

УДК 691.542

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ КАМНЕДОБЫЧИ ДИАБАЗОВЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Любомирский<sup>1</sup> Н.В., Федоркин<sup>2</sup> С.И., Бахтин<sup>3</sup> А.С., Бахтина<sup>4</sup> Т.А., Чунихин С.В.<sup>5</sup>

<sup>1-4</sup> ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им В.И. Вернадского»,  
Институт «Академия строительства и архитектуры»,  
295493, Республика Крым, г. Симферополь, улица Киевская, 181

<sup>5</sup>Общество с ограниченной ответственностью «Фирма «Производственно-коммерческая организация «КРЫМ»,  
г. Симферополь, ул. Бородина, 14 «А»,  
e-mail: <sup>1</sup>niklub.ua@gmail.com, <sup>2</sup>kfu.fedorin@mail.ru, <sup>3</sup>aleserba@gmail.com, <sup>4</sup>t.bakhtina83@gmail.com,  
<sup>5</sup>karjerlozovoe@yandex.ru

**Аннотация:** настоящая статья посвящена разработке составов сырьевых смесей для получения портландцементного клинкера на основе отходов добычи диабазовых горных пород, являющихся побочным продуктом при производстве нерудных строительных материалов из природного диабазового камня.

**Предмет исследования:** возможность использования отходов промывки диабазовых горных пород в качестве глинистого сырья в смесях для производства портландцементного клинкера.

**Материалы и методы:** в качестве объектов исследования использованы несколько групп сырьевых материалов: в качестве глинистого сырья – отходы промывки диабазовых горных пород, образующиеся на предприятии по производству нерудных строительных материалов; в качестве карбонатного сырья – известняки Крымских месторождений; корректирующая добавка – кварцевый песок Казантипского месторождения. Сырьё исследовано с помощью современных методов исследования химического и фазово-минералогического состава, и гранулометрии. С помощью стандартных методик расчёта состава сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера выполнен расчёт и проведена корректировка составов.

**Результаты:** расчёт двухкомпонентных смесей, состоящих из глинистого и карбонатного сырья с заданным значением коэффициента насыщения 0,9 показал, что значения силикатного модуля не соответствует требуемым пределам. Для соответствия необходимо введение корректирующей кремнеземистой добавки, в качестве которой был выбран кварцевый песок Казантипского месторождения с содержанием SiO<sub>2</sub> 96,24 %. Рассчитаны составы трёхкомпонентных смесей, для которых значения коэффициента насыщения и модулей соответствуют требуемым интервалам.

**Выводы:** установлено, что сырьевые смеси, состоящие из отходов промывки диабазовых горных пород, в качестве глинистого компонента, известняка Ульяновского месторождения в качестве карбонатного компонента и кварцевого песка Казантипского месторождения, по значениям коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей теоретически соответствуют требованиям, предъявляемым к сырьевым цементным смесям.

**Ключевые слова:** отходы переработки диабазовых горных пород; портландцементный клинкер; коэффициент насыщения; силикатный модуль.

Авторы выражают благодарность ООО «Фирма «ПКО «КРЫМ» за содействие и техническую поддержку в отборе проб техногенных отходов промывки диабазовых горных пород для проведения исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «Фирма «ПКО «КРЫМ» в рамках договора на выполнение научно-исследовательских работ № 11/6-15/Д-1369 от 26.05.2023 г.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные экологические, экономические и социальные проблемы ставят ряд вопросов перед строительной индустрией. В частности, постоянный рост объемов строительства с одной стороны требуют постоянного наращивания объемов производства, а с другой стороны ухудшающаяся экологическая обстановка требует снижения нагрузки на окружающую среду. Одним из способов решения данного противоречия является использование вторичных ресурсов – отходов производств. Применение вторичных ресурсов позволяет снизить стоимость сырьевых компонентов, решить проблему утилизации и хранения отходов, снизить выбросы в окружающую среду и т.д. В данной работе исследовалась

возможность получения портландцементного клинкера на основе шламов промывки, образующихся при добыче и переработке диабазовых горных пород, которые являются нетоксичными отходами и содержат в своём составе глинистые минералы, подходящие для производства цемента.

### АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Ожидается, что глобальный спрос на новые здания и инфраструктуру продолжит расти в ближайшие тридцать лет, что обусловлено ростом населения за данный период более чем на 20 % по сведениям ООