УДК: 7642:(666.9.045; 666)

ОЦЕНКА СЫРЬЕВОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Нажимова Сарбиназ Караматдиновна
Базовый докторант, Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан
Абылова Амина Жанабаевна
д.ф.т.н. (PhD), Заведующая лабораторией «Химия», Каракалпакского научно-исследовательского института естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан
Ниязымбетова Салтанат Аллияровна
Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан соискатель
ORCID: 0009-0002-0919-828X

Аннотация. Для изучения свойств местных сырьевых материалов, предназначенных для получения гидравлических вяжущих, были исследованы известняк, глина и отходы содового производства (ОСП). В статье представлена комплексная оценка природных и техногенных материалов, характерных для условий Республики Каракалпакстан, эти компоненты рассматриваются как предполагаемая сырьевая база для разработки эффективных гидравлических вяжущих веществ: известняк — как источник CaO, глина — как пуццоланово-активная добавка, а отход содового производства — как щелочной активатор. В работе использован комплекс физико-химических методов исследования, включающий рентгенофазовый анализ (XRD), ДТА (дифференциальный термический анализ) и ИК-спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Полученные результаты служат научным обоснованием технологической пригодности исследованных материалов, а также позволяют оценить возможности их применения в производстве гидравлических вяжущих веществ.

Ключевые слова: гидравлические вяжущие вещества, известняк, глина, содовый отход, портландцемент, природные и техногенные материалы.

Аннотация. Гидравлик боғловчи моддаларни ишлаб чиқаришда қўлланилиши мумкин бўлган маҳаллий хомашё материалларининг хусусиятларини ўрганиш мақсадида известняк, глина ва сода саноати

чиқиндилари (ССЧ) тадқиқ этилди. Мазкур мақолада Қорақалпоғистон Республикаси шароитига хос бўлган табиий ва техноген материалларнинг комплекс баҳолаш натийжалари келтирилган. Ушбу материаллар гидравлик боғловчи моддалар учун эҳтимолий хомашё базаси сифатида кўриб чиқилади: оҳактош— CaO манбаи сифатида, глина — пуццолан фаол қўшимча сифатида, сода саноати чиқиндилари — ишқорий активатор сифатида. Ушбу ишда физик-кимёвий тадқиқот усуллари мажмуаси қўлланилди, жумладан рентгенфазавий таҳлил (XRD), дифференциал термик таҳлил (DTA), инфрақизил (ИК) спектроскопия ва сканерловчи электрон микроскопия (SEM). Олинган натижалар тадқиқ қилинган материалларнинг технологик яроқлилигини илмий асослашга ҳамда уларнинг гидравлик боғловчи моддалар ишлаб чиқаришда қўлланиш имкониятларини баҳолашга хизмат қилади.

Калит сўзлар: гидравлик боғловчи моддалар, оҳактош, глина, сода ишлаб чиқариш чиқиндиси, портландцемент, табиий ва техноген материаллар.

Abstract. To study the properties of local raw materials intended for obtaining hydraulic binders, limestone, clay, and soda production (SOD) waste were studied. The article presents a comprehensive assessment of natural and technogenic materials characteristic of the conditions of the Republic of Karakalpakstan, considering these components as a potential raw material base for the development of effective hydraulic binders: limestone as a source of CaO, clay as a putzolan-active additive, and soda production waste as an alkaline activator. A complex of physicochemical research methods was used in this work, including X-ray diffraction analysis (XRD), differential thermal analysis (DTA), infrared (IR) spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The obtained results provide a scientific basis for the technological suitability of the studied materials and make it possible to assess their potential for use in the production of hydraulic binders.

Keywords: hydraulic binders, limestone, clay, soda waste, Portland cement, natural and technogenic materials

Введение

Растущие темпы строительства жилищных и промышленных объектов в республике Каракалпакстан приводят к потреблению огромного количества материалов, изделий и конструкций, изготовляемых из сырья минерального происхождения. Для успешного использования техногенно-минеральных отходов требуется разработка научно обоснованных инновационных решений по созданию ресурсных и энергосберегающих технологий производства качественных строительных материалов. На сегодняшний день наиболее востребованным материалом в строительной промышленности

ISSN 3030-3907

являются портландцемент и его разновидности при строительстве зданий и сооружений.

В научных литературах подтверждается эффективность использования отходов промышленности, глин и известняков местного происхождения в составе вяжущих материалов. Например, как показали исследования Юнусова и др. [1] термогравиметрическое поведение содовых отходов, Кенжаев и Мирзакулов [2] провели ДТА-анализ каолиновых глин Узбекистана, в то же время работы Vogler и соавт.[3], а также Scrivener и др.[4] на международном уровне демонстрируют значимость термического анализа в исследовании цементных систем и карбонатных материалов.

Согласно обзору Portland Cement Association, молотый известняк ускоряет гидратацию цемента, способствует образованию карбоалюминатов и уплотнению структуры цементного камня. При содержании до 15 % он обеспечивает быстрый набор прочности и позволяет снизить выбросы CO_2 за счёт сокращения доли клинкера. [5]

Целью данной работы является исследование химико-минералогического состава местных сырьевых ресурсов для предположение возможности получения в производстве гидравлических вяжущих материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ. С целью изучения сырьевых материалов и разработки новых составов клинкерных наполнителей в качестве основных сырьевых компонентов исследовались извесняк «Джамансайского» месторождения и глина «Белтауского» месторождения, а также использовали как модифицирующую добавку отход содового производства ООО «Кунградский содовой завод».

В работе использован комплекс физико-химических методов исследования, включающий рентгенофазовый анализ (XRD), ДТА (дифференциальный термический анализ) и ИК-спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) [6-9]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГА) проводились на анализаторе STA PT-1600 Германия в диапазоне температур от 30 °C до 1000 °C при скорости нагрева 10 °C/мин.

Все методы направлены на комплексную оценку термической стабильности, реакционной способности и совместимости сырьевых компонентов для разработки устойчивых цементных систем. Эти методы анализов являются универсальными и к настоящему времени более современными методами исследования составов твердых материалов. По результатам исследований отмечена достаточная чистота образцов исследуемых минералов и их пригодность для использования в производстве

ISSN 3030-3907

вяжущих строительных материалов.

Основная задача изучить возможности получения гидравлических вяжущих веществ с использованием природного и техногенного сырья на территории республики Каракалпакстан и определить формирование их гидратационную структуру на основе химического состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. По результатам проведенных анализов выявлены некоторые предположение и научные выводы касательные к основным компонентом изучаемых материалов. Химический анализ исследуемых минералов был выполнен в соответствии с требованиями ГОСТ 5382-2019 Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. [6]. Результаты анализа представлены в табл.1.

Известняк почти полностью состоит из кальция CaO около 95 %. Такое содержание говорит о его высокой чистоте и подтверждается большим количеством выделяющегося CO_2 при прокаливании. Примесей в известняке мало: кремнезёма и оксида алюминия в нём меньше 3 %, что делает его «чистым» карбонатным сырьём.

Глина, напротив, богата кремнезёмом 57 % и оксидом алюминия 17 %. Это подтверждает, что она относится к алюмосиликатным породам. Железо около 7 % придаёт ей характерный красновато-бурый оттенок. Кроме того, в составе есть калий, натрий и магний, что связано с примесями слюдистых минералов. Потери при прокаливании 12 % и наличие связанной воды тоже соответствуют типичным свойствам глин.

ОСП — материал с высоким содержанием кальция 66 % и магния 2,8 %. Однако в отличие от известняка, в нём много потерь при прокаливании 28 %, что указывает на присутствие органических примесей. Содержание кремнезёма и алюминия в нём очень низкое, поэтому по составу он ближе к кальциевым продуктам с минимальной долей алюмосиликатов.

Таблица 1

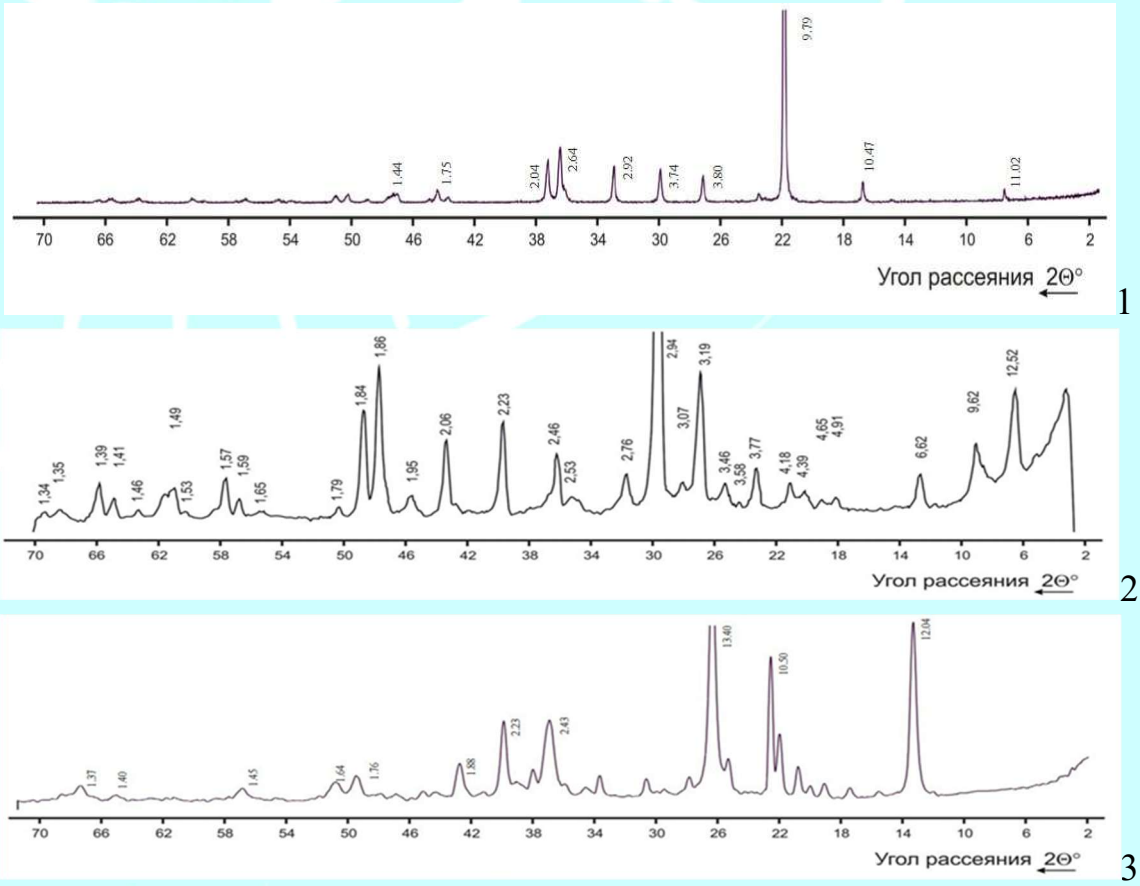
Химический анализ исследуемых минералов

Оксиды		Наполнители		
		ОСП	Известняк	Глина
Массовое содержание в % на воздушно	SiO_2	0,33	0,77	57,4
	TiO_2	<0,01	0,25	0,94
	Al_2O_3	0,60	2,97	17,3
	Fe_2O_3	<0,01	2,09	6,98
	MgO	2,82	1,62	3,33
	MnO	0,01	0,07	0,03
	CaO	66,17	95,2	11,8

ISSN 3030-3907

	Na_2O	1,21	0,56	0,46
	K_2O	0,06	0,95	2,83
	P_2O_5	<0,01	0,22	0,13
	$SO_{3,\text{общ}}$	<0,10	1,20	1,23
	$SO_{3,\text{сульфат}}$	<0,10	0,75	1,10
	П.П.П.	28,12	35,10	12,12
	H_2O,320° C	1,54	1,94	4,76
	CO_2	6,32	30,39	<0,20

Определение химического состава проводилось в различных областях зёрен как в центральных, так и в периферийных частях частиц. Такой подход позволил выявить возможную неоднородность распределения примесных компонентов и уточнить минералогическую характеристику исследованных наполнителей (рис.1).



1 2 3

Рис. 1. Дифрактограмма наполнителей: 1 – известняк; 2 - глина; 3 - ОСП

Дифрактограмма №1 подтверждает, что образец представлен в основном кальцитом: интенсивный пик при d около 3,04 Å и линии в области 2,9–2,7 Å и 2,2–2,1 Å соответствуют карбонату кальция. Это полностью согласуется с химическим анализом, содержание CaO около 95 %, высокий CO_2. Слабые пики при 12,5–9,8 Å и 6,6 Å отражают присутствие глинистых

ISSN 3030-3907

минералов, а линии в районе 3,34–3,07 Å — кварца. В целом образец характеризуется как высококальцитовый известняк с минимальными примесями.

Дифрактограмма исследуемого образца №2 свидетельствует о преобладании глинистых минералов. Наиболее характерные пики при d около 12,5 и 9,6 Å соответствуют базальным отражениям смектитов и гидрослюд, а интенсивный рефлекс при 6,6 Å подтверждает присутствие каолинита. Эти данные указывают, что основу минерального состава составляет алюмосиликатная фаза. Помимо глинистой матрицы, фиксируются дополнительные пики: линия при 3,34 Å и ряд слабых отражений в интервале 3,19–3,07 Å связаны с кварцем, а сигналы в области 2,9–2,7 Å — с незначительным содержанием карбонатов. Слабые пики в диапазоне 1,84–1,34 Å обусловлены присутствием второстепенных минералов.

