

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ХАЙТОВА ЖАВҲАР МУРАТАЛИЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН ОЛТИНГУГУРТ АСОСИДА
ОЛТИНГУГУРТЛИ БЕТОН ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

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

Термиз- 2021

УДК 691.35.2; 661.7.

**Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
техническим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
technical sciences**

Хайитова Жавҳар Мураталиевна

Модификацияланган олтингугурт асосида олтингугуртли бетон олиш
технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

Хайитова Жавҳар Мураталиевна

Разработка технологии получения серобетона на основе модифицированной
серы..... 21

Khayitova Javhar

Elaboration of a technology for producing sulfur concrete based on modified
sulfur..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 42

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ХАЙТОВА ЖАВҲАР МУРАТАЛИЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН ОЛТИНГУГУРТ АСОСИДА
ОЛТИНГУГУРТЛИ БЕТОН ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

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

Термиз- 2021

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.3.PhD/T2353 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Термиз давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) илмий кенгаш веб-саҳифасида (termizdu@umail.uz) ва «ZiyoNet» ахборот таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбарлар:

Тураев Хайит Худайназарович
кимё фанлари доктори, профессор

Бекназаров Хасан Сойибназарович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Султонов Баходир Элбекович
техника фанлари доктори, профессор

Бабамуратов Бекзод Эргашевич
техника фанлари бўйича фалсафа доктори

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация химояси Термиз давлат университети хузуридаги PhD.03/30.12.2019.T.78.01 рақамли илмий кенгашнинг «_____» 2021 йил соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади.
(Манзил: 190111, Термиз шаҳри, Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail:termizdu@umail.uz).

Диссертация билан Термиз давлат университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№_____ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 190111, Термиз шаҳри, Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail:termizdu@umail.uz

Диссертация автореферати 2021 йил «_____» _____ куни тарқатилди.

(2021 йил «_____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

И.А. Умбаров

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси, т.ф.д., доц.

Ш.А. Касимов

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, к.ф.ф.д., доц.

Р.В. Аликулов

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги
илмий семинар раиси, к.ф.д., доц.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё саноатида олтингугуртнинг ортиқча ишлаб чиқарилиши натижасида маҳсус полигонларда чиқиндилар тўпланишига олиб келди. Шу сабабли, сўнгги йилларда кўп микдорда олтингугуртни сотиш муаммолари йўл ва қурилиш саноатида олтингугуртли бетон ҳамда асфальт сифатида қўлланилиши билан ҳал қилинмоқда. Нефт саноатининг чиқиндиси бўлган элементар олтингугуртдан фойдаланиш усуллари кўпайиб бормоқда. Олтингугуртдан юқори мустаҳкамликка эга кислотабардош қурилиш материаллари ишлаб чиқариш, қишлоқ хўжалиги, йўл қурилиши, каучукни вулканлашда ишлатиладиган қимматбаҳо маҳсулотлар олишда элементар олтингугуртни полимер полисульфидлар ва қўшбоғли углеводородлар билан модификациялаш муҳим аҳамиятга эга.

Дунёда агрессив муҳитларда фойдаланишга яроқли модификацияланган олтингугуртли бетон олиш ва улар ёрдамида қурилиш конструкцияларининг мустаҳкамлигини оширишга йўналтирилган илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада олтингугуртни маҳаллий хомашёлардан фойдаланиб самарали модификациялаш, олтингугурт ва минерал тўлдирувчилар асосида иссиқликка бардошли композитлар олиш, модификацияланган олтингугурт асосидаги композицияларнинг заҳарлилигини камайтириш, тўйинмаган органик бирикмалар билан модификацияланган олтингугурт асосида мустаҳкам, кислоталар ва тузларнинг юқори концентрацияларида барқарор олтингугуртли бетон олишнинг самарали усулларини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда саноат чиқиндилари, газ ва нефтни қайта ишлаш саноати иккиламчи маҳсулотлари асосида модификацияланган олтингугуртли боғловчилар ҳамда модификацияланган олтингугуртли бетон яратиш бўйича маълум илмий ва амалий натижаларга эришилган. Мазкур йўналишда амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида муайян натижаларга эришилган, айниқса, янгича ёндашувларга асосланган, модификацияланган олтингугуртли бетон асосида композициялар яратилган. Шу боис ички бозорни импорт ўрнини босувчи маҳаллий маҳсулотлар билан таъминлаш соҳасида кенг кўламли тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг ракобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»¹га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, маҳаллий хомашё ресурслари – кўп тоннали кимёвий саноат иккиламчи маҳсулотлари ва синтез қилинган моддалар асосида модификацияланган олтингугуртли бетон олиш муҳим аҳамият касб этади.

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сон Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3983-сон, 2018 йил 17 январдаги «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3479-сон Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-хукуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қиласди.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. “Кимёвий технологиилар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Илмий-техник адабиётларда тўйинмаган органик бирикмалар асосида юқори самарали ва мустаҳкам олtingугуртли бетонларни ишлаб чиқаришни ўрганиш бўйича катта ҳажмдаги ишлар мавжуд. Юқори самарали ва кислотабардош олtingугуртли бетон ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Чет эллик олимлар М. Фурманн, Д. Меламед, Е. Воррел, В. Гуррелл, Л. Прике, М. Ал-Жамал, Ж. Беудоин бу йўналишда бир қатор фундаментал тадқиқотлар олиб боришган.

МДХ давлатларининг Д.А. Скринов, А.Ю. Фомин, Р.Ф. Собиров, Р.Т. Порфирева, М.В. Рялова, В.Г. Хозин, Я.Д. Самуилов, А.М. Моҳнаткин, Л.А. Яковлева, С.Л. Ларионов, С.Г. Карчевский, Ф.А. Хамидуллин, В.И. Гайнуллин, С.О. Стоянов каби олимлари олtingугуртли боғловчилар ва олtingугуртни модификациялаш механизми ва физик-кимёвий қонуниятларга асосланишига бағишиланган амалий ва фундаментал тадқиқотларни олиб боришмоқда.

Республикамизда Жалилов А.Т., Тиллаев Р.С., Циганов Т.Д., Қурбонов Ф.К., Икрамов А., Гуро В.П., Бекназаров Х.С. ва бошқалар кимёвий бирикмаларни синтез қилиш ва иккиламчи саноат маҳсулотлари ҳамда маҳаллий хомашё асосида олtingугуртли боғловчи сифатида фойдаланиш мумкин бўлган олtingугурт модификацияси муаммоларини ҳал қилишда ўзларининг илмий ишлари билан катта ҳисса қўшганлар.

Лекин бугунги кунда пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи ҳамда қўшимча модификаторлар асосида юқори самарали модификацияланган олtingугуртли боғловчилар синтези ва улар асосида юқори самарали модификациялаш тизимини яратиш, уларнинг таъсир механизмини аниқлаш бўйича тадқиқотлар етарли эмас.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилаётган олий таълим ва илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Термиз давлат университети ва Тошкент кимё-технология илмий тадқиқот институти илмий-тадқиқот ишлари режаларига мувофиқ №КМ-20192515 “Йўл қурилишида фойдаланиш

учун маҳаллий хомашё асосида модификацияланган олтингугуртли бетон ишлаб чиқариш" инновацион гранти доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи билан модификацияланган янги олтингугуртли боғловчилар асосида олтингугуртли бетон олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

олтингугурт, пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи асосида янги модификацияланган олтингугуртли боғловчиларни синтез қилишнинг мақбул шароитларини аниқлаш;

физик-кимёвий усуслар ёрдамида модификацияланган олтингугурт боғловчиси тузилишини аниқлаш, физик-механик хусусиятларини таҳлил қилиш;

модификацияланган полимер олтингугурт олиш учун модификацияланиш жараёнига муҳит pH, ҳарорат, таркиб ва концентрациянинг таъсири ҳамда олинган олтингугуртли бетоннинг сиқилишга, қиздиришдаги ёрилишга мустаҳкамлигини аниқлаш;

пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи асосида янги модификацияланган олтингугуртли бетон аралашмаларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш;

тўйинмаган органик бирикмалар асосида олтингугурт боғловчи ва олтингугуртли бетон ишлаб чиқаришнинг техник ва иқтисодий самарадорлигини асослаш.

Тадқиқотнинг обьекти сифатида олтингугурт, пиролиз дистилляти, госсипол смоласи, модификацияловчи қўшимча, кул, кул шлаклари, керамзит, кварц қуми, майдаланган тош олинган.

Тадқиқотнинг предметини модификацияланган олтингугурт, пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи билан ўзаро таъсири жараёнини ўрганиш, олинган модификацияланган олтингугурт ва олтингугуртли бетоннинг кимёвий ва физик-механик хусусиятлари ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуслари. Диссертация ишида органик синтез, механик мустаҳкамликка чидамлиликни таҳлил қилиш, ИК спектроскопия, сканерловчи электрон микроскоп, элемент таҳлил усули, рентген-фазавий таҳлил, термолекционик, термогравиметрик усувлардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қўйидагилардан иборат:

пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи билан олтингугурт синтези ва модификацияси учун мақбул шароит, шунингдек модификацияланган полимер олтингугуртнинг физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

тўйинмаган органик бирикмалар асосида модификацияланган полимер олтингугуртли боғловчи моддалар олинган, уларнинг адгезион ва механик мустаҳкамлик хусусиятлари аниқланган;

ишлаб чиқилган модификацияланган олтингугуртли бетоннинг мустаҳкамлик хусусиятлари ва агрессив муҳитга бардошлилиги аниқланган;

кимёвий ўзгаришлар туфайли яхшиланган физикавий ва механик хусусиятларга эга модификацияланган олтингугуртли бетонни олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари куйидагилардан иборат:

маҳаллий хомашё иштирокида юқори мустаҳкамликка эга модификацияланган олтингугурт асосида композитларнинг таркиби, нисбатлари ва олтингугурт боғловчиларнинг мавжуд бошқа боғловчиларга нисбатан самарадорлиги аниқланган;

олтингугуртли бетондан қурилиш материаллари ишлаб чиқариш истиқболлари кўрсатилган, амалиётда қўллаш вақтида уларнинг агрессив муҳитга чидамлилиги аниқланган;

олтингугурт боғловчилар асосида сиқилишга юқори бардошли ва механик мустаҳкам олтингугуртли бетон ва полимер олтингугуртли композициялар ишлаб чиқариш учун янги таркиб ишлаб чиқилган;

янги модификацияланган олтингугурт боғловчилари асосида олтингугуртли бетон ишлаб чиқариш технологияси, техник ва технологик тавсиялар ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Олинган натижаларнинг ишончлилиги, хулосалар ва тавсияларнинг асослилиги учун, олинган бирикмаларни идентификациялаш юқори даражада замонавий кимёвий, физик-кимёвий ва физик-механик усуллар (ИК-спектроскопия, рентген фазавий таҳлил, сканерлаш электрон микроскоп, дифференциал термик анализ) дан фойдаланилди. Модификацияланган олтингугуртли боғловчи ва модификацияланган олтингугуртли бетоннинг олиниш технологияси ҳамда ишлаб чиқариш амалиётида натижалар муҳимлиги тасдиқланди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти модификацияланган олтингугурт ишлаб чиқариш ҳамда янги полимер композит материалларнинг механик мустаҳкамлиги ва физик хоссалари яхшиланганлиги, комплекс хусусиятли композицион материалларнинг таркиби, хоссалари ва ишлаб чиқариш технологияси яратилганлигидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундаки, ишлаб чиқилган технологик схема бўйича олинган олтингугуртли бетонни тайёр қаттиқ модификацияланган полимер композитлар сифатида ишлатиш, олтингугурт асосидаги механик бардошли композит полимер бетонларни ишлаб чиқариш, турли агрессив муҳитда Республикализ қурилиш саноатида қўллаш имкониятларини яратишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Модификацияланган олтингугурт асосида олтингугуртли бетон олиш технологиясини ишлаб чиқиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи асосида ишлаб чиқилган боғловчилар билан модификацияланган олтингугуртли бетон «Олмалиқ КМК» АЖ корхонасида кислота ва тузларнинг юқори концентрацияларига барқарор бетон конструкциялар олишда жорий қилинган («Олмалиқ КМК» АЖ нинг 2021 йил 27 августдаги АА-007165-сонли маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган олтингугуртли боғловчилар олиш технологияси асосида сульфат кислота ва аммоний сульфатнинг 40% эритмаларида барқарор бўлган олтингугуртли бетон олиш имконини берган;

янги олтингугуртли боғловчилар асосида атмосфера ва агрессив ташқи мұхитларга чидамли олтингугуртли бетон олиш технологияси «Олмалиқ КМК» АЖ корхонасида мустаҳкам полимер олтингугуртли бетон олишда жорий қилинганды («Олмалиқ КМК» АЖ нинг 2021 йил 27 августдаги АА-007165-сонли маълумотномаси). Натижада, М700 маркаси ва В55 синфиға түғри келадиган, мустаҳкамлиги 90 МПа бўлган олтингугуртли бетон конструкциялар олишга имкон берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Иш натижалари ҳақида 7 та конференцияда, шу жумладан 4 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий конференцияларида маъруза ва муҳокама қилинганды.

Тадқиқот натижаларниң эълон қилингандиги. Тадқиқот мавзуси бўйича 15 та илмий иш чоп этилган бўлиб, улардан 6 таси фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг асосий илмий натижаларини нашр этиш учун Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан тавсия этилган мақолалар бўлиб, шундан 4 таси республика ва 2 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.

Диссертациянинг таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 117 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

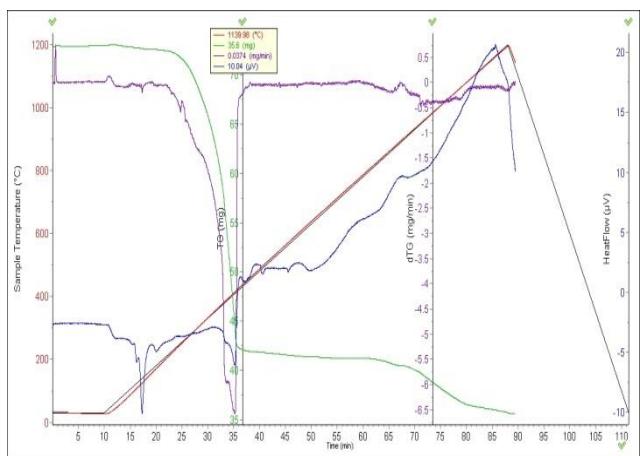
Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот обьектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, олинган натижаларниң ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинганды, ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертация ишининг **«Модификацияланган олтингугурт ва олтингугуртли чиқиндилар асосида олтингугуртли бетон олишнинг ҳозирги ҳолати ва истиқболлари»** деб номланган биринчи бобида синтез усуллари таҳлили, тўйинмаган органик бирикмалар асосида олтингугуртли боғловчилар ва олтингугуртли бетон олиниши ҳамда органик полисульфидлар ва олтингугурт асосида композициялар олиш тўғрисидаги адабиётлар таҳлили келтирилган. Нефть-газ саноатида иккиламчи маҳсулот сифатида олтингугурт ишлаб чиқариш ҳозирги пайтда анча ортди ва ундан олтингугуртли боғловчилар асосида олтингугуртли бетон олиш усулларини ишлаб чиқиш муҳим йўналиш ҳисобланади. Ушбу тадқиқот ишида модификацияланган олтингугурт асосида композитлар тайёрлашнинг янги усули таклиф этилган.

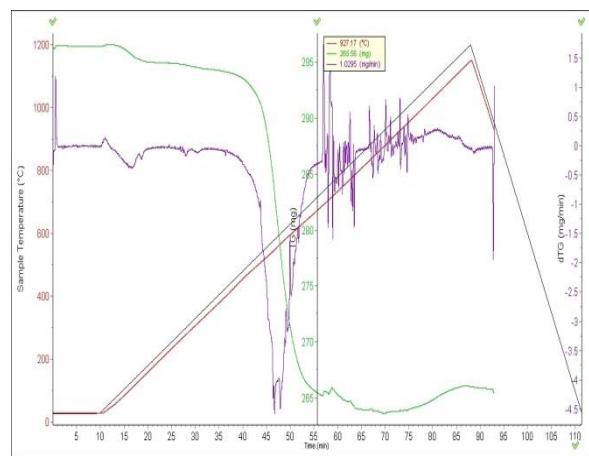
Диссертация ишининг «Госсипол смоласи ва пиролиз дистилляти асосида олтингугуртни модификациялаш синтези усуслари» деб номланган иккинчи бобида тадқиқот учун танланган объектларнинг синтези ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганишнинг усуслари асосланган. Сканерловчи электрон микроскопия ва ИК спектроскопия ёрдамида синтез қилинган бирикмалар тузилиши аниқланган ва тавсифланган. Янги-Ангрен ИЭС нинг золошлак чиқиндилари ҳамда госсипол смоласи ва пиролиз дистилляти асосида модификацияланган олтингугуртли бетоннинг мустаҳкамлилик, термодинамик таҳлилига асосланган тадқиқот усуслари ва натижалари тақдим этилган.

200 г олтингугурт 500 мл ҳажмли реакторда 160 °C гача термостатланган мой ҳаммомида доимий аралаштирилиб турилган ҳолда шаффофф тўқ сариқ суюқланган ҳолга келгунча қиздирилди. Сўнgra суюқланган фазали олтингугуртга бевосита 20 г госсипол смоласи (ёки пиролиз дистилляти) қўшилади. Олинган аралашма 140–160 °C да 3 соат давомида реакцион мухит қовушқоқлигини пасайиши ва қора сариқ рангли модификацияланган полимер олтингугурт ҳосил бўлиши учун аралаштирилди. Жараён тугагандан сўнг ҳосил бўлган модификацияланган полимер олтингугурт реактордан олиниб 20–25 °C гача совитиш учун қолдирилди.

Модификацияланган полимер олтингугурт (МПО, олтингугуртли боғловчи) 1:1 нисбатда тортиб олинган элементар олтингугурт ҳамда пиролиз дистилляти аралашмалари асосида тайёрланган. Аниқланган микдордаги олтингугурт диаметри 2 см бўлган цилиндрический трубкага жойланиб глицеринли ҳаммомда 140 °C ҳароратда механик мешалка ёрдамида интенсив аралаштирган ҳолда қиздирилди. Белгиланган ҳароратда суюқлантирилган олтингугуртга модификацияловчи реагент (2,4,6 ёки 8% олтингугурт массасига нисбатан) қўшилади. Модификаторлар қўшилгандан сўнг олинган суюқланма ПМО 140–180 °C ҳароратда 20-30 дақиқа аралаштирилиб турилган ҳолда қиздирилди. Сўнgra қовушқоқ масса адгезион хоссаларини яхшилаш учун тебранма қолипга жойлаштирилди ва шаклга келтириш учун бир соат давомида хона ҳароратигача совутилди. Олтингугуртли бетон намуналари ПНСТ 105-2016, «Смеси серобетонные и серобетон» стандартидан фойдаланган ҳолда тайёрланган. Модификацияланган олтингугуртнинг термогравиметрик хусусиятлари дериватограмма DT-60 ёрдамида тадқиқ этилди. Термогравиметрик таҳлилга кўра 270 °C ҳароратгача намунанинг масса йўқотиши ўзгармайди (1-расм). ДТА эгриларида 150-120 °C ҳароратлар оралиғида битта эндотермик чўққини кузатиш мумкин (127,8°C да). Бу модификацияланган олтингугуртли боғловчиларнинг суюқланишидан далолат беради. Ҳарорат сезиларли тарзда 336 °C гача кўтарилиганда намуна икки босқичда парчалана бошлайди, яъни 365 °C да 4,23 %/мин тезлик билан, 500 °C дан юқори ҳароратда эса 2,3 %/мин тезликда, 34,19 % умумий масса йўқотиш билан боради. Молекулаларда қайта гурухланиш ва парчаланиш борганлиги туфайли олтингугуртли бетоннинг парчаланиш реакциялари эндотермик бўлиб, унинг парчаланиш энергияси -297,6 Дж/г ни ташкил этади.



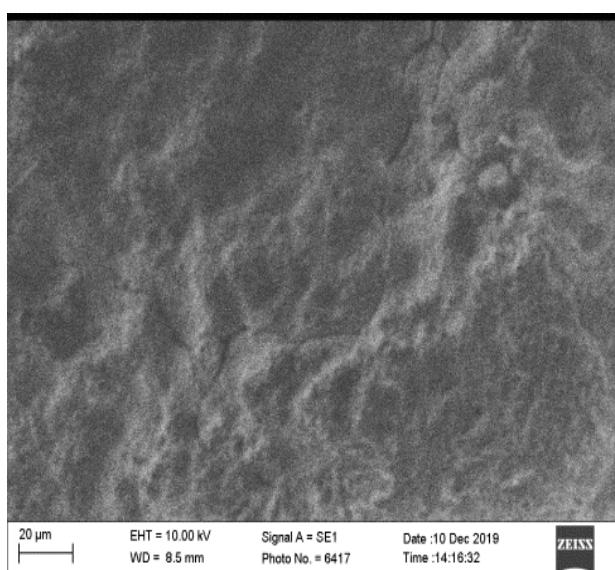
1-расм. Модификацияланган олтингугурт ДТА таҳлили натижалари



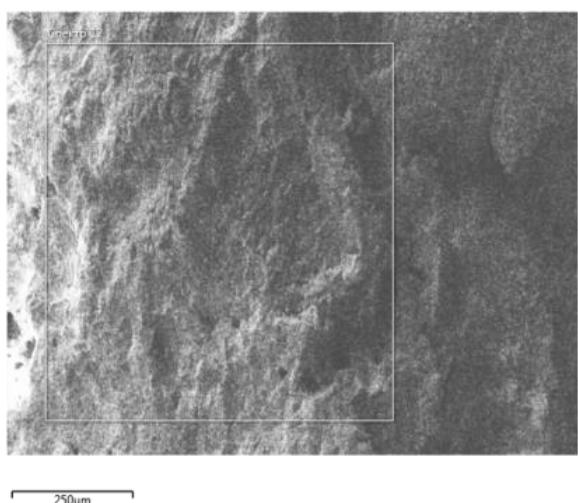
2-расм Олтингугуртли бетоннинг ДТГ ва ТГ таҳлил натижалари.

Олтингугуртли бетоннинг термик барқарорлиги дифференциал термогравиметрик таҳлил ёрдамида ўрганилди. Тадқиқ этилаётган олтингугуртнинг массаси 237 °С ҳароратгача ўзгармайди (2-расм). ДТГ эгрисида 190 дан 220 °С гача бўлган ҳароратлар оралиғида икки фазавий ўтишларга (қайта гурухланиш ва олтингугуртли бетоннинг суюқланиши) тегишли бўлган кенг эндотермик чўққини қузатиш мумкин. 500 °С ҳароратдан юқорида намуна икки босқичда парчалана бошлайди 580 °С да 4 %/мин тезликда 3,42 % масса йўқотиш билан, 580 °С дан юқорида эса 2,89 %/мин тезлик билан боради. Парчаланишининг биринчи босқичи – эндотермик (энергия 3,79 $\mu\text{V}^*\text{s}/\text{mg}$), иккинчиси эса экзотермик (энергия -29,8 J/g).

Сканерловчи микроскоп ёрдамида намунанинг микроструктураси ўрганилди. 3-расмда микроструктура таҳлили натижалари келтирилган.



Электронное изображение 8

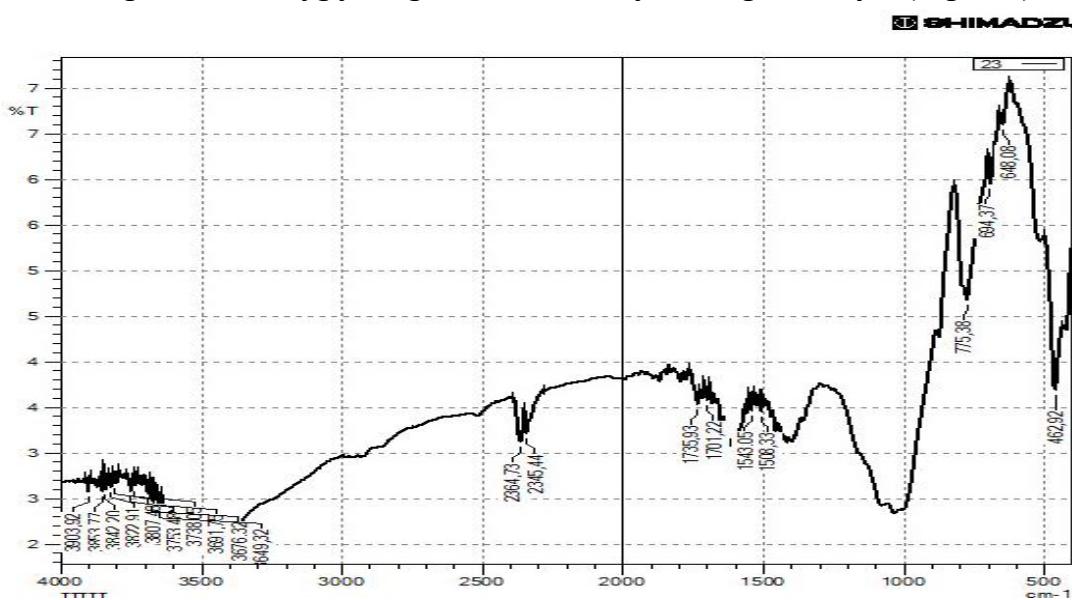


3-расм. Олтингугуртли бетоннинг СЭМ таҳлили натижалари.

Олинган маълумотларга мувофиқ 100 г олтингугуртга 5 г госсипол смолоси ёки пиролиз дистилляти қўшилганда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами -0,2 дан 0,6 мкм гача сезиларли ошди, шу билан бирга 100 г

олтингугуртга 3 г госсипол смоласи ёки пиролиз дистилляти қўшилган ҳолатда деярли керакли натижага кузатилмади. Агар пластификацияланган полимер олтингугуртга госсипол смоласи ёки пиролиз дистилляти қўшилса, дисперс фаза ҳажмининг сезиларли ошиши модификацион қўшимча таркибининг қўпайишига тўғридан-тўғри пропорционал равишда содир бўлади.

ИК-спектроскопик таҳлил натижаларига кўра $649\text{-}3753 \text{ см}^{-1}$ соҳасида госсипол смоласининг -ОН гуруҳига тегишли бўлган интенсив чўққилар кузатилади, шунингдек 1701 и 1735 см^{-1} соҳаларда эса нафтенлар ҳосилаларининг -CO- карбонил гурухларининг чўққиларини кузатиш мумкин. $2364\text{-}2345 \text{ см}^{-1}$ соҳаларда эса тўртламчи аммоний -NH₄ ли гурухларга тегишли чизиқлар кузатилади. Органик функционал гурухларга -S-O- ва S-C тегишли гурухлар 1000, 1050 ва 1100 см^{-1} соҳаларда кенг интенсив чўққиларни кузатиш мумкин ва бу олтингугурт тутувчи бирикмалар борлигидан далолат. Олтингугуртли бетон таҳлили модификацияланган олтингугуртдан фарқ қилган ҳолда янги $1400\text{-}1440 \text{ см}^{-1}$ соҳаларда димер -CH₂-S- гурухларга тегишли чўққилар мавжуд (4-расм).



4-расм. Олтингугуртли бетон ИК-спектр таҳлили натижалари.

Учинчи «Госсипол смоласи ва пиролиз дистилляти асосида олинган олтингугуртли бетон ҳосил бўлиш жараёни тадқиқоти ва физик-механик хоссаларини ўрганиш» номли бобда синтез қилинган олтингугуртли бетоннинг мустаҳкамлилик термогравиметрик ҳамда рентгенфазовий ҳамда ИК-спектроскопия таҳлил натижалари келтирилган.

Олтингугуртли бетон қўшимчалари (Ангрен ИЭС кули, фосфогипс) бир жинсли буюм олиш учун танланган. Қўшимчалар ассортименти иккита асосий мақсадни назарда тутади. Биринчи ҳолда тўлдирувчи матрицасини қопловчи майда донадор чанг, иккинчисида эса очиқ омборларда катта микдорда сақланадиган анча арzon ҳамда қулай олиш мумкин бўлган чиқиндилар ишлатилган. Шу билан бирга ишлатилган қўшимча учувчан кул ва фосфогипс иқтисодий нуқтаи назардан маҳсулотнинг

рақобатбардошлигини ошириш имконини беради. Тадқиқотларда олтингугуртли бетоннинг кубик шакллари ишлатилган. Бир партиядан асосан 13 та қубик намуналари олинган. Партияларнинг таркиби түғрисидаги батафсил маълумотлар 1- жадвалда келтирилган.

1 жадвал

Олтингугуртли бетон олишдаги партиялар таркиби

№	Олтингугурт	Модификатор		Күм	Йирик тўлдириувчи 2-8 мм		Қўшимча	
		%	Тур		%	Тур	%	Тур
1	30	-	-	60	-	-	Кул	10,0
2	22,5	Госсипол смоласи	2,5	62,5	-	-	Кул	12,5
3	22,5	Пиролиз дистилляти	2,5	62,5	-	-	Кул	12,5
4	22,5	ДСПД	2,5	62,5	-	-	Куд	12,5
5	19,0	Госсипол смоласи	1,0	20,0	Шагал	60,0	-	-
6	19,0	Пиролиз дистилляти	1,0	20,0	Шагал	60,0	-	-
7	19,0	ДСПД	1,0	20,0	Шагал	60,0	-	-
8	21,1	Госсипол смоласи	1,1	15,6	Шагал	54,4	Кулс	7,8
9	21,1	Пиролиз дистилляти	1,1	15,6	Шагал	54,4	Фосфогипс	7,8
10	21,1	ДСПД	1,1	15,6	Шагал	54,4	Фосфогипс	7,8
11	24,5	Госсипол смоласи	1,3	13,1	Шагал	52,0	Кул	9,1
12	24,5	Пиролиз дистилляти	1,3	13,1	Шагал	52,0	Кул	9,1
13	24,5	ДСПД	1,3	13,1	Шагал	52,0	Кул	9,1

Олтингугуртли полимернинг кубикили полимер намуналари (40x40x160мм) бир давр учун -20°C дан + 20°C гача бўлган музлаш-эриш синовидан ўтказилди. Барча намуналар модификаторлардан қатъий назар, музлаш-эриш даврлари бошлангандан сўнг қисқа вақт ичидаги ёрилиш берди. Чанг ҳолидаги ва яхши сифатли тўлдириувчи сифатида кул ҳамда фосфогипсдан фойдаланиш сувни кам сингдириувчи, юқори сиқилишга мустаҳкамликка эга маҳсулот олишни кафолатлайди. Қоришмада донадорлиги 2-8 бўлган йирик донадор тўлдириувчиларни қўллаш олтингугуртли бетоннинг мустаҳкамлик хусусиятларини сезиларли яхшиланишига олиб келади (2- жадвал).

Пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи асосида модификацияланган полимер олтингугурт ишлаб чиқариш технологияси бу, янги саноат иккиласида маҳсулотлари асосида олтингугуртни модификациялаш

технологияси бўлиб, Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институтида ишлаб чиқилган ва Ўзбекистонда қурилиш ва йўл инфратизимида ишлатилиши мумкин.

Олтингугурт модификацияси жараёнини назорат қилиш ушбу тадқиқотнинг предмети бўлиб ҳисобланади. Бу реакция олтингугуртни полимеризациялаш реакторида содир бўлади. Ингредиентлар 140 – 160 °C ҳароратда аралаштирилади. Олтингугурт ҳам, модификаторлар ҳам белгиланган эритувчида бир хил даражада эриганлиги сабабли фаол реагентлар майдони ортади, бу реакция тезлигини оширади ва модификация вақтини қисқартиради.

2- жадвал

Танланган партияларнинг механик параметрлари

№	Зичлиги	Сув сингиши	Сиқилишга мустаҳкамлик МПа		Эгилишга мустаҳкамлик, МПа	
			Синовгача	Синовдан сўнг	Синовгача	Синовдан сўнг
1	3	4	5	6	7	8
1	2160	-	41,0	41,0	4,3	-
2	2285	0,23	54,5	58,0	4,2	4,2
3	2029	0,37	52,1	54,2	4,1	4,1
4	2053	0,36	51,2	54,1	3,4	3,8
5	2296	0,35	57,3	56,1	8,7	7,7
6	2351	0,31	65,6	53,4	5,2	-
7	2235	0,47	57,0	51,7	7,3	-
1	3	4	5	6	7	8
8	2387	0,07	70,6	68,7	13,3	10,4
9	2241	0,10	57,7	50,8	7,4	2,3
10	2300	0,06	58,4	51,9	4,9	5,3
11	2420	0,04	59,6	62,5	4,5	3,7
12	2256	0,25	54,5	54,6	5,5	5,8
13	2390	0,04	58,7	58,2	10,1	10,0

Кейинги вақтларда ишлатилаётган органик модификаторлар ўрнига бизнинг ишимизда олтингугурт модификатори сифатида саноат қўшимча маҳсулоти бўлган госсипол смоласи (пахта ёғининг) ҳамда пиролиз дистилляти (этилен ва пропилен ишлаб чиқаришнинг иккиласми маҳсулоти бўлган) ишлатилди.

Модификацияланган олтингугурт кукун ҳолда бўлган олтингугурт, госсипол смоласи ва пиролиз дистилляти асосида олинди. Олтингугурт 90 - 160 °C оралиғида пиролиз дистиллятининг тўйинмаган бирикмалари билан суюқ фазада бир неча типдаги полисульфид маҳсулотлари ҳосил қилиб реакцияга киришади. Ҳарорат 90 °C дан қўтарилиган сари S₈ аста секин реакцион фаол би радикалларга парчаланади. Пиролиз дистилляти ёрдамида 160 °C ҳароратда етарлича концентрацияга эришади ва ўз-ўзидан ү-олтингугурт халқасига полимерланади. Полимер олтингугурт дастлабки бошқа бирикмаларга қараганда пастроқ реакцион фаолликка эга бўлганлиги учун унинг реакцион қобилияти қўшимчалар эвазига 140 °C ҳароратдагига қараганда 160 °C да пасаяди.

Оғирлик ва эгилишга мустаҳкамлик бўйича физик-механик маълумотлар 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Маълум вақт (3 соат) давомида 140 ва 160 °C ҳароратда тайёрланган олтингугуртли аралашманинг оғирлик ва эгилишга мустаҳкамлиги.

Кум ва шағал %	Модификацияланган олтингугурт, %	Майдаланган қўшимчалар, % (кул)	Оғирликка мустаҳкамлиги (кг/см ²)	Эгилишга мустаҳкамлиги (кг/см ²)
54	36	10	97	117

Бошқа намуналар ҳам ҳар хил типдаги тўлдирувчиларни биттасидан тайёрланган. Ишлатиладиган аралашмалар учун модификацияланган олтингугурт 140-160 °C да 3 соат давомида қиздирилади. Олтингугуртли аралашма таркиби ва механик хусусиятлари 3-жадвалда келтирилган.

Олтингугурт аралашмасининг сиқилишга мустаҳкамлиги 160 °C. Да тайёрланган намунага қараганда 140 °C да тайёрланган на унада қўпроқ. Шуни таъкидлаш керак, 160 °C да суюқлантирилган олтингугурт циклооктасульфан кўринишида бўлади.

4-жадвал

Олтингугуртли аралашма таркибининг физик-механик хоссалари

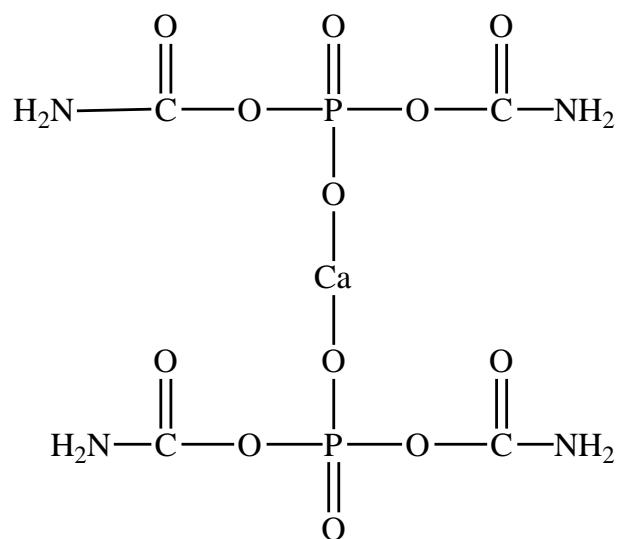
Намуна	Кум %	Модификацияланган олтингугурт, %	Майдаланган қўшимча, %	Зичлиги (кг/м ³)	Сиқилишга мустаҳкамлиги (кг/см ²)
1	54	36	10 (кул)	2236	253
2	54	36	10 (кул ва КДАФ)	2158	436
3	54	36	10 (Кумтупроқ, кул ва шаффофф модда)	2134	362
4	54	36	10 (кул ва шаффофф модда)	2285	241

Кальций диамидофосфат (КДАФ) модификацияловчи қўшимча сифатида фойдаланилганда кам микдордаги модификацияловчи қўшимча қўшилганлиги эвазига мустаҳкамлик бирмунча ортганлиги кузатилди.

Мустаҳкамлик бу аралашма компонентларининг физик-механик хоссаларига ва таксимланган фазалар туташганлигининг физик-кимёвий ўзаро таъсирлари интенсивлигига боғлиқ бўлган олтингугуртли бетоннинг муҳим хусусиятидир.

Кристалл олтингугурт асосида олинган материаллар қисқаришга мойил бўлғанлиги учун зарбга чидамлилигига ҳамда мустаҳкамлилигига камчиликлар бўлади. Биз таклиф қилаётган металл тутувчи бирикмалар ёрдамида модификациялаш, бир жинсли қолипланувчи мустаҳкам структурали физик-механик хусусиятларининг полисульфид моддалар ҳосил бўлиши ҳисобига, компонентлар зичлигининг нотекислигини бартараф этади, ҳамда адгезион хоссаларининг яхшиланишига имкон беради.

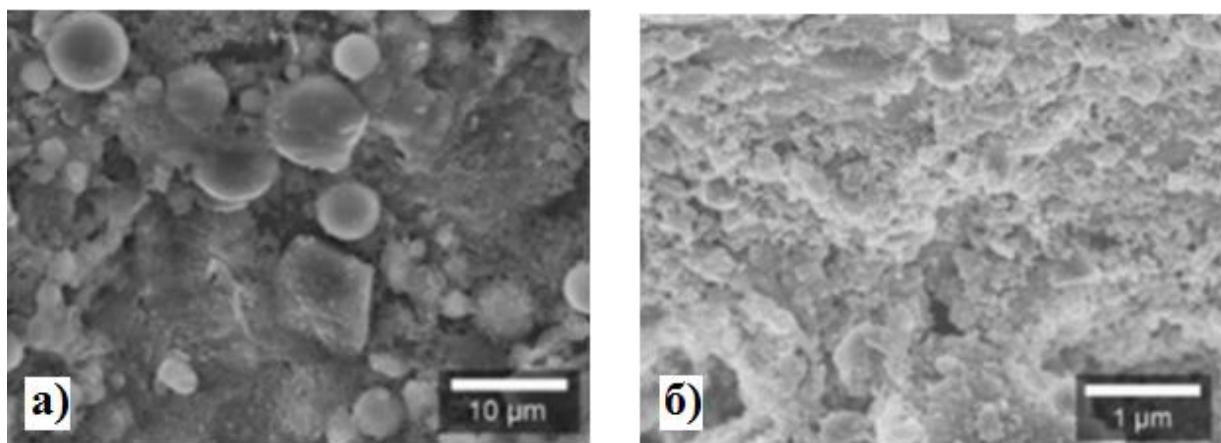
Берилган ишда бундай реагент-модификатор сифатида органик неорганик бирикма кальций диамидофосфат ишлатилади. Бизнинг фикримизча унинг модификатор сифатида ишлатилиши полимер олтингугурт олиш ва шу баробарида сульфид боғлари ҳосил бўлиши эвазига маҳсулотнинг механик мустаҳкамлигини ортишига олиб келади.



1-схема. Диамидофосфат кальций (мочевина аддукти)нинг тузилиши.

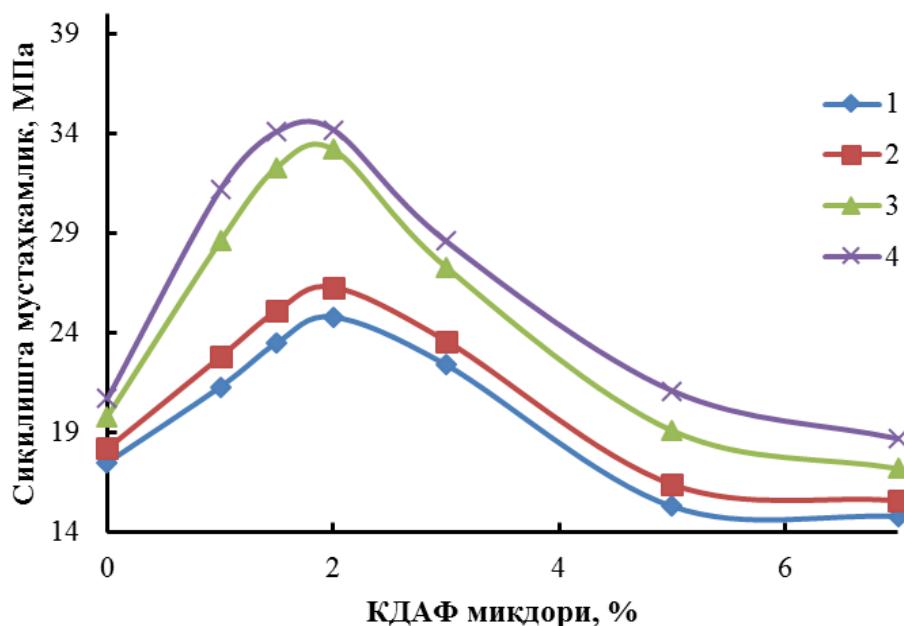
150-230 °С ҳароратлар оралиғида кальций диамидофосфат парчаланади ва полисульфидлар ҳосил бўлиш имконини беради. Бу хусусиятлар юқори даражада физик-механик хоссаларга эга композицион моддалар олиш имконини беради. Жараён қаттиқ фазада олтингугуртнинг диамид ва фосфат қисми билан тасири ҳамда Р–О–С бөғининг узилиши ҳисобига боради. Бунда газ ҳолатдаги моддалар CO_2 , CO , H_2O ажралади.

Үзгаришлар механизмини изоҳлаш ва янги кимёвий бирикма полисульфидни тасдиқлаш учун физик-кимёвий усулларда тадқиқ этилди.



5-расм. Олтингугуртли бетоннинг СЭМ тасвири.

Тасвирдан кўришимиз мумкинки, номунтазам йирик заррачалар, кул заррачалари ҳамда олтингугуртли бирималар сезиларли даражада бирлашиб жойлашган. Олтингугуртли бетоннинг SEM таҳлили олтингугурт матрицасининг бир текис тақсимланганлигини кўрсатади ва модификацияланган олтингугурт фазалари алоҳидалашган қандайдир тарзда ажратилган ва сочишувчан материаллар юзасида қисман бириккан.



6-расм. Олтингугурт-кул асосидаги композициялар сиқилишга мустаҳкамлигининг модификацияловчи КДАМ миқдорига боғлиқлиги: тебранма зичлаш (1, 2) ва сиқиши (3, 4) усулида 1, 3- 30 минут; 2, 4-60 минут давомида олинган намуналар

6 -расмда тебранма зичлаш ва сиқиши технологиялари ёрдамида олинган калций диамидофосфат билан модификацияланган олтингугурт-кумтупроқли ва олтингугуртли композицияларнинг сиқилишга мустаҳкамлигининг калций диамидофосфат миқдорига боғлиқлиги кўрсатилган. Бундан кўриниб турибдики, кальций диамидофосфат 3% гача кўшилганда мустаҳкамлик ошади ва 37 МПа максимал қийматга етади.

Модификацияловчи қўшимча композицияларда КДАФ 2% бўлганда боғловчили ва олтингугуртли композицияларнинг тўлдирувчилар билан 40:60 масса нисбатида мос ҳолда мустаҳкамлик 34-36 МПа ва 41-42 МПа ни ташкил қиласи. КДАФ миқдорининг 7% гача ортиб бориши мустаҳкамлик кучининг камайишига олиб келади. Намуналардаги КДАФ миқдорининг ўзгариши уларнинг сув ютиши ва солиштирма қовушқоқлигига ҳам қатъий тарзда ўзгариш кузатилади. Демак, тавсия этилган таркиб қўйидагича (мас. %): олтингугурт тутган чиқиндилар-37-39,5; майдаланган кулли қўшимчалар -60-57,5; кальций диамидофосфат 2-3.

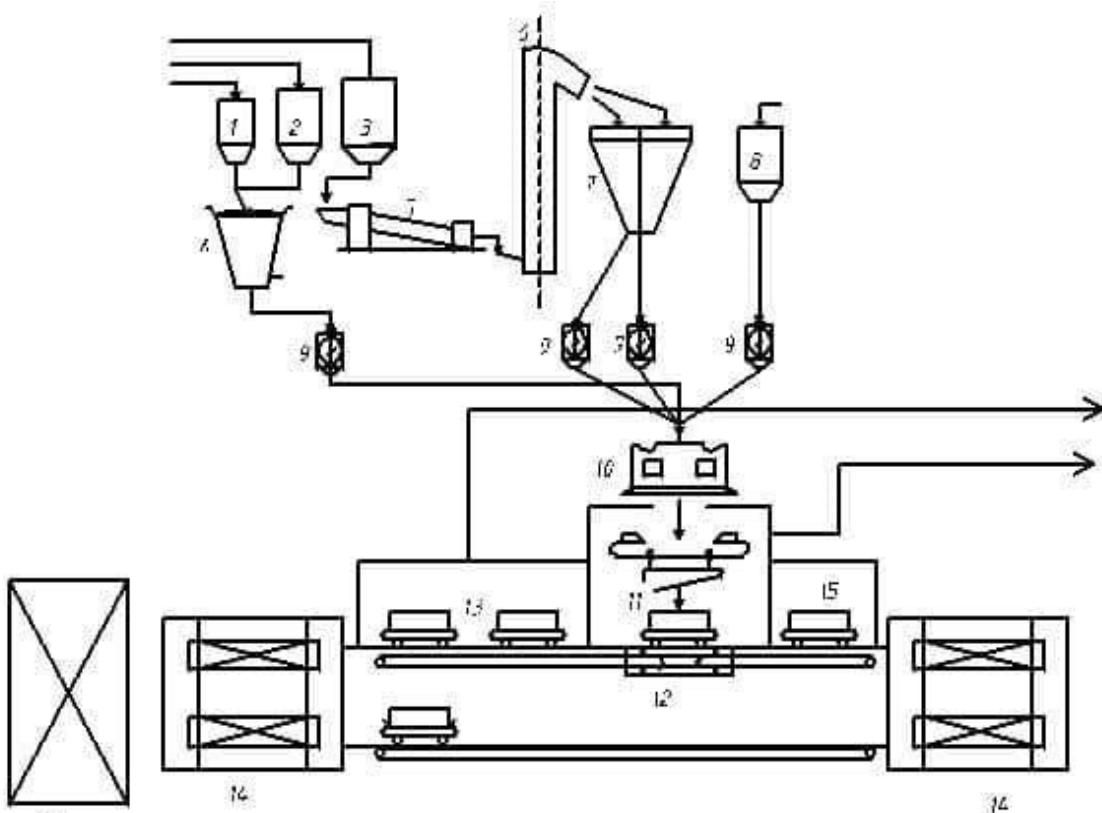
Тадқиқотлар давомида кальций диамидофосфатни модификацияловчи қўшимча сифатида қўллаш олтингугуртли бетоннинг мустаҳкамлигини оширишга олиб келди. Бунда модификацияловчи қўшимча миқдори 1% дан кам бўлмаслиги керак. Олинган олтингугуртли бетон мустаҳкамлиги модификацияловчи қўшимча таркибидаги фосфат гурухлар ҳисобига ошишини айтиш мумкин. Олтингугурт ва органик қисмнинг ўзаро таъсири вақтида олтингугуртли бетоннинг механик мустаҳкамлигини таъминловчи янги кимёвий боғлар ҳосил бўлади. Модификатор миқдори 3% гача қўшилганда, намуналарнинг мустаҳкамлик кўрсаткичи 22% гача ортади.

Тўртинчи «Олинган модификацияланган олтингугуртли бетоннинг амалда қўлланилиши» номли бобда техник-иктисодий ҳисоблар ва олтингугуртли бетон олиш технологияси муҳокама этилган.

Модификацияланган олтингугуртли бетон олишнинг технологик схемаси. Олтингугуртли бетон ишлаб чиқариш жараёни «иссиқ ҳароратли» технологияга асосланган. Арапаштирилган барча компонентлар ўз навбатида 140–180 °C ҳароратгача қиздирилади. Олтингугурт ишлаб чиқаришдаги олтингугуртга хар хил типдаги анъанавий тўлдирувчиларни ишлатиш мумкин. Олтингугуртли арапашма учун боғланишлар 30 % ни олтингугуртли бетон 15 % ни ташкил этади. Олтингугурт матрица минерал тўлдирувчиларнинг фоиз таркибига кўра арапашма 5 % ни бетон эса 10 % ни (олтингугурт массасига) ташкил этади.

Модификациялаш реакторига (арапаштиргич, рубашка, қайтар совуткич ўрнатилган вертикал цилиндрический мослама) 1 ва 2 сифимли идишлар орқали олтингугурт, гессипол смоласи ёки пиролиз дистилляти солинади. Реакторда мавжуд масса 3 соат давомида арапаштирилган ҳолатда 140-150 °C ҳароратда қиздирилади. Сўнгра реакцион масса 20-25 °C гача совитилиб сифимли идиш 10 га узатилади.

Бир вақтнинг ўзида 3 ва 7 идишлардан белгиланган миқдорларда қум ва дағал тўлдирувчилар солинади. Арапаштиргич 7 да қум ва дағал тўлдирувчилар 180 °C ҳароратгача қиздирилади. 8 - идишдан кул ва КДАФ қўшимчаси қўшилади ва 10 - қориштиргичга ўтказилади. Қориштиргичда барча масса 3 соат давомида қиздирилган ҳолда арапаштирилиб тебранма зичловчи қисмга узатилади. Тебранма зичлашдан сўнг қиздириб қолипга ўтказилади.



7-расм. Олтингугуртли бетон олишнинг технологик схемаси:

1, 2, 3 – Сифимли идишлар, 4 – олтингугуртни модификациялаш реактори, 5 – айланма қуригич, 6 -конвеерли узатгич, 7 - узаткич, 8 – кўшимчалар бункери, 9 -ўлчагич, 10 – Иситкичли қориштиргич, 11 – қолиплаш қурилмаси, 12 – тебранма зичловчи, 13, 14 – ҳаракатли шакллар, 15 – қолипларни иситиш камераси, 16 - омборхона.

Ишлаб чиқилган олтингугуртли бетоннинг ишлаб чиқаришда қўлланилишининг иқтисодий самарадорлик баҳосини таққослаш учун олтингугуртли бетон қиймати импорт аналоглар қиймати 1 m^3 га нисбатан ҳисобланган. 4-жадвалда 1 m^3 олтингугуртли бетон учун материаллар нархлари келтирилган.

3-жадвал

1 m^3 олтингугуртли бетон олиш учун материаллар нархлари

Хомашёлар	1 m^3 бетон аралашмасидаги миқдори, кг	1 m^3 тайёр маҳсулот олиш учун таннахи, сўм
Модификацияланган олтингугурт кум	546	36240 сум
Майда тош	294	16800 сум
Клинец	672	8000 сум
Золоунос	420	12000 сум
Жами	2100	78240 сум

4-жадвалдан маълумки 1 м³ олтингугуртли бетон учун сарфланган материаллар нархи 78240 сўмга тенг. Олтингугуртли бетон ишлаб чиқариш 1 м³ учун умумий ҳисоб 148930 сўмни ташкил этади. Импорт аналоглар учун умумий ҳисоб 200690 сўмни ташкил этади. Таклиф этилаётган олтингугуртли бетон импорт аналогларга алмаштирилганда ҳар куб метр учун 51760 сўмни ташкил этади.

ХУЛОСА

1. Олтингугурт, пиролиз дистилляти ва госсипол смоласи асосида янги модификацияланган олтингугуртли боғловчиларни синтез қилишнинг мақбул шароитлари аниқланган.

2. Олтингугуртли модификатор сифатида пиролиз дистилляти биринчи марта қўлланилди, ҳамда олтингугуртли бетон олишнинг мақбул шароитлари аниқланди. Сақлаш даврида ўз хоссаларини йўқотмайдиган янги таркибли барқарор олтингугуртли бетон олиш усули тавсия этилди.

