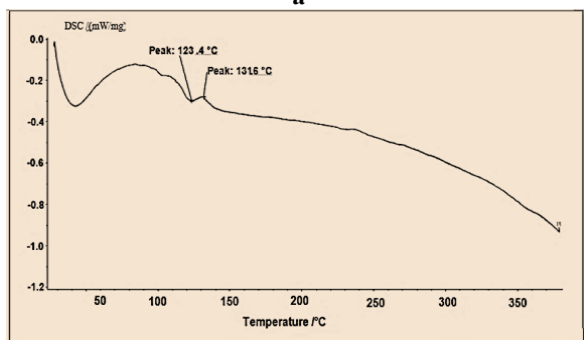


Композиционные золошлаковые отходы (далее КЗШО) Ангренской ТЭС являются новым видом техногенного сырья, удаляемые из топок углесжигающих котлов сухим способом [5]. Химический состав КЗШО представлен преимущественным содержанием оксидов: SiO_2 – 64,79 % и Al_2O_3 – 20,64 % (табл.1). Суммарное содержание прочих оксидов – до 4,12 %.

Дифрактограмма КЗШО идентифицирует четкие аналитические линии кварца при d/n =(0,421; 0,331; 0,243; 0,226; 0,222; 0,212; 0,197; 0,181; 0,166; 0,153) nm, и муллита (d/n = 0,346; 0,331; 0,251) nm, присутствуют также линии $\text{CaO}_{\text{св}}$ (d/n =0,239; 0,169) nm и CaCO_3 (d/n =0,301) nm (рис. 4а). Линии, обнаруживаемые при d/n =0,291; 0,285; 0,278 nm относятся, к низкоосновным силикатам, образующимся при сжигании угля в результате обжига его минеральной части.



а



б

Рисунок 4. Дифрактограмм (а) и ДСК – кривые (б) КЗШО

На его кривых нагревания отмечен один слабый эндозэффект в диапазоне 25-75 °С с максимумом при 50 °С, появление которого связано с удалением гигроскопической влаги, поглощенной в период ее хранения до проведения испытаний. Эндотермические остановки небольшого размера с максимумами при 100 °С и 123,4 °С, также связаны с удалением из пробы остаточной адсорбированной влаги (рис.4б).

ИК–спектры поглощения КЗШО обнаруживают несколько полос поглощения

различной интенсивности в диапазоне волновых чисел (400-800) см^{-1} с максимумами при (426,27; 500,83; 682,44; 777,31) см^{-1} , которых можно относить к связям Si–O–Si (Al). Они относятся к различным колебаниям связи Si–O и Al–O, в частности, полосы 426 и 682 см^{-1} характеризуют деформационные колебания угла Si–O–Si, включающие мостиковый кислород, а 777 см^{-1} – валентные симметричные колебания Si–O–Si связи кремния в тетраэдре SiO_4 [6]. Полосы поглощения при 500 и 777 см^{-1} видимо, относятся к колебаниям мостиков Si–O–Al геленита.

КЗШО сухого отбора отличается от ЗШО мокрого удаления отсутствием в составе гидратированных продуктов, он обладает высокими показателями гидравлической и пуццолановой активности: его значение критерия Стьюдента $t=52,92 > 2,07$ находится почти на уровне чистого глиежа и характеризует его как минеральную добавку высокой активности. Его пуццолановая активность по поглощению CaO из известкового раствора почти в 10 раз выше (34,7мг/г), чем у ЗШО гидроудаления (3,37мг/г).

Проведены также сравнительные исследования ЗШО сухого и мокрого удалений методом степени насыщения известью жидкой фазы, находящейся в контакте с цементами, содержащими эти добавки. На основе полученных данных построен график зависимости пуццолановой активности ЗШО от способа его удаления (рис. 5). Концентрация CaO в жидкой фазе, с образцами из ПЦ-Д0, составила 4,2%, а общая щелочность раствора – 68,0 мекв/л. ЗШО гидроудаления не вызвало уменьшение количества CaO в жидкости, а ее щелочность резко возросла достигнув 104,00 мекв/л, что говорит о потере пуццоланической активности ЗШО при гидроудалении.

