

Ўзбекистон

# **K**ompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал  
**Композиционные материалы**

УДК 666.942

## ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОЛИ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ К ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Бозоров Бобурбек<sup>1</sup>, Мухамедбаева Замира Абдулжапаровна<sup>1</sup>,  
Эшмуратова Роза Рейимбердиевна<sup>1</sup>, Алиева Рена Азер кизи<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Янгийерский филиал Ташкентского химико-технологического института

<sup>2</sup>Джизакский политехнический институт

**Аннотация.** Представлены результаты исследования влияния твердых отходов Кунградского содового завода на процессы гидратации и твердения чистого цемента, производимого на Бекабадском цементном заводе. Изучен состав продуктов гидратации и твердения цементного камня, и установлено, что при соответствующих условиях они могут существенно влиять на процессы твердения извести и бетона.

**Ключевые слова:** гидратация, твердения, твердые отходы, алит, трехкальциевый алюминат, кальцинированная сода, гидрат оксида кальция.

**Введение.** Известно [1], что многие бетонные и железобетонные сооружения не требуют таких прочностей, какие могут дать портландцементы марок 400-500. Следовательно, качество высокомарочных портландцементов во многих случаях не позволяет целесообразно применять их в строительных сооружениях. Для того чтобы изготовить большинство бетонных и железобетонных изделий, применяемых в строительных сооружениях, достаточно располагать портландцементом марки 300. Одним из рациональных путей изготовления цементов средних и невысоких марок является «разбавление» портландцементов высоких марок не дефицитными, наиболее дешёвыми добавками, например, карбонатными породами, кварцевым песком и другими минеральными веществами [2, 3]. В последнее время в нашей стране и в государствах СНГ уделяется исключительно большое внимание этому вопросу, поскольку технология их производства является топливно-энергосберегающей, так как при производстве многокомпонентных цементов расход топлива сокращается на 25-30%, что в масштабе Узбекистана может составить несколько млн.т условного топлива в год. Эта тенденция развития производства вяжущих имеет место и за рубежом [4, 5].

В связи с возникшей проблемой снижения энергозатрат на производство цемента во многих странах начали заменять часть клинкера компонентами, способными связывать выделяющийся при гидратации клинкера гидроксид кальция. В качестве таких компонентов используются природные или искусственные материалы, содержащие активный кремнезем, алюмосиликатное стекло и другие, способные к взаимодействию с гидроксидом кальция с образованием

практически нерастворимых типов гидросиликатов кальция [6].

Практическое отсутствие в некоторых районах Республики Узбекистан и Средней Азии металлургических, топливных шлаков и других отходов промышленных предприятий, традиционно применяемых в качестве минеральных добавок цементов, имеет перспективу для использования кальций карбонат содержащие твердые отходы производства кальцинированной соды. Одним из наиболее главных направлений утилизации жидких и твердых отходов содового производства является использование их в производстве строительных материалов.

**Объекты и методы исследования.** Данная работа посвящена разработке оптимальных составов комплексной активной минеральной добавки к портландцементу на основе вторичных известняков и твердых отходов Кунградского содового комбината, созданию нового класса эффективных цементов, обладающих высокой прочностью, исследованию кинетики процессов гидратации и твердения, фазообразования затвердевшего цементного камня.

Для исследования объектами были выбраны: бездобавочный цемент Бекабадского цементного завода; твердые отходы Кунградского содового производства. Для проведения экспериментов применялись современные методы анализа сырьевых смесей и продуктов реакций. Химический анализ проводили по ГОСТ 5382-91. Зависимость свойств цементов от отдельных факторов изучали в соответствии ГОСТ 310.4-85, ГОСТ 310-89. Прочность цементов определяли на малых образцах - кубиках 2х2х2 см состава 1:0, а их опытных партий на стандартных образцах размером 4х4х16 см состава 1:3, при В/Ц=0.4.

Хранение образцов – воздушно-влажное. Испытывали образцы через 3, 7, 28 суток. Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли  $\text{CuK}\alpha$ -излучение ( $\beta$ -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ( $\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°. ИК спектры испытуемых образцов снимали на приборе - Nicolet IS50 FTIR Advanced KBr Gold spectrometer + Nicolet Continuum, Производитель –Thermo Scientific (USA). Образцы исследуемых исходных сырьевых материалов применялись в виде прессованных таблеток с KBr.

**Полученные результаты и их обсуждение.** Получение кальцинированной соды по аммиачному методу отличается низкой степенью использования сырья с образованием значительного количества отходов: шламы дистиллерной суспензии в виде раствора солей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  в соотношении 2:1; шлам рассоло очистки, отсев карбонатного сырья, отходы гашения извести, следует отметить различную природу карбоната кальция в составе твердых отходов. Примерно 60%  $\text{CaCO}_3$  является продуктом химической реакции, т.е. вторичный карбонат, остальная часть представлена первичным карбонатом кальция, не разложившимся при обжиге извести. Вторичные известняки состоят на 80-95% из карбоната

кальция, гидрата оксида кальция и гипса. Анализ химического состава более 50 проб, отобранных из шламонакопителей показал, что исследуемые образцы по содержанию основных оксидов -  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  - практически однородны и отвечают требованиям для получения цемента [7].

В связи с этим нами были проведены исследования по использованию отходов содового производства для получения комплексной добавки к портландцементу. Минералогический состав цемента, по данным завода изготовителя, % масс.:  $\text{C}_3\text{S}$  - 50,0-54,4;  $\text{C}_2\text{S}$  - 14,2-18,2;  $\text{C}_3\text{A}$  - 6,0-6,8;  $\text{C}_4\text{AF}$  - 11,6-12,0. Химический состав цемента, % масс.:  $\text{SiO}_2$  - 22,63;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4,03;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 4,08;  $\text{CaO}$  - 64,05;  $\text{MgO}$  - 2,03;  $\text{SO}_3$  - 1,32;  $\text{R}_2\text{O}$  - 0,7; нерастворимый остаток - 0,1-0,7. По результатам испытаний в аккредитованной лаборатории прочность стандартных образцов цементно-песчаного раствора из исходного цемента составляет: после тепловлажностной обработки - при изгибе 6,2 МПа, при сжатии - 25,5 МПа; после 28 суток твердения при нормальных условиях - при изгибе 6,3 МПа, при сжатии 43,6 МПа. Химический состав твердых отходов содового производства, % масс.:  $\text{SiO}_2$  - 0,10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,01;  $\text{CaO}$  - 79,25;  $\text{MgO}$  - 10,18;  $\text{SO}_3$  - 0,1;  $\text{R}_2\text{O}$  - 0,39;  $\text{Cl}$  - 0,31; п.п.п. - 0,20. Химический состав известняка % масс.:  $\text{SiO}_2$  - 0,38;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,08;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,14;  $\text{CaO}$  - 55,27;  $\text{SO}_3$  - 0,1;  $\text{R}_2\text{O}$  - 0,51; п.п.п. - 43,52.

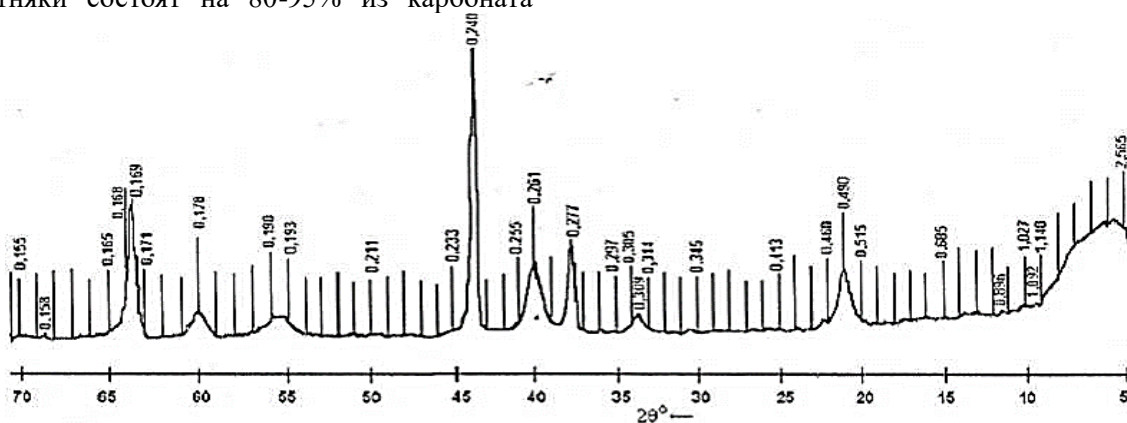


Рис.1. Рентгенограмма твердого отхода Кунградского содового завода

Рентгенограмма твердого отхода характеризуется следующими межплоскостными расстояниями, характерными для: кальцита ( $d/n=0,305$ ; 0,198; 0,190; 1,58 nm), гидроксида кальция ( $d/n=0,193$ ; 0,178; 0,169; 0,155 nm), сульфата натрия ( $d/n=0,277$ ; 0,233; 0,190; 0,178; 0,169; 0,158; 0,155 nm), карбоната натрия ( $d/n=0,297$ ; 0,261; 0,255; 0,178; 0,168; 0,158 nm), сульфата калия ( $d/n=0,240$ ; 0,193; 0,169; 0,168; 0,158 nm),

карбоната калия ( $d/n=0,297$ ; 0,261; 0,178; 0,168; 0,155 nm) и хлорида кальция ( $d/n=0,345$ ; 0,305; 0,233; 0,190; 0,178; 0,169; 0,155 nm). Рентгенофазовый анализ показывает, что присутствие твердых отходов содового производства в цементном камне может изменить фазовый состав гидратных новообразований в сторону увеличения количества гидросиликатов кальция.

С целью повышения прочности и снижения себестоимости портландцемента нами синтезирована активная минеральная добавка из шихты наиболее широко распространенного и недефицитного сырьевого материала, а именно, известняка, твердых отходов содового производства Кунградского завода. Смесь известняка, твердых отходов содового

производства перемешивали и измельчали в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности порядка 300 см<sup>2</sup>/г. Для выявления оптимального количества твердых отходов Кунградского содового завода были приготовлены 7 смешанных портландцементных композиций с содержанием добавки 1, 3, 5, 10, 20, 30%.

Таблица 1

Влияние добавок на механическую прочность Бекабадского портландцемента

№	Состав, %			Количество образцов	Механическая прочность на сжатие МПа, сут.		
	Цемент Д0	Известняк вторичный	Твердый отход		3	7	28
1	100	-	-	5	40.02	42.5	54.5
2	80	10	10	6	42,5	47.5	50
3	60	20	20	6	28.7	42.5	65
4	40	30	30	6	29,8	35	78.5
5	90	10	-	6	52.5	37.5	25
6	90	-	10	6	53.75	50	66.6
7	80		20	6	25.2	28.75	51.25

Из приведенных данных следует (табл.1), что в 28 суточном возрасте цемент с добавкой 10 % ТОС в качестве интенсификатора твердения имеет прочность 66,6 МПа, при 20 процентах прочность составляет 51,25 МПа, что также выше прочности бездобавочного портландцемента, равного в 28 суточном возрасте 44,5 МПа. Во второй серии опытов мы решили получить комплексную активную добавку с использованием твердого отхода и вторичного известняка содового завода. С этой целью мы разработали 3 состава с содержанием вторичного известняка 10, 20, 30 % и твердого отхода в количестве также 10, 20 и 30 %. Как показали результаты, комплексная добавка более эффективна. В 28 суточном возрасте оптимальной является комплексная добавка состава 30% известняка и 30% твердого отхода. Гидратационная активность многокомпонентных цементов оценивалась по количеству воды, связанной в гидратные новообразования, для определения которой образцы через

соответствующие сроки твердения подвергали сушке (105-110°C) и прокаливанию в муфельной печи при температуре 800°C.

**Резюме.** Скорость гидратации вяжущих веществ характеризует, как известно, способность их затвердевать в определённые сроки в прочные тела. Рассматривая в этом отношении результаты проведенных экспериментальных исследований, можно утверждать, что твердые отходы содового производства, взаимодействуя с продуктами гидратации клинкерных минералов, могут оказать при соответствующих условиях существенное влияние на процесс отвердевания изделий, растворов и бетонов. Полученные результаты позволяют сделать заключение о возможности использования твердых отходов содового производства до 30%, без снижения марки исходного портландцемента, что диктует необходимость рекомендовать к промышленной проверке оптимальные составы указанных цементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Акрамов Э.М. Вопросы энергосбережения на предприятиях АК «Узстройматериалы»//Материалы V - Международной Центрально-Азиатской конференции «Цементная промышленность и рынок». - Т. 2005. -С. 3-10.
2. Кузнецова Т.В. Основные направления развития химии и технологии цемента. // Технологии бетонов. 2014. № 11 (100). С. 46–49.
3. Бобакулов А. А. Многокомпонентные цементы на основе промышленных отходов. Автореферат. Ташкент 1999. № 11-12. -С.25-94.
4. Horst-Michael Ludwig, Wensheng Zhang. Research review of cement clinker chemistry // Cement and Concrete Research. 2015. № 78. P. 24–37
5. Искендеров А.М., Атакузиев Э.Т., Атакузиев А.Т. Отходы содового производства для изготовления строительных материалов. // Журнал Вестник ККОАН РУз, 1998. №7. С. 104-108.
6. Kadri E.H., Aggoun S., Schutter G., Ezziane K. Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration// Mater. and Struct. N.: 2010, - Т.43. - С. 665-673.
7. Утениязова Г.К., Атакузиев Э.Т., Искендеров А.М. Коррозионная стойкость карбонатного цементного камня, модифицированного хлористым кальцием в растворах сульфата натрия, хлористого магния // Журнал Вестник ККОАН РУз, 2000, №4. -С.19-20.