3. Тегишли модификаторлар ёрдамида олинган олтингугуртли бетон композициялар деструкциясини сезиларли даражада камайтиради ва кальций диамидофосфат ҳамда ИЭС кулидан фойдаланиш олинган композицияларнинг барқарорлигини яхшилайди. Улар асосида барқарор олтингугуртли бетон олиш технологияси ишлаб чиқилди.

4. Госсипол смоласи, пиролиз дистилляти ҳамда кальций диамидофосфат асосида олинган композитларнинг физик-механик хоссаларига турли омилларнинг таъсири тадқиқ этилди ва олтингугуртли бетон таркибига кирувчи мақбул компонентлар таркиби аниқланди. Олтингугуртли бетон физик-механик хоссаларига кальций диамидофосфатнинг ўзига хос таъсири кўрсатиб берилди.

5. Госсипол смоласи, пиролиз дистилляти ҳамда кальций диамидофосфат асосида модификациялаб, олтингугуртли бетон олишнинг технологияси ишлаб чиқилди. Ишлаб чиқилган технология “Олмалиқ КМК” АЖ корхонасида амалиётга жорий этилди. Олинган модификацияланган олтингугуртли бетон агрессив шароитларга бардошли, оддий бетондан мустаҳкамлиги исботланди ва қурилиш материаллари ишлаб чиқаришга тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.Т.78.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ХАЙИТОВА ЖАВХАР МУРАТАЛИЕВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРОБЕТОНА НА
ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ СЕРЫ.**

**02.00.13–Технология неорганических веществ и материалы на их основе
02.00.14–Технология органических веществ и материалы на их основе**

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.3.PhD/T2353.

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу www.tersu.uz и информационно-образовательном портале ZIYONET по адресу www.ziyonet.uz

Научные руководители:

Тураев Хайит Худайназарович
доктор химических наук, профессор

Бекназаров Хасан Сойибназарович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Султонов Баходир Элбекович
доктор технических наук, профессор

Бабамуратов Бекзод Эргашевич
доктор философии по техническим наукам

Ведущая организация:

Самаркандинский государственный университет

Захист диссертации состоится «___» 2021 г. в «___» часов на заседании Ученого совета на основе Ученого совета PhD.03/30.12.2019.T.78.01 при Термезском государственном университете по адресу: 190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Термезского государственного университета за №_____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Автореферат диссертации разослан «___» 2021 года.
(протокол рассылки №____ от «___» 2021 г.).

И.А. Умбаров

Председатель научного совета
по присуждению ученой степени, д.т.н., доц.

Ш.А. Касимов

Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученой степени, д.ф.х.н.

Р.В. Аликулов

Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученой степени, д.х.н., доц.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация к диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации.

Перепроизводство серы в промышленности по всему миру привело к накоплению отходов на специальных полигонах. Поэтому в последние годы проблема продажи серы в больших количествах решается за счет применения в дорожно-строительной промышленности как серобетона, так и асфальта. Способов использования элементарной серы, являющейся отходом нефтяной промышленности становится все больше. Модификация элементарной серы полимерными полисульфидами и сопряженными углеводородами имеет важное значение при получении из серы ценных продуктов, применяемых в производстве высокоуглеродистых строительных материалов высокой прочности, в сельском хозяйстве, дорожном строительстве, вулканизации каучука.

В мире ведется научно исследовательская работа, направленным на получение модифицированного серобетона, пригодного для использования в агрессивных средах, и использование их для повышения прочности строительных конструкций. В связи с этим, эффективная модификация серы с использованием местного сырья, производство жаропрочных композитов на основе серы и минеральных наполнителей, снижение токсичности модифицированных композиций на основе серы, особое внимание уделяется разработке эффективных методов получения прочного полимерного серобетона стабильного при высоких концентрациях кислот и солей на основе модифицированной серы непредельными органическими соединениями.

В республике достигнуты определенные научные и практические результаты по созданию серных вяжущих и серных бетонов на основе модифицированной серы и серных отходов газовой и нефтеперерабатывающей промышленности. На основе проведённых нормативных мероприятий в данном направлении достигнуты определённые результаты, особенно, по разработке научных основ получения полифункциональных композиций, осуществлены широкомасштабные мероприятия в области обеспечения местного рынка импортозамещенными продуктами. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан намечены важные задачи, направленные на «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособных отечественных товаров на внешних и внутренних рынках»². При этом важно получение модифицированного серобетона на основе местных сырьевых ресурсов - побочных продуктов многотоннажной химической промышленности и на основе синтезированных веществ.

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

² Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья» и ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. «Химическая технология и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В научно-технической литературе имеется большой объем работ по исследованию разработки высокоэффективных и прочных серобетонов на основе непредельных органических соединений. Особое внимание уделено разработке высокоэффективных и прочных кислотостойких серных бетонов и их производству. Зарубежными учеными M. Fuhrmann, D. Melamed, R.F. Feldman, A.-M.O. Mohamed, E. Worrell, B. Currell, L. Price, M. El-Gamal, J. Beaudoin, проведены ряд фундаментальных исследований в данном направлении.

Такими учеными стран СНГ, как Д.А.Скрипунов, А.Ю.Фомин, Р.Ф.Сабиров, Р.Т. Порфириева, М.В. Рылова, В.Г. Хозин, Я.Д. Самуилов, А.М. Мохнаткин, Л. А. Яковleva, С.Л. Ларионов, С.Г. Карчевский, А.Ф. Махоткин, Ф.А. Хамидуллин, В.И. Гайнуллин, С.О. Стоянов проводились прикладные и фундаментальные исследования, посвященные модификации сернистым соединениям и механизму модификации серы и его обоснованию физико-химическим закономерностям.

В нашей республике такие ученые, как Джалилов А.Т., Тиллаев Р.С., Цыганов Т.Д., Курбанов Ф.К., Икрамов А., Юсупов Д., Таджиходжаев З.Б., Акбаров Х.И., Гуро В.П., Бекназаров Х.С. и другие внесли большой вклад своими научными исследованиями в решение проблем синтеза химических соединений и модификации серы, которые могут быть использованы в качестве серных вяжущих на основе вторичных промышленных продуктов и местного сырья.

Однако на сегодняшний день недостаточно исследований по синтезу высокоэффективных модифицированных серосодержащих связующих на основе пиролизных дистиллятов, гossиполовой смолы и дополнительных модификаторов, а также создания высокоэффективной системы модификации на их основе, чтобы определить механизм их действия.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ ООО Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии в рамках государственного

инновационного гранта КМ-20192515 «Производство модифицированного серобетона на основе местного сырья для использования в дорожном строительстве». (2020-2021 годы).

Целью исследования является разработка технологии получения серобетона на основе новых серосодержащих связующих, модифицированных пиролизным дистиллятом и гossиполовой смолой.

Задачи исследования:

определение оптимальных условий синтеза новых модифицированных серных вяжущих на основе серы, пиролизного дистиллята и гossиполовой смолы;

определение физико-химическими методами структуры модифицированного серного связующего, анализ физико-механических свойств;

определить влияние рН среды, температуры, состава и концентрации на процесс модификации для получения модифицированной полимерной серы, а также прочность полученного серобетона к сжатию, растрескиванию при нагревании;

разработка технологии получения новых модифицированных серобетонных смесей на основе пиролизного дистиллята и гossиполовой смолы;

обоснование технико-экономической эффективности производства серных вяжущих и серобетона на основе непредельных органических соединений.

Объектами исследования являются сера, пиролизный дистиллят, гossиполовая смола, модифицирующая добавка, зола унос, зола шлак, керамзит, кварцевый песок, щебень и клинец.

Предметом исследования является изучение процесса взаимодействия с модифицированной серой, пиролизным дистиллятом и гossиполовой смолой, химических и физико-механических свойств полученного модифицированного серы и серобетона.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы методы органического синтеза, деформационно-прочностные анализы, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазный анализ, термомеханические и термогравиметрические анализы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определенны оптимальные условия синтеза и модификации серы с пиролизным дистиллятом и гossиполовой смолы, а также физические и химические свойства модифицированной полимерной серы;

получены модифицированные полимерные серные вяжущие на основе непредельных органических соединений и определены их адгезионные и механико-прочностные свойства;

определенны прочностные свойства и устойчивость к агрессивным средам разработанных модифицированных серных бетонов;

разработана технология получения модифицированной серы и серобетона с улучшенными физико-механическими свойствами за счет химических превращений.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определен состав и пропорции компонентов композитов на основе высокопрочной модифицированной серы с участием местного сырья и проведено сравнение эффективности серных связующих по сравнению с другими существующими связующими;

указаны перспективы производства строительных материалов из серобетона, подтверждена их устойчивость к агрессивным средам при практическом применении;

разработан новый состав для производства стойких к сжатию и механически прочных серобетонных и полимерных серных составов на основе серосодержащих вяжущих;

разработаны технология, технические и технологические рекомендации по производству серобетона на основе новых модифицированных серных вяжущих.

Достоверность полученных результатов объясняется, что при обоснованности выводов и рекомендаций, идентификации полученных соединений, были использованы высокоинформационные современные химические, физико-химические и физико-механические методы (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термический анализ) исследований. Были разработаны технологии получения, модифицированного серного вяжущего и модифицированного серобетона, а также актуальностью результатов для производственной практики.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования определяется выявлением научно обоснованного производства модифицированной серы, а также полимерных композиционных материалов на их основе, с заранее определенными деформационными и физико-механическими характеристиками, и объясняются получением композиционных материалов с улучшенными комплексными свойствами, а также изучением их структуры, свойств и технологии производства.

Практическая значимость результатов исследования заключается во внедрении полученных серных бетонов в качестве готовых твердых модифицированных полимерных композитов, которое дают возможность по разработанной технологической схеме производить прочные композиционные полимерные бетоны на основе серы, применяемые в различных агрессивных средах, а также в строительной промышленности Республики.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов, полученных при разработке технологии получения серобетона на основе модифицированной серы:

модифицированный серобетон со связующими на основе пиролизного дистиллята и гossиполовой смолы внедрен на ОАО «Алмалыкский ГМК» для получения стабильных бетонных конструкций в высоких концентрациях кислот и солей (справка ОАО «Алмалыкский ГМК» от 27 августа 2021 года № АА-007165). В результате на основе разработанной технологии извлечения серного вяжущего позволил получить серобетон устойчивый в 40% -ных растворах серной кислоты и сульфата аммония;

технология получения серобетона, устойчивого к атмосфере и агрессивным внешним средам, на основе новых серосодержащих веществ внедрена на ОАО «Алмалыкский ГМК» в получения прочного полимерного серобетона (справка ОАО «Алмалыкский ГМК» от 27 августа 2021 года № АА-007165). В результате удалось получить серобетонные конструкции с прочностью 90 МПа, соответствующие марке М700 и классу В55.

Апробация результатов исследования. Результаты работы доложены и обсуждены на 7 конференциях, в том числе 4 международные и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 15 научных работ, из них 6 статей, в том числе, 4 статьи в республиканских и 2 статьи в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, приложения и изложена на 117 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость темы диссертации, даны цели и задачи, объекты и предметы исследования, продемонстрирована совместимость исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий в Республике Узбекистан, изложены его научные новшества и практические результаты, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыто теоретическое и практическое значение, подведены выводы по перспективам внедрения результатов исследования в практику, а также представлены опубликованные работы и сведения о структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Современное состояние и перспективы модификации серы и серных отходов с получением серного бетона»** дается обзор литературы, в которой проанализированы методы синтеза и получения серных вяжущих и серных бетонов, на основе пиролизного дистиллята и гossиполовой смолы, а также даны способы получения композиций на основе органических полисульфидов и серы. Производство серы в нефте-газовой промышленности в настоящее время значительно превышает её потребление, а также следовательно, её использование в разработке и получение новых способов серных вяжущих и серобетонов является актуальным направлением, поэтому в данной работе

предлагается новый способ её использования для изготовления изоляционных композитов на основе серы.

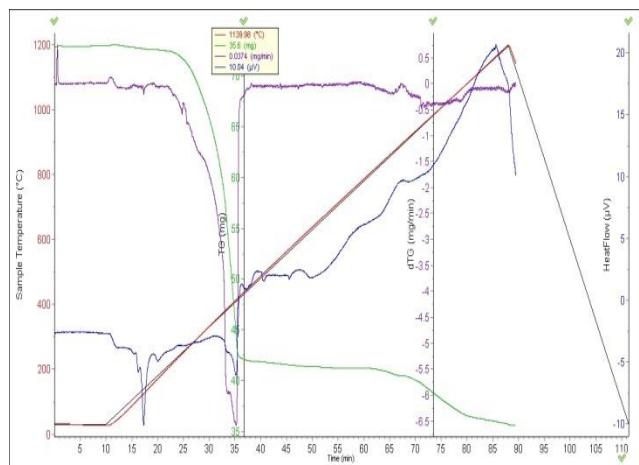
Во второй главе диссертационной работы озаглавленной «**Методы синтеза модифицированной серы на основе гossиполовой смолы и пиролизного дистиллята**», обоснованы методы синтеза и изучения физико-химических свойств, отобранных для исследования объектов. Описан подход к определению структуры синтезированных соединений с помощью электронной сканирующей микроскопии и ИК-спектроскопии. Представлены результаты и методы исследования, основанные на прочностных и термодинамических исследованиях серного бетона модифицированного на основе гossиполовой смолы и пиролизного дистиллята, а также золлошлаковые отходы Ново-Ангренской ТЭС.

