

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02
РАҚАМЛИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МАХСУДОВА НОЗИМАХОН ДЖАПАРХОНОВНА

**КЛИНКЕРНИ СУВ ЁРДАМИДА ҲАЙДАЛГАН ИЭС
КУЛЧИҚИНДИЛАРИ БИЛАН ПАСТ ҲАРОРАТДА ҚИСҚА
МУДДАТЛИ ЛЕГИРЛАШ ВА УНИНГ АСОСИДАГИ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИНГ ХОССАЛАРИ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
02.00.15 – Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2025

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Content of the dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)

Махсудова Нозимахон Джапархоновна

Клинкерни сув ёрдамида ҳайдалган ИЭС кулчиқиндилари билан паст ҳароратда қисқа муддатли легирлаш ва унинг асосидаги портландцементнинг хоссалари.....3

Махсудова Нозимахон Джапархоновна

Кратковременное низкотемпературное легирование клинкера золоотходами гидроудаления ТЭС и свойства портландцемента на его основе.....21

Makhsudova Nozimakhon Japarkhonovna

Short-term low-temperature alloying of clinker with ash waste of hydraulic removal of TPP and properties of portlandcement based on it.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of publications.....43

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02./05.05.2023.К/Т.35.02
РАҚАМЛИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МАХСУДОВА НОЗИМАХОН ДЖАПАРХООНОВА

**КЛИНКЕРНИ СУВ ЁРДАМИДА ҲАЙДАЛГАН ИЭС
КУЛЧИҚИНДИЛАРИ БИЛАН ПАСТ ҲАРОРАТДА ҚИСҚА
МУДДАТЛИ ЛЕГИРЛАШ ВА УНИНГ АСОСИДАГИ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИНГ ХОССАЛАРИ**

**02.00.13 - Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
02.00.15 - Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2025

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2024.3.PhD/Т4838 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертацияси иши ЎЗР ФА Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.ioyx.uz) ва «ZiyoNet» Ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Искандарова Мастура

техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Намазов Шафоат Саттарович

техника фанлари доктори, проф., академик

Юнусова Фарида Раҳмонбердиевна

техника фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Навоний давлат кончилиқ ва технологиялар университети

Диссертация иши ҳимояси ЎР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги DSc.02./05.05.2023.К/Т.35.02 рақамли бир марталик Илмий кенгашнинг «25» апрель 2025 йил соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: ioyx@academy.uz).

Диссертация иши билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ 67 - рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Диссертация автореферати 2025 йил «10» апрель куни тарқатилди.
(2025 йил «10» апрелдаги № 67 рақамли реестр баённомаси).



Н.Х.Усанбаев

Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Ж.С. Шукуров

Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

Ш.С. Намазов

Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш қошидаги бир марталик илмий семинар раиси, т.ф.д., проф., академик

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Дунёда цемент саноатининг йиллик ишлаб чиқариш қуввати йилдан-йилга ошиб боришини инобатга олган ҳолда, цемент ишлаб чиқаришда минерал ресурсларнинг янги конларини ва турли техноген чиқиндиларни жалб этиш орқали маҳаллий хом ашё базасини кенгайтириш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади. Шунингдек, цемент ишлаб чиқаришда атроф-муҳитга салбий таъсир кўрсатиш ва иссиқхона газлари чиқишини камайтириш учун клинкерни куйдиришда пастуглеродли хом ашё аралашмаларидан янги цемент таркиблари олинмоқда. Клинкерсиз композит боғловчиларни олишда инновацион технологияларни ўзлаштириш ҳисобига цементдаги клинкернинг маълум бир қисмини қўшимчалар ва шу каби технологик ва иқтисодий жиҳатдан мос бўлган таркиблар билан алмаштириш, улардан кўп миқдорда қўшилганда цементни физик-механик хоссаларига салбий таъсир кўрсатмайдиган ва цемент саноатига янги технологияларни жорий этиш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳонда саноат техноген чиқиндиларини қўллаб, цементдаги клинкер ҳажмини камайтириш ва шу билан бирга ресуртежамкор технологияларни ишлаб чиқиш бўйича илмий ва амалий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада, юқори сифатли цемент ишлаб чиқаришда портландцемент клинкерини термофаоллаштирилган қўшимчалар ва уларнинг ҳосилалари билан табиий ва техноген чиқиндилар билан модификациялаб қўшимчали цемент олишда «яшил» технологияни ишлаб чиқиш; портландцемент клинкер ҳароратининг кул тошқол чиқиндилари (КТЧ)ни гидравлик ва пуццолан фаоллигига таъсирини тадқиқ этиш; клинкердаги КТЧ «қўндирма-қўшимча» миқдорини ва фаоллаштириш ҳароратини унинг асосидаги портландцементнинг физик-механик хоссаларига таъсирини аниқлашга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикада цемент саноатида фаол минерал қўшимчалар сифатида иккиламчи хом ашё материаллари (ишлаб чиқариш техноген чиқиндилари) ресурсларини бойитиш, янги таркибли цементларга қўлланиши ва уларнинг технологик хоссаларини ўрганиш бўйича муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. 2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегиясининг учинчи йўналишида «Миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлаш ва ялпи ички маҳсулотда саноат улушини оширишга қаратилган саноат сиёсатини давом эттириб, саноат маҳсулотларини ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 бараварга ошириш...»¹ йўналиши бўйича вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, клинкерни сув ёрдамида ҳайдалган иссиқлик электр станцияси (ИЭС) кулчиқиндилари билан қисқа муддатли паст ҳароратда легирлаш ва унинг асосидаги портландцемент олиш технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «Янги Ўзбекистоннинг 2022–2026 йилларга мўлжалланган тараққиёт стратегияси» тўғрисидаги Фармони, 2019 йил 20-февралдаги ПҚ 4198-сон

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28-январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида» ги Фармони.

«Курилиш материаллари саноатини тубдан яхшилаш ва комплекс ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019-йил 23-майдаги ПҚ 4335-сон «Курилиш материаллари саноатини жадал ривожлантиришга доир қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга мазкур диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишлари VII - «Кимёвий технология ва нанотехнологиялар»га мувофиқ ҳолда бажарилган.

Муаммонинг ўрганилган даражаси. Клинкердаги алюминий-кальцийли силикат минераллари етишмовчилигини қоплашга қодир бўлган минерал қўшимчаларни қўллаб модификацияланган портландцементларни ишлаб чиқиш борасида тадқиқотлар М.М.Сычев, В.В.Тимашев, Т.В.Кузнецова, М.Я.Бикбау, М.И.Кузьменков, А.К.Сотиболдиев, С.В.Самченко, Е.В.Мануйлов, Е.Ю.Малова, А.М.Маноха, S.Joseph, S.Bishnoi, K.Van Balen, X.Y.Wang, Y.Luan, В.В.Бабков, А.И.Габитов, Р.Р.Сахибгареев, Е.Ю.Ермилова, Р.З.Рахимов, А.К.Khalyushev, Р.С.Федюк, Е.М.Макаров, J.A.Larbi, J.M.Bijen, L.R.Roberts, W.R.Grace, Я.Г.Матвеева, С.С.Каприелов, М.Е.Воронков ва бошқалар томонидан олиб борилган.

Ўзбекистонда цемент ишлаб чиқариш саноатида турли хил табиий ва техноген фаол минерал қўшимчаларни қўллаш борасида илмий тадқиқотлар И.С.Канцепольский, М.Г.Фуломов, Т.А.Отақўзиев, З.П.Пўлатов, М.И.Искандарова, Ф.Б.Атабаев, А.М.Искендеров, Х.Л.Усманов, Г.Б.Бегжанова, З.А.Мухамедбаева ва бошқа олимлар томонидан олиб борилган ва илмий ишларида ўз аксини топган.

Аммо, янги таркибли қўшимчали цементлар олишда муайян натижаларга эришилган бўлсада, портландцементни физик-механик ва қурилиш-техник хоссаларига зарар бермасдан, цемент ишлаб чиқаришда технологик муаммоларни ижобий ҳал этишни ва республикада экологик вазиятни яхшиланишини таъминлашда яроқли фаол минерал қўшимчаларни қўллаш ва Янги-Ангрен ИЭС сув ёрдамида ҳайдалган култошқол чиқиндиларини гидравлик фаоллигини ошириш борасида комплекс тадқиқотлар олиб бориш бўйича муайян илмий ва амалий асосланган маълумотлар мавжуд эмас.

Диссертация мавзусининг, диссертация бажарилган муассаса илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режаларига мувофиқ «Маҳаллий табиий ва иккиламчи хом ашё ресурсларидан комплекс фойдаланиб замонавий қурилиш материалларининг энергия- ва ресурстежамкор технологияларини илмий-амалий асосларини ишлаб чиқиш ва ўзлаштириш» мавзусидаги (2020-2022 йй.) бюджет лойиҳаси дастури доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади Клинкерни сув ёрдамида ҳайдалган ИЭС кулчиқиндилари билан қисқа муддатли паст ҳароратда легирлаш ва унинг асосида портландцемент олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

сув билан ҳайдалган култошқол чиқинди (СХКТЧ)ларининг кимёвий-минералогик таркиби, физик-кимёвий ва технологик хоссаларини аниқлаш;

портландцемент клинкерини ҳароратининг КТЧни гидравлик ва пуццолан фаоллигига таъсирини тадқиқ этиш;

клинкердаги КТЧ «қўндирма-қўшимча» миқдорини ва фаоллаштириш ҳароратини унинг асосидаги портландцементнинг физик-механик хоссаларига таъсирини ўрганиш;

КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги оптимал таркибдаги портландцемент қотаётгандаги гидратланиш тезлигини, янги ҳосилаларнинг таркибини ва тош микроструктураси шаклланишини тадқиқ этиш;

термик фаоллаштирилган КТЧни қўллаб портландцементлар олиш технологиясини ва уларни ишлаб чиқаришни тамоил технологик схемасини ишлаб чиқиш;

КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги портландцементидан олинган бетоннинг физик-механик хоссаларини ўрганиш;

КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги портландцементнинг йириклаштирилган тажриба тўпини тайёрлаш ва синовдан ўтказиш;

клинкерни КТЧ қўшимчаси билан паст ҳароратда легирлаш усулини ва унинг асосида ПЦ 400-Д20 маркали портландцемент олиш технологиясини экологик - иқтисодий самарадорлигини асослаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида «Бекободцемент» АЖ портландцемент клинкерлари, сув ёрдамида ҳайдалган Янги-Ангрен ИЭС култошқол чиқиндилари, КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкерлар ва улар асосидаги тажриба намуналари олинган.

Тадқиқотнинг предмети термик фаоллаштириш ҳароратини сув ёрдамида ҳайдалган КТЧни гидравлик ва пуццолан фаоллигига таъсирини, КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги портландцементнинг физик-механик ва физик-кимёвий хоссаларига таъсирини ўрганиш ҳамда қўшимчали цементларни олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда замонавий таҳлилнинг физик-кимёвий усуллари (рентгенфазавий, дифференциал термик, ИК-спектроскопик, оптик бинокуляр микроскопик, электрон микроскопик) ва портландцемент олиш технологиясининг анаъанавий тадқиқот усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қўйидагилардан иборат:

техноген чиқинди – ИЭС «хўл» култошқол (КТЧ)ни кимёвий-минералогик таркиби, структура тузилиши, гидравлик ва пуццолан фаоллиги аниқланиб, уни цементга фаол ноорганик қўшимча сифатида қўллаш имконияти пастлиги исботланган;

КТЧнинг гидравлик (Стьюдент t-мезони бўйича) ва оҳак ютиши бўйича пуццолан фаоллигини ошириш учун 400°C паст ҳароратда

термофаоллаштирилиб, уни 20 % миқдорда цементга фаол минерал қўшимча сифатида қўллаш имконияти асосланган;

клинкерни иссиқ оқимида КТЧ билан паст ҳароратда легирлаш ва «қўндирма-қўшимча»ли клинкер ҳосил қилишнинг самарадорлиги илмий исботланган;

«қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги портландцементнинг оптимал таркиби олинган бўлиб, КТЧни миқдори ва цемент тошининг физик-механик хоссалари ўртасидаги ўзаро боғлиқлиги аниқланган;

«хўл» култошқол таркибидаги кварц, кальцит, дала шпати, гематит, белит ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ва целит ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) минералларининг цемент тоши структурасини ҳосил бўлишига ва мустаҳкамлигига таъсири «таркиб-структура-хосса» корреляцион қонуниятларига боғлиқлиги аниқланган;

«қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги цементни қотиш жараёнида гидратланишини, гидратли маҳсулотлар синтези ва композит микротузилишининг шаклланишини, унинг фаоллигини соф клинкерли портландцемент даражасида таъминлашни мақсадли тарзда бошқариш имконияти асосланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қўйидагилардан иборат:

сув билан ҳайдалган кулчиқиндиларнинг гидравлик ва пуццолан фаоллиги, термофаоллаштириш ҳароратига қараб уларнинг қийматларининг ўзгариши аниқланган, сув билан ҳайдалган култошқол чиқиндиларини клинкернинг иссиқ қатламида фаол КТЧли «қўндирма-қўшимча» ҳосил қилиб, термофаоллаштириш технологияси ишлаб чиқилган;

амалий асосланган технологик ечимлар яратилган ва термофаоллаштирилган КТЧ «қўндирма-қўшимчали» клинкер асосида кам углеродли цементлар олиш имконияти амалий исботланган;

клинкерни паст ҳароратда КТЧ «қўндирма-қўшимча» билан легирлаш усули таклиф этилган ва унинг асосида ЦЕМ 32,5 синфига мансуб портландцементлар олишнинг «яшил» технологияси ва сув билан ҳайдалган КТЧни термофаоллаштириш технологик схемасининг 3 та варианты ишлаб чиқилган;

термофаол КТЧни қўллаб, 20% гача юқори углеродли клинкерни тежаш, пастуглеродли портландцемент олиш, цемент композитини қурилиш-техник хоссаларини яхшиланиши, таннархни арзонланиши ва атмосферага карбонат ангидридни кам чиқишини таъминлаш имконияти исботланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги замонавий физик-кимёвий таҳлил ва цемент ишлаб чиқаришнинг анъанавий тадқиқот усуллари натижалари давлатлараро ва Ўзбекистон миллий стандартлари талабларига мос, мувофиқлик сертификатиغا эга ускуналарда, ҳамда янги таркиблар асосида олинган цемент намуналари ишлаб чиқариш шароитида тажриба саноат синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти сув билан ҳайдалган КТЧнинг кимёвий-минералогик таркиби ва технологик хоссаларини, ишлов бериш ҳароратини уларнинг гидравлик ва пуццолан фаоллигига таъсири, КТЧнинг

оптимал миқдорини, уларни цементнинг гидратланиш тезлигига, гидратли фазаларининг таркиби, цемент композициясининг микротузилиши шаклланиши ва мустаҳкамлигига таъсирини аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти КТЧни кенг миқёсда қайта ишлаш имкониятидан, портландцемент клинкерини паст ҳароратда легирлаш йўли билан фаоллаштириш усулидан фойдаланиб, термофаол КТЧли «қўндирма-қўшимчали» клинкерлар асосида «яшил» портландцемент олиш технологиясини ишлаб чиқиш, шунингдек, юқори углеродли ва юқори ҳароратли клинкерни 20% гача тежаш, таннархни арзонлаштириш, цементнинг эксплуатация хоссаларини яхшилаш ва иссиқхона газлари чиқишини камайтириш «тоза» иқлимни таъминлашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Термофаоллашган КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер ва унинг асосида кам клинкерли портландцементлар олиш технологияларини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

клинкерни 20% сув ёрдамида ҳайдалган ИЭС култошқол чиқинди қўшиш йўли билан паст ҳароратда легирлаш асосида «қўндирма-қўшимча» хосил қилиш ва ундан модификацияланган портландцемент олиш усули «Охангаронцемент» АЖда амалиётга жорий қилинган («Ўзсаноатқурилишматериаллари» уюшмасининг 2024 йил 24 октябрдаги № 04/15-3146 сон маълумотномаси). Натижада, қўшимчали цемент ишлаб чиқаришда КТЧдан кенг миқёсда фойдаланиш ва юқори ҳароратли қимматбаҳо клинкерни 20% гача тежаш имконини берган.

сув ёрдамида ҳайдалган ИЭС култошқол чиқиндиларини фаоллигини ошириш орқали кам углеродли янги турдаги қўшимчали портландцементлар олиш технологияси «Бекободцемент» АЖда амалиётга жорий этилган. («Ўзсаноатқурилишматериаллари» уюшмасининг 2024 йил 24 октябрдаги № 04/15-3146 сон маълумотномаси). Натижада, ГОСТ 31108-2020 нинг минерал қўшимчали портландцементларга қўйган талабларига мос келган сиқилишдаги мустаҳкамлик кўрсаткичи бўйича цемент ЦЕМ 32,5 синфига мувофиқ келадиган портландцементлар олишни ташкиллаштириш имкониятини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация тадқиқоти натижалари 4 та халқаро ва 17 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг чоп этилганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 30 илмий ишлар чоп этилган. Шулардан, 9 мақола, жумладан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси (PhD) диссертацияси илмий натижаларини чоп этиш учун тавсия этилган 5 та республика ва 4 та хорижий журналларида чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 106 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида танланган мавзунинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари ёритилган, тадқиқот объектлари ва предметининг тавсифлари келтирилган, тадқиқотнинг республика фан ва техникаларининг устувор йўналишларига мувофиқлиги, натижаларнинг илмий янгилиги ва илмий-амалий аҳамияти баён этилган, уларни цемент ишлаб чиқаришга жорий этилиш ҳолати, чоп этилган ишлар тўғрисидаги, диссертациянинг тузилиши ва ҳажми ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Қурилиш материаллари саноатида ИЭС кулчиқиндиларини қайта ишлаш самарадорлиги**» биринчи бобида қаттиқ ёқилги, асосан – кўмир ёқилиши натижасида ҳосил бўладиган иссиқлик ИЭС култошқоллари чиқиндиларнинг (КТЧ) таркиби ва хоссаларини ўрганишга, чиқиндиларни турли фойдали маҳсулотлар, хусусан, қурилиш материаллари ишлаб чиқариш йўли билан моддий айланмага қайтариш орқали чиқиндихоналарни хавфсизлигини таъминлаш муаммоларига бағишланган илмий-техник адабиётлар ва патент манбалари маълумотларининг таҳлили келтирилган. Қимматбаҳо клинкерни тежаш учун унинг маълум қисмини КТЧ билан алмаштириш орқали уни цементда фаол минерал кўшимча сифатида қўллашнинг технологик ва иқтисодий мақсадга мувофиқлиги назарий асосланган, бу эса гидратланиш жараёнини мақсадли равишда бошқариш ва физикавий ва механик хоссалари юқори бўлган оптимал структурага тузилиши эга композитни синтез қилиш имконини беради.

КТЧ тутган ПЦни гидратланиш жараёнини ўзига хослигини таҳлил этиш асосида, иссиқ билан ишлов бериш орқали уни гидравлик фаолликни ошириш ёки уларни гидравлик ва пуццолан фаоллиги юқори бўлган бошқа минерал кўшимчалар билан биргаликда ишлатиш зарурлиги тўғрисида муҳим хулоса чиқарилган. Таъкидланганки, термик фаоллаштирилган алюмосиликат кўшимчалар, шу жумладан КТЧ, етарли даражада пуццолан фаоллик намойиш этадилар ва суyoқ фазадан Са(ОН)₂ни аста-секин ютиб, ПЦнинг гидратланиш жараёнини бир текис кечишига ва гидратли маҳсулотларининг босқичма-босқич кристалланиши, цемент композитини макрофоваклари сонини камайиши, гидратланган структурани зичланишига ва унинг гидравлик фаоллиги соф клинкерли ПЦ-Д0 цемент даражасида юқори бўлишига ёрдам беради. Ангрэн ва Янги-Ангрэн ИЭСнинг 104 гектар майдонда жойлашган иккита чиқиндихонасида сув билан ҳайдалган катта ҳажмдаги чиқиндилар тўпланган бўлиб, улардан атиги 5-10% қайта ишлашга олиниши қайд этилган. Шу билан бирга, сув ёрдамида ҳайдалган КТЧни қайта ишлаш муаммосини ҳал этишга оқилона ёндашилса, улар цемент саноати учун фаол минерал кўшимча сифатида қимматли хом ашё манбаи бўлиши мумкин. Ушбу нуқта-назарлардан келиб чиқиб, диссертация тадқиқотининг мақсади аниқланган – клинкерни КТЧ билан паст ҳароратда легирлаб гидравлик фаоллигини ошириб «қўндирма-кўшимча»ни ҳосил қилиш усулини ва уни асосида модификацияланган цемент ишлаб олиш технологиясини ишлаб чиқиш.

«Тадқиқот объектлари ва тажриба ишларини бажариш усуллари» иккинчи бобда «Бекободцемент» АЖ ПЦ клинкери, Бухоро кони гипс тоши ва Янги-Ангрен чиқиндихоналаридан «хўл» усулда ҳайдалган култошқол чиқиндилардан олинган намуналарнинг кимёвий-минералогик таркиблари ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш натижалари берилган (1 жадвал).

1-Жадвал

Компонентларнинг кимёвий таркиби

№	Компонентни номланиши	Оксидларнинг масса улушидаги миқдори, 100 %								
		к.к.й.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	Бош-қалар
1	Порландцемент клинкери	0,52	22,49	4,55	65,64	4,34	0,60	1,46	0,04	0,36
		Модуль кўрасаткичлар: КН=0,90; n=2,53; p=1,05 Минераллар таркиби, масс. %: C ₃ S=59,82; C ₂ S=19,34; C ₃ A=4,70; C ₄ AF=13,19								
2	СХҚТЧ	8,41	55,06	18,05	7,42	6,89	1,00	0,97	2,20	-
3	Бухоро кони гипс тоши	25,41	0,57	0,82	30,22	0,20	40,76	1,78	0,24	-

Янги-Ангрен ИЭС чиқиндихонасидан олинган дастлабки ҚТЧ намунасининг намлиги 79,4-84,3% оралиқда ўзгариб туради, ранги тўқ кулранг, хона ҳароратида қуритилгандан сўнг ҚТЧни ранги оч кул рангга айланади ва бу шимилган сувнинг йўқолиши билан билан боғлиқ. ҚТЧни тузилиши йирик ўлчамли тошқол ва майин заррачалардан иборат бўлиб, улар қорадан, оч кулранг, жигарранг, қаймоқ ва оқ ранггача эга (1-расм).



1-Расм. Янги-Ангрен сув ёрдамида ҳайдалган ҚТЧсини ўртача намунаси: а – дастлабки; б – хона ҳароратида қуритилган; в – структурасини тузилиши х 500

Оқ ва қаймоқ рангли доналар ҚТЧнинг таркибида карбонат-магнийли аралашмалар, қўнғирранглари – темир таркибли бирикмалар, қораси - марганец бирикмалари ва бошқа қорамтир ранг берувчи минераллар мавжудлигини кўрсатади. Дифрактограмма унинг таркибида кварц (SiO₂) d/n=(0,334; 0,425; 0,228; 0,223; 0,212; 0,198; 0,181; 0,167) nm, кальцит (CaCO₃) d/n=(0,228, 0,212, 0,167) nm, дала шпати - анортит (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) d/n=(0,425) nm; уч кальцийли алюминат (C₃A) d/n=(0,245; 0,228, 0,223) nm; гематит (Fe₂O₃) d/n=(0,245; 0,223; 0,181) nm; икки кальцийли силикат (C₂S) d/n=(0,425) nm, кальций моноалюминати ва алюмосиликати аксланишлари мавжудлигини аниқлади. Ҳисобланган маълумотларга кўра, Янги-Ангрен ИЭС ҚТЧларининг асослик модули 0,11ни ташкил этди, бу 1,0 дан кам. Демак, улар

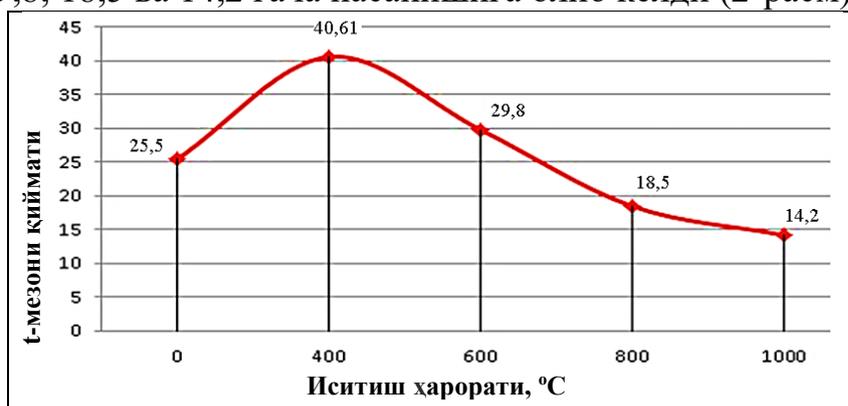
КТЧнинг нордон турига мансуб бўлиб, цементга қўшимча сифатида ишлатилганда кимёвий ўзаро таъсир реакциялари кислота-асосий механизми бўйича кечишини, бу эса клинкернинг калцийли силикатларини гидролизланиши натижасида суюқ фаза ажралиб чиқаётган $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ни жадал равишда ютишини таъминлайди.

Ўтказилган тадқиқотлар асосида Янги-Ангрен ИЭСни сув билан ҳайдалган КТЧлари О'з DSt 2912:2014 «Портландцемент клинкери ва портландцемент ишлаб чиқариш учун култошқол аралашмалари. Техник шартлар» талабларига жавоб беради, деган хулосага чиқарилди. Бироқ, ҳозирги вақтда кулчиқиндини сув билан ҳайдаш технологиясидан қўлланганда, унинг таркибида 7%дан ортиқ кўмир қолдиқлари мавжудлиги сабабли, уларни цементда фаол минерал қўшимча сифатида 10% дан кўпроқ ишлатишни имкони йўқ, бу эса шимилган сувни бартараф этиш учун КТЧга

Ушбу бобда, шунингдек, тажриба тадқиқотларни ўтказиш усуллари ҳақида маълумот келтирилган, қурилмалар, асбоблар ва аппаратларнинг рўйхати ва турлари берилган.

Учинчи «Клинкерни сув билан ҳайдалган КТЧ билан паст ҳароратда легирлаш усулини ва уни асосида паст углеродли портландцементлар технологиясини ишлаб чиқиш» бобда КТЧни термик фаоллаштириш ҳароратини оптималлаштириш, клинкерни КТЧ билан қисқа муддатли паст ҳароратда легирлаш, фаоллаштирилган КТЧ «кўндирма-қўшимчали» клинкер ва уни асосида портландцемент олиш натижалари келтирилган.

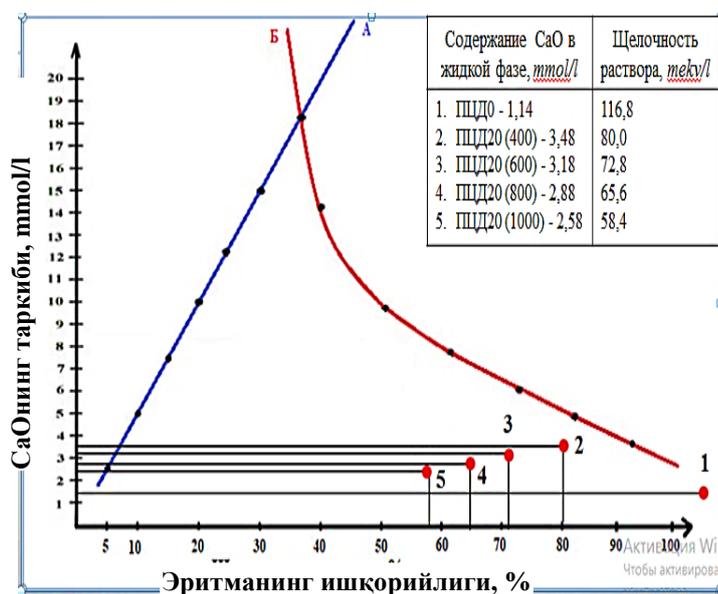
Термик фаоллаштириш ҳароратини КТЧни гидравлик фаоллиги ўзгаришига таъсирини ўрганиш учун ҳам ҳавода қурилган ва ҳам (400-1000)°C ҳарорат оралиғида термик фаоллаштирилган КТЧларни Стюдент мезони қийматлари аниқланди. Параллел равишда «Бекободцемент» АЖ лабораториясида ҳам шундай қиёсий синовлар олиб борилди. Аниқланишича, «Стром» ИЛваСМда олинган натижаларга кўра ҳавода қурилган КТЧларни Стюдент мезонини ўртача қиймати $t=25,50$ га, «Бекободцемент» АЖда эса $t=27,30$ ни ташкил этган. Сув билан ҳайдалган «ҳўл» КТЧнинг гидравлик фаоллигини ошириш учун унга (400-1000)°C ҳарорат оралиғида, муфел печида ҳар бир ҳароратда 30 дақиқа давомида термик ишлов берилди. Натижалар шуни кўрсатдики, термик ишлов ҳароратини 600, 800 ва 1000°C гача кўтарилиши КТЧни гидравлик фаоллигини t -мезони қийматларини аста-секин 29,8; 18,5 ва 14,2 гача пасайишига олиб келди (2-расм).



2-Расм. КТЧнинг гидравлик фаоллигини термик ишлов бериш ҳароратига боғлиқлиги

Стъудент мезони бўйича ($t=40,61 \geq 15$) КТЧнинг юқори гидравлик фаоллигига 400°C ҳароратда эришилди. Бу қиймат дастлабки КТЧникидан 60% юқори бўлиб, ГОСТ 31108-2020 чегаралаган $t=15$ қийматдан сезиларли даражада ошди. Шу муносабат билан, КТЧни гидравлик фаоллигини энг юқори даражада оширадиган оптимал ҳарорат 400°C ни ташкил этди.

Таркибида 400°C да термик фаоллаштирилган КТЧ тутган цемент билан тўқнашувла бўлган суюқ фазада 30 кун давомида 15 марта титрланган СаОни концентрацияси 3,48 mmol/l ни ташкил этди, бу ПЦ-Д0 намуналари сақланган суюқликдаги концентрациядан 1,34 mmol/l га кўп. Бундан чиқарилган хулоса шу бўлдики, 400°C да термик фаоллаштирилган КТЧли цемент қотаётганда, кўшимчани ўзи ҳам оҳак ажратиб чиқаради. Шу билан биргаликда, суюқ фазада параллел равишда уни КТЧдаги алюмосиликатлар билан ўзлаштириб, эритманинг умумий ишқорийлигини пасайишига олиб келди. КТЧга термик ишлов бериш ҳароратини ошиши билан уни ютиш қобилияти аста-секин пасаяди, бу термофаоллаштирилган КТЧнинг ўзи ҳам оҳак чиқаради деган фикрни тасдиқлайди, бу унинг суюқ фазада $T=1000^{\circ}\text{C}$ да термик ишлов берилган КТЧли цемент сақланган суюқликни ишқорийлик концентрацияси, ПЦ-Д0 намуналари сақланган суюқлик фазасидагидан 74%га юқорилиги (2,58 mmol/l) билан тасдиқланади. Бироқ, суюқ фазанинг умумий ишқорийлигини аниқлашда тескари манзара кузатилди: КТЧнинг термик фаоллаштириш ҳароратини ошиши билан эритманинг умумий ишқорийлиги пасайди, бу юқори ҳароратда термофаоллаштирилган КТЧ иштирокида СаОни гидратли бирикмаларга кўпроқ боғланишидан далолат беради (3-расм).