На дифрактограмме №3 фиксируются интенсивные пики при d = 3,04 Å и 2,88 Å, соответствующие кальциту. Дополнительные отражения при 2,49 Å, 2,43 Å и 2,23 Å также характерны для кальцита. Линия при 3,40 Å подтверждает присутствие карбонатной фазы.

В области малых углов наблюдаются слабые пики при 12,04 Å и 10,50 Å, которые могут быть связаны с глинистыми минералами. Отражения при 1,88 Å, 1,76 Å, 1,64 Å, 1,45 Å, 1,40 Å и 1,37 Å соответствуют кварцу и второстепенным силикатным фазам.

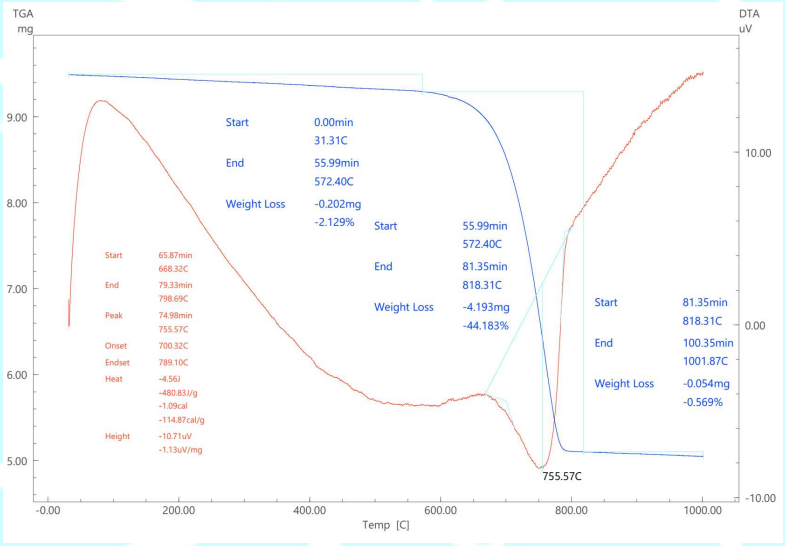
На термограмме наполнителей (рис 2) в образце № 1 до ~572 °C наблюдается небольшая потеря массы ~2,1 %, связанная с удалением влаги и кристаллизационной воды. 572–818 °C фиксируется интенсивная потеря массы ~44%, что указывает на разложение карбонатов с выделением CO_2. Пик процесса приходится на ~755 °C. После ~818 °C масса изменяется незначительно ~0,5 %, что свидетельствует о завершении основных термических реакций и стабилизации материала.

Образец №2, до ~528 °C — небольшая потеря массы ~7,8 %, связанная с удалением влаги и разложением лёгколетучих веществ. 528–796 °C — основная потеря массы ~35,7 %, вызванная разложением карбонатов и выделением CO_2. После ~796 °C — изменения минимальны ~1,2 %, что говорит о завершении основных реакций. На кривой DTA видны тепловые эффекты при ~412 °C и ~678 °C, соответствующие ключевым стадиям разложения и фазовых превращений.

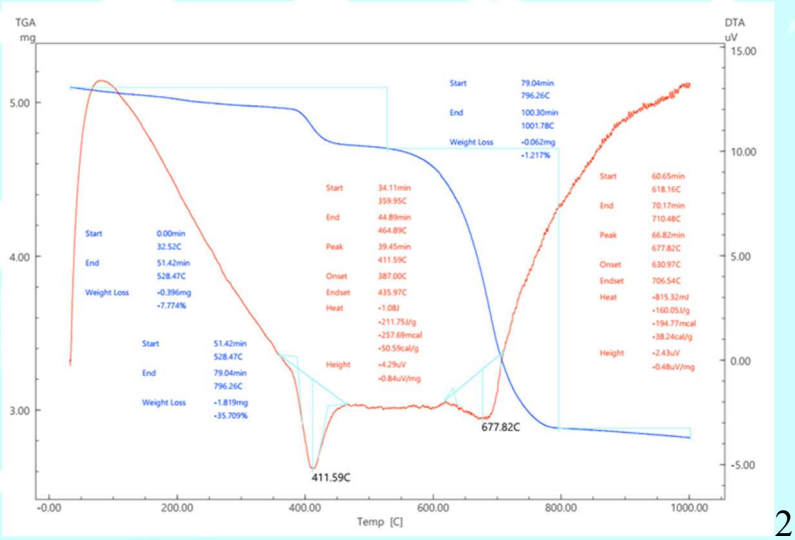
Образец №3, до ~380 °C — потеря массы около 5 %, связанная с удалением влаги и органических примесей. 380–600 °C — потеря массы ~4,2 %, обусловленная дегидратацией и частичным разложением минералов. 600–

ISSN 3030-3907

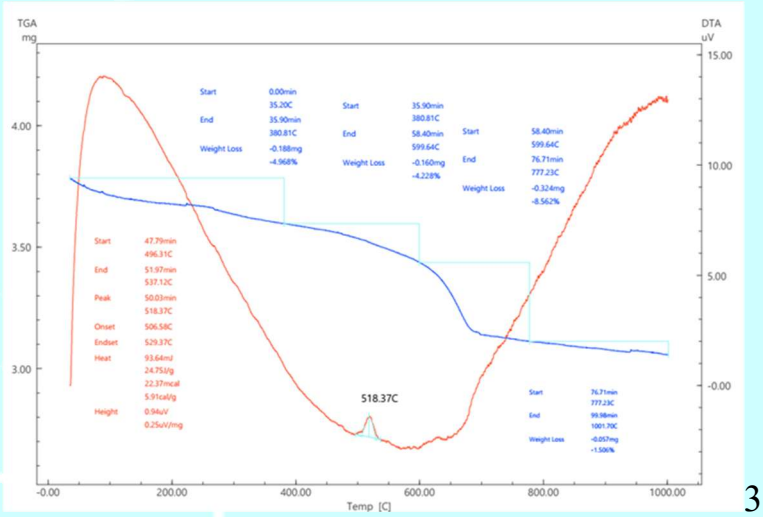
777 °C — потеря массы ~8,6 %, связанная с разложением карбонатов и выделением CO_2. После ~777 °C — изменения минимальные (~1,5 %), материал термически стабилен.



1



2



3

Рис. 2. Термограммы наполнителей: 1 – известняк Джамансайского региона; 2- ОСП Кунградского содового завода, 2-глина Белтауского региона.