200 г серы нагревали в реакторе емкостью 500 мл до 185 °C на масляной бане с термостатом, при интенсивном перемешивании до образования вязкой оранжевой расплавленной массы серы. После этого непосредственно добавляли 20 г гossиполовой смолы (или пиролизную дистиллят) к фазе расплавленной серы. Полученную смесь перемешивали при 140–160 °C в течение 3 часов, для снижения вязкости данной реакционной среды и получения модифицированного полимера серы темно желтого цвета. После завершения процесса полученную модифицированную полимерную серу извлекли из реактора и охладили до температуры 20–25°C.

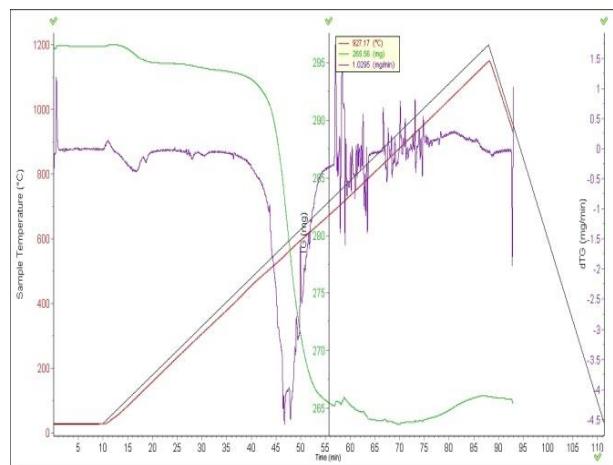
Полимерная модифицированная сера (ПМС, серное вяжущее) изготовлена на основе взвешенной пропорций в соотношении 1:1 смесей элементарной серы и пиролизного дистиллята. Определенное количество серы, помещали в цилиндрическую трубку с внутренним диаметром 2 см, нагревали на глицериновой бане до 140°C при интенсивном перемешивании с помощью механической мешалки. При этой температуре модифицирующий реагент добавляли к расплавленной сере примерно 2,4,6 или 8% от массы серы.

После завершения добавления модификаторов полученный расплав ПМС перемешивали при температуре 150- 180°C ещё 20-30 мин. Вязкую массу помещали в виброформу для улучшения адгезионных свойств, затем, чтобы формировать удерживали в течение часа, и охлаждали до комнатной температуры. Образцы серобетона были изготовлены с использованием стандарта ПНСТ 105-2016, «Смеси серобетонные и серобетон». Термогравиметрические свойства модифицированного серобетона исследовались на дериватограмме DT-60. В термогравиметрическом анализе потеря массы образца у модифицированной серы не изменяется до 270°C. На кривой ДТА в температурном диапазоне 150-120°C наблюдается один эндотермический пик (при 127,8°C). Это свидетельствует о разжижении модифицированных серных вяжущих (рис.1, 2). В таблице 2.3 показано значительное повышение температуры до 336°C, в этом температурном интервале образец начинает разлагаться в два этапа – до 365°C со скоростью 4,23%/мин, а при выше 500°C со скоростью 2.3%/мин, с общей потерей массы 34,19%. Из-за перегруппировки молекул и реакции разложения

серобетона эндотермическая энергия при разложении серобетона составляет -297.6 Дж/г.



**Рис. 1. ТГА анализ
модифицированной серы.**



**Рис. 2. ДТГ и ТГ анализ
серобетона.**

Термическая устойчивость серного бетона изучали методом дифференциально-термогравиметрического анализа. Масса образца не меняется до температуры 237 °С (рис. 2.2 и таблица 2.4). На кривой ДТГ в температурном диапазоне от 190 до 220 °С обнаруживаются широкий эндотермический пик, что соответствует двум фазовым переходам. При высокой температуре 500 °С образец начинает разлагаться в два этапа – до 580 °С со скоростью 4%/мин, с потерей массы 3.42%, и выше 580 °С со скоростью 2.89%/мин. Первый этап разложения – эндотермический (Энергия 3.79 μ V*s/mg), второй экзотермический (Энергия -29.8 J/g). Рис.2.6.

С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована микроструктура образца, модифицированного серобетона.

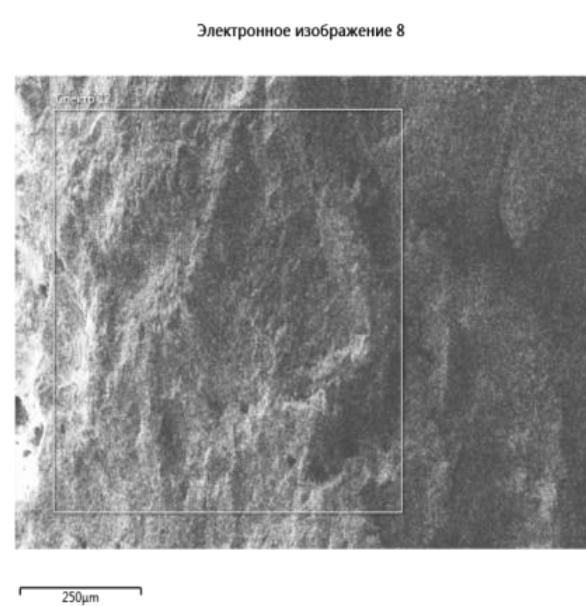
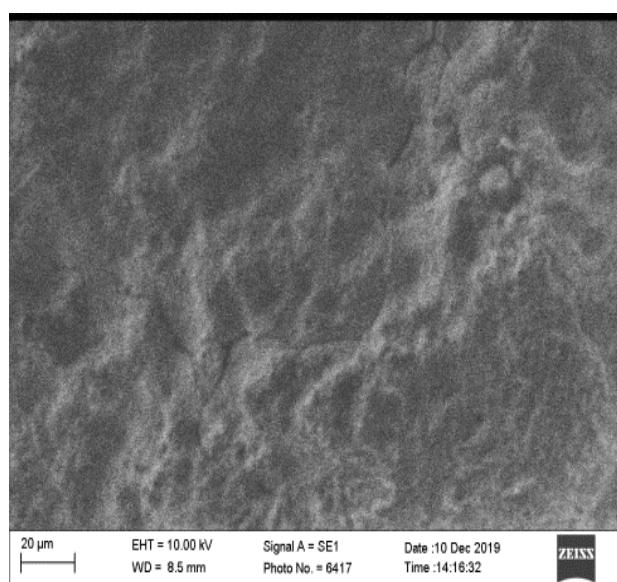


Рис. 3. СЭМ анализы серного бетона.

На рисунке 4 можно видеть, что при добавлении 5 г гossиполовой смолы или пиролизного дистиллята на 100 г серы значительно увеличиваются размеры частиц дисперсной фазы с -0,2 до 0,6 мкм, в то время как параллельно при добавлении 3 г гossиполовой смолы или пиролизного дистиллята на те же 100 г серы подобного эффекта не наблюдается. Если же гossиполовую смолу или пиролизного дистиллята прибавлять к пластифицированной полимерной сере, то значительное увеличение размеров дисперсной фазы случается прямо пропорционально увеличению содержания модифицирующей добавки. На ИК-спектроскопическом анализе появляются интенсивные пики в области 649-3753 см⁻¹, относящиеся гидроксильным группам -OH гossиполовой смолы, также наблюдаются пики в области 1701 и 1735 см⁻¹, доказывающие наличие карбонильных групп -CO- в нафтеновых производных. Четвертичные аммониевые-NH₄ группы некоторых соединений образца наблюдаются в области 2364-2345 см⁻¹. Серные соединения органическими функциональными группами относящиеся -S-O- и S-C группам появляется в виде широкой интенсивной полосы в области 1000, 1050 и 1100 см⁻¹, эти пики объясняются наличием новых серосодержащих соединений. Анализ серобетона отличается от модифицированной серы, появляются совершено новые пики в области 1400-1440 см⁻¹ относящиеся димерным соединениям -CH₂-S- группы (рис 4)

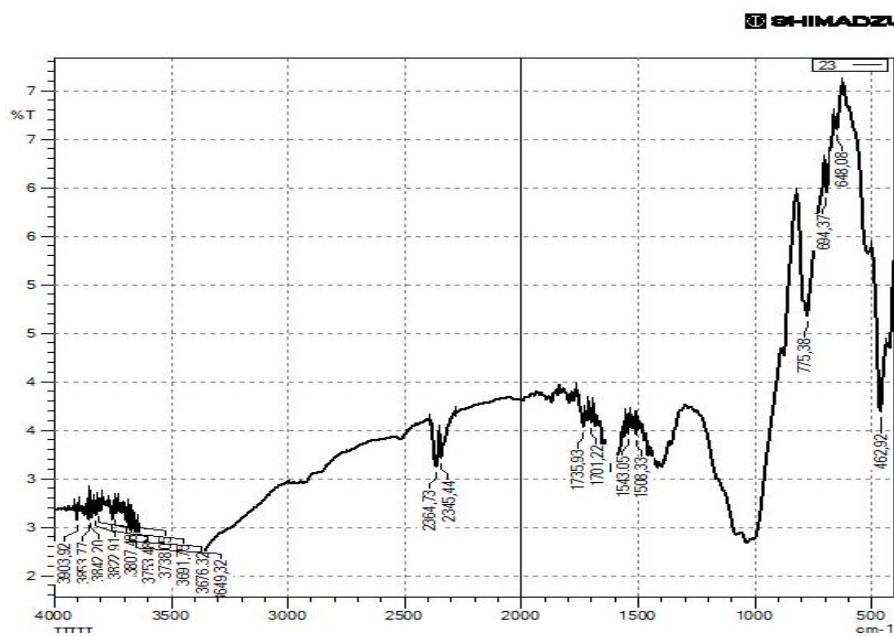


Рис.4. ИК-спектр модифицированного серного бетона

В третьей главе диссертации под названием «Исследования процесса получения модифицированных серных бетонов на основе гossиполовой смолы и пиролизного дистиллята и изучение физико-механических свойств» обсуждаются результаты прочностных, термогравиметрических и рентгенофазных исследований синтезированных серных бетонов.

Добавки в серобетон (зола-унос Ангренской ТЭС, фосфогипс) были выбраны для получения однородного изделия. В ассортименте добавок были

учтены две основные цели. В первом случае использовалась мелкозернистая пыль, закрывающая матрицу заполнителя, а во втором - более дешевые и легкодоступные отходы, хранящиеся в огромных количествах на открытых складах. В то же время это способствует конкурентоспособности продукта с экономической точки зрения, так как были использованы добавки летучей золы и фосфогипса. В исследованиях использовались кубические формы серобетона. Из одной партии обычно брали около 13 кубических образцов. Подробные сведения о составе партий представлены в таблице 1.

Таблица 1
Составы партий при получении серобетона

№	Сера	Модификатор		Песок	Крупный заполнитель 2-8 мм		Добавка	
		%	Тип		%	%	Тип	%
1	30	-	-	60	-	-	Зола-унос	10,0
2	22,5	Госсиполовая смола	2,5	62,5	-	-	Зола-унос	12,5
3	22,5	Пиролизный дистиллят	2,5	62,5	-	-	Зола-унос	12,5
4	22,5	ДСПД	2,5	62,5	-	-	Зола-унос	12,5
5	19,0	Госсиполовая смола	1,0	20,0	гравий	60,0	-	-
6	19,0	Пиролизный дистиллят	1,0	20,0	гравий	60,0	-	-
7	19,0	ДСПД	1,0	20,0	гравий	60,0	-	-
8	21,1	Госсиполовая смола	1,1	15,6	гравий	54,4	Зола-унос	7,8
9	21,1	Пиролизный дистиллят	1,1	15,6	гравий	54,4	Фосфогипс	7,8
10	21,1	ДСПД	1,1	15,6	гравий	54,4	Фосфогипс	7,8
11	24,5	Госсиполовая смола	1,3	13,1	гравий	52,0	Зола-унос	9,1
12	24,5	Пиролизный дистиллят	1,3	13,1	гравий	52,0	Зола-унос	9,1
13	24,5	ДСПД	1,3	13,1	гравий	52,0	Зола-унос	9,1

Образцы кубовидного полимера из серного полимера (40x40x160 мм) были подвергнуты испытанию на цикл замораживания-оттаивания при температуре от -20°C до + 20°C в течение одного цикла. Все образцы, независимо от модификатора, дали трещину за короткое время после начала циклов замораживания-оттаивания.

Применение золы и фосфогипса в виде пыли и хорошего качества заполнителя гарантирует получение продукта с низким водопоглощением и высокой прочностью на сжатие. Применение в смеси крупнозернистого

заполнителя с зернистостью 2-8 мм привело к значительному улучшению прочностных характеристик серобетона (табл. 2).

Таблица 2
Механические параметры выбранных партий серобетона

№	Плот- ность	Впитыва- ние воды	Прочность на сжатие, МПа		Прочность на изгиб, Мпа	
	кг/м ³	%	до испытания	после испытания	до испытания	после испытания
1	3	4	5	6	7	8
1	2160	-	41,0	41,0	4,3	-
2	2285	0,23	54,5	58,0	4,2	4,2
3	2029	0,37	52,1	54,2	4,1	4,1
4	2053	0,36	51,2	54,1	3,4	3,8
5	2296	0,35	57,3	56,1	8,7	7,7
6	2351	0,31	65,6	53,4	5,2	-
7	2235	0,47	57,0	51,7	7,3	-
1	3	4	5	6	7	8
8	2387	0,07	70,6	68,7	13,3	10,4
9	2241	0,10	57,7	50,8	7,4	2,3
10	2300	0,06	58,4	51,9	4,9	5,3
11	2420	0,04	59,6	62,5	4,5	3,7
12	2256	0,25	54,5	54,6	5,5	5,8
13	2390	0,04	58,7	58,2	10,1	10,0

Технология производства модифицированной полимерной серы на основе пиролизного дистиллята и гossиполовой смолы – это новая технология модификации серы, разработанная в Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии и может быть использована в строительной и дорожной инфраструктуре Узбекистана.