3-Расм. КТЧни пуццолан фаоллиги:

А - 40° да оҳакнинг эрувчанлик изотермаси; **В** – эритмани, оҳакдан ташқари, барча компонентларни улушига мувофиқ келадиган ишқорийлиги.

СаОнинг суюқ фазадаги таркиби:

- 1) ПЦ-Д0;
- 2) ПЦ-КТЧ-20 (400°C);
- 3) ПЦ-КТЧ-20 (600°C);
- 4) ПЦ-КТЧ-20 (800°C);
- 5) ПЦ-КТЧ-20 (1000°C)

3-расмдаги 1, 2, 3, 4, 5 нуқталарининг жойлашишига кўра, КТЧни ($400-1000^{\circ}\text{C}$) ҳароратларда ишлов берилган барча намуналари цементларни гидратланиши ва қотиши пайтида ажралиб чиқадиган СаОни ўзлаштириш қобилиятига эга.

Легирланган клинкер асосидаги портландцементларга КТЧнинг термик ишлов бериш ҳарорати ва миқдорини уларнинг физик-механик хоссаларига

таъсирини аниқлаш, ўлчамлари 2x2x2 см, 1:0 таркибли кичик куб намуналарда олиб борилди. Бир сутка нам ҳавода, кейин сувда қотган намуналар 3, 7 и 28 суткадан кейин синовдан ўтказилди. Легирланган клинкерлар асосидаги цементларнинг компонент таркиблари ва гидравлик фаоллиги 2-жадвалда келтирилган.

2-Жадвал

КТЧни термик фаоллаштириш ҳароратини ва дозасини портландцементни физик-механик хоссаларига таъсири

Клинкер № ва термик ишлов бериш ҳарорати t (°C)	*Хомашёлар масса улуши, %			С/Ц	(сут.) кейин сиқилишдаги мустаҳкамлик даражаси, кг/см ² ,			
	Кл.	КТЧ	Гт		1	3	7	28
№ 1. Клинкер (Эталон)	95	-	5	0,25	137	397	520	663
№ 2. Даствлабки КТЧли клинкер	75	20	5	0,27	120	325	408	554
	65	30	5	0,28	91,8	261	387	446
	55	40	5	0,30	72,5	220	231	408
№ 3. КТЧли клинкер - 400°C	75	20	5	0,28	125	380	450	625
	65	30	5	0,30	102	352	425	604
	55	40	5	0,30	76,0	240	262	417
№ 4. КТЧли клинкер - 600°C	75	20	5	0,30	110	258	380	533
	65	30	5	0,30	96,8	218	268	420
	55	40	5	0,33	72,9	193	207	378
№ 5. КТЧли клинкер - 800°C	75	20	5	0,28	98,5	208	350	512
	65	30	5	0,30	87,6	175	220	407
	55	40	5	0,33	75,0	112	201	373

*Эслатма: Кл – клинкер; КТЧ – култошқол чиқиндиси; Гк – гипс тоши

2-жадвалга маълумотларига кўра, ҳавода қуритилган даствлабки КТЧ намунасининг миқдори 20 дан 40% гача оширилиши, ПЦ-Д0 цементни 28-сутка қотгандан кейинги гидравлик даствлабки гидравлик фаоллигини (663 кг/см²) аста-секин камайишига олиб келди ва тегишлича (554, 446, 408) кг/см² ни ташкил қилади. Клинкер қатламида 400°C ҳароратда 20% миқдорда термофаоллаштирилган КТЧли цемент 28-сутка давомида қотганда даствлабки муддатларда у ПЦ-Д0 га қараганда оз пастроқ мустаҳкамликка эга бўлди, аммо кейинчалик 3-суткага келиб унинг кўрсаткичлари матрицаникидан бироз юқорироқ бўлди ва 28-сут.да ПЦ-Д0ни мустаҳкамлик даражасига етиб, 625 кг/см²ни ташкил қилди. КТЧ «кўндирма-қўшимча» миқдори 30% бўлган намуналарнинг мустаҳкамлиги 28-суткада бироз пасайди (604 кг/см²) ва бу ПЦ-Д0никидан 59 кг/см²га паст бўлди.

КТЧ клинкерининг портландцементдаги миқдорини ва легирлаш ҳароратини 600°Cдан 800°Cгача кўтарилиши билан цементларнинг мустаҳкамлик кўрсаткичлари аста-секин ва кескин пасайди. Тадқиқот

натижаларидан муҳим хулоса келиб чиқадики, клинкерни легирлашда энг фаол КТЧни олиш учун 400°Сдан юқори бўлмаган ҳароратни қўллаш мақсадга мувофиқ ва унинг клинкерга қўшилиши 20% дан ошмаслиги керак. Ушбу ҳароратда термофаоллаштирилган КТЧни минерал таркиби дастлабки КТЧникидан бир оз фарқ қилади, чунки унинг диффрактограммадаги минералларини аксланиш чўққиларини юқори қийматлар томон силжиши калцит, авигит, оливин, темирли шпинел ва бошқалар билан боғлиқ геленит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ га ҳосил бўлганлиги, яна $d/n=0,323$ ва $0,303$ nm да кичик иккита чўққи пайдо бўлиши, CaCO_3 чизиғининг мавжудлиги, КТЧни таркибида оз миқдорда мавжуд бўлган калций оксидни ҳаводан CO_2 ни ютиши билан боғлиқ. 20% КТЧли «қўндирма-қўшимча» билан легирланган клинкердан олинган цементнинг физик-механик кўрсаткичлари ГОСТ 30744-2021 бўйича 1:3 таркибидаги 4x4x16 см ўлчамдаги стандарт призма-намуналарда аниқланди. Синов натижалари 3-жадвалда келтирилган.

3-Жадвал

Клинкерни КТЧ билан паст ҳароратда легирлашдан олинган портландцементнинг физик-механик хусусиятлари

№	Цемент	№ 008 элакдаги колдик микдори, %	С/Ц	Тишлаш муддатлари, d-min		(сут.) кейин сиқилишдаги мустаҳкамлик чегараси, МПа:			Маркаси/ мустаҳкамлик бўйича синфи
				бош и	охири	3	7	28	
1	ПЦ-Д0	10	0,30	2-23	4-15	33,94	38,24	42,02	400/32,5
2	ПЦ-Д20	9,3	0,27	3-05	4-20	30,32	36,34	38,47	400/32,5

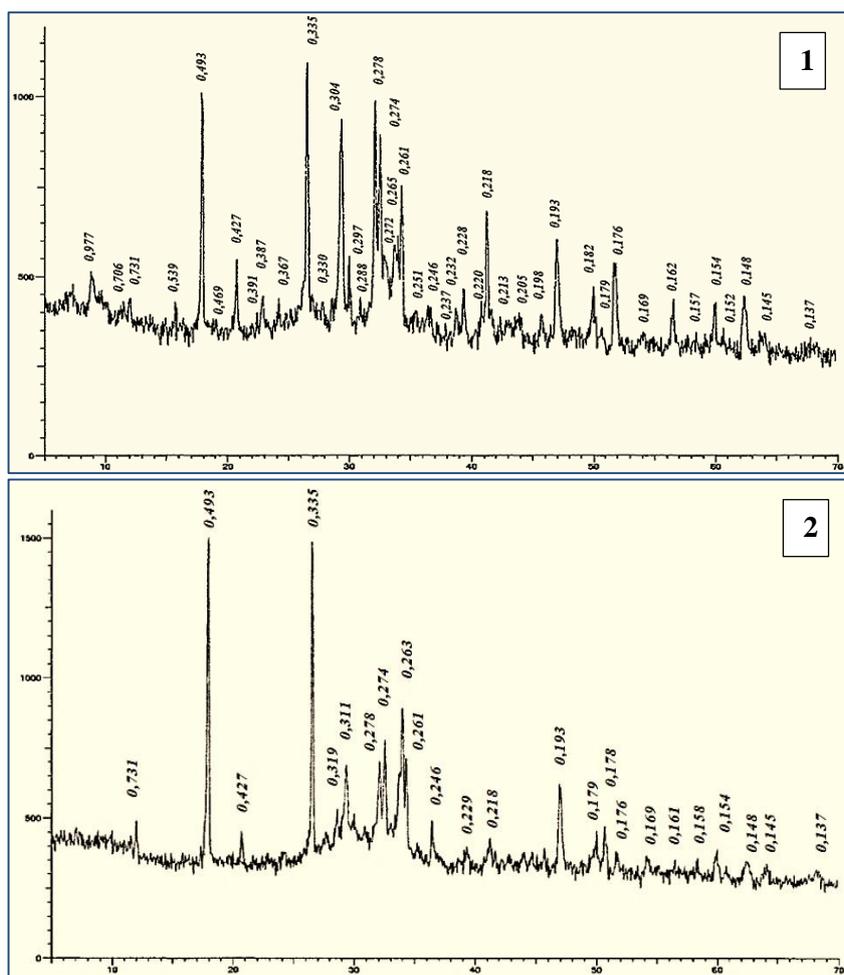
Келтирилган маълумотларга кўра, 20% миқдорида КТЧли «қўндирма-қўшимча»ли клинкерни 400°Сда қисқа муддатли паст ҳароратда легирлаш гидравлик фаоллиги бўйича ГОСТ 10178 «400» маркага мувофиқ келадиган ва ГОСТ 31108 бўйича мустаҳкамлиги ЦЕМ 32,5 синфга мансуб цементни ишлаб чиқаришни таъминлайди.

Энергия ва технологик самарадорликни ва клинкерни иссиқлигидан фойдаланишни ҳисобга олган ҳолда, КТЧни колосникли музлатгичнинг клинкерни ҳарорати тахминан 400°Сгача бўлган «совук» бўлимига етказиб бериш тавсия этилди. Ушбу бўлимда КТЧ қайноқ клинкер оқими билан аралашади, унинг сирт ғовақларига жойлашади, сувсизланиб «қўндирма-қўшимча» ҳосил қилади ва клинкер омборига юборилади, совутилгандан сўнг у ердан цемент тегирмонининг бункерига юборилади.

Келиб чиқиши бўйича органик ёки ноорганик турдаги ҳар қандай қўшимчаларнинг киритилиши цементнинг сувга бўлган талабига ва унинг гидратланиш жараёнининг тезлигига сезиларли таъсир қилади, структураси шаклланиш механизмини ва сунъий конгломератни мустаҳкамли йиғишини ўзгартиради, бу эса ҳар бир у ёки бу турдаги қўшимчаларни қўллаш ҳолати учун батафсил тадқиқотлар ўтказишни тақозо қилади.

Цементни гидратланиш тезлиги одатда боғланган сув миқдори ва қотаётган цемент дисперсиясининг фазавий таркиби ўзгариши билан аниқланади. 20% КТЧ «кўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги тажриба ўтказилаётган цементни сувни гидрат бирикмаларига ПЦ-Д0га қараганда дастлабки босқичларда тезроқ боғланиши ва бу қонуният 28-суткагача сақланиб қолиши аниқланган.

Демак, цемент таркибидаги клинкер улуши 20% га камайганига қарамай, портландцементининг гидратланиш тезлиги пасаймаган ва қотиш жараёнида суюқ фазага ажралиб чиққан $\text{Ca}(\text{OH})_2$ гидратли маҳсулотларга жадал боғланади, бу рентген фазавий таҳлилга кўра, чизиқларининг акс этиши $d/n=(0,977; 0,539; 0,387; 0,367; 0,220; 0,169)$ nm да ифодаланган уч сульфатли калций гидросульфоалюминати $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$ - эттрингит ҳосил бўлиши билан боғлиқ эканлиги тасдиқланган. Шунингдек, $d/n=(0,706; 0,469; 0,391; 0,246; 0,169; 0,161)$ nm моносульфат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$ - пастсульфатли калций гидросульфоалюминатини, тоберморитсимон кальцийнинг гидросиликатлари: $5\text{CaO}\cdot6\text{SiO}_2\cdot5\text{H}_2\text{O}$ $d/n=(0,539; 0,179)$ nm ва трускотит $6\text{CaO}\cdot10\text{SiO}_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ $d/n=(0,387; 0,26; 0,176; 0,154)$ nm ҳосил бўлади. «Цемент-сув» тизимидаги устун бўладиган гидрат маҳсулотлари $\text{Ca}(\text{OH})_2$ портландит $d/n=(0,263; 0,193; 0,493; 0,311; 0,179; 0,169)$ nm ва CaCO_3 кальцит $d/n=(0,304; 0,246; 0,229; 0,193; 0,182)$ nm лардан иборат (4-расм).



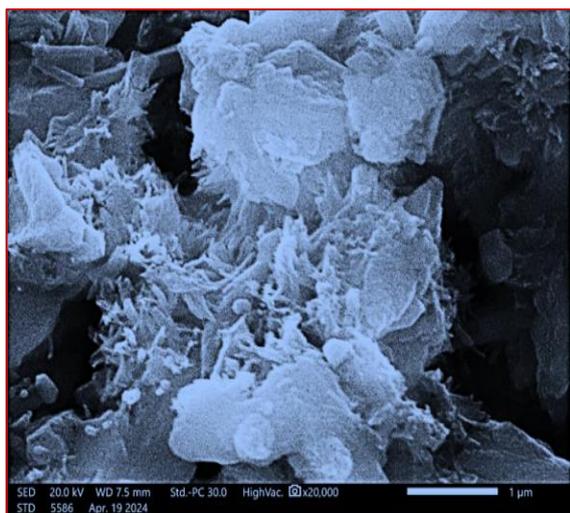
4-Расм. 20% КТЧ «кўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги портландцементнинг (1) 1 ва (2) 28-сутка давомида қотгандаги дифрактограммаси

Дифференциал-термик таҳлил ва ИҚ спектроскопия маълумотлари рентгенфазавий таҳлил маълумотларига мувофиқ келди ва юқорида айтиб ўтилган янги гидратли ҳосилаларининг шаклланишини кўрсатади.

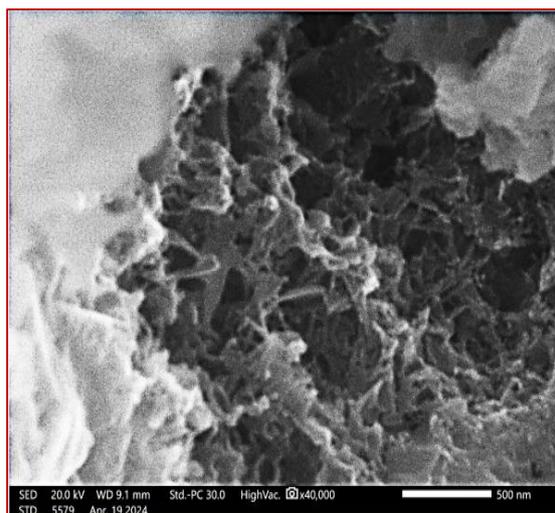
КТЧли ПЦ 400-Д20ни 1 сут. нам муҳитда ва 3, 7, 28 сут. сувда қотганида гидратли маҳсулотларни юзага келиши ва генетик ривожланиши жараёни электрон микроскопда тадқиқ этилганда, 1 сут. давомида тажрибадаги цементни сув билан ўзаро жадал таъсирлашиши, унинг гидратланиш даражаси юқорилиги аниқланди.