- Rasulov A.X., Abdulhaqova Sh.B.** Mahalliy xomashyolardan foydalanib mashinasozlik detallari uchun polimer kompozit materiallarni ishlab chiqarish texnologiyasini takomillashtirish ..... 67
- Panjiev O.X., Salimova S.A., Negmatov S.S., Talipov N.H.** Kompozitsion yengillashtirilgan tamponaj materiallari olish va ularning xususiyatlarini o'rganish ..... 71
- Абед Ф.Ж., Иногамов С.Е., Туреева Г.А.** Разработка оптимального состава фито-плёнок на основе жидкого экстракта Алоэ и метилурацила ..... 74
- Тухтаев Ф.С., Нурназарова Г.У., Маматова М.Х., Негматов С.С.** Получение композиционных активированных сорбентов на основе скорлупы арахиса и древесной щепы айланты и исследование их адсорбционных свойств ..... 78
- Хожамбергенов Б.Е., Бегдуллаев А.К., Шамуратов Ш.Т., Кошанова Б.Т., Эркаева Н.А., Туракулов Б.Б., Эркаев А.У.** Комплексная очистка Караумбетской рапы дистиллированной жидкостью и известковым молоком с оптимизацией технологических параметров процесса ..... 82
- Halikulov U., Ubaydullaev M., Ruklinskaya E., Musayev E, Muxametjanova Sh.A.** Morphology of phase constituents and their structural-functional implementation in chromium-molybdenum steel after various thermal treatments ..... 85
- Гафурова Д.А., Юсупова Н.М., Курбанов Х.Г., Шахидова Д.Н., Рустамов М.К., Гуломова И.Б.** Получение сорбента для сорбции Mo(VI) на основе модифицированного поливинилхлорида ..... 88
- Shodiyev A.N., Voxidov B.R., Saidaxmedov A.A., Turobov Sh.N., Abdullayev Z.O.** Mis kuporosi tashlandiq eritmasidan nikelni cho'ktirishni tadqiq qilish ..... 91
- 4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов**
- Umirova Sh.Sh., Amonov M.R.** Mahalliy gil kukunlari asosida samarali sorbentlar olish va ularni tadqiq qilish.. 96
- Kodirov O.Sh., Mardiev U.K., Isakulova M.Sh., Sharifov A.X.** Chiroqchi tumani dala shpatlarining kimyoviy–minerologik tarkibi va ularning seolit sintezidagi qo'llanilishi ..... 99
- Yakubov M.M., Jumaeva X.Yu., Yoqubov O.M., Maksudxodjaeva M.S.** Yoshlik I karyerining mis-porfirli rudalarini qayta ishlashning kombinatsiyalangan flotatsiya sxemasi ..... 101
- Бозорова Г.Т., Икрамов А., Тураев Т.Б., Рахимов Х.Н.** Очистка растворов диэтанолamina от коррозионно-активных веществ методами ионного обмена и фильтрации ..... 104
- Негматова К.С., Мусабеков Д.Х., Негматов С.С., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю.** Проведение опытно-лабораторных испытаний композиционного деэмульгатора, созданного на основе местного сырья, в объектах АО “Узметкомбинат” ..... 109
- Parpiyev M.M., Saydakhmedov R.Kh., Saidakhmedova G.R., Vinod S.** Improving operational efficiency through the robotization (automation) of the termoplast 1300T WIZ machine ..... 111
- Жумаева А.А., Амонов М.Р.** Модификацияланган базальт билан тўлдирилган ПВХ композицияларини қайта ишлашда уларнинг технологик хоссаларини тадқиқ қилиш ..... 114
- Ташбаева Ш.К., Курбанова Л.М.** Структурообразование в концентрированных суспензиях Навбахорских глин в присутствии высокогидролизованного полиакрилонитрила модифицированного глицерином (препарат РС -2 -3) ..... 116
- Бозоров Б., Мухамедбаева З.А., Эшмуратова Р.Р., Алиева Р.А.** Об эффективности использования твердых отходов промышленности в роли комплексной добавки к портландцементу ..... 119
- 5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов**
- Негматов С.С., Мусабеков Д.Х., Негматова К.С., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю.** Микроскопическое исследование механизма разрушения водомасляной эмульсии и коалесценции капель под действием композиционного деэмульгатора ..... 122
- Комолова Г.К., Юсупова Л.А.** Газохроматографическое исследование фракций пиролизного дистиллята, разделённых методом сухой экстракции при различных температурах ..... 125
- Munosibov Sh.M., Ixamov M.A., Matkarimov S.T., Karimjonov B.R., Maksudov Sh.A.** Po'lat eritish changlari tarkibidagi temir asosli birikmalarni vodorod yordamida tiklash jarayonining tadqiqoti ..... 129