

ISSN 2091-5527
№ 1/2025

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

^{13}C YaMR spektri modifikatsiyalangan mis ftalosiyanin pigmentida aromatik yadro saqlangan, ammo periferiya va markaziy tuzilish o'zgariganligini tasdiqlaydi. 171 ppm diapazonidagi pik elektron tortuvchi guruhlar yoki karbonil ta'siri natijasidagi tuzilish o'zgarishini ko'rsatadi.

128–131 ppm piklari izoindolin birliklarining elektron hususiyatlarini tasdiqlaydi. 122–126 ppm hududidagi signallar modifikatsiyalangan periferik uglerodlar mavjudligini ko'rsatadi.

Xulosa. Bu ishning asosiy maqsadi modifikatsiyalangan mis ftalosiyanin (CuPc) pigmentining ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiyasi yordamida tuzilishini o'rganib qo'llash sohalarini

kengaytirish. YaMR tahlili ushbu birikmaning elektron ta'sirlar va periferik o'rinbosarlar hisobiga modifikatsiyalanganligini tasdiqladi. ^1H YaMR spektrida 7.5–8.2 ppm diapazonida kuchli aromatik signallar kuzatildi, bu izoindolin birliklari va π -koniyugatsiya tizimi saqlanganligini ko'rsatadi. Shuningdek, 3.7–4.0 ppm hududidagi alifatik signallar pigmentning periferiyasidagi o'rinbosarlar bilan bog'liq ekanligi aniqlandi. Ularning modifikatsiyalangan shakllari, xususan, mis (Cu) markazli ftalotsiyaninlar, turli sohalarda, jumladan, pigmentlar, sensorlar, elektronika va fotodinamik terapiyada keng qo'llash uchun tavsiya etiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Rezaee E. et al. Phthalocyanine in perovskite solar cells: A review //Materials Chemistry Frontiers. – 2023. – Т. 7. – №. 9. – С. 1704-1736.
2. Pham T. C. et al. Recent strategies to develop innovative photosensitizers for enhanced photodynamic therapy //Chemical reviews. – 2021. – Т. 121. – №. 21. – С. 13454-13619.
3. Mohan B. et al. Advanced luminescent metal–organic framework (MOF) sensors engineered for urine analysis applications //Coordination Chemistry Reviews. – 2024. – Т. 519. – С. 216090.
4. Tran P. K. L. et al. Intermolecular Metallic Single-Site Complexes Dispersed on $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{Tx}/\text{MoS}_2$ Heterostructure Induce Boosted Solar-Driven Water Splitting //Advanced Energy Materials. – 2023. – Т. 13. – №. 15. – С. 2203844.
5. Fairhurst A. R. et al. Electrocatalysis: From Planar Surfaces to Nanostructured Interfaces //Chemical Reviews. – 2025.
6. Sudhakar S. M. et al. Silver nanoparticles decorated phthalocyanine doped polyaniline for the simultaneous electrochemical detection of hydroquinone and catechol //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2021. – Т. 884. – С. 115071.

Fayziyev Jahongir Bahromovich - (PhD) katta ilmiy xodim Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti.
Djalilov Abdulhat Turapovich - k.f.d., prof., akademik. Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti.
Yodgorov Normuhammad - k.f.d., prof. O'zRFA Umumiy va noorganik kimyo instituti

УДК 666.32/36:666.551

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ АЛТЫНТАУСКИХ КАОЛИНОВ

Эминов А.М., Кадирова З.Р., Жуманов Ю.К., Эминов Аф.А.

Аннотация: В статье приведены результаты исследования химико-минералогического состава алтынтауского обогащенного каолина методом химико-микробиологического анализа и изучены его фазовые превращения методом рентгенофазового анализа до и после термической обработки.

Ключевые слова: каолин, серицит, мокрый и сухой способ обогащения, химико-биологический метод, обжиг, рентгенограмма, каолин, кварц, полевои шпат, кристобалит.

Введение. Основные сырьевые материалы, применяемые для большинства керамических изделий строительного, бытового и технического назначения, можно разделить на пластичные (глины и каолины) и непластичные (отошающие, плавни, выгорающие и специальные). Каолины, вводимые в керамические массы, улучшают их формовочные и реологические свойства, повышают механическую прочность изделий в воздушно-сухом и обожженном состояниях, термическую и химическую стойкость и белизну после обжига, что обусловлено

ценными особенностями их ведущего минерального компонента – каолинита. Эти функции каолинового сырья максимально проявляются при высокой однородности его химического, минералогического и гранулометрического состава, что достигается обогащением сырья.

Первичные каолины (остаточные) сформировались за счет разложения кристаллических пород. Среди первичных каолинов основными геолого-промышленными подтипами являются элювиальный – месторождений Украины (Присяновское,

Глуховецкое), Чехии (Карловарский район), Великобритании (графство Корнуолл); гидротермально-метасоматический – месторождения Тайшу в Японии и др. [1].