Намуналарнинг синдирилган юзасида ғоваклар сони кўп бўлиб, зарралар турли хил шаклларга эга бўлиб, юза силлиқ эмас, ғадир-будир. Чарралар бўккансимон, уларни юзасини субмикросталл ҳосилалардан иборат юпқа парда қоплаб олган. Сув сизиб кирган ғовакларда, заррачалар жадал гидратланиб, ўсиб чиқаётган ва турли тарафга йўналаётган кристаллар ғовак бўшлиқларини тўлдирди бошлайди (расм 5а).

Учинчи суткада ҳосил бўлаётган кристалл ҳосилаларни ўлчамлари катталаниб ҳамда шаклланаётган композитни ғовакларида бетартиб жойлашиб, тўрсимон тузилма ҳосил қилиб, бир-бири билан сингиша ва ғовакларни бўшлиқларини тўлдирди бошлайди (расм 5б).



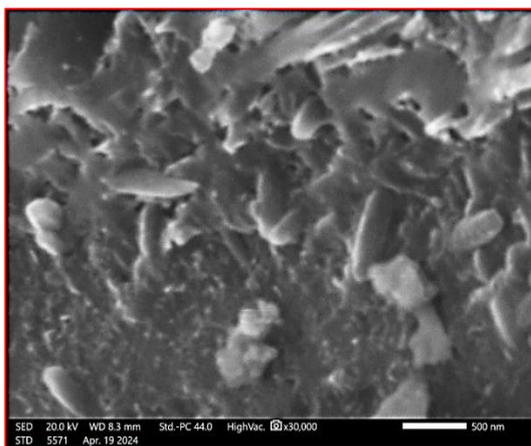
а



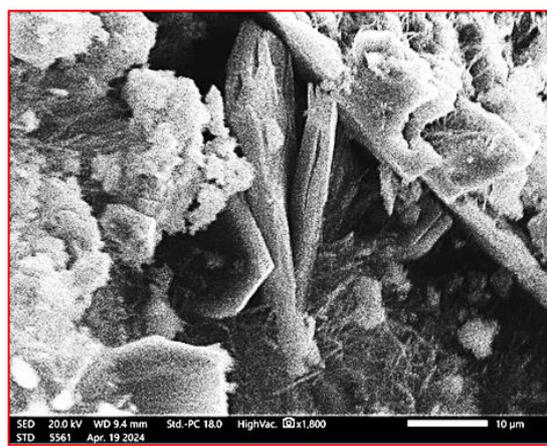
б

5-Расм. Тажрибадаги цементнинг нормал шароитда 1 (а) ва 3 (б) суткада қотган синган юзасининг рельефи (x 20 000)

Сувни кристалл тўрлар оралиғидан ўтиб ички қатламларга кириб бориши билан, кристалл гидратларнинг янги миқдорларининг пайдо бўлиши давом этиши сабабли гидратланиш жараёни янада чуқурлашади, уларнинг бир бирида сингиши ва қатламланиши натижасида кальций гидросульфоалюминатлари ва гидросиликатларининг кристалл агрегатлари ҳосил бўлади (ба-расм).



а



б

6-Расм. Экспериментал цементнинг нормал шароитда 7 (а) ва 28 (б) суткада қотган синган юзасининг рельефи (x 20 000)

Натижада 7-суткага келиб, цемент композити агрегат-блок тузилишга эга бўла бошлайди. 28-суткага келиб цемент композити эттрингит ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot3\text{H}_2\text{O}$)ни чўзиқ призмасимон ва нинасимон кристалларидан, тоберморит ($5\text{CaO}\cdot6\text{SiO}_2\cdot5\text{H}_2\text{O}$ -0,93nm)ни октаэдрик пластинкаларидан, уларни орасида жойлашганлиги қайд этилган уч кальцийли силикат C_3S ($6\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$)ни тўқима шаклидаги нинасимон кристалларидан иборат қатламланган кристалл структурага эга бўлади (расм б₆).

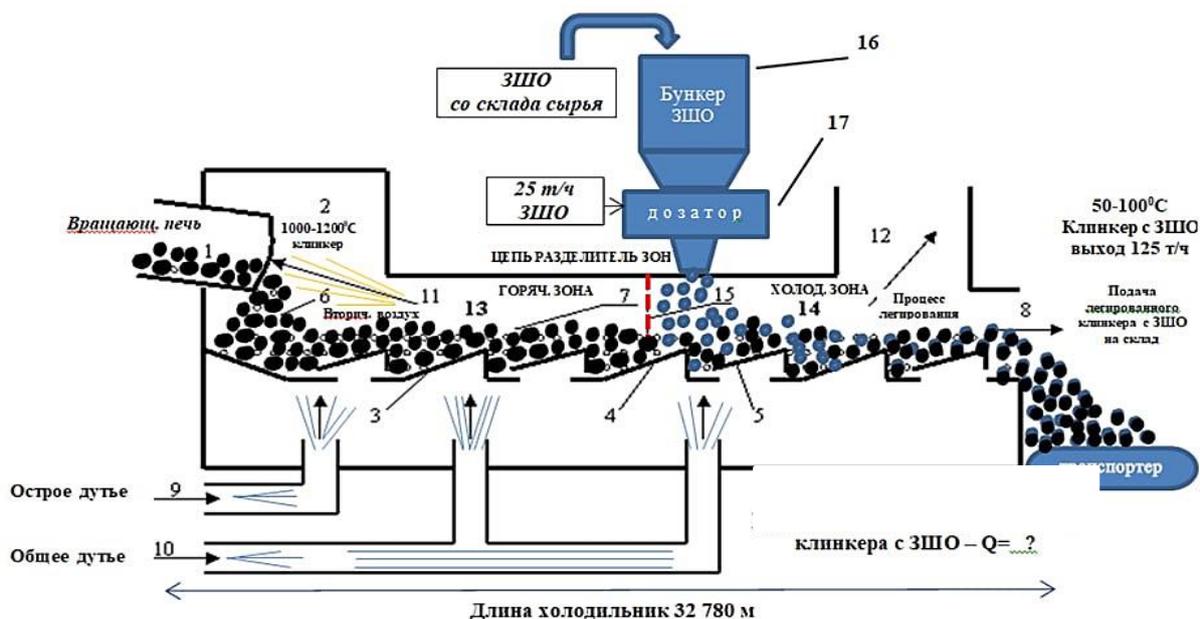
ПЦ 400-Д0 ва ПЦ 400-Д20 КТЧли тажрибадаги цементлар асосидаги бетонларни қиёсий синовлари шуни кўрсатдики, мустаҳкамлиги тегишлича 22,0 ва 22,7 МПа бўлган назорат цементи (№ 1) ҳам, тажрибадаги цемент (№ 2) ҳам В15 (М200) синфидаги бетон олишни таъминлайди. М400 маркали цементларни сарфи деярли тенг бўлган бетонлар бир хил фаолликка эга.

Бунда тажрибадаги цементдан бетон ишлаб чиқариш учун цемент сарфи 2 kg/m^3 (296 kg/1m^3)га камайди, назорат цементники эса 298 kg/1m^3 ни ташкил этди. Эҳтимолки, бунга гидратланиш кристалл маҳсулотларини синтез қилишда иштирок этган КТЧнинг таркибидаги фаол кремнезем ва глинозем мавжудлиги, уларни гидратланиш жараёнида кристалл маҳсулотларни синтезида қатнашиши ёрдам берган бўлиб, бу бетонни мустаҳкамлик йиғишини тезлаштирган.

Тўртинчи «**Меъёрий базани ишлаб чиқиш ва клинкерни КТЧ билан паст ҳароратда қисқа муддатли легирлашнинг самарадорлигини асослаш**» бобида тадқиқот натижаларини амалиётга татбиқ этиш бўйича тавсиялар берилган. Ишлаб чиқарувчилар ва истеъмолчилар учун КТЧни фаоллаштиришнинг 3 хил кўринишдаги технологик схемаси таклиф этилди:

1-кўриниши муайян бир цемент заводи ҳудудида қуришиш барабанини ва унга ёрдамчи ускуналарни ўрнатиш орқали КТЧни фаоллаштириш линиясини назарда тутати;

2-кўриниши ҳам шу каби муайян бир цемент заводи ҳудудида КТЧни клинкернинг иссиқлигидан фойдаланиб, уни клинкер оқимини совутгичнинг «совуқ» бўлимига етказиб бериш орқали фаоллаштиришни назарда тутати. Бундай ҳолда, қуришиш барабанини ўрнатишнинг ҳожати бўлмайди (7-расм).



7-Расм. Колосникли совутгич (Волга СМЦ-33)

1 - айланма печдан клинкер чиқиши; 2 - совутгичнинг шахта бўлими; 3 - колосникли панжара; 4 - ҳаракатсиз колосник; 5 - ҳаракатдаги колосник; 6 - клинкер; 7 - колосникли панжарадаги клинкер; 8 – совутгичдан чиқаётган клинкер; 9 - кескин эсиш қувури; 10 - умумий эсиш қувури; 11 - иккиламчи ҳаво; 12 - ҳавони аспирацияси; 13 – камеранинг “иссиқ” зонаси; 14 – камеранинг “совуқ” зонаси; 15 – иссиқа чидамли занжирли ажратувчи парда; 16-17 - КТЧни қабул қиладиган дозаловчи хампа.

Ҳавода қуриган КТЧни хом ашё омборидан колосникли совутгичга ўрнатилган дозаловчи хампага узатилади, панжарали совутгичга ўрнатилган диспенсерли бункерга етказиб берилади, у ерда КТЧ клинкер оқими билан аралаштирилади, сувсизланади ва фаол КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер омборга жўнатилади.

КТЧни фаоллаштириш схемасининг 3-қўриниши 400°Cда фаоллаштирилган КТЧни кенг қўламда қайта ишлаш ва фойдаланиш миқёсини кенгайтириши мумкин, бунинг учун чиқиндиларни тўғридан-тўғри чиқиндихоналар яқинида фаоллаштириш линиясини ташкил қилиш таклиф этилди. Бу ҳолда, ишлаб чиқарувчи қўшимчани кенг доирадаги минерал қўшимчали цемент ишлаб чиқарувчиларга жўнатиши ёки уни автомобил темир йўли орқали ва ёки қадокланган ҳолда юклаши мумкин.

Сув ёрдамида ҳайдалган КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосида 1 тонна ПЦ400-Д20 маркали цемент ишлаб чиқариш учун хом ашёларни сарфий меъёри ҳисоблаб чиқилди ва бу қуйидагича бўлди (kg):

- клинкер – 765,23;
- (КТЧ) қўшимчаси – 205,10;
- гипс тоши – 51,27.

Хом ашёларнинг умумий истеъмоли 1 тонна цемент учун – 1021,6 kg/тн. «Бекободцемент» АЖда клинкерни сув ёрдамида ҳайдалган КТЧ билан паст ҳароратда легирлаш йўли билан «қўндирма-қўшимча» клинкер олиш ва ундан сўнг уни гипс тоши иштирокида туйиб ПЦ 400-Д20 маркали цемент

олинганда, унинг таннархи **77 264,34** сўм/тн арзонлашади, бу эса йилига 1 млн. тонна цемент ишлаб чиқаришда **77 млрд. 264 млн. 340** минг сўм иқтисодий самарадорликка эришишни тaminлайди.

ХУЛОСА

1. Ангрен ва Янги-Ангрен ИЭСнинг чиқиндихоналарида тўпланган сув ёрдамида ҳайдалган култошқол чиқиндиларининг (СХКТЧ) хоссалари комплекс ўрганилган, уларнинг гидравлик фаоллигини ошириш мақсадида термофаоллаштириш зарурлиги ва цементга фаол минерал қўшимча сифатида фойдаланиш мумкунлиги асосланган.

2. Стюдент мезони бўйича КТЧни гидравлик фаоллигини оптимал юқори қийматини таъминлайдиган термик фаоллаштиришнинг оптимал ҳарорати аниқланган ва термик фаоллаштирилган КТЧни цемент учун фаол минерал қўшимчалар сифатида меъерий ҳужжатлар талабларига мувофиқлиги тўғрисида хулоса чиқарилган.

3. Клинкерни паст ҳароратда легирлаш билан КТЧнинг гидравлик фаоллигини ошириш усули, уларни колосникли совутгичнинг 400°Сгача бўлган «совук» бўлимига узатиш орқали КТЧли «қўндирма-қўшимчали» клинкер ишлаб чиқариш технологияси амалиётга жорий этилган.

4. КТЧли «қўндирма-қўшимчали» клинкер асосидаги пастуглеродли портландцементни таркиби оптималлаштирган, уни олиш технологияси ишлаб чиқилган ва ишлаб чиқаришни ташкил этишни технологик схемасининг 3 та варианты таклиф этилган.

5. Клинкер улуши 20% гача алмаштирилганда, кристаллогидратларни юзага келишини, уларни генетик шаклланишини ва композитнинг оптимал зич микротузилмасини мақсадли бошқариш орқали КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги цементни мустаҳкамлиги ПЦ 400-Д0 даражасиги эришиш имконияти илмий асосланган.

6. «Бекободцемент» АЖ ва «Оҳангаронцемент» АЖда фаол КТЧ «қўндирма-қўшимча»ли клинкер асосидаги ПЦ 400-Д20 маркали цементни оптимал таркибининг йирик тўпи ижобий натижалар билан назорат синовларидан ўтказилган.

7. Паст ҳароратда фаол КТЧли «қўндирма-қўшимча» билан легирланган клинкер асосидаги ПЦ 400-Д20 маркали цемент ишлаб чиқариш учун компонентларнинг сарфий меъерлари ҳисоблаб чиқилган ва унинг асосида 200 маркали бетон ишлаб чиқариш имконияти аниқланган.

8. Ишлаб чиқариш ҳажмини ошириш, цементнинг таннархини арзонлаштириш ва катта ҳажмда ИЭСнинг кул тошқол чиқиндиларини катта миқёсда утилизация қилиш мақсадида, клинкерни КТЧ «қўндирма-қўшимча» билан паст ҳароратда легирлаш усули ва унинг асосида портландцемент ишлаб чиқариш технологиясининг технологик ва иқтисодий самарадорлиги исботланган.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSC.02/05.05.2023.К/Т.35.02
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МАХСУДОВА НОЗИМАХОН ДЖАПАРХАНОВНА

**КРАТКОВРЕМЕННОЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ
КЛИНКЕРА ЗОЛОТХОДАМИ ГИДРОУДАЛЕНИЯ ТЭС И
СВОЙСТВА ПОРТЛАНЦЕМЕНТА НА ЕГО ОСНОВЕ**

**02.00.13 - Технология неорганических веществ и материалы на их основе
02.00.15 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2025

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером В2024.3.PhD/Т4838 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии АН РУз.
Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен в веб-странице Научного совета по адресу www.iohx.uz и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziyo.net).

Научный руководитель: **Искандарова Мастура**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Намазов Шафоат Саттарович**
доктор технических наук, проф., академик

Юнусова Фариди Рахмонбердиевна
кандидат технических наук, доцент

Ведущая организация: **Навоийский государственный горно-технологический университет**

Защита диссертации состоится «25» апреля 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании разового Научного совета DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02 при Институте общей и неорганической химии АН РУз по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; e-mail: iohx@academy.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии (Зарегистрированной номер № 67). (Адрес: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60.

Автореферат диссертации разослан «10» апреля 2025 года
(реестр протокола № 67 от «10» апреля 2025 года).



Н.Х. Усанбаев
Председатель разового научного совета
по присуждению ученой степени,
д.т.н., профессор

Ж.С. Шукуров
Ученый секретарь разового научного совета
по присуждению ученой степени,
д.т.н., профессор

Ш.С. Намазов
Председатель разового научного семинара
при разовом научном совете по присуждению
ученой степени, д.т.н., проф., академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии ((PhD))

Актуальность и востребованность диссертационной темы. В мире годовая производственная мощность цементной промышленности увеличивается из года в год, учитывая это одной из важных задач является расширение отечественной сырьевой базы за счет привлечения в производство цемента новых месторождений минеральных ресурсов и различных отходов техногенного происхождения. Также, для сокращения отрицательного влияния на экологию и эмиссии парниковых газов при производстве цементов получены новые цементные составы из низкоуглеродистых сырьевых смесей при обжиге клинкера. Освоение инновационных технологий при получении безклинкерных композиционных вяжущих за счет замены определенной части клинкера в цементе добавками и др., технологически и экономически совместимыми составами, не оказывающими отрицательного влияния на физико-химические свойства цемента при добавлении их в больших количествах и внедрение в цементную промышленность новых технологий имеет важное значение.

В мире проводятся научно-практические исследования по снижению количества клинкера в цементе используя техногенные отходы и одновременно разрабатываются ресурсосберегающие технологии. В связи с этим, особое значение имеет разработка «зеленой» технологии получения высококачественного цемента путем модификации портландцементного клинкера термоактивированными добавками и их производными в композиции с добавками природного и техногенного происхождения; изучение влияния температуры портландцементного клинкера на гидравлическую и пуццолановую активность золошлаковых отходов (ЗШО); особое внимание уделено определению влияния количества «добавки-присадки» ЗШО в клинкере и температуры активации на физико-механические свойства портландцемента на его основе.

В республике в цементной промышленности достигаются определенные научные и практические результаты по обогащению ресурсов вторичного сырья (техногенных промышленных отходов) в качестве активных минеральных добавок, их применению в цементах нового состава и изучению технологических свойств. В третьем направлении стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 гг. поставлены задачи по направлению «Увеличение объёма производства промышленной продукции в 1,4 раза путём продолжения промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики и увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте...»¹. В этом аспекте, разработка технологии кратковременного низкотемпературного легирования клинкера золоотходами гидроудаления тепловых электрических станций (ТЭС) и получения портландцемента на его основе имеет важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Постановлениях Президента

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

Узбекистан УП № 60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», ПП № 4198 от 20 февраля 2019 года «О мерах по коренному совершенствованию и комплексному развитию промышленности строительных материалов», ПП № 4335 от 23 мая 2019 года «О дополнительных мерах по ускоренному развитию промышленности строительных материалов», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики VII – «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. В области разработки модифицированных портландцементов с применением минеральных добавок, способных покрыть дефицит алюмо-кальциевых силикатных минералов клинкера, известны результаты исследований М.М.Сычева, В.В.Тимашева, Т.В.Кузнецовой, М.Я.Бикбау, М.И.Кузьменкова, А.К.Сатыбалдиева, С.В.Самченко, Е.В.Мануйлова, Е.Ю.Маловой, А.М.Маноха, S.Joseph, S.Bishnoi, K.Van Balen, X.Y.Wang, Y.Luan, В.В.Бабкова, А.И.Габитова, Р.Р.Сахибгареева, Е.Ю.Ермиловой, Р.З.Рахимова, А.К.Khalyushev, Р.С.Федюка, Е.М.Макарова, J.A.Larbi, J.M.Bijen, L.R.Roberts, W.R.Grace, Я.Г.Матвеевой, С.С.Каприелова, М.Е.Воронкова и других ученых.

В Узбекистане проводились научные исследования по использованию различных природных и техногенных активных минеральных добавок в цементной промышленности, результаты которых отражены в научных трудах И.С.Канцельского, М.Г.Гуломова, Т.А.Отакузиева, З.П.Пулатова, М.И.Искандеровой, Ф.Б.Атабаева, А.М.Искандерова, Х.Л.Усманова, Г.Б.Бегжановой, З.А.Мухамедбаевой и других ученых.

Однако, хотя и достигнуты определенные результаты в получении новых составов добавочных цементов, пригодных к применению без ущерба физико-механическим и строительно-техническим свойствам портландцемента, для положительного решения технологических проблем производства цемента и улучшения экологической ситуации в республике по применению соответствующих активных минеральных добавок, все еще отсутствует конкретная научно-практическая информация по проведению комплексных исследований по повышению гидравлической активности отвальных золошлаковых отходов гидроудаления Ново-Ангренской ТЭС.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами в организации, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научно-исследовательскими планами Института общей и неорганической химии АН РУз в рамках государственной программы по теме «Разработка научно-прикладных основ и внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий получения современных строительных материалов и изделий с комплексным использованием местных

природных и вторичных сырьевых ресурсов» (2020-2022 гг.).

Целью исследования является изучение кратковременного низкотемпературного легирования клинкера золоотходами гидроудаления ТЭС и на этой основе разработка технологии получения портландцемента.

Задачи исследования:

определение химико-минералогического состава, физико-химических и технологических свойств золошлаковых отходов гидроудаления (ЗШОГУ);

исследование влияния температуры портландцементного клинкера на гидравлическую и пуццолановую активность ЗШОГУ;

изучение влияния дозировки клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО и температуры активации на физико-механические свойства портландцемента на его основе;

исследование скорости гидратации, состава новообразований и формирование микроструктуры камня при твердении оптимального состава портландцемента на основе клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО;

разработка технологии получения портландцементов с применением термоактивированных ЗШО и принципиальных схем их производства;

изучение физико-механических свойств бетона из портландцемента, полученного на основе клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО;

изготовление и испытание укрупненной опытной партии портландцемента на основе клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО;

обоснование эколого-экономической эффективности способа низкотемпературного легирования клинкера добавкой ЗШО и технологии получения портландцемента марки ПЦ 400-Д20 на его основе.

Объектами исследования являются портландцементные клинкеры АО «Бекабадцемент», золошлаки гидроудаления Ново-Ангренской ТЭС, клинкеры с «добавкой-присадкой» ЗШО и полученные экспериментальные образцы на их основе.

Предметом исследований является изучение влияния температуры термоактивации на гидравлическую и пуццолановую активность ЗШО гидроудаления, на физико-механические и физико-химические свойства портландцементов на основе клинкеров с «добавкой-присадкой» ЗШО и разработка технологии получения добавочных цементов.

Методы исследования. В диссертации использованы современные методы физико-химического анализа (рентгенофазовый, дифференциально термический, ИК-спектроскопический, оптическая бинокулярная микроскопия, электронная микроскопия) и использованы традиционные методы для технологии получения портландцемента.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определены химико-минералогический состав, структурное строение, гидравлическая и пуццолановая активность техногенного отхода – «мокрого» золошлака (ЗШО) ТЭС и доказана низкая возможность ее применения в качестве активной неорганической добавки в цемент;

обоснована возможность термоактивации при низкой температуре 400°С

для повышения гидравлической (по t-критерию Стьюдента) и пуццолановой активности ЗШО по поглощению извести и применения его в 20% количестве в качестве активной минеральной добавки в цемент;

научно доказана эффективность низкотемпературного легирования клинкера с ЗШО в горячем его потоке с образованием клинкера с «добавкой-присадкой»;

получен оптимальный состав портландцемента на основе клинкера с «добавкой-присадкой» и установлена зависимость между содержанием ЗШО и физико-механическими свойствами цементного камня;

установлено влияние минералов кварца, кальцита, полевого шпата, гематита, белита ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и целита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) в составе «мокрого» золошлака на структурообразование и прочность цементного камня в зависимости от законов корреляции «состав-структура-свойство»;

обоснована возможность целенаправленного регулирования гидратации, синтеза гидратных соединений и формирования микроструктуры композита, достижения его активности на уровне чисто клинкерного портландцемента в процессе твердения цемента на основе клинкера с «добавкой-присадкой».

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены гидравлическая и пуццолановая активность золошлаковых отходов гидроудаления, изменение их значений в зависимости от температуры термоактивации, разработана технология термоактивации золошлаковых отходов гидроудаления на слое горячего клинкера с образованием активной «добавки-присадки» ЗШО;

доказана практическая возможность получения низкоуглеродистых цементов на основе клинкера с термоактивной «добавкой-присадкой» ЗШО;

предложен способ низкотемпературного легирования клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО, и на его основе разработана «зеленая» технология получения портландцементов класса ЦЕМ 32,5 и рекомендованы 3 варианта технологической схемы термоактивации ЗШО гидроудаления;

доказана возможность экономии до 20% высокоуглеродистого клинкера с получением низкоуглеродистого портландцемента с использованием термоактивного ЗШО, обеспечивающего улучшение строительно-технических свойств цементного композита, снижение себестоимости и уменьшение выброса углекислого газа в атмосферу.

Достоверность результатов исследования подтверждена применением современных методов физико-химического анализа и традиционными методами исследований производства цементов соответствующих требованиям межгосударственных и национальных стандартов Узбекистана, с применением оборудований, имеющих сертификатов соответствия, а также опытно-производственными испытаниями в производственных условиях образцов цементов полученных на основе новых составов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в определении химико-минералогического состава и технологических свойств

ЗШО гидроудаления, влияние температуры обработки на их гидравлическую и пуццолановую активность, установлении оптимальной дозировки ЗШО и их влияния на скорость гидратации, состав гидратных фаз, формирование микроструктуры и прочности цементного композита.

Практическая значимость результатов исследований заключается в возможности крупномасштабной переработки ЗШО, используя способ их активации путем низкотемпературного легирования портландцементного клинкера и разработки технологии получения «зеленых» портландцементов на основе клинкеров с «добавкой-присадкой» термоактивного ЗШО, а также экономии до 20% высокоуглеродистого и высокотемпературного клинкера, снижении его себестоимости, улучшении эксплуатационных свойств цемента, сокращении выбросов парниковых газов, что послужит обеспечению «чистого» климата.

Внедрение результатов исследования. В результате разработки технологий получения клинкеров с «добавкой-присадкой» термоактивного ЗШО и малоклинкерных портландцементов на их основе:

на АО «Ахангаранцемент» внедрена в практику способ производства клинкера на основе низкотемпературного легирования с добавлением 20% «добавки-присадки» золошлака гидроудаления ТЭС и способ получения из него модифицированного портландцемента (Справка № 04/15-3146 Ассоциации «Ўзсаноаткурилишматериаллари» от 24 октября 2024 года). В результате появилась возможность в больших масштабах использовать ЗШОГУ в производстве добавочного цемента и сэкономить до 20% высокотемпературного дорогостоящего клинкера.

на АО «Бекабадцемент» внедрена в практику технология получения нового типа низкоуглеродных добавочных портландцементов за счет повышения активности золошлаков гидроудаления ТЭС. (Справка № 04/15-3146 Ассоциации «Ўзсаноаткурилишматериаллари» от 24 октября 2024 года). В результате в соответствии с требованиями ГОСТ 31108-2020 к портландцементам с минеральными добавками удалось организовать производство портландцементов, соответствующих классу цемента ЦЭМ 32,5 по показателям прочности на сжатие.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационного исследования были обсуждены на 4 международных и 17 республиканских научно-технических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 30 научных работ, из которых 9 статей, в том числе 5 в республиканских и 4 в зарубежных журналах, и журналах, которые рекомендованы Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций (PhD).

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 106 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность выбранной темы, описаны цели и задачи исследования, приведена характеристика объектов и предметы исследования, соответствие исследований приоритетным направлениям науки и технологий в республике, излагаются научная новизна, научно-практическая значимость результатов, состояние их внедрения в производство цемента, приведены сведения по опубликованным работам, структура и объем диссертации.

В первой главе диссертации «**Эффективность утилизации золошлаков ТЭС в промышленности строительных материалов**» приведен аналитический обзор информации научно-технической литературы и патентных источников, посвященных изучению состава и свойств золошлаковых отходов (ЗШО) ТЭС, образующихся при сжигании твердого топлива, в основном – угля, проблемы обеспечения безопасности отвалов путем возвращения ЗШО в материальный кругооборот с получением различной полезной продукции, в частности – строительных материалов. Теоретически обоснована технологическая и экономическая целесообразность применения в качестве активной минеральной добавки в цемент в целях экономии дорогостоящего клинкера путем замены определенной его части ЗШО, что позволяет целенаправленно регулировать процесс гидратации и синтеза оптимальной структуры композита с высокими физико-механическими свойствами.

На основе анализа особенностей процессов гидратации ПЦ, содержащих ЗШО, сделано важное заключение о необходимости повышения гидравлической активности путем их термической обработки или применять их в сочетании с другими минеральными добавками с высокой гидравлической и пуццолановой активностью. Отмечено, что термоактивированные алюмосиликатные добавки, в том числе и ЗШО, проявляют достаточную пуццолановую активность и постепенно поглощая $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из жидкой фазы, способствуют плавному протеканию процесса гидратации ПЦ и постепенной кристаллизации гидратных продуктов, что обеспечивает уменьшение количества макропор, уплотнение гидратной структуры цементного композита и высокую его гидравлическую активность на уровне чисто клинкерного цемента ПЦ-Д0. Отмечено, в двух отвалах Ангренской и Ново-Ангренской ТЭС площадью 104 гектара, накоплен огромный объем ЗШО гидроудаления, из которых на переработку отбирается всего 5–10%. Вместе с тем, при рациональном подходе к решению проблемы утилизации ЗШО могут стать ценным источником сырья для цементной отрасли в качестве активной минеральной добавки. Исходя из этих позиций, определена цель диссертационного исследования – разработать способ повышения гидравлической активности ЗШО гидроудаления путем низкотемпературного легирования клинкера с образованием в нем «добавку-присадку» ЗШО и технологию получения модифицированного цемента на его основе.

Во второй главе «Объекты исследования и методика выполнения экспериментальных работ» представлены результаты по определению химико-минералогических составов и физико-химических свойств ПЦ клинкера АО «Бекабадцемент», гипсового камня Бухарского месторождения и золошлаковых отходов «мокрого» удаления, отобранные из отвалов Ново-Ангренской ТЭС (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав компонентов

№	Наименование компонентов	Содержания оксидов, приведенные к 100 масс. %								
		п.п.п	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	Пр.
1	Портландцементный клинкер	0,52	22,49	4,55	65,64	4,34	0,60	1,46	0,04	0,36
Модульные характеристики: КН=0,90; n=2,53; p=1,05 Содержание минералов, масс. %: C ₃ S=59,82; C ₂ S=19,34; C ₃ A=4,70; C ₄ AF=13,19										
2	ЗШОГУ	8,41	55,06	18,05	7,42	6,89	1,00	0,97	2,20	-
3	Гипсовый камень Бухарского месторождения	25,41	0,57	0,82	30,22	0,20	40,76	1,78	0,24	-

Влажность исходной пробы ЗШО, отобранной из отвала Ново-Ангренской ТЭС колеблется в пределах 79,4-84,3%, цвет – тёмно-серый, после высушивания при комнатной температуре цвет ЗШО приобретает светло-серую окраску, что связано с потерей адсорбированной воды. Структура ЗШО представлена смесью крупных шлаковых и мелких зольных частиц, имеющих различные цветовые оттенки: от черного, светло-серого, бурого, кремоватого и белого цветов (рисунок 1).



Рисунок 1. Усредненная проба ЗШО гидроудаления Ново-Ангренской ТЭС: а – исходная; б – высушенная при комнатной температуре; в – структурное строение x 500

Зерна белого и кремоватого цветов указывает на присутствие в составе ЗШО примесей карбонатно-магниевых, бурого цвета – железосодержащих соединений, черного – соединений марганца и других темно-окрашивающих минералов. Его дифрактограмма идентифицирует наличие отражений кварца (SiO₂) d/n=(0,334; 0,425; 0,228; 0,223; 0,212; 0,198; 0,181; 0,167) nm, кальцита (CaCO₃) с d/n=(0,228, 0,212, 0,167) nm, полевого шпата - анортит (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) с d/n=0,425 nm; трехкальциевого алюмината (C₃A) с

$d/n=(0,245; 0,228, 0,223)$ nm; гематита (Fe_2O_3) с $d/n=(0,245; 0,223; 0,181)$ nm; двухкальциевого силиката (C_2S) с $d/n=0,425$ nm, моноалюминат кальция и алюмосиликатов кальция. По расчетным данным модуль основности ЗШО Ново-Ангренской ТЭС составил 0,11, что меньше 1,0. Следовательно, они относятся к кислому типу ЗШО, что при применении в качестве добавки в цемент обеспечивают протекание реакций химического взаимодействия по кислотно-основному механизму, интенсивно поглощая из нее $Ca(OH)_2$, который выделяется в жидкую фазу в результате гидролиза кальциевых силикатов клинкера.

На основе проведенных исследований сделано заключение о том, что ЗШО гидроудаления Ново-Ангренской ТЭС соответствует требованиям О'z DSt 2912:2014 «Смеси золошлаковые для производства портландцементного клинкера и портландцемента. Технические условия». Однако, в настоящее время при использовании технологии гидроудаления золошлаков из-за присутствия в них более 7% остаточного угля их применение в качестве активной минеральной добавки в цемент более 10% невозможно, что требует термическую обработку ЗШО для удаления адсорбированной воды при температуре не ниже 100°C.

В этой главе представлена также информация о методах проведения экспериментальных исследований, приведена перечень и номенклатура оборудований, приборов и аппаратуры.

В третьей главе **«Разработка способа низкотемпературного легирования клинкера с ЗШО гидроудаления и технологии получения низкоуглеродистых портландцементов на его основе»** представлены результаты оптимизации температуры термоактивации ЗШО, кратковременное низкотемпературное легирование клинкера ЗШО, получение клинкера с «добавкой-присадкой» активированного ЗШО и портландцемента на его основе.

Для установления влияния температуры термоактивации на изменение гидравлической активности ЗШО, определяли значение критерия Стьюдента проб, как высушенных на воздухе, так и подвергнутых термообработке при температурах (400-1000)°C. Параллельно сравнительные испытания проводились также в лаборатории АО «Бекабадцемент». Установлено, что среднее значение критерия Стьюдента для воздушно сухого ЗШО, определенное в НЛиИЦ «Стром» составило $t=25,50$, на АО «Бекабадцемент» - $t=27,30$. Для повышения гидравлической активности ЗШО гидроудаления проводилась их термическая обработка в муфельной печи в температурном диапазоне (400-1000)°C с экспозицией в течение 30 min. при каждой температуре. Результаты показали, что с повышением температуры термообработки до 600, 800 и 1000°C, гидравлическая активность ЗШО постепенно снижается до значений t-критерия 29,8; 18,5 и 14,2 соответственно (рисунок 2).

Высокая гидравлическая активность ЗШО по критерию Стьюдента ($t=40,61 \geq 15$) достигнута при температуре 400°C. Это значение на 60% выше,

чем у исходного ЗШО и значительно превышает регламентированного его значения $t=15$ по ГОСТ 31108-2020. В связи с этим, оптимальной температурой, способствующей максимальному повышению гидравлической активности ЗШО, является 400°C .

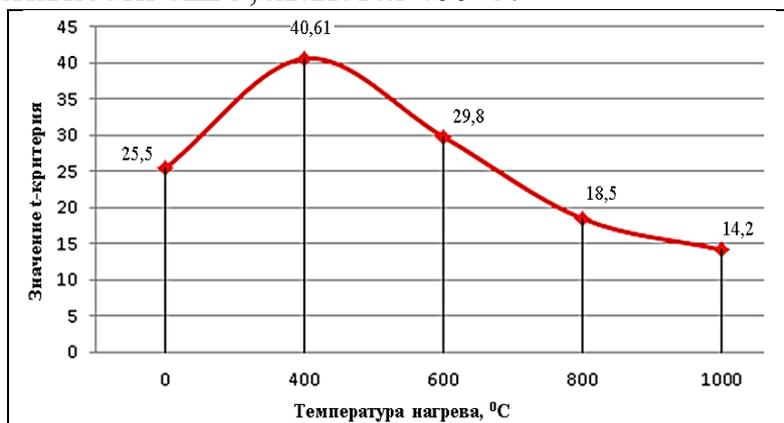


Рисунок 2.
Зависимость гидравлической активности ЗШО от температуры термообработки

В жидкой фазе, контактирующей с цементом, содержащим термообработанный при 400°C ЗШО, концентрация CaO за 15 титрований в течение 30 сут. составила $3,48 \text{ mmol/l}$, что на $1,34 \text{ mmol/l}$ больше его концентрации в жидкости, в которой хранились образцы ПЦ-Д0. Отсюда вытекает вывод о том, что, при твердении цементов с термоактивированным при 400°C ЗШО, сама добавка также выделяет известь. Вместе с тем, в жидкой фазе параллельно протекает также процесс ее усвоения алюмосиликатными минералами ЗШО, что приводит к уменьшению общей щелочности раствора. С повышением температуры обработки ЗШО, его поглощающая способность постепенно снижается, что подтверждает высказанную мысль, о том, что термически активированный ЗШО сама также выделяет известь, о чем говорит ее высокая концентрация ($2,58 \text{ mmol/l}$) в жидкой фазе, в которой хранились образцы цемента с ЗШО, термообработанного при $T=1000^{\circ}\text{C}$, которая на 74% больше, чем в жидкой фазе, в которой хранились образцы ПЦ-Д0. Однако, при определении общей щелочности жидкой фазы, наблюдается обратная картина с повышением температуры термоактивации ЗШО общая щелочность раствора снижается, что свидетельствует о большей степени связывания CaO в гидратные соединения в присутствии термоактивированных при высокой температуре ЗШО (рисунок 3).

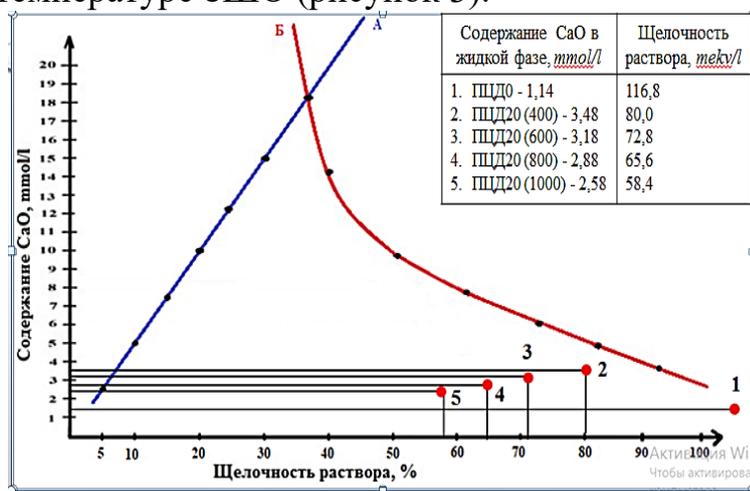


Рисунок 3. Пуццолановая активность ЗШОГУ:

А-изотерма растворимости извести при 40° ; **В**-щелочность раствора, приходящаяся на долю всех компонентов, кроме извести. Содержание CaO в жидкой фазе: 1) ПЦ-Д0; 2) ПЦ-ЗШО-20 (400°C); 3) ПЦ-ЗШО-20 (600°C); 4) ПЦ-ЗШО-20 (800°C); 5) ПЦ-ЗШО-20 (1000°C).

Судя по расположению точек 1, 2, 3, 4, 5 на рис. 3, все термообработанные при 400-1000°C образцы КТЧ обладают способностью поглощать СаО выделяющийся при гидратации и твердении цементов.

Определение влияния температуры термообработки и дозы ЗШО на физико-механические свойства портландцемента из легированных клинкеров проводилось на образцах-кубиках размерами граней 2x2x2 см состава 1:0.

Испытание образцов, хранившихся 1 сут. во влажной среде и дальше в воде, проводили через 1, 3, 7 и 28 сут. твердения. Компонентные составы и гидравлическая активность цементов из легированных клинкеров представлены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние температуры термоактивации и дозы ЗШО на физико-механические свойства портландцемента

№ клинкера и t (°C) его термообработки	*Массовое соотношение компонентов, %			В/Ц	Предел прочности при сжатии, кг/см ² , через (сут.)			
	Кл.	ЗШО	Гк		1	3	7	28
№ 1. Клинкер (Эталон)	95	-	5	0,25	137	397	520	663
№ 2. Клинкер с исходным ЗШО	75	20	5	0,27	120	325	408	554
	65	30	5	0,28	91,8	261	387	446
	55	40	5	0,30	72,5	220	231	408
№ 3. Клинкер с ЗШО - 400°C	75	20	5	0,28	125	380	450	625
	65	30	5	0,30	102	352	425	604
	55	40	5	0,30	76,0	240	262	417
№ 4. Клинкер с ЗШО - 600°C	75	20	5	0,30	110	258	380	533
	65	30	5	0,30	96,8	218	268	420
	55	40	5	0,33	72,9	193	207	378
№ 5. Клинкер с ЗШО - 800°C	75	20	5	0,28	98,5	208	350	512
	65	30	5	0,30	87,6	175	220	407
	55	40	5	0,33	75,0	112	201	373

*Примечание: Кл – клинкер; ЗШО – золошлаковый отход; Гк – гипсовый камень

По данным таблицы 2, с увеличением дозы исходной пробы ЗШО, высушенного на воздухе от 20 до 40%, исходная гидравлическая активность ПЦ-Д0 (663 кг/см²) постепенно снижается и через 28 сут. твердения составляет соответственно (554, 446, 408) кг/см². Ввод ЗШО, термоактивированного на слое клинкера с температурой 400°C в количестве 20% к 28 сут. в начальные сроки несколько ниже, чем у ПЦ-Д0, но в дальнейшие набор прочности ускоряется ее показатели к 3-м суткам даже несколько выше, чем у матрицы, а к 28 сут., составляет 625 кг/см², почти достигают уровня ПЦ-Д0. При дозе «добавки-присадки» ЗШО до 30% прочность образцов к 28 сут. несколько снижается (604 кг/см²), которая на 59 кг/см² ниже, чем ПЦ-Д0.

С повышением температуры легирования клинкера ЗШО от 600°C до 800°C и его дозировки в портландцементе, показатели прочности цементов

постепенно и резко снижаются. Из результатов исследований вытекает важный вывод о том, что для получения наиболее активного ЗШО при легировании клинкера, целесообразным является температура не выше 400°C, а его содержание в клинкере не должна превышать 20%. Подвергнутый термоактивации при этой температуре ЗШО по минералогии несколько отличается от исходного ЗШО тем, что на ее дифрактограмме отражения минералов смещены в сторону более высоких значений и появились еще двух небольших пиков с $d/n=0,323$ и $0,303$ nm, характерных для геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, ассоциированного кальцитом, авгитом, оливином, железистой шпинелью и др. Появление линии кальцита ($CaCO_3$) связано с поглощением CO_2 из воздуха оксидом кальция, присутствующим в небольшом количестве в составе ЗШО. Физико-механические показатели цемента из клинкера легированного «добавкой-присадкой» 20% ЗШО определяли по ГОСТ 30744-2001 на стандартных образцах-балочках размером 4x4x16 см состава 1:3. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Физико-механические свойства портландцемента из клинкера
низкотемпературного легирования ЗШО**

№	Цемент	Остаток на сите № 008, %	В/Ц	Сроки схватыв-я, d-min		Предел прочности при изг./сж., МПа, через (сут):			Марка Класс по прочности
				начало	конец	3	7	28	
1	ПЦ-Д0	10	0,30	2-23	4-15	33,94	38,24	42,02	<u>400</u> 32,5
2	ПЦ-Д20	9,3	0,27	3-05	4-20	30,32	36,30	38,47	<u>400</u> 32,5

В соответствии с приведенными данными, кратковременное низкотемпературное легирование клинкера при 400°C «добавкой-присадкой» ЗШО в количестве 20%, обеспечивает получение цемента, по гидравлической активности соответствующей марке 400 по ГОСТ 10178 и классу ЦЕМ 32,5 по прочности по ГОСТ 31108.

С учетом энергетической и технологической целесообразности и использования тепла клинкера, рекомендуется подача ЗШО на «холодный» отсек колосникового холодильника, где температура клинкера составляет порядка 400°C. В этом отсеке ЗШО перемешивается с потоком горячего клинкера, оседает на его поверхностных порах, обезвоживается с образованием «добавки-присадки» и направляется на склад клинкера, откуда после охлаждения подается в бункер цементной мельницы.

Введение любого вида добавки органического или неорганического происхождения существенно влияет на водопотребность цемента и на скорость протекания процесса его гидратации, изменяя механизм структурообразования и набора прочности искусственного конгломерата, что диктует детальное исследование при каждом конкретном случае применения того или иного вида добавки. Скорость гидратации цемента определяется

обычно количеством связанной воды и изменением фазового состава твердеющей цементной дисперсии.

Установлено, что опытный цемент на основе клинкера с «добавкой-присадкой» 20% ЗШО в начальные сроки быстрее связывает воду в гидратные соединения, чем ПЦ-Д0 и эта закономерность сохраняется вплоть до 28 сут. Следовательно, несмотря на уменьшение в цементе доли клинкерной составляющей на 20%, скорость гидратации портландцемента не замедляется и выделяющийся в процессе твердения в жидкую фазу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ интенсивно связывается в гидратные продукты, которые, по данным рентгенофазового анализа представлены трехсульфатным гидросульфоалюминатом кальция - эттрингитом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, отражение которого обнаруживается при $d/n=(0,977; 0,539; 0,387; 0,367; 0,220; 0,169)$ nm. Образуются также низкосульфатный гидросульфоалюминат кальция - моносulfат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $d/n=(0,706; 0,469; 0,391; 0,246; 0,169; 0,161)$ nm, тоберморитоподобные гидросиликаты кальция; $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $d/n=(0,539; 0,179)$ nm и трукотит $6\text{CaO} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с $d/n=(0,387; 0,26; 0,176; 0,154)$ nm. Преобладающими гидратными продуктами в системе «цемент-вода» являются также портландит – (CaOH_2) с $d/n=(0,263; 0,193; 0,493; 0,311; 0,179; 0,169\dots)$ nm и кальцит (CaCO_3) с $d/n = (0,304; 0,246; 0,229; 0,193; 0,182)$ nm (рисунок 4).