ISSN 3030-3907

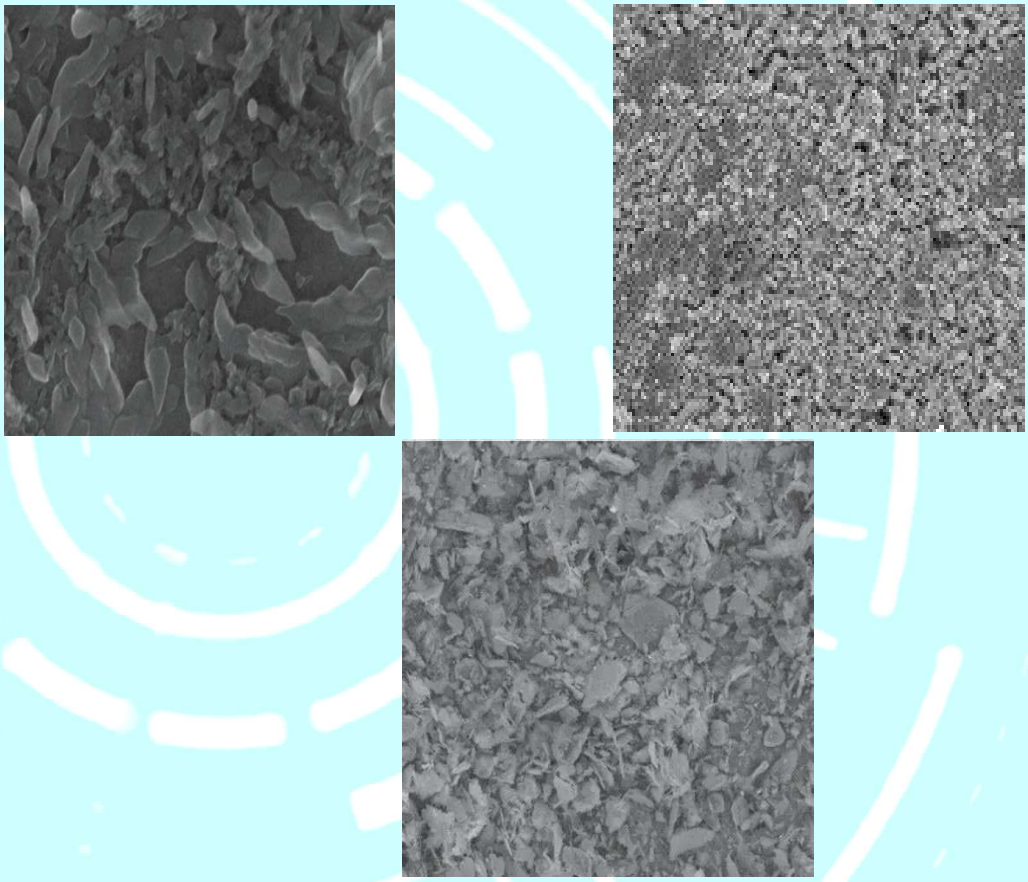


Рис. 3. СЭМ исследуемых материалов: 1 – известняк, 2 – глина; 3 –ОСП.

Известняк состоит в основном из зерен пластинчатой и угловатой формы. Их размер колеблется от нескольких до нескольких десятков микрометров. Зерна местами срастаются друг с другом, что указывает на неоднородную структуру. Встречаются и более мелкие частицы, вероятно связанные с примесями глинистых минералов. Между зернами заметны отдельные поры, хотя в целом структура выглядит плотной, что характерно для осадочных карбонатных пород, он представлен в основном кальцитом с пластинчатой морфологией кристаллов, небольшим количеством примесей и остаточной пористостью.

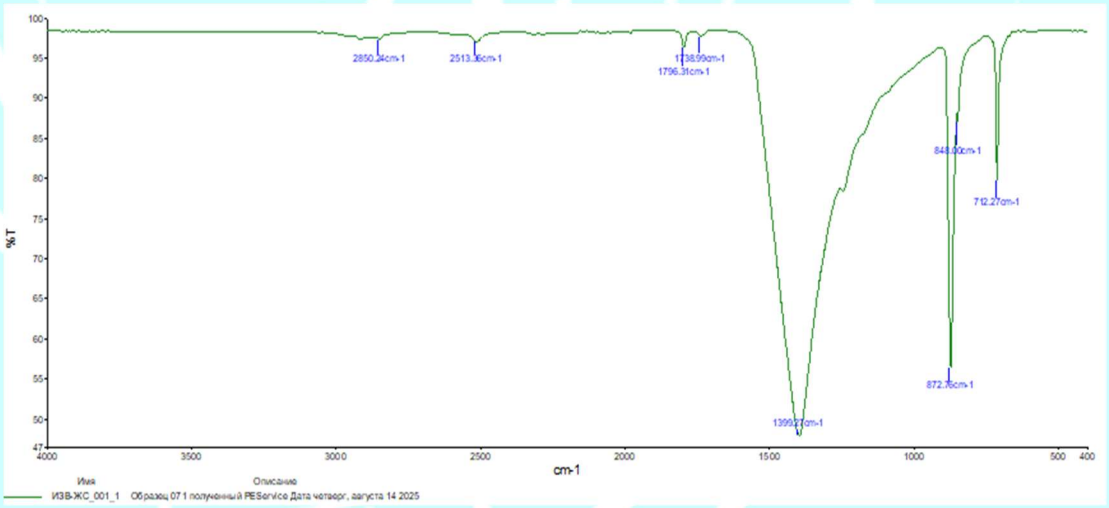
На снимке видно, что отходы содового производства имеют рыхлую, неоднородную структуру. Частицы представлены в основном в виде мелкодисперсных агрегатов неправильной формы. Размер частиц варьируется от субмикронных до нескольких микрометров. Местами наблюдается их уплотнение и образование комковатых структур. Такая морфология указывает на высокую степень дисперсности материала и наличие значительной удельной поверхности, что может способствовать его реакционной активности.

Частицы глины имеют пластинчатую и чешуйчатую форму. Их размеры колеблются от очень мелких до нескольких микрометров. Частицы распределены неравномерно: где-то они образуют рыхлые скопления, а