Вторичные каолины образовались за счет размыва и последующего отложения в водной среде каолинового вещества или продуктов каолиновой коры выветривания, то есть первичных каолинов. Ведущее промышленное значение имеют месторождения вторичных каолинов, представленные переотложенными продуктами коры выветривания, – Украина (Пологовское), США (штат Джорджия); подтипа каолин замещающих песков – месторождения Болгарии, Российской Федерации; полигенного подтипа, представленного переотложенными продуктами коры выветривания, – месторождения Китая, Великобритании и Узбекистана.

Обычно первичные каолины используют в производстве только после обогащения (исключая каолин Дубровского месторождения, который используется в производстве фарфоровых изделий в исходном виде). Это объясняется тем, что в первичных необогащенных каолинах содержание каолинита не более 45 %, в то время как в массах для тонкокерамических изделий должно быть не менее 35 % глинозема при минимальном содержании красящих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$) до 1,5 %. В обогащенном каолине в основном преобладает каолинит, примеси песка колеблются в пределах 0,3 %–1,3 % остатка на сите № 0056, а содержание красящих оксидов снижается более чем в 2 раза.

Каолиновый концентрат в ряде случаев подвергается дальнейшей обработке для придания ему большей белизны, попутными продуктами обогащения каолина являются кварц и полевые шпаты. Без обогащения первичные каолины применяют в производстве кислотостойких и полукислых огнеупоров, фаянса и строительной керамики.

Шире и в больших объемах обогащенный каолин используют в бумажной промышленности (35–40 %), производстве керамики (30–35 %), как наполнитель при производстве пластмасс, резины, искусственных кож, тканей, линолеума, карандашных грифелей, мыла, в составе косметических и парфюмерных паст, кремов, мазей и пудры. В фармацевтическом производстве хорошо очищенный каолин является инертной связующей добавкой для многих лечебных препаратов [1].

В Республике Узбекистан имеются несколько перспективных месторождений

каолина (Ангренский, Захкудукский, Карнабский, Султанувайский, Альянс, Алтинтау, Алтинтау-1), которые могут быть сырьевой базой для многих отраслей промышленности [2-5].

Из вышеперечисленных месторождений алтинтауский каолин считается одним из основных, он до сих пор недостаточно изучен и не использован в промышленности. Глинистые составляющие (фракции меньше 1 мкм) исследуемого сырья в основном состоит из каолинита, кварца, полевого шпата и других нежелательных примесей для керамики.

Средний химический состав исследуемого каолина в исходном состоянии следующее: масс. %, SiO_2 -58,55; Al_2O_3 -20,1; TiO_2 -0,30; Fe_2O_3 -1,94; P_2O_5 -0,5; MgO -1,71; CaO -3,2; Na_2O -2,44; п.п.п.- 7,95 [6].

Каолины используют в качестве глинистого сырья во всех керамических и цементных заводах Узбекистана для производства огнеупорных материалов, после обогащения в производстве фарфора и фаянса. В настоящее время на Навойском горно-металлургическом комбинате исследуемый каолин применяется для производства сульфата алюминия и шамотных огнеупоров.

Методы исследования и материалы.

При определении фазового состава исходного и обожженного каолина был использован рентгенофазный анализ. Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре XRD Shimadze с кадмиевым анодным зеркалом и рентгеновской трубкой БСВ-27 при напряжении 40 кВ и сила тока 30 мА. Скорость вращения счетчика составляла 2°/мин. Межплоскостные расстояния дифракционных линий определяли с помощью Международных картотек и таблицы межплоскостных расстояний [7-9].

Обсуждения полученных результатов.

Химико-минералогический состав пробы алтинтауского каолина были исследованы химическим и рентгенофазовым анализами. Рентгенограммы проб каолинов были изучены путем сравнения с захкудукским и алтинтауским каолинами (рис.1,2). Из рентгенограмм исследованных образцов видно, что каолины в основном состоит из минералов кварца, мусковита, каолинита, полевого шпата и других нежелательных примесей.

В отличие от других месторождений, в составе алтинтауского каолина наблюдается серицит в виде мелкодисперсной формы, который при разработке шихтового состава тонкокерамических масс он оказывает положительное влияние на свойства готовой продукции [10].