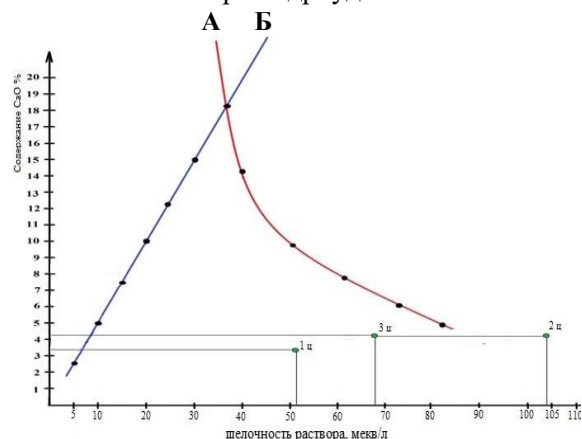


Рисунок 5. Степень пуццолановой активности минеральных добавок

А – щелочность, приходящаяся на долю всех, кроме извести, компонентов

В – изотерма растворимости извести при 40°

1ц – содержание СаО, в % в цементном растворе с ППЦ с СЗШО сухого отбора

2ц – содержание СаО, в % в цементном растворе с Д-0

3ц – содержание СаО, % в цементном растворе с ЗШО мокрого отбора

Эти данные по исследованию свойств золошлакового отхода Ангренской ТЭС сухого отбора позволяют отнести его к категории добавок с высокой гидравлической и пуццолановой активностью, что позволяет его вводить в цемент в максимально допустимом количестве.

Выводы. Глиежеподобная горная порода и золошлаковые отходы Ангренской ТЭС сухого отбора характеризуется высокой гидравлической и пуццолановой активностью, что позволяет рекомендовать их в качестве активной минеральной добавки для получения общестроительных, композиционных и пуццолановых портландцементов. Андезибазальт обладает слабой гидравлической активностью, поэтому его можно применять в качестве добавки-наполнителя, используя как компонент вещественного состава для экономии клинкера, обладающего прочностью не ниже 450 кг/см², или же при производстве композиционных портландцементов в смеси с более высокоактивной добавкой.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Хардер Й. Перспективы расширения мощностей по производству цемента в странах СНГ // Цемент и его применение №1-2022. – С.24-25.
2. Chan Y., Petithuquenin I., Fleiter T., Herbst A., Arens M., Slevenson P. Industrial innovation Pathways to deep decarbonisation industry. Part 1: Technology analysis / a report submitted by ICF Consulting Services Limited and Fraunhofer ISI to the European Commission, DG Climate Action. London: ICF Consulting Services Limited, 2019. 119 p.
3. Краснощекова Л.А. Атлас основных типов магматических пород. Учебное пособие / Изд-во Томского политехнического университета. – Томск. 2012. – 128 с.
4. Породы. <https://www.google.com/search?source=univ&tbm=isch&q>
5. Новый энергоблок на Ангренской ТЭС запустят в конце 2016 года. – Sputnik (22 декабря 2018). <https://ru.wikipedia.org/wiki>
6. Бернацкий А., Машкин И. Золошлаковые отходы: опыт и перспективы использования // Газета «Энергетика и промышленность России». Выпуск № (419-420) август 2021 года.

Kalit so'zlar: tabiiy va texnogen mineral xom ashyo, gliejga o'xshash tog' jinslari massasi, andezit-bazalt, issiqlik elektr stansiyalarining kul va shlak chiqindilari, quruq tozalash, kimyoviy va mineralogik tarkibi, gidravlik faolligi, Styudent mezon, pussolan sig'imi, sement qo'shimchasi, СаО yutilishi.