Предметом данного исследования является управление процессом реакции модификации серы. Данная реакция протекает в реакторе полимеризации серы, где в жидким растворителе (сивушные масла) растворяется модификатор из группы пиролизного дистиллята и порция жидкой серы. Ингредиенты перемешивают при температуре 140 – 160 °С. За счет того, что в указанном растворителе одинаково хорошо растворяется и сера, и модификатор, увеличивается площадь активных реагентов, что увеличивает скорость реакции и сокращает время модификации.

Вместо используемого в последнее время органических модификаторов в нашей работе в качестве модификатора серы использовался промышленный побочный продукт гossиполовая смола (хлопкового масла) и пиролизный дистиллят (то есть вторичный продукт при синтезе этилена и пропилена).

Модифицированную серу получали на основе порошковой серы, гossиполовой смолы и пиролизного дистиллята. Серу вступает в реакцию с

непредельными соединениями пиролизного дистиллята при температуре от 90 до 160 °C в жидкой фазе с образованием нескольких типов полисульфидных продуктов. При повышении температуры более 90 °C, кольца S₈ постепенно распадаются на реакционно-активные бирадикалы. С помощью пиролизного дистиллята, они достигают достаточной концентрации при температуре около 160 °C, чтобы самопроизвольно полимеризоваться в цепи μ-серы. Полимерная сера имеют более низкую реакционную активность, чем другие исходные соединения, поэтому реакционная способность серы с добавкой снижается при 160 °C по сравнению с серой при 140 °C.

Физико-механические данные по прочности на растяжение и изгиб приведены в таблице 3.

Таблица 3
**Прочность на растяжение и изгиб серного раствора,
приготовленного при 140 и 160 °C от времени (3 часа)**

Масса песка и гравия, %	Модифицированная сера, %	Мелкий наполнитель, % (золоунос)	Прочность на растяжение (кг/см ²)	Прочность на изгиб (кг/см ²)
54	36	10	97	117

Другие образцы были приготовлены из одного и того же наполнителя с наполнителями разного типа. Модифицированную серу, используемую в этих растворах, нагревали при 140-160 °C в течение 3 часов. Состав серного раствора и механические свойства приведены в таблице 4.

Прочность на сжатие серного раствора, приготовленного при 140 °C, больше, чем у образца, приготовленного при 160 °C. Следует отметить, что при 119-157 °C расплавленная сера существует в основном в виде циклооктасульфана.

Таблица 4
Физико-механические свойства от состава серных растворов

Образец	Масса песка, %	Модифицированная сера, %	Мелкий наполнитель, %	Плотность (кг/м ³)	Прочность на сжатие (кг/см ²)
1	54	36	10 (золоунось)	2236	253
2	54	36	10 (золоунос и ДАФК)	2158	436
3	54	36	10 (кремнеземная мука, золоунос и слюда)	2134	362
4	54	36	10 (золоунос и слюда)	2285	241

При использовании диамидофосфата кальция (ДАФК) в качестве модифицирующей добавки наблюдается небольшое увеличение прочности за счет добавления небольшого количества добавки. Прочность - важнейшее свойство серобетонов, которое зависит от физико-механических свойств компонентов смеси и интенсивности физико-химических взаимодействий на стыке фазового разделения.

Материалы на основе кристаллической серы из-за тенденции к усадке обладают недостаточной прочностью, ударопрочностью и т.д. Мы предположили, что модификация компонентов металлоксодержащими соединениями будет способствовать формированию однородной композиции с плотной структурой и, следовательно, улучшению его физико-механических характеристик за счет образования полисульфидных веществ, устранения неоднородностей плотности компонентов и улучшения адгезионных характеристик.

В качестве такого реагента-модификатора в данной работе использовалось диамидофосфат кальция аддукт мочевины - органическое неорганическое соединение. Его использование в качестве модификатора позволит, на наш взгляд, получить полимерную серу и, как следствие, повысить механическую прочность продукта за счет образования сульфидных связей.

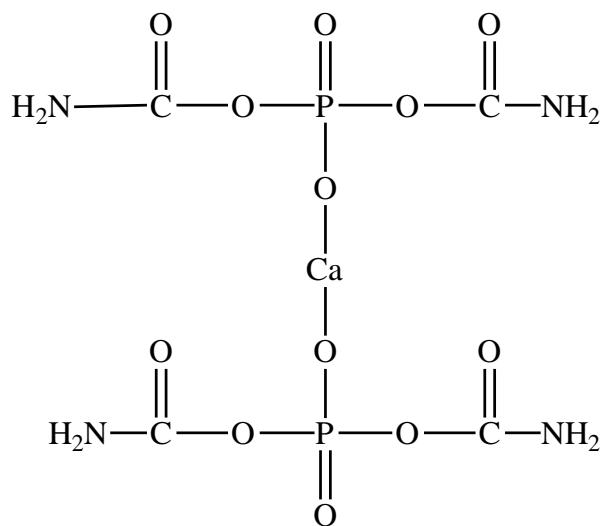


Схема 1. Строение диамидофосфата кальция

При температурах 150-230 °С происходит разложение диамидофосфата кальция и возникает удобство для образования полисульфидных веществ, которые обладает сплошной структурой. Эти свойства позволяют получить композиционные вещества с высокими физико-механическими свойствами. Процесс идет в твердой фазе с реагированием с серой и взаимодействием в диамидной и фосфатной части с разрывом связи Р—О—С. При этом образуется газовые соединения CO₂, CO, H₂O.

Для выяснения механизма превращения в системе и подтверждения образования нового химического соединения - полисульфида - проведены физико-химические исследования.

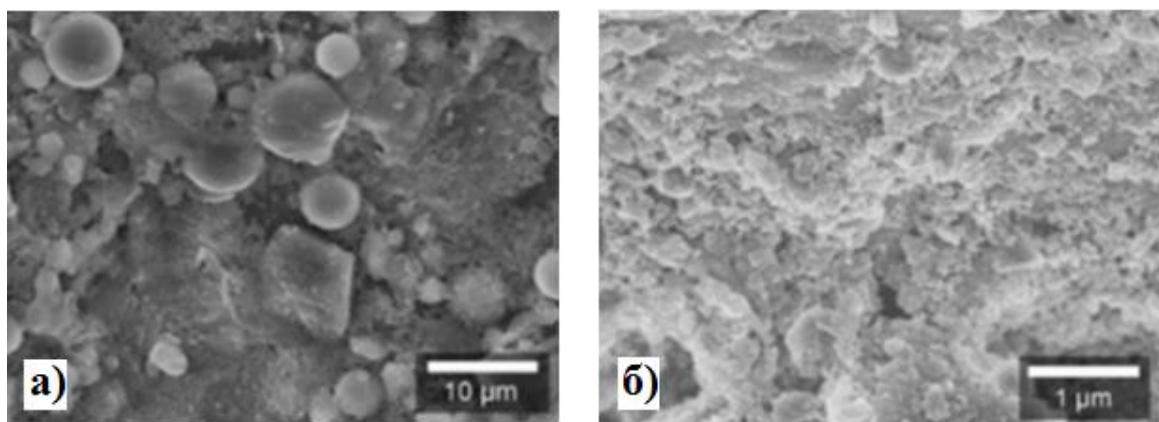


Рис. 5. Микроскопические СЭМ изображения серобетона .

На рисунке 5 (а) - (б) показано поверхностно-структурные СЭМ изображения серного бетона. При этом, можно увидеть значительную степень упаковки с наполнителями крупными и круглыми частицы золоуноса а) соединенными с серой. В микроструктуре модифицированной серы выявлены мелкие агрегаты золоуноса. рис. 5 (б). Исследование SEM на серобетон, изобразило распределенную матрицу серы и более-менее прикрепленые на поверхности сыпучих материалов.

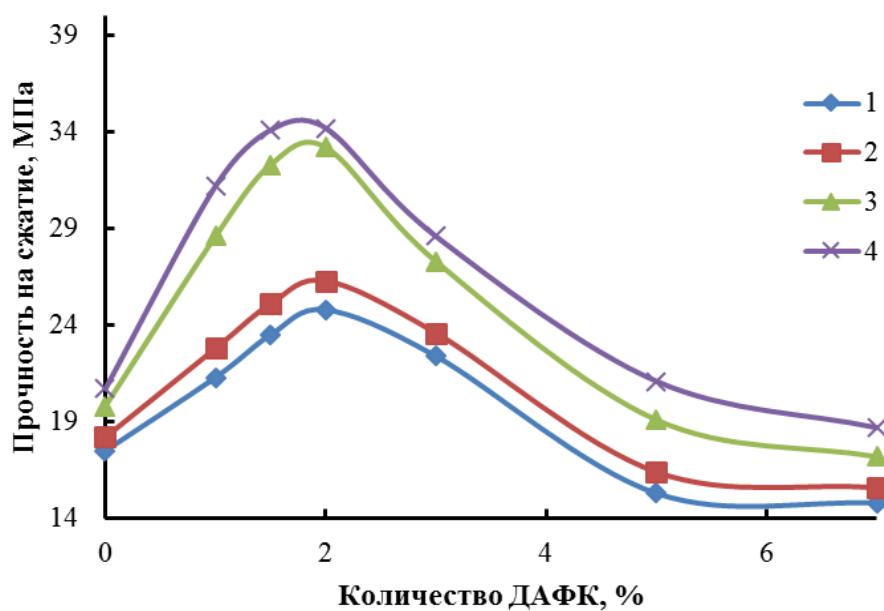


Рис.6 . Прочность на сжатие сернозолауносных композиций:
виброуплотнение (1, 2) и сжатие (3, 4), с различным содержанием
модифицирующей добавки ДАФК и временем синтеза: 1, 3- 30 минут; 2, 4-60

На рисунке 6 изображена зависимость прочности на сжатие сернозолауносных и сернистых композиций, модифицированных диамидофосфатом кальция, которые были получены по двум технологиям: виброуплотнению и сжатию. При добавлении диамидофосфата кальция (до 3%) прочность увеличивается и достигает максимального значения (37 МПа). Модифицирующая добавка ДАФК 2% в композициях 34-36 МПа и 41-42 МПа в серной композиции с соотношением вяжущее: мас.% наполнителя -

40:60. Дальнейшее увеличение ДАФК (7%) приводит к снижению силы. Экстремальный характер также проявляется в водопоглощении и удельной вязкости компонента ДАФК в образцах (рисунки 3.19-3.20).[126; с.120].

Итак, рекомендуемый состав (мас. %): серосодержащие отходы-37-39,5; мелкая добавка золоунос -60-57,5; диамидофосфат кальция 2-3.

Во время исследований стало очевидным, что при добавлении диамидофосфата кальция, как модифицирующей добавки, в серобетоне увеличилась прочность. Причём добавку необходимо класть в небольших количествах (менее 1%). Предполагается, что отвердению бетонов помогает фосфатная группа, находящаяся в модифицирующей добавке. Во время прохождения реакции, между серой и органической частью, образуются химические связи, которые помогают увеличить механическую прочность серных бетонов. Когда количество добавляемого модifikатора увеличивается до 3%, показатели прочности образцов повышаются на 22%.

В четвертой главе диссертации под названием «**Практическое применение полученных модифицированных серобетонов**» обсуждаются результаты технико-экономических расчетов и технология получения серного бетона.

Технологическая схема получения модифицированного серобетона. Процесс производства серобетона основан на «горячей» технологии. В которой все смешанные компоненты нагреваются до 140–180 °С. Сера, используемая при производстве серобетона, может быть смешана с любым типом традиционного добавочного наполнителя. Самое оптимальное количество для серного раствора составляет около 30% связки, а для серного бетона - около 15% связки. Матрица серы в процентном содержании минерального наполнителя составляет 5% для раствора и 10% для бетона (по массе серы).

В реактор модификации 4 (вертикальный цилиндрический аппарат с мешалкой, рубашкой и обратным холодильником) загружают из мерника 1 и 2 серу, гossиполовую смолу или пиролизного дистиллята и заполнителя. Содержимое реактора нагревают до 140-150°С и перемешивают в течении 3 часов. Затем реакционную массу охлаждают до 20-25 °С и передают на емкость 10.

Одновременно из мерника 3 и 7 загружают песок, золаунос и добавка КДАФ в перечисленном количестве в смеситель 10. В смесителе 7 песок и золаунос нагревают до 180 °С. Загружает из мерника 8 золаунос и модификатор добавка КДАФ, после чего передают на смеситель 10. В смесителе перемешивают, нагревают при температуре 160°С в течение 3 часов всю массу и передают в формовку 14. После чего поступает в виброформовку 15. Из виброформовки передаются на камеру форму подогрева.