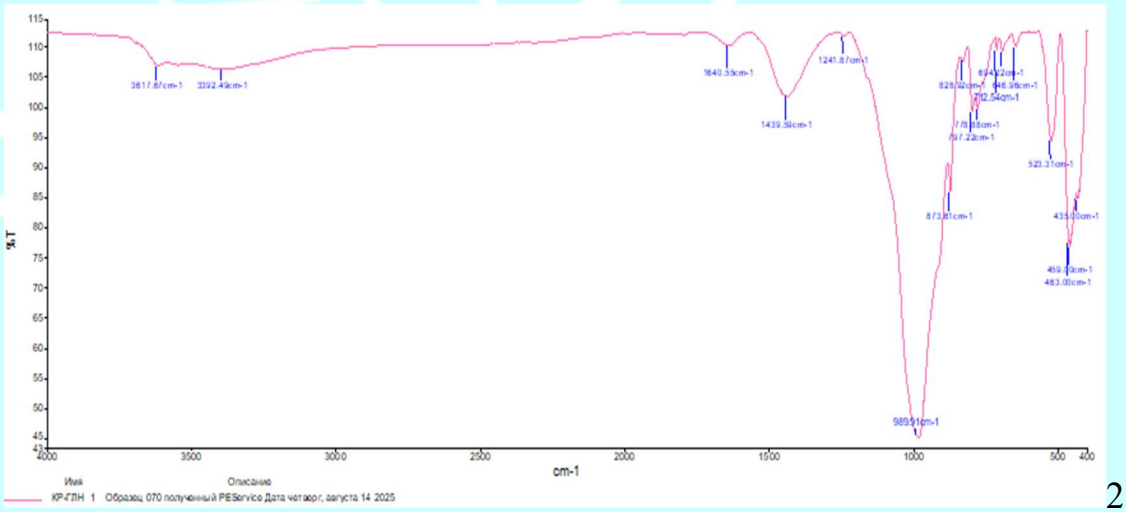
ISSN 3030-3907

местами — более плотные участки. Между частицами заметны пустоты, которые придают структуре пористость. Благодаря этому глина способна удерживать влагу и проявлять высокую реакционную активность.

Спектроскопический анализ известняка выявил характерные полосы карбонатных соединений: 1398, 872 и 712 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям кальцита. Отмечены также комбинационный тон при ~1795 см$^{-1}$ и слабые полосы в области 2913–2850 см$^{-1}$ С–Н-группы. Дополнительная полоса при 844 см$^{-1}$ может быть связана с присутствием доломита или силикатных примесей, что требует уточнения другими методами ТГА, РФА (рис-4).



1



2

ISSN 3030-3907

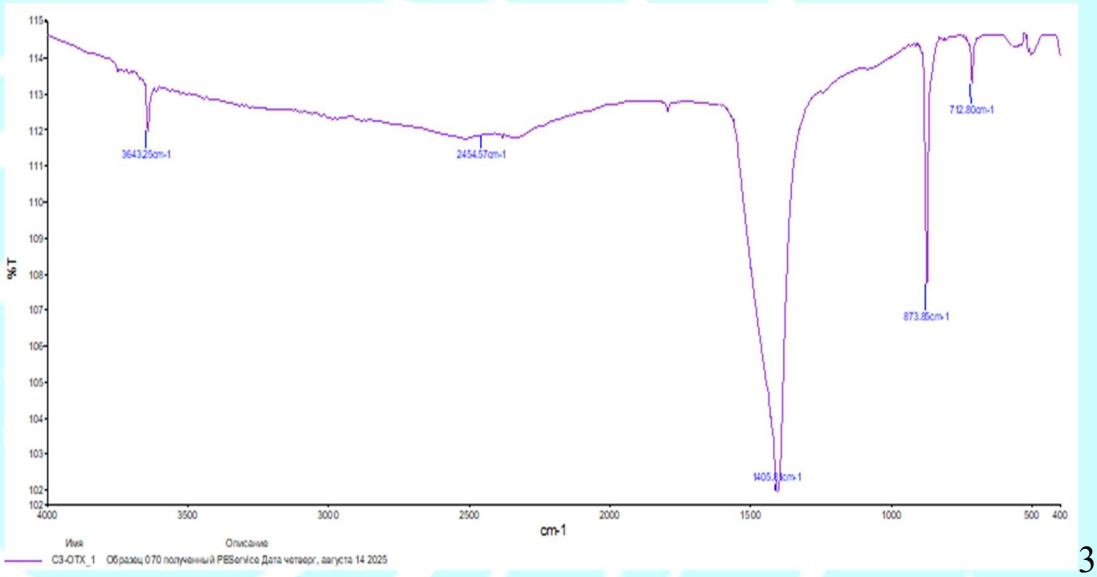


Рис-4. ИК-спектры 1-известняка; 2-глины; 3-отхода содового производства.