Sement ishlab chiqarish hajmini oshirish va uning tannarxini arzonlashtirish maqsadida mahalliy tabiiy va ikkilamchi xom ashyolardan qo'shimcha sifatida foydalanish imkoniyatlarini aniqlash va ularni sement ishlab chiqaruvchi korxonalarda qo'llash bo'yicha amaliy tavsiyalar berish uchun, gliejsimon tog' jinslari andezibazalt va Angren IES quruq chiqindi, kultoshqol aralashmasining texnologik xususiyatlari kimyoviy va mineralogik tarkibini aniqlash bo'yicha tadqiqotlar olib borildi. Ularning Styudent mezoniga ko'ra gidravlik faollikni va ohakni yutish qobiliyatini aniqlash orqali, gliej va quruq kultoshqoldan faol mineral qo'shimcha sifatida foydalanib, umumqurilish, kompozitsion va pussolan sement ishlab chiqarish mumkinligi to'g'risida xulosa chiqarildi. Andezibazaltning gidravlik faolligi sust bo'lganligi sababli uni faolligi yuqori bo'lgan klinkerni maydalashda to'ldiruvchi qo'shimcha sifatida yoki faolligi yuqori bo'lgan boshqa qo'shimchalar bilan birgalikda kompozit portlandsement ishlab chiqarishda foydalanish tavsiya etiladi.

Ключевые слова: природное и техногенное минеральное сырье, глиежеподобная горная масса, андезибазальт, золошлаковый отход ТЭС, сухое удаление, химико-минералогический состав, гидравлическая активность, критерий Стьюдента, пуццолановая способность, добавка в цемент, поглощение СаО.

С целью увеличения объема производства и снижения его себестоимости проведены исследования по определению возможности применения местных природных и вторичных ресурсов в качестве добавки в цемент и выдачи практических рекомендаций по их применению на цементных заводах, исследованы химико-минералогические составы и технологические свойства глиежеподобного горного массива, андезибазальта и золошлакового отхода Ангренской ТЭС сухого отбора. Путем определения гидравлической активности по критерию Стьюдента и способности поглощать известь глиежа и золошлака сухого отбора сделано заключение о возможности их применения в качестве активной минеральной добавки для производства общестроительного,

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмпозитов

А.М. Эминов, Б.А. Калбаев, З.Р.Кадырова. Физико-химические исследования состава базальтовых пород Каракалпакистана.....	3
Ш.М. Муносибов, О.Н. Усманкулов, М.З. Ашуралиев, А.Н. Бекбутаев. Исследование физико-химических свойств забалансовых окисленных руд месторождения «Кальмакыр».....	5
A.G. Maxsumov, G.M. Absalyamova, J.Q. Xaitov. Sintez qilib olingan N ₂ N ₃ -geksametiln bis-[(4-amino-azo-benzol)-mochevinani kimyoviy xossalarni o'rganish	9
З.Б. Якубжанова, А.И. Буриев, С.С. Негматов, М. Искандарова, Г.Б. Бегжанова, Д.У. Ахмедова. Исследование некоторых видов местных сырьевых материалов природного и техногенного происхождения как добавки к портландцементу	13
Х.А. Адинаев, З.Р. Кадирова. Республика жанубидаги айрим маҳаллий хомашёлар ва техноген чиқиндилардан шиша олиш учун уларни замонавий физик кимёвий усуллардаги таҳлили	17
И.И. Латипова, Х.И. Кадилов, Н.С. Маткаримова. Синтез и технология карбоксиметиленпроизводных мочевины и новые области их применения	20
Н.Н. Абдуллаева, М.А. Махаммадов, А.Т. Мамадалимов, Н.Б. Шукурова. Полианилин асосида олинган пани-ZnO ва пани-TiO ₂ таркибли полимер композициялар синтези	23
Х.К. Абдушукурова, К.Ж. Режепов, Р.С. Эсанов, А.Д. Матчанов. Глицеризин кислотаси билан 1,1',6,6'-тетрагидроксид-5,5'-диизопропил-3,3'-диметил-7,7'-диоксо-8,8'-диметил-[4'',4'''-димино-(1'',1'''-дифенил-2'',2''',3'',3'''-тетраметил-5'',5'''-дипиразолон)]-2,2'-динафталиннинг супрамолекуляр комплексларини олиш	25
S.A. Majidov, Sh.J. Maxamadiyev, O'Q. Abduraxmanova. Indigoning umumiy xossalari tahlili va ikki asosli karbon kislotalari bilan ta'siri.	29
Л.А. Юсупова, Б.М.Исмаилов, Ш.А. Омонов, Ж.Р. Эргашев, Ш.Б. Обидов. Ацетилен асосида дефолиантлар синтез қилиш	32
К.Х. Рашидова, О.О. Мухаматов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Синтез и структурные особенности биметаллического фосфида Ni-Cu-P	35

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

С.С. Негматов, У.К. Кочкаров, Н.С. Абед, К.С. Негматова, С.У. Султанов, Ш.А. Бозорбоев, Ш.Х. Жавлиев, Б. Эшмуратов, Ж.Н. Негматов. Исследование влияния органоминеральных наполнителей на физико-механические свойства терморезистивных полимерных материалов и разработка эффективных составов антикоррозионных покрытий на их основе	38
М.Т. Алиева, Н.Р. Холтураева, Г.А. Ихтиярова. Дериватограммный анализ модифицированного вермикулита с хитозаном	43
Н.М. Газиходжаева, Д.Ж. Билалова, С.М. Туробжонов. Ёғ кислоталари ва этаноламинлар асосидаги сирт фаол моддаларнинг ик-спектриал таҳлиллари	45
A.S. Khasanov, K.T. Ochiliev, Sh.T. Khojiev, S.S. Mutalibkhonov. Determination of the theoretical viscosity of the converter slag and the factors affecting it	48
А.С. Хасанов, Ш.М. Муносибов, О.Н. Усманкулов. Молибден концентратини куйдиришда ҳосил бўладиган чанг ва газларнинг кимёвий таркибини тадқиқ қилиш	53
А.Н. Бобокулов, А.У. Эркаев, М.А. Ахмадова. Исследование процесса получения дигидрофосфата калия с применением диэтиламина	56
А.А. Тошхужаев, А.Т. Тиллаев, О.Ш. Вафаев, А.Т. Жалилов. Характер влияния амида жирных кислот на свойства трехфазной системы полипропилен/эластомер/ минеральный наполнитель.....	59
Х.Ш. Рахимов, С.Б. Мирзажанова, Б.А. Бадалов. Термодинамические характеристики процесса обжига механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия	61
С.Р. Гелчинова, Г.Н. Шарифов, Ш.Р. Шарипов, Р.А. Болтаева, Н.М. Орзукулова. Исследование влияния ПАВ «И-1» на снижение влажности сырьевого цементного шлама	65
Т.И. Самуков, Б.Н. Хамидов, Ш.Б. Хамидов, Х.Т. Эргашев. Композиционные растворители на основе газового конденсата месторождения майманак и их свойства	68
Н.Х. Талипов, К.Ш. Матякубова, Б. Эшмуратов, Э. Хаитметова, Н. Каримова. Структура и свойства композиционных материалов на основе полугидрата сульфата кальция	72
Д.Б. Муталипова, Ш.Б. Остонова, М.Р. Амонов, О.У. Нунова, Н.Ф. Расулова. Изучение реологических свойств загущающих композиций для печатания ткани на основе смесовых волокон	74
И.Н. Нугманов, Х.Х. Бобоев, Р.Х. Муродкосимов. Микромеханизмы сверхпластической деформации и их взаимодействия	77
Р.А. Исмаилов, Ш.Ш. Шадиёва, М.Р. Амонов, О.У. Нунова. Янги таркибли полимер композиция асосида оҳорланган калава ипларнинг физик-механик хossalari	79
О.Р. Қайумжонов, М.О. Юсупов. Макро гетероциклик бирикмалар асосида темир фталоцианин пигменти қўшиб олинган алкид эмалининг физик кимёвий таҳлили	82

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

Х.С. Фозилов, С.М. Туробжонов, Б.А. Мавлонов, У.К. Уринов, Д.Р. Атакузиева. Иккиламчи нефт хомашёси парафинини оксидлаш маҳсулотларини гидрогенлаб бирламчи ёғ спиртларини олиш	85
Б.М. Сайдумаров, Т.Н. Ибодуллоев. Прессование биметаллических труб	89
Ф.Х. Рахимов, Н.Н. Матчонова. Маҳаллий базальт толасидан функционал мақсадли мато ва маҳсулотларни яратиш	92