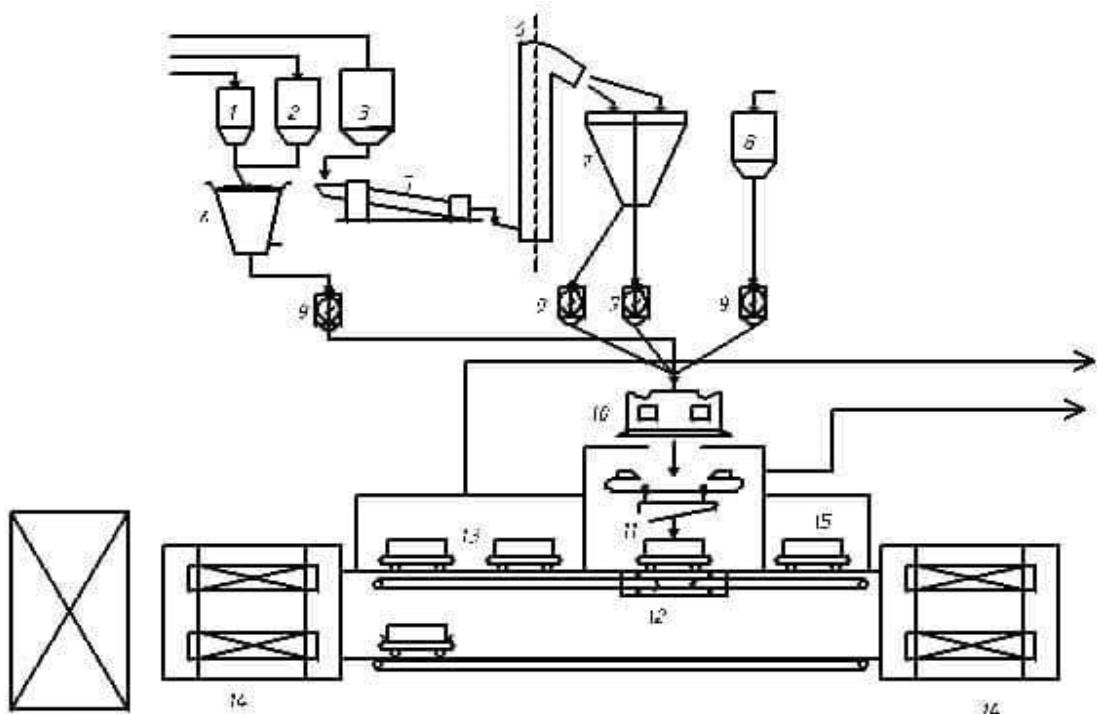


Рис. 7. Технологическая схема производства серобетона:

1, 2, 3 - емкости (силосы), 4 - реактор модификации серы, 5 - роторная сушилка, 6 - питатель, 7 - бункер для песка и гравия, 8 - бункер добавок, 9 - мерник, 10 - смеситель с подогревателем, 11 - формовочное устройство, 12 - виброупаковка, 13, 14 - подвижные формы, 15 - камера подогрева формы, 16 - склад готовой продукции.

Оценка экономической эффективности разработанной модифицированной серы в производстве серных бетонов и их применения. Для сравнения с себестоимостью импортных аналогов рассчитана себестоимость 1 м³ серобетона с импортным. В табл. 4 показаны цены материалов для производства 1 м³ серного бетона.

Таблица 4
Цены материалов для производства 1 м³ серобетона

Исходные материалы	Содержание 1 м ³ бетонной смеси, кг	Себестоимость материала в суммах, за 1 м ³
Модифицированная сера	546	36240 сум
Песок	294	16800 сум
Щебень	672	8000 сум
Клинец	420	12000 сум
Золоунось	168	5200 сум
Всего	2100	78240 сум

Как видно из таблицы 4, для производства 1 м³ серного бетона расходуется исходных материалов на сумму 78240 сум. Общая структура цены для производства 1 м³ серного бетона составляет 148930 сум, а также для производства 1 м³ зарубежного импортируемого серного бетона расходуется исходных материалов на сумму 200690 сум.

Таким образом, расчеты показали, что экономический эффект от применения модифицированного серного бетона возрастает с увеличением срока службы строительных материалов и с замещением импортных материалов. Замена импортируемого серобетона с предлагаемым приводит к экономической эффективности в размере 51760 сум из каждого кубометра.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые модифицирующие добавки на основе госсиполовой смолы и пиролизного дистиллята для серобетона, а также выявлены закономерности взаимодействия компонентов, входящих в состав полимерных серобетонных систем.

2. Госсиполовая смола и пиролизный дистиллят впервые был использован в качестве модификатора серы, и были определены оптимальные условия получения серных бетонов. Полученные новые составы рекомендованы для получения стабильного серобетона который не теряет свойства при хранении.

3. Установлено, что серобетон полученный на основе этих модификаторов значительно снижает деструкцию композиций, а также использование диамидофосфата кальция и золоуноса ТЭС улучшает стабилизацию полученных композиций. Рекомендовано получение стабильного серобетона на их основе.

4. Исследовано влияние различных факторов на физико-механические свойства композиции на основе госсиполовой смолы, пиролизного дистиллята и диамидофосфата кальция, определены оптимальные составы компонентов, входящих в состав серобетона. Показана специфика влияния диамидофосфата кальция на физико-механические свойства серобетонных составов.

5. Разработана технология получения, модифицированного серобетона на основе госсиполовой смолы, пиролизного дистиллята и диамидофосфата кальция. Полученные новые составы внедрены на предприятиях АО «Алмалыкский ГМК». Полученный серобетон не уступает обычному бетону по прочностным свойствам и рекомендован для получения строительных материалов из нового модифицированного серобетона.

SCIENTIFIC COUNCIL Ph.D.03/30.12.2019.T.78.01
AWARDING SCIENTIFIC DEGREES AT TERMEZ STATE UNIVERSITY
TERMEZ STATE UNIVERSITY

KHAYITOVA JAVKHAR

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING SULFUR
CONCRETE BASED ON MODIFIED SULFUR**

02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials based on them
02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

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

Termez – 2021

The topic of the dissertation of a Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences is registered with the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2021.3.PhD/T2353.

Thesis was completed at Termez State University

The abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is posted on the web page at www.tersu.uz and the information and educational portal ZIYONET at www.ziyonet.uz.

Scientific advisers:

Turaev Khayit

doctor of chemical sciences, professor

Beknazarov Khasan

doctor of technical sciences, professor

Researcher Official opponents:

Sultanov Baxodir

doctor of technical sciences, professor

Babamuratov Bekzod

Doctor of Philosophy in Technical Sciences

Lead organization:

Samarkand State University

The defense of the thesis will take place "___" _____ 2021 at "___" hours at a meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.T.78.01 at Termez State University at the address: 190111, Surkhandarya region, Termez, st. Barkamol Avlod, 43. Tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

The thesis is registered at the Information Resource Center of Termez State University under No. ___, which can be found at the IRC (190111, Surkhandarya region, Termez, Barkamol Avlod St., 43. Tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The abstract of the dissertation was sent out "___" _____ 2021.

(Protokol at the register No. ___ dated "___" _____ 2021).

I.A. Umbarov

Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Docent

Sh.A. Kasimov

Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees,
Doctor of Philosophy in Chemical Sciences

R.V. Alikulov

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Docent

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research is to develop a technology for producing sulfur concrete based on new sulfur-containing binders modified with pyrolysis distillate and gossypol resin.

The object of research are sulfur, pyrolysis distillate, gossypol resin, modifying additive, fly ash, ash slag, expanded clay, quartz sand, crushed stone and wedge.

The scientific novelty of the research is as follows:

the optimal conditions for the synthesis and modification of sulfur with pyrolysis distillate and gossypol resin, as well as the physical and chemical properties of the modified polymer sulfur have been determined;

modified polymer sulfur binders based on unsaturated organic compounds were obtained and their adhesion and mechanical-strength properties were determined;

the strength properties and resistance to aggressive environments of the developed modified sulfur concretes have been determined;

a technology has been developed for obtaining modified sulfur and sulfur concrete with improved physical and mechanical properties due to chemical transformations.

Implementation of research results. Based on scientific results obtained in the development of technology for producing sulfur concrete based on modified sulfur:

modified sulfur concrete with binders based on pyrolysis distillate and gossypol resin was introduced at JSC Almalyk MMC to obtain stable concrete structures in high concentrations of acids and salts (certificate of JSC Almalyk MMC dated August 27, 2021 No. AA-007165). As a result, based on the developed technology for extracting sulfur binder, it has made it possible to obtain sulfur concrete, which is stable in 40% solutions of sulfuric acid and ammonium sulfate;

the technology for producing sulfur concrete resistant to the atmosphere and aggressive external environments, based on new sulfur-containing substances, was introduced at OJSC Almalyk MMC to obtain durable polymer sulfur concrete (certificate of OJSC Almalyk MMC dated August 27, 2021 No. AA-007165). As a result, it made it possible to obtain sulfur concrete structures with a strength of 90 MPa, corresponding to the M700 brand and the B55 class.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography, an appendix and is presented on 117 pages.

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works
I бўлим (I часть; I part)

1. Хайитова Ж.М., Тўраев Х.Х., Бекназаров Х.С. Исследование состава и структуры модифицированного серобетона // Universum: технические науки: научный журнал. Часть 2.М., Изд. «МЦНО» -2020.-№6 (75).-С.5-8. (02.00.00. №1)
2. Хайитова Ж.М., Бекназаров Х.С., Тураев Х.Х. Модификация серы с промышленными отходами для получения серного бетона // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2021. 1(82). –С. 94-97. (02.00.00 №1)
3. Хайитова Ж.М., Тўраев Х.Х., Бекназаров Х.С. Исследование модификации серы диамидофосфатом кальция и золошлаком Ново-Ангренский ТЭС // Развитие науки и технологий, -Бухара, -2021, №3, -С.119-125. (02.00.00. №14)
4. Xayitova J.M., To'raev X.X., Eshqurbanov F.B. Amonova N.D Piroliz distillyati asosida modifikasiyalangan oltingugurtli beton tarkibidagi radionuklidlarni gamma spektrometr yordamida tahlil qilish//Ozbekiston Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali, TDTU “Fan va taraqqiyot”DUK.Toshkent,-2021-№2. 107-110 b. (02.00.00 №4)
5. Хайитова Ж.М., Тўраев Х.Х., Бекназаров Х.С. Исследование влияние золошлаковых отходов ТЭСи комплексной модифицирующей добавки ДАФК на свойства серобетона //O`zbekiston kimyo jurnali,-Тошкент,-2021, №3,-С.39-44. (02.00.00 №6)
6. Хайитова Ж.М., Бекназаров Х.С., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Оценка свойств модифицированного серобетона для использования в промышленном строительстве // Химия и химическая технология, Ташкент, 2021, №3, с 22-27. (02.00.00 №3)

II бўлим (II часть; II part)

7. Хайитова Ж.М. Аманова Н.Д., Бекназаров Х.С. Изучение свойств нового негорючего модифицированного серобетона / // Материалы 84-й научно-технической конференции, посвященной 90-летнему юбилею БГТУ и Дню белорусской науки, 3-14 февраля,-2020.-Минск: БГТУ,-с.259.
8. Khayitova J.M., Beknazarov Kh.S. Study of properties of modified sulfur and sulfur concrete // Actual problems of modern science and innovation in the Central Asian region: collection of articles of the international conference. -Jizzahk, -2020. -p.151-156.
9. Khayitova J.M., Beknazarov Kh.S. Modification of sulfur with pyrolysis distillate and gossipol resin Study of properties of initial and modified sulfur samples // Actual problems of modern science and innovation in the Central Asian region: collection of articles of the international conference. -Jizzahk, -2020. -p.76.

10. Хайитова Ж.М., Тўраев X.X. Бекназаров X.C. Модификация серы с использованием отходов золоуноса Ангренской ТЭС // Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари. Республика миқёсида хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуман. Бухоро 2020 й.4-5 декабрь 463-466 б.

11. Хайитова Ж.М., Бекназаров X.C. Исследование свойств модифицированной серы и серного бетона // Академик А.Ф.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишиланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, 2020 йил 24-26 апрель. -Термиз., -2020. 106-107 б.

12 Хайитова Ж.М. Модификацияланган олтингугуртли бетон олишда фаол тўлдирувчиларнинг таъсирини ўрганиш // Академик А.Ф.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишиланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, 2020 йил 24-26 апрель. -Термиз., -2020. 106-107 б.

13. Хайитова Ж.М., Аманова Н.Д., Новый модифицированный серобетон для использования в промышленном строительстве // всероссийская школа-конференция молодых ученых (фундаментальные науки-специалисту нового времени) (с международным участием) сборник тезисов и докладов 26-30 апреля 2001 года Иваново. -2021. -с. 140

14. Хайитова Ж.М., Бекназаров X.C., Каримов М.У., Соттикулов Э.С. Разработка технологий получения негорючего серного бетона // Кимё, нефт-газни қайта ишлаш хамда озик-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари. Республика илмий-техника анжуманининг маколалар туплами.- 2019 20-21 ноябрь Тошкент 126-127 бетлар.

15. Хайитова Ж.М. Исследование модификации серы с диамидо-фосфатом кальция и композиций на их основе // Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. 2021 йил 14-15 сентябрь.

Босишга рухсат этилди 08.10.2021 й.

Бичими 84x60 1/16. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди. Шартли босма табоғи 2,9.
Адади 100. Буюртма № 15.

EZOZA-PRINT босмахонасида чоп этилди.
Термиз ш., И.Каримов қўчаси, 64.