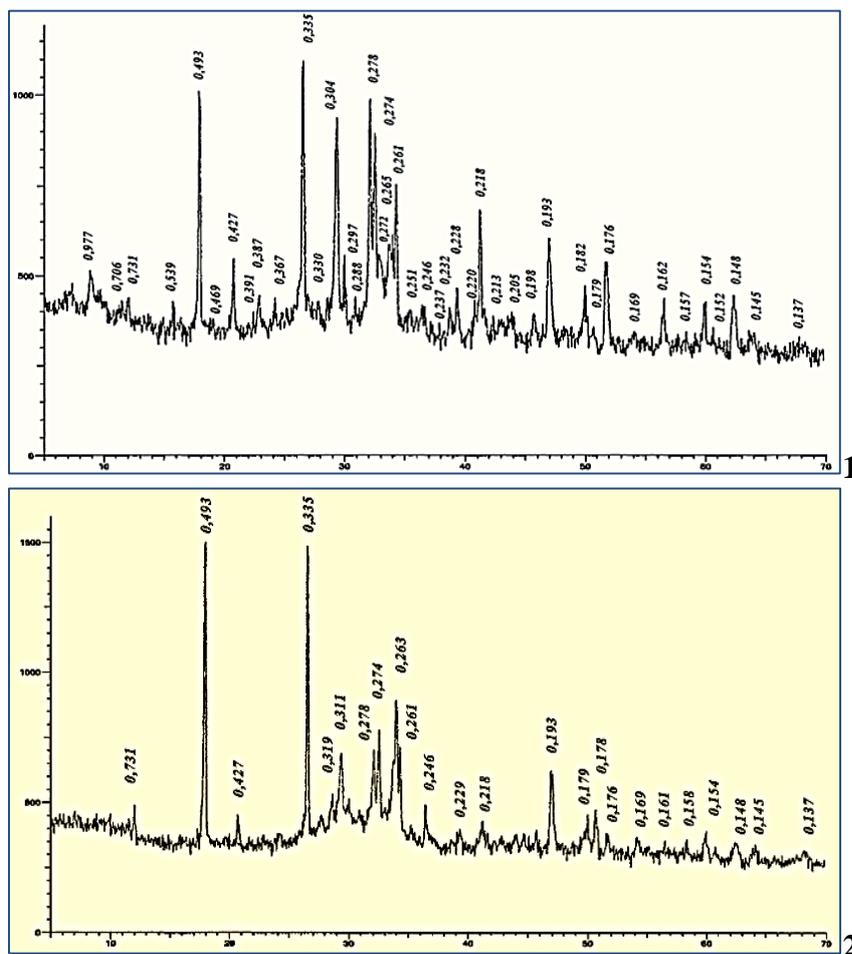


Рисунок 4.
Дифрактограммы
портландцемента
на основе
клинкера с
«добавкой-
присадкой» 20%
ЗШО через 1 (1),
и 28 (2) сут.
твердения

Данные дифференциально-термического анализа и ИК-спектроскопии хорошо коррелируют с данными рентгенофазового анализа и указывают на образование выше названных гидратных новообразований.

Исследованиями процесса зарождения и генетического развития гидратных продуктов на электронном микроскопе ПЦ 400-Д20 ЗШО, твердевшего в течение 1 сут. во влажной среде и 3, 7, 28 сут. – в воде установлено, что в течение 1 сут. происходит интенсивное взаимодействие опытного цемента с водой, степень его гидратации достаточно высокая. На поверхности скола образца имеется большое количество пор, зерна различных форм имеют не гладкую, а шероховатую поверхность. Зерна как – бы набухшие, их поверхность обволакивает тонкие пленки из субмикрористаллических новообразований. В порах, куда просачивалась вода, зерна подвергаются интенсивной гидратации и вырастающие из них и ориентированных в разных направлениях кристаллы начинают заполнять поровое пространство (рисунок 5а).

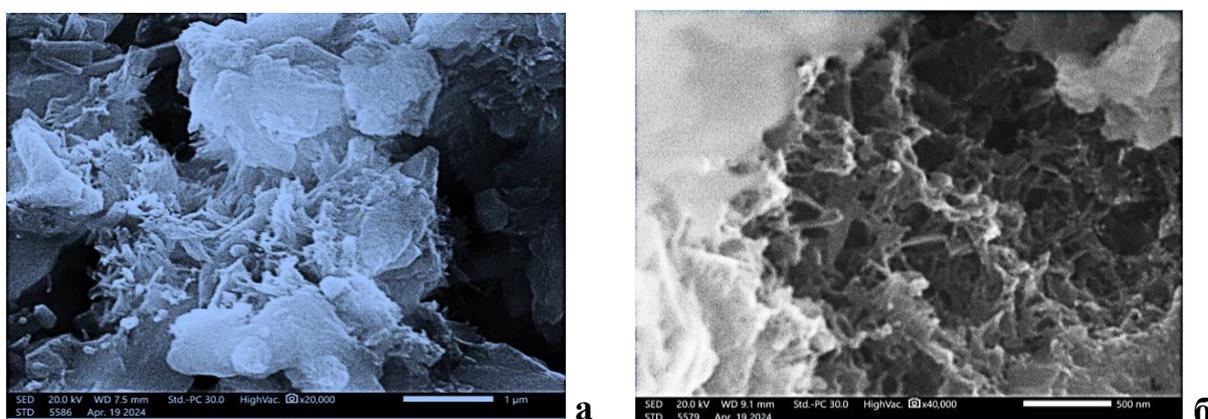


Рисунок 5. Рельеф поверхности скола опытного цемента, твердевшего 1 (а) и 3 (б) сут. в нормальных условиях (x 20 000)

К 3-м сут. кристаллические новообразования увеличиваются в размере и, хаотично располагаясь в порах формирующегося композита, начинают сращиваться, создавая сетчатую структуру и заполняют поровое пространство (рисунок 5б).

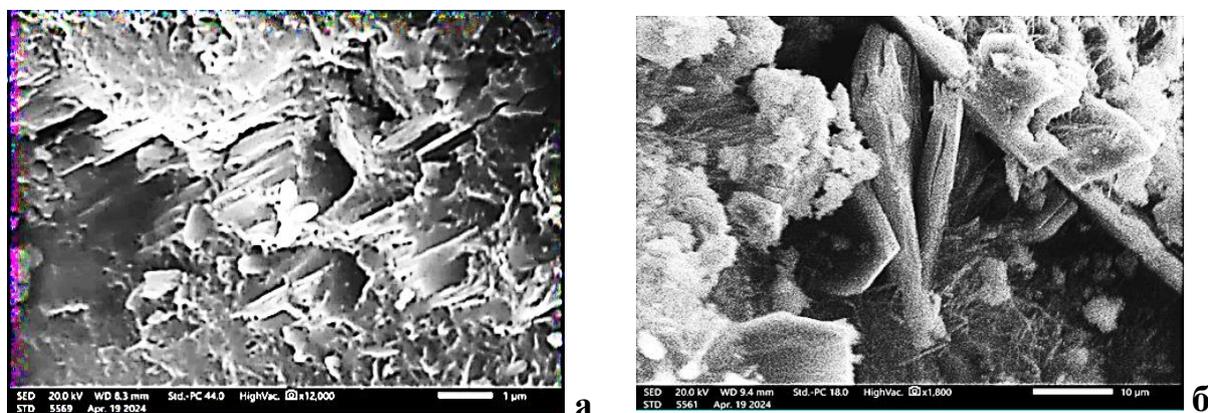


Рисунок 6. Рельеф поверхности скола опытного цемента, твердевшего 7 (а) и 28 (б) сут. в нормальных условиях (x 20 000)

По мере проникновения воды через кристаллическую сетку новообразований углубляется процесс гидратации с образованием новых порций кристаллогидратов, которые, срашиваясь, и наслаиваясь, образуют кристаллоагрегаты из гидросульфоалюминатов и гидросиликатов кальция (рисунок 6а).

В результате к 7-и сут. цементный композит начинает приобретать агрегатно-блочную структуру. К 28-сут. формирующийся цементный композит приобретает кристаллическую слоистую структуру, представленную из сросшихся удлинённых призматических и игольчатых кристаллов этрингита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$), октаэдрических пластинок тоберморита ($5\text{CaO}\cdot6\text{SiO}_2\cdot5\text{H}_2\text{O}-0,93\text{nm}$), среди которых отмечены также кристаллы гидрата трехкальциевого силиката C_3S ($6\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$) в виде переплетённых игольчатых кристаллов (рисунок 6б). Следовательно, уменьшение в цементе доли высококальциевого клинкера на 20% за счет его замены «добавкой-присадкой» ЗШО, в которых основными минералами являются активные алюмосиликаты, активный кремнезем и глинозем, в процессе твердения «зелёной» цементной композиции выщелачивание ионов Ca^{2+} уменьшается, а перешедшее в жидкую фазу его количество наиболее полно связывается в гидросульфоалюминаты и гидросиликаты кальция, которые, интенсивно кристаллизуясь, заполняют воздушные поры твердеющей массы, уменьшает количество макропор, уплотняют и формируют оптимально прочную структуру композита, гидравлическая активность которого достигает уровня чисто клинкерного портландцемента ПЦ 400-Д0.

Сравнительными испытаниями бетонов на ПЦ 400-Д0 и опытного цемента ПЦ 400-Д20 ЗШО установлено, что и контрольный цемент (№ 1) и опытный цемент (№ 2) обеспечивают получение бетона класса В15(М200), прочность которых составила соответственно 22,0 и 22,7 МПа. Бетоны при практически равных расходах цементов М400, обладают одинаковой активностью. При этом расход цемента на изготовление бетона из опытного цемента снижается на 2 kg/m^3 (296 kg/1m^3), тогда как расход контрольного цемента составил 298 kg/1m^3 . Видимо, этому способствует наличие в составе ЗШО активного кремнезема и глинозема, которые участвуют в синтезе кристаллических продуктов гидратации, которые ускоряют набор прочности бетона.

В четвертой главе «**Разработка нормативной базы, обоснование эффективности кратковременного низкотемпературного легирования клинкера с ЗШО**» выданы рекомендации для практической реализации результатов исследований. Для производителей и потребителей предложены 3 вида технологической схемы активации ЗШО гидроудаления:

1-вариант предусматривает локальную линию активации ЗШО непосредственно на территории конкретного цементного завода путем установки сушильного барабана и вспомогательных оборудования к нему;

2-вариант предусматривает активацию ЗШО также на территории определенного цементного завода путем использования тепла клинкера путем его подачи на клинкерный поток в «холодный» отсек колосникового холодильника. В этом случае отпадает необходимость установки сушильного барабана (рисунок 7).

Из склада сырья ЗШО в воздушно-сухом состоянии подается в бункер с дозатором, установленном у колосникового холодильника, где ЗШО смешивается с клинкерным потоком, обезвоживается и клинкер с «добавкой-присадкой» активного ЗШО направляется на склад клинкера и добавок.

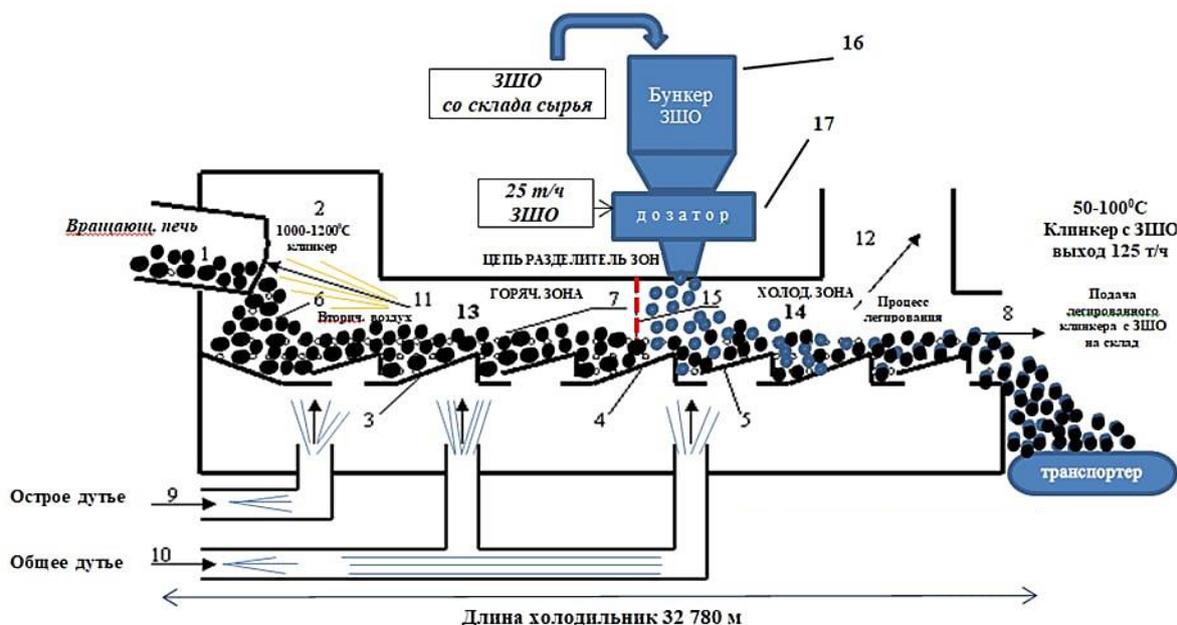


Рисунок 7. Колосниковый холодильник (Волга СМЦ-33)

1 – выход клинкера из вращающейся печи; 2 - шахтное отделение холодильника; 3 - решетка колосниковая; 4 - неподвижные колосники; 5 - подвижные колосники; 6 – клинкер; 7 - клинкер на колосниковой решетке; 8 - клинкер выходящий из холодильника; 9 - труба острого дутья; 10 - труба общего дутья; 11 - вторичный воздух; 12 - аспирационный воздух; 13 - “горячая” зона камеры; 14 - “холодная” зона камеры; 15 - штора разделитель из жаропрочных цепей; 16-17 - бункер с дозатором для приёма ЗШОГУ

3-вариант схемы активации ЗШО может расширить масштабную его утилизацию и применение активированного при 400°С ЗШО, для чего предлагается организовать линию по активации отхода непосредственно возле отвалов. При этом производитель может отгрузить добавку широкому кругу производителей цемента с минеральными добавками и отгрузить его либо авто- или железнодорожным транспортом, либо – в упакованном виде.

Рассчитана норма расхода компонентов на выпуск 1-тонны цемента марки ПЦ 400-Д20 на основе клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО гидроудаления, которая составляет (kg):

клинкер – 765,23;

добавка (ЗШО) – 205,10;

гипсовый камень – 51,27.

Общий расход компонентов – 1021,6 kg/тн. цемента.

При низкотемпературном легировании клинкера с ЗШО гидроудаления путем получения клинкера с «добавкой-присадкой» с последующим его помолом в присутствии гипсового камня на ПЦ 400-Д20 на АО «Бекабадцемент», его себестоимость снижается на **77 264,34** сум/тн., что обеспечивает получение экономического эффекта **77 млрд. 264 млн. 340 тыс. сумм** при объеме производства 1 млн. тонн цемента в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены комплексные исследования свойств, накопленных отвальных золошлаковых отходов гидроудаления (ЗШОГУ) Ангренской и Ново-Ангренской ТЭС, обоснована необходимость термоактивации для повышения их гидравлической активности и применения для цемента в качестве активной минеральной добавки.

2. Определена оптимальная температура термоактивации ЗШО, обеспечивающая оптимально высокое значение гидравлической активности по критерию Стьюдента и выдано заключение о соответствии термоактивированного ЗШО требованиям нормативных документов на активные минеральные добавки для цемента.

3. Внедрена в практику технология способа повышения гидравлической активности ЗШО при низкотемпературном легировании клинкера путем их подачи в «холодный» отсек колосникового холодильника с температурой до 400°C с получением клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО.

4. Разработана низкоуглеродистая технология получения и оптимизирован состав портландцемента на основе клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО и предложены 3 варианта технологической схемы организации его производства.

5. Научно обоснована возможность достижения прочности цемента на базе клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО уровня ПЦ 400-Д0, при замене в до 20% клинкерной части, за счет направленного регулирования процесса гидратации, зарождения и генетической формации кристаллогидратов и формирования оптимально плотной микроструктуры композита.

6. С положительными результатами проведены контрольные испытания укрупненной партии оптимального состава цемента ПЦ 400-Д20 на основе клинкера с «добавкой-присадкой» активного ЗШО на АО «Бекабадцемент» и АО «Ахангаранцемент».