Пики около 3617 и 3629 $см^{-1}$ в спектре глины связаны с гидроксильными группами, полоса при 1640 $см^{-1}$ отражает присутствие адсорбированной воды, а сигнал в районе 1439 $см^{-1}$ указывает на карбонатные примеси. Наиболее выраженный пик около 1030 $см^{-1}$ соответствует колебаниям Si–O в слоистой структуре глины, а дополнительные полосы в области 875–777 и 540–460 $см^{-1}$ подтверждают наличие связей Al–OH, Si–O–Al и Al–O, что типично для природных глинистых минералов.

В ИК спектре ОСП интенсивная полоса при 1450 $см^{-1}$ и диагностические пики кальцита при 873 и 712 $см^{-1}$, что подтверждает преобладание $CaCO_3$ в составе материала. Узкая полоса при 3643 $см^{-1}$ указывает на наличие гидроксидных групп, связанных с примесью портландита $Ca(OH)_2$, а слабая особенность в области 2454 $см^{-1}$ отражает взаимодействие с CO_2. Совокупность данных указывает, что исследованный образец типичен для отходов содового завода и представлен алюмосиликатной матрицей с преобладанием кальцита и примесью гидроксида кальция.

ВЫВОДЫ. Химический и фазовый анализ Джамансайского известняка показывает высокое содержание CaO (более 95 %), что характерно для чистых карбонатных пород и подтверждает возможность его использования в портландцементе, согласуясь с наблюдениями Оразымбетовой и Искандаровой [10]. ДТА и XRD Белтаусской глины выявили алюмосиликатные фазы, что подтверждает её пуццоловую активность и потенциальное применение как корректирующей добавки. Техногенные отходы содового производства содержат сульфат- и

ISSN 3030-3907

хлорсодержащие соединения, которые могут положительно влиять на гидратацию и структурообразование, как отмечено в работе Абыловой и Туремуратова [11].

Анализы XRD и СЭМ подтвердили присутствие кальцита, кварца и алюмосиликатных фаз, а также выявили пластинчатую и пористую морфологию частиц, что обеспечивает хороший баланс компонентов и высокую реакционную способность смеси. Такое сочетание позволяет не только снизить использование природного сырья, но и утилизировать промышленные отходы, что имеет важное экологическое и экономическое значение. Для окончательного подтверждения эффективности этих материалов необходимы дополнительные исследования гидратационных процессов, прочности и долговечности получаемых вяжущих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юнусов М. Ю., Мирзакулов Х. Ч., Ражабов Ш. Ш. Физико-химические свойства песочных отходов содового завода и их влияние на прочность бетона // Вестник Ташкентского химико-технологического института. — 2023. — № 2. — С. 45–51.
2. Кенжаев М. Э., Мирзакулов Х. Ч. Исследование влияния процесса термообработки на изменение структуры каолиновых глин Ангренского месторождения // Материалы докладов 84-й научно-технической конференции БГТУ. — Минск: БГТУ, 2020. — С. 79–80.
3. Vogler N., Drabetzki P., Lindemann M., Kühne H.-C. Description of the concrete carbonation process with adjusted depth-resolved thermogravimetric analysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2021.
4. Scrivener K., Martirena F., Bishnoi S., Maity S. Calcined clay as supplementary cementitious material // Sustainability. — 2020.
5. Tennis P. D., Thomas M. D. A., Weiss W. J., Farny J. A., Giannini E. R. State-of-the-art report on use of limestone in cements at levels of up to 15 %. — Skokie, IL: Portland Cement Association, 2024. — 101 p.
6. ГОСТ 5382–2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. — Москва: Стандартинформ, 2019. — 71 с.
7. ГОСТ 10178–85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. — Москва: Стандартинформ, 2008. — 8 с.
8. ГОСТ 31108–2020. Цементы общестроительные. Технические условия. — Москва: Стандартинформ, 2020. — 16 с.
9. ГОСТ 30515–2013. Цементы. Общие технические условия. — Москва: Стандартинформ, 2014. — 42 с.
10. Оразымбетова Г. Ж., Искандарова М. И. Синтез и исследование клинкеров с высоким кремнеземистым модулем на основе сырьевых

ISSN 3030-3907

материалов новых месторождений Каракалпакстана // Узбекский химический журнал. — 2018. — С. 3–9

11. Абылова А. Ж., Туремуратов Ш. Н., Нурымбетов Б. Ч. Гидратационное структурообразование известково-белитовых вяжущих с использованием мергелей Каракалпакстана // Известия высших учебных заведений. Серия «Строительство». — 2020. — С. 45–52.

ISSN 3030-3907