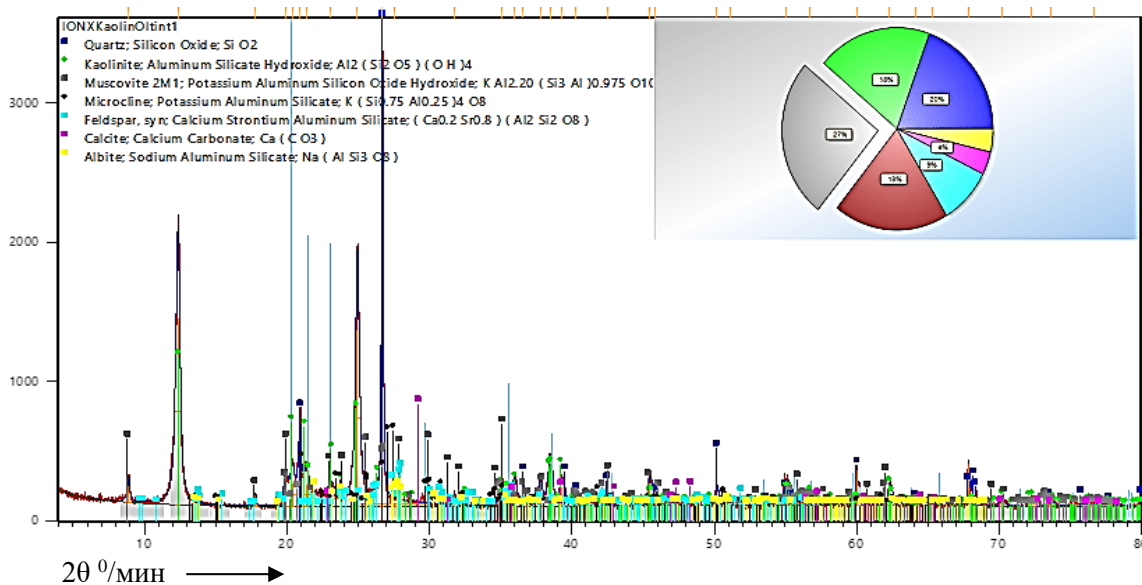


Рис. 1. Рентгенограмма исходного образца алтынтауского каолина

Из рис. 2 видно, что межплоскостные расстояния на рентгенограмме соответствуют основным дифракционным линиям каолинита с $d=0,711; 0,433; 0,414; 0,355; 0,256; 0,248; 0,233; 0,223; 0,199; 0,167; 0,149$ нм; кварца с $d=0,332; 0,425; 0,181; 0,166$ нм; мусковита (серицит) с $d=0,988$ нм; биотита с $d=0,423$ нм; обнаружено наличие минералов гематита $d=0,145$ нм. Из рис. 3 видно, что при температуре обжига 900 °C в основном проявляются дифракционные линии частиц кварца, при этой температуре в дифракционном проявлении минералов гематита и мусковита отчетливо отражаются и

при 1300°C остаточный кварц, полевой шпат и мусковит сохраняют свою кристаллическую структуру. При повышении температуры до 1300 °C в рентгенограмме наблюдается линии остаточного кварца, полевого шпата, муллита и кристобалита. При температуре 1450°C завершается образование кристаллов в виде муллита (с $d=0,54; 0,336; 0,2270; 0,220; 0,211; 0,152$ нм), кристобалита ($d=0,407; 0,169$ нм), остаточного кварца. Об этом свидетельствует некоторое снижение интенсивности остаточных кристаллов кварца, полевые шпаты полностью переходит в стекловидную фазу. [11].