7. Рассчитана норма расходов компонентов для получения ПЦ 400-Д20 на базе клинкера низкотемпературного легирования «добавкой-присадкой» активного ЗШО, установлена возможность получения бетона марки 200 на его основе.

8. Доказана технологическая и экономическая эффективность применения способа низкотемпературного легирования клинкера с «добавкой-присадкой» ЗШО и технологии получения портландцемента на его основе в целях увеличения объема производства, снижения себестоимости цемента и масштабной утилизации золошлаковых отходов ТЭС.

**ON-TIME SCIENTIFIC COUNCIL DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02 FOR
THE AWARD OF AN ACADEMIC DEGREE AT INSTITUTE
OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

MAKHSUDOVA NOZIMAKHON DJAPARKHONOVNA

**SHORT-TERM LOW-TEMPERATURE ALLOYING OF CLINKER WITH
ASH AND SLAG WASTE FROM POWER PLANT HYDRO-REMOVAL
AND PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT ON ITS BASIS**

**02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials based on them
02.00.15 – Technology of silicate and refractory non-metallic materials**

**ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF DOCTOR OF
PHILOSOPHY (PhD) IN TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent – 2025

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) degree was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2024.3.PhD/T4838

The dissertation was carried out at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific website page of the Scientific Council www.ionx.uz and on the information of "ZiyoNet" Information and educational portal www.ziynet.uz.

Scientific adviser:	Iskandarova Mastura doctor of technical sciences, professor
Official opponents:	Namazov Shafolat Sattarovich doctor of technical science, prof., academician Yunusova Farida Raxmonberdiyevna candidate of technical sciences, associate professor
Lead organization:	Navoi state mining and technology university

The defense of the thesis will take place "25" April 2025 at 14⁰⁰ hours at a meeting of the One-Time Scientific Council DSc.02/05.05.2023K/T.35.02 at the Institute of General and Inorganic Chemistry at the address: (Address: 100170, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 77-a. Tel.: (+99871) 262-56-60; fax: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionx@academy.uz).

The dissertation can be found at the information and resource center of the Institute of General and Inorganic Chemistry (indicated under the number № 67). (Address: 100170, Tashkent, Mirzo Ulugbek st., 77-a. Tel.: (99871) 262-56-60; fax: (+99871)262-79-90, e-mail: ionx@academy.uz).

The abstract of the dissertation was sent out "10" April 2025 y.
(registry of the mailing protocol № 67 dated "10" April 2025 y.).



N.H. Usanbaev

Chairman of the one-time scientific council
for the award of an academic degree,
doctor of technical sciences, professor

J.S. Shukurov

Scientific secretary of the one-time scientific council
for the award of an academic degree,
doctor of technical sciences, professor

Sh.S. Namazov

Chairman of the one-time scientific seminar
with a one-time scientific council for the award
scientific degree, doctor of technical sciences, prof. academician

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research is to study the short-term low-temperature alloying of clinker with hydro-removal ash waste from TPPs and, based on this, to develop a technology for producing portlandcement.

The objects of research work are portlandcement clinkers from JSC «Bekabadcement», hydro-removal ash and slag from the Novo-Angren TPP, clinkers with an «additive-admixture» of hydro-removal ash and slag (HRA), and the experimental samples obtained on their basis.

The scientific novelty of the dissertation research consists in the following: the chemical-mineralogical composition, structural characteristics, hydraulic, and pozzolanic activity of the industrial waste - «wet» hydro-removal ash and slag (HRA) from TPPs - were determined, and its limited potential as an active inorganic cement additive was demonstrated;

the feasibility of thermal activation at a low temperature of 400°C to enhance the hydraulic (based on Student's t-test) and pozzolanic activity of HRA through lime absorption was substantiated, allowing its application as an active mineral additive in cement at a 20% replacement level;

the effectiveness of low-temperature clinker alloying with HRA in its hot stream, leading to the formation of clinker with an «additive-admixture» was scientifically validated;

the optimal composition of Portland cement based on clinker with an «additive-admixture» was established, along with the correlation between HRA content and the physical-mechanical properties of cement stone;

the influence of minerals such as quartz, calcite, feldspar, hematite, belite ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), and celite ($3\text{CaO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) in the composition of HRA on the structural formation and strength of cement stone was identified, following the correlation principles of «composition-structure-property»;

The potential for targeted regulation of hydration, synthesis of hydration compounds, microstructure formation of the composite, and achieving activity levels comparable to pure clinker Portland cement during the hardening process of cement based on clinker with an «additive-admixture» was substantiated.

Implementation of the research results. As a result of developing technologies for producing clinker with a thermally activated HRA «additive-admixture» and low-clinker Portlandcements based on it:

At JSC «Ahangarancement», the method for producing clinker via low-temperature alloying with the addition of 20% hydro-removal ash and slag (HRA) as an «additive-admixture» and the method for producing modified Portlandcement from it have been implemented in practice (Reference № 04/15-3146 from the «UzIndustryconstructionmaterials» Association, dated October 24, 2024). This has enabled large-scale utilization of HRA in cement production, reducing the need for high-temperature, costly clinker by up to 20%.

At JSC «Bekabadcement», a new technology for producing a novel type of low-carbon blended Portland cements through enhanced activation of hydro-removal ash and slag from TPPs has been implemented (Reference № 04/15-3146 from the

«UzIndustryconstructionmaterials» Association, dated October 24, 2024). As a result, in compliance with the requirements of GOST 31108-2020 for Portland cements with mineral additives, it was possible to establish the production of Portland cements corresponding to strength class CEM 32.5 in terms of compressive strength.

The structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The volume of the dissertation is 106 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATION

I бўлим (I часть; I part)

1. Makhsudova N.Dj., Mironyuk N.A., Atabaev F.B., Abdullaeva N.M. Ignited rocks - energy-saving raw materials for production of portlandcement clinker // *Academicia: An International Multidisciplinary Research Journal*. 2021. Vol.11, P.373-377. SJIF (23), IF-7.492.

2. Ruziev N.R., Iskandarova M.I., Makhsudova N.Dj., Mironyuk N.A. Low-Energy-Intensive Technology For Obtaining Sulphiro-Iron Clinkers And The Properties Of Cement Based On Their Basis // *The American Journal of Applied sciences*. 2021. Vol.03, P.26-37. SJIF (23), IF-5.634.

3. Миронюк Н.А., Махсудова Н.Д., Атабаев Ф.Б., Ахмедова Д.У. Влияние базальта Мархаматского месторождения на реакционную способность сырьевых смесей для обжига портландцементного клинкера // *Композиционные материалы*. 2021. № 3. С.13-17. (02.00.00, №4).

4. Ruziev N.R., Iskandarova M.I., Makhsudova N.Dj., Mironyuk N.A. A resource-saving process for obtaining sulfoferrite clinkers and the properties of cements made with them involving the use of metallurgical waste // *Цветные металлы*. 2021. № 947, С.23-31. Scopus (3), Q3, IF-0.213.

5. Бекжанова Г.Б., Искандарова М.И., Якубджанова З.Б., Махсудова Н.Д., Мухитдинов Д.Д. Формирование гибридных добавок на основе техногенных отходов и оптимизация состава цементов с их использованием // *Композиционные материалы*. 2022. № 2, С.102-105. (02.00.00, №4)

6. Iskandarova M.I., Begjanova G.B., Makhsudova N.Dj., Botirov V.B., Khodjibekov S. Assessment of the Possibility of Using Ceramic Waste as an Active Mineral Additive in Cement // *The 1st International Conference on Problem and Perspectives of Modern Science, ICPPMS-2021 AIP Conference Proceedings*. 2022. № 050018-1. P.520-524. Scopus (3), IF-0.152.

7. Iskandarova M.I., Mukhitdinov D.D., Begjanova G.B., Makhsudova N.Dj., Yakubzhanova Z.B. Complex use of microsilica and active ash and slag mixture of thermal power plants for the production of “green” cement composites // *European Chemical Bulletin*. 2023. №12 (S3). P.1542-1549. Chemical Abstracts CAS (8).

8. Миронюк Н.А., Махсудова Н.Д., Якубджанова З.Б., Адилматова М.М. Разработка технологии получения портландцементного клинкера с использованием вулканических горных пород // *International scientific journal*. 2024. P.364-367. Index Copernicus (12).

9. Искандарова М.М., Мухитдинов Д.Д., Махсудова Н.Д., Ражабова Н.Р. Разработка технологии получения добавочных цементов с высококремнеземистыми гибридными добавками // *Научно-техн. журнал ФерПИИ*. 2024 (Спец.выпуск). Том 28, № 18, С.9-14. (05.00.00, №20).

II бўлим (II часть; II part)

10. Бегжанова Г.Б., Миронюк Н.А., Махсудова Н.Д., Ботиров Б.Б. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения портландцементного клинкера с использованием композиционных отходов производства керамических изделий // «Кимёнинг долзарб муаммолари». Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллар туплами, Ташкент. 2021 г. С.431-432.

11. Искандарова М.И., Какурина Л.М., Махсудова Н.Д., Мухиддинов Д.Д. Инновационные «зеленные» технологии НЛиИЦ «СТРОМ» ИОНХ АН РУз, внедренные в цементной промышленности республики // Материалы международной научно-технической конференции «Инновационные решения технических, инженерно-технологических проблем производства», 2-часть, Джизак, 2021 г. С.272-276.

12. Миронюк Н.А., Махсудова Н.Д., Атабаев Ф.Б., Мухиддинов Д.Д. Изверженные горные породы – энергосберегающее сырье для производства портландцементного клинкера // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции по теме: «Инновационные технологии на основе местного сырья и вторичных ресурсов» 2-часть. Урганч 2021 г. С.114-115.

13. Махсудова Н.Д. Применение золошлаковых отходов гидроудаления ТЭС в цементном производстве // Материалы онлайн-научной конференции «Актуальные проблемы направления химии и химической технологии» организованной для молодых ученых республики, Ташкент. 2021 г. С.377-379.

14. Бегжанова Г.Б., Атабаев Ф.Б., Ботиров Б.Б., Мухиддинов Д.Д., Махсудова Н.Д., Якубджанова З.Б. Совместная разработка «зеленных» композитов с использованием золошлаковой смеси энергетики и шлаков металлургии // Материалы онлайн-научной конференции «Актуальные проблемы направления химии и химической технологии» организованной для молодых ученых республики, Ташкент. 2021 г. С.374-376.

15. Махсудова Н.Д. Утилизация и переработка золошлаков ТЭС в строительной индустрии – фактор обеспечения «чистого» климата // Сборник материалов II-Респуб. НПК «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов», Ташкент. 2022 г. С.475-477.

16. Миронюк Н.А., Махсудова Н.Д., Какурина Л.М. Рациональная технология комплексной утилизации золошлаков «мокрого» удаления Ангренской ТЭС в цементной промышленности // Сборник материалов II-Респуб. НПК с участием зарубежных ученых «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов» приуроченный Международному году «Стекло-2022», Ташкент. 2022 г. С.344-347.

17. Миронюк Н.А., Атабаев Ф.Б., Ахмедова Д.У. Влияние диабаз-порфиринов на температуру спекания портландцементных клинкеров и свойства цементов на их основе // Сборник материалов Респ. НПК

«Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов», Ташкент. 2022 г. С.547-550.

18. Искандарова М.И., Миронюк Н.А., Мухиддинов Д.Д., Ахмедова Д.У. Исследования золошлаковых отходов гидроудаления ТЭС как добавки для производства цемента // Сборник материалов Респуб. НПК «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производство строительных материалов», Ташкент. 2022 г. С.608-610.

19. Миронюк Н.А., Махсудова Н.Д., Атабаев Ф.Б., Ахмедова Д.У. Изверженные горные породы Узбекистана - как сырьевой компонент для производства низкотемпературного клинкера // Сборник материалов «XX Межд. НПК «Перспективы инновационно-технологического и экономического развития минерально-сырьевого комплекса» Том 1, Респ. Беларусь, г. Минск. 2022 г., С.143-144.

20. Махсудова Н.Д., Искандарова М.И., Миронюк Н.А., Ахмедова Д.У. Золошлаки гидроудаления Ангренской ТЭС - комплексная добавка для производства портландцемента // Сборник материалов «XX Межд. НПК «Перспективы инновационно-технологического и экономического развития минерально-сырьевого комплекса» Том 1, Респуб. Беларусь, г. Минск. 2022 г. С.139-140.

21. Миронюк Н.А., Махсудова Н.Д., Атабаев Ф.Б., Адилматова М.М. Исследование цементного сырья новых месторождений Узбекистана // Сборник материалов Респ. НПК «Новые композиционные материалы: получение и применение в различных отраслях промышленности», Ташкент. 2022 г. С.215.

22. Фузайлова Ф.Н., Махсудова Н.Д., Миронюк Н.А. Кимёвий тахлил асосида замонавий курилиш материалларини ишлаб чиқиш // Сборник материалов Респуб. НПК, Ташкент. 2022 г. С.639.

23. Фузайлова Ф.Н., Атабаев Ф.Б., Ахмедова Д.У. Аналитик кимё – самарадор технология-ларнинг ишончли ва мустаҳкам замини // Сборник материалов Респ.НПК «Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари» 2 часть, Термез, 2022 г. С.218-219.

24. Искандарова М.И., Махсудова Н.Д., Мухитдинов Д.Д. Шлаки сталеплавильного производства и ТЭС как ингредиенты гибридной добавки для композиционных цемента // Сборник материалов Межд.НПК «Интеграция науки, образования и производства – залог прогресса и процветания» том 1, Навои, 2022 г. С.121-123.

25. Искандарова М.И., Махсудова Н.Д., Миронюк Н.А. Исследование возможности перехода к низкоуглеродистой «зелёной» технологии получения портландцементного клинкера в Узбекистане // Респ. Науч. Конференция. «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов на основе местного и вторичного сырья» ООО «Kompozit nanotex-nologiyasi», Ташкент. 2023 г. С.106-107.

26. Миронюк Н.А., Махсудова Н.Д. Вулканические горные породы Узбекистана - как легкоплавкий компонент для получения низкотемпературного портландцементного клинкера // Материалы научно-практической конференции по теме: «Роль ученых женщин Академии наук в развитии науки Узбекистана: результаты и перспективы», Ташкент. 2023 г. С.155-160.

27. Махсудова Н.Д., Миронюк Н.А. Кратковременное термическое легирование клинкера золошлаками гидроудаления ТЭС и свойства цементов на его основе // Материалы Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерального сырья Узбекистана», Ташкент. 2023 г. С.227-228.

28. Искандарова М.М., Махсудова Н.Д., Миронюк Н.А. Низкотемпературное легирование портландцементного клинкера золошлаковым отходом гидроудаления // Журнал научная перспектива (Naupers.ru) Межвузовский международный конгресс, ISSN 2077-3153 2024. DOI 10.34660/INF.2024.63.24.182, Россия, г. Уфа, 2024 г., С.131-142.

29. Махсудова Н.Д. Перспектива масштабного применения золошлаков гидроудаления Ангренской ТЭС как добавку в портландцемент // XIV-Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии «Химическая технология: Технологические основы и процессы», Россия, г. Москва, 2024 г. С.341.

30. Махсудова Н.Д. Способ повышения активности ЗШО гидроудаления с получением «добавки-присадки» на поверхности портландцементного клинкера // Материалы республиканской научно-технической конференции «Перспективы развития композиционных материалов», Ташкент. 2024 г., С.118.

Автореферат « Ўзбекистон кимё » журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босмахона лицензияси:



9338

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 3,5. Адади 100 дона. Буюртма № 17/25.

Гувоҳнома № 851684.
«Тирограф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй. Босмахона манзили:
100011, Тошкентш., Беруний кўчаси, 83-уй.