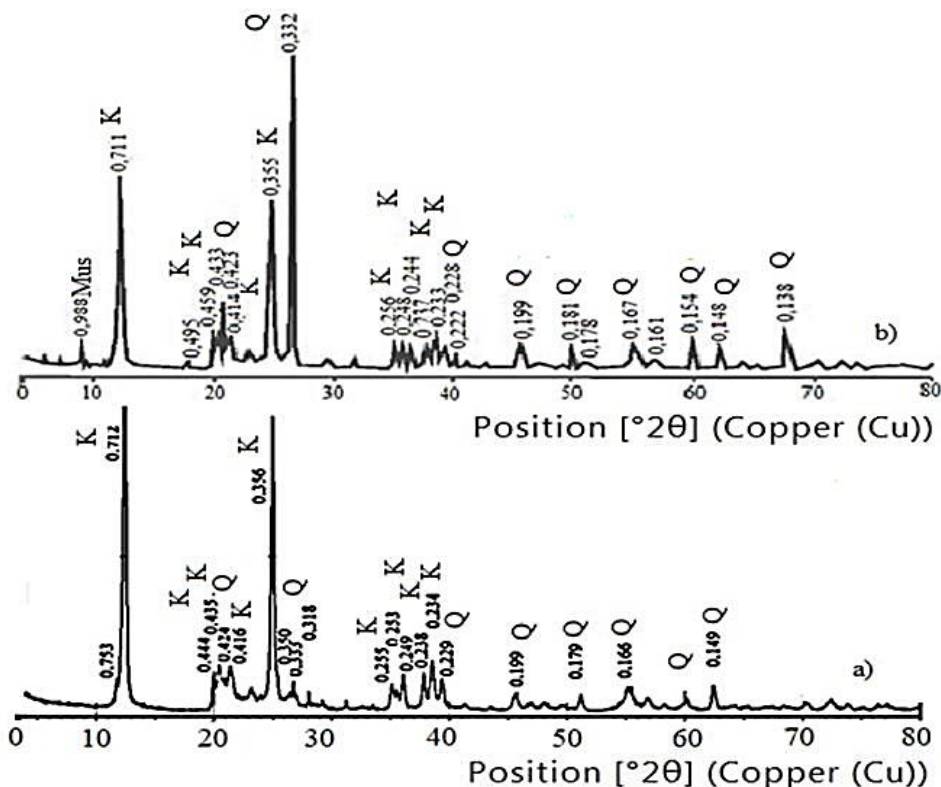


Рис.2. Рентгенограммы каолинов Захкудукского (а) и алтынтауского (б) месторождений

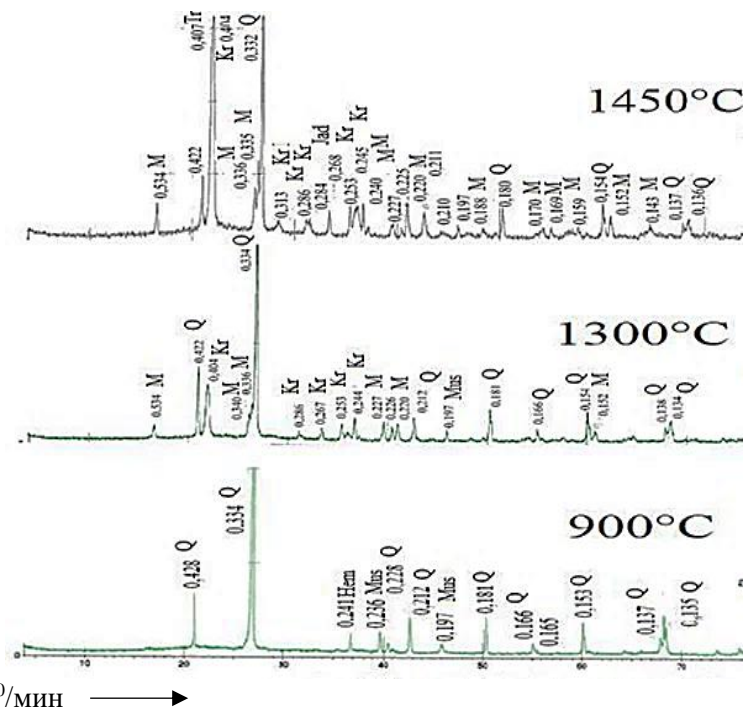


Рис. 3. Рентгенограммы исходных образцов алтынтауского каолина, обожженного при различных температурах

Расположение частиц соединения железа, кварца и слюды в образце каолина, а также вид порошков шамота, приготовленных при высокой температуре и образца вторичного каолинового месторождения Алтынтау в электронный микроскоп показаны на рис. 4.

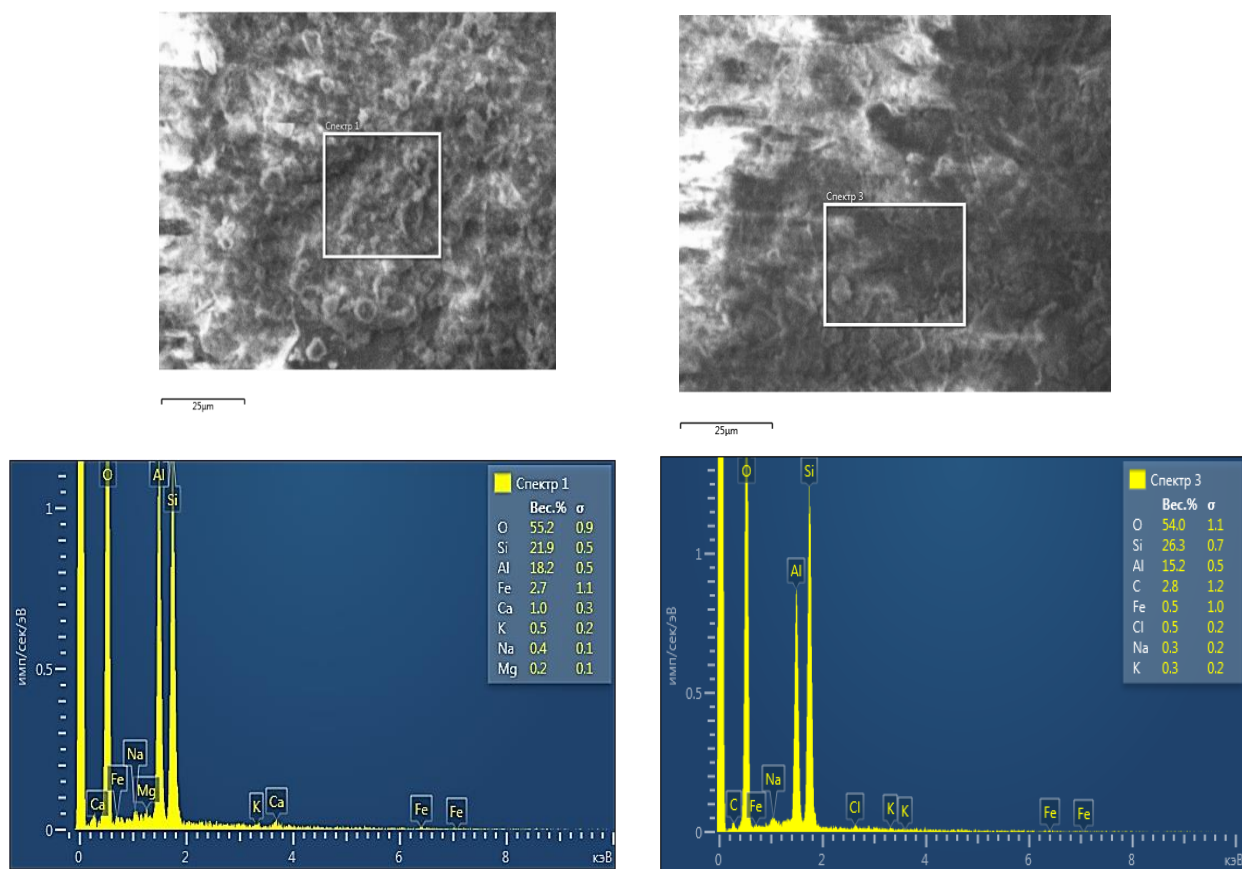


Рис.4. Растр электронно-микроскопические снимки и элемент анализы алтынтауских каолинов

Как видно из рис. 4, алтынтауский каолин представляет собой тип полиминерального сырья. Он имеет большое практическое значение с высоким содержанием минерала каолинита, который легко обогащаются по сравнению с ангренским каолином. Образцы алтынтауского каолина отличается высоким содержанием полевошпатовых и хромогенных минералов по сравнению с образцом месторождения Алтынтау -1.

Микробиологический метод обогащения каолинов является экологически безопасным и технологически эффективным. Этот метод основан на осаждении оксидов железа в кислой

среде микробами, путем их переноса на более низкие оксиды путем их осаждения. При этом мы получили микробную воду из цеха № 56 микробиологической очистки сточных вод, который имеется в АО «Навоизот». Затем путем суспензии образцов с каолином в соотношении 1:3 порошок:жидкость их помещали в емкость с помощью устройства подачи воздуха из аквариума на 1 неделю, 10 дней и исследовали полученные нами продукт обогащения. Минералогический состав каолина, обогащенного микробиологическим способом по рентгенофазному анализу, показан на рис. 5.

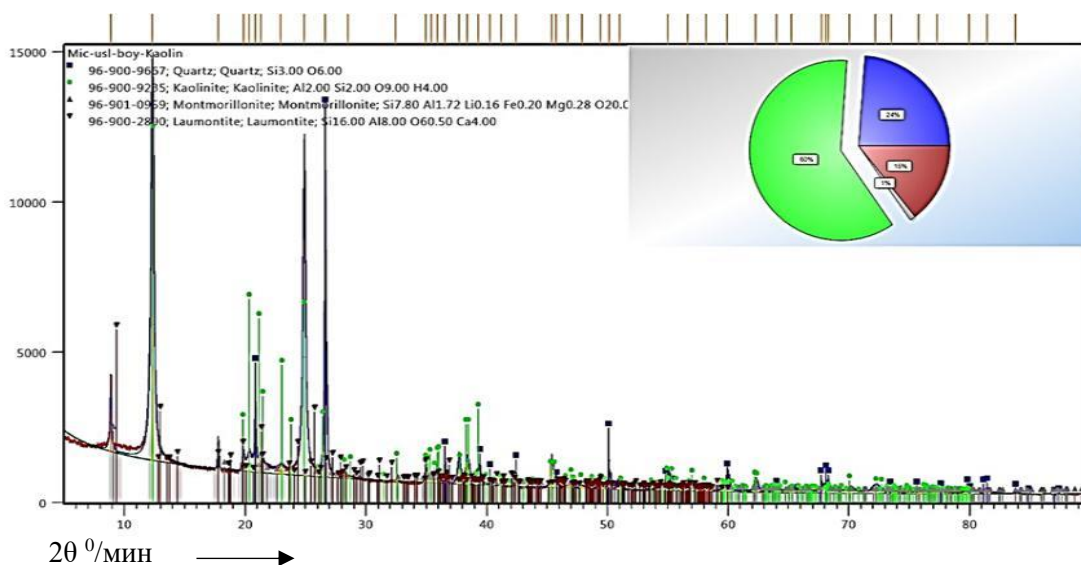


Рис. 5. Рентгеновский снимок микробиологического обогащенного образца алтынтауского каолина

Из рис.5 видно, что по сравнению с исходным каолином (рис.1), каолин обогащенный микробиологическим методом имеет высокие интенсивности на

рентгенограмме. Это показывает эффективность микробиологического обогащения по сравнению с обычным мокрым способом обогащения глинистых минералов (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав исследуемых каолинов

| Наименование каолина | Содержание оксидов, масс. % | | | | | | | | | | Ппп % |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|------|------|-------------------|------------------|----------------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | TiO ₂ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ зум. | |
| Алтынтау | 58,55 | 20,10 | 1,94 | 0,12 | 0,30 | 1,71 | 3,20 | 2,44 | 2,69 | 1,04 | 7,95 |
| | 44,49 | 34,50 | 1,39 | - | - | 0,4 | 1,4 | 0,54 | 0,46 | 0,37 | 14,10 |
| Алтынтау-1 | 54,01 | 26,31 | 0,88 | 0,29 | 0,34 | 0,50 | 4,21 | 1,52 | 0,29 | 0,21 | 12,06 |
| Обогащенный | 44,77 | 33,91 | 0,98 | - | - | 0,44 | 0,55 | 0,56 | 0,38 | - | 14,88 |

Из табл.1 видно, что каолины Алтынтау отличается от каолина Алтынтау-1 с высоким содержанием щелочных и щелочно-земельных оксидов, которые образуют полевошпатовые минералы. Поэтому каолинов Алтынтау можно рассматривать как комплексное каолин-полевошпатовое сырье.

Рентгенограмма алтынтауского обогащенного каолина, обожженной при температуре 900°C приведен на рис.6.

Как известно, структура каолинита после обжига переходит от октаэдрической формы в тетраэдрическую с образованием большого количества метакаолина и наблюдается некоторое снижение интенсивности исходного (до обжигового) каолина. По этой причине в образце наблюдается увеличение дифракционных линий метакаолина, кварца и незначительное количества мусковита.

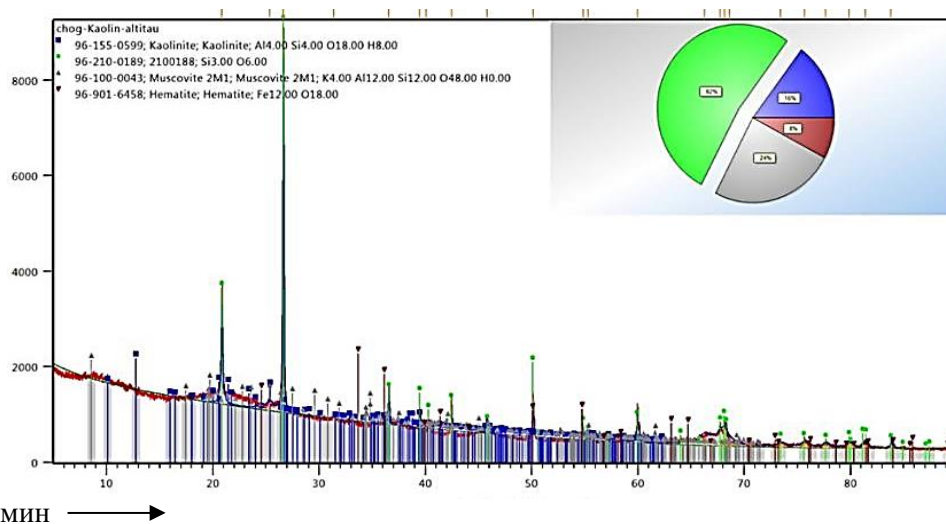


Рис. 6. Рентгенограмма алтынтауского обогащенного каолина, обожженной при температуре 900°C

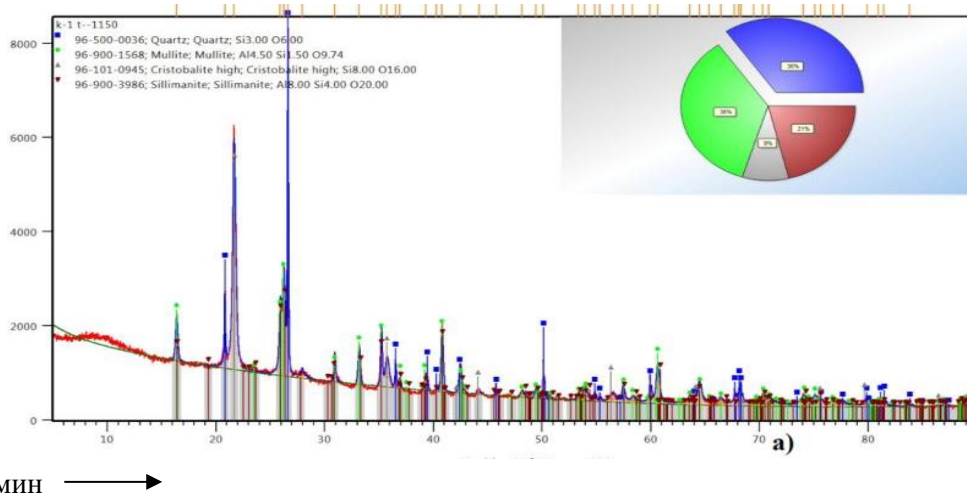


Рис. 7. Рентгенограмма обожженного образца алтынтауского каолина, обогащенного кислотой при 1150°C

Из рис. 7 видно, что основные дифракционные линии принадлежит кристаллу муллита, при повышении температуры интенсивность дифракционных линий муллита увеличивается.

Заключение. При изучении химико-минералогического состава каолина наиболее эффективным методом анализа является

рентгенофазный анализ. По результатам рентгенофазного анализа установлено, что алтынтауский каолин по химико-минералогическому составу является одним из качественных глинистых сырьевых материалов в производстве тонкокерамических, огнеупорных и строительных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУР

1. Каравайко, Г. И. Микробная деструкция силикатных минералов / Г. И. Каравайко // Тр. Ин-та микробиологии им. С. Н. Вернадского. – 2004. – Вып. 12. – С. 172–196.
2. Эминов А.М., Кадырова З.Р., Жуманов Ю.К., Байжанов И.Р.. Исследование обогатимости каолиновых месторождений Заккудук. Журн. “Композиционные материалы” спец.выпуск, Ташкент, 2020, с.109-114.
3. Хожаметова Б.К., Кадырова З.Р., Эминов А.М. Перспективные глинистые сырьевые ресурсы Каракалпакистана для производства керамических стеновых материалов. Огнеупоры и техническая керамика, 2020, № 4-5, с.22-26.
4. Eminov A. M., Baizhanov I. R., Bobomurodova M. T., Kalbaev B. A. Aluminosilicate refractory materials using kaolin raw materials of Uzbekistan. The 2nd International scientific and practical conference “Science and innovation of modern world” (October 26 -28, 2022) Cognum Publishing House, London, United Kingdom. 2022.p.222-228.
5. Эминов А.М., Жуманов Ю.К., Байжанов И.Р., Боймуродова М.Т., Насиров М.У. Перспективы использования каолинов Узбекистана в составе алюмосиликатной керамики.
6. Эминов А.М., Кадырова З.Р., Байжанов И.Р., Курязов З.М., Джаббергенов Ж. Жуманов Ю.К. Олтинтоғ каолин хомашёсини бойитишнинг самарали усулларини танлаш. Композицион материаллар журналы 2020-йил 4-сон. б.148-152.
7. Гиллер Л.Я. Таблицы межплоскостных расстояний. –М.: Недра. -1966. т.2. -264 с.
8. Михеев В.Н. Рентгенометрический определитель минералов. –М.: Госгеолтехиздат. -1957. -868 с.

| | |
|---|-----|
| Сафаров А.М., Тураев Х.Х., Аликулов Р.В., Хужамуродов Ш.Э., Киёмов Ш.Н. Влияние режима отверждения на степень полимеризации полиуретанов | 90 |
| Гафуров Д.Н., Каримова Г.Ш., Бозорова Н.Х. Получение полимерных композиционных материалов на основе различных полимеров и изучение их свойств | 93 |
| Bo'rixonov B.X., Panjiyev A.X., Murodova J.Q., Xidirov Sh.B. Xitozan asosida to'rtlamchi ammoniy tuzlari sintez va ularning biologik faolligi | 97 |
| Ismatov J.F., Djalilov J.X., Qodirov S.M., Asqarov J.A. Muqobil kompozit yonilg'idan vodorod ishlab chiqarish uchun vodorod elektrolezyori (generatori) qurilmasi | 100 |
| 4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов | |
| Yuldoshev B.A., Abdumalikova X.B., Pulatov X.L., Mengliyev Sh.Sh., Igamkulova N.A. Neft va gazni qayta ishlash sanoat korxonalarini oqava suvlarini tozalashda biosorbtsiya usulini qo'llashning ahamiyati | 103 |
| Saynazarov J.Kh., Mirzakulov Kh.Ch., Matchanov Sh.K., Jumaniyazova Kh.K. Prospects of obtaining new products by forced carbonization of production wastes | 105 |
| Мирзаахмедова М.А., Эргашов Ж.Р., Омонов Ш.А., Тошматов Д.А., Исмаилов Б.М. Устойчивость и экологическая пригодность композиций моторных топлив: аспекты синтеза, технология и эксплуатация | 108 |
| Madaminov D.K., Yunusov M.Yu., Ruzmetova A.Sh. Study of properties of barhanna sands of Kushkuyur deposit for production of heat-resistant composite based on them | 111 |
| Eminov A.M., Xokimov A.E. Keramik massalar tarkibida neft shlamidan foydalanish | 113 |
| Matkarimov S.T., Mukhametdjanova Sh.A., Nosirxojaev S.Q., Ochildiev Q.T., Akramov U.A. Thermodynamics of the process of reducing iron-containing components in copper slag using carbon oxide | 116 |
| Соатов Б.Ш., Хасанов А.С., Хакимов К.Ж. Научно-теоретический анализ исследований по обогащению полиметаллических руд Хандизы | 118 |
| Вапаев М.Д., Тешабаева Э.У., Эргашева Х.Т., Боборажабов Б.Н., Исмаилова Л.А. Модификация минеральных наполнителей методом закрепления металлокомплексных соединений | 122 |
| Ismatov J.F., Djalilov J.X., Qodirov S.M., Asqarov J.A. Yengil avtomobil dvigatellarining ekspluatatsion ko'rsatkichlarini muqobil kompozitsion yonilg'ilar qo'llash orqali yaxshilash | 125 |
| 5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов | |
| Рахмонова У.Т., Эргашев М.А., Махситалиева Л.О. Олтин таркибли эритмани кўшимча унсурлардан тозалаш усуллари | 129 |
| Rosilov M.S., Beknazarov H.S., Saparov S.X. Modifikatsiyalangan oltingugurtni fizik-kimyoviy xossalari tadqiqi | 131 |
| Fayziyev J.B., Djalilov A.T., Yodgorov N. Modifikatsiyalangan mis ftalosiyandin pigmentining ¹ H YaMR va ¹³ C YaMR spektri tahlili | 135 |
| Эминов А.М., Кадирова З.Р., Жуманов Ю.К., Эминов Аф.А. Рентгенофазовый анализ Алтынтауских каолинов | 137 |
| Xujamberdiyev Sh.M., Arifdjanova K.S., Mirzaqulov X.Ch. Kalsiy-ammoniy polifosfat olish jarayonining fizik-kimyoviy tahlili | 143 |
| Абдувохидов И.Қ., Холбоев Ю., Губайдуллин Р.Ш. Иккиламчи полиэтилентерефталатдан бисгидроксиэтилентерефталат синтези ва унинг ўртача молекуляр массасини аниқлаш | 146 |
| Жуманиязов А.Б., Тураходжаев Н.Д., Тухтамуродов Б.Т., Сабиров М.З. Получение качественной шероховатости поверхности литейных изделий благодаря модификации оси Z на 3D принтере | 151 |
| Rosilov M.S., Beknazarov H.S. AG-1S markali modifikatorning olish va uning tuzilishini o'rganish | 152 |
| Нуркулов Э.Н. Акрил-стирол сополимер эмульсияси асосида олинган композитнинг каварикланиш коэффициентини ўрганиш | 158 |
| Turaxodjayev N.D., To'rayev A.N., Axmedova M.E., Nosirxo'jayev I.S.A., Murodqosimov R.X., Xudayarov A.Sh. ADC 12 markali alyuminiy qotishmalarini suyuqlantirish uchun gaz pechlariga qoplangan o'tga chidamli materiallarni yeyilish bardoshlilikini sinash | 159 |
| Машаев Э.Э., Абсалямова Г.М., Хакимова Г.Р., Жумаев Д.К. Применение метода ЯМР для изучения структуры бис-карбамата | 163 |
| Ergashev A.Sh., Yettibayeva L.A., Abduraxmanova U.K., Matchanov A.D. Mentolning ba'zi aminokislotalar bilan yangi hosilalari sintezi va ularning tuzilishini tadqiq qilish | 166 |
| Мелиев В.М. Лабораторный стенд для определения объемного износа лап культиватора почвообрабатывающих машин | 170 |
| Bosimova M.B., Umirov N.S., Tashbayeva F.K., Ermatova A.A. (4-((4-(3-(2-arsano-4-nitrofenil)tria-2-enil)fenil)diazenil)benzosulfo natriy reagenti miqdorini immobillanishga ta'siri | 172 |
| 6. Проблемные обзоры | |
| Yoqubov O.M. Qiyin boyitiluvchi ma'danlar va texnogen chiqindilarni qayta ishlashning innovatsion yo'nalishi. 174 | 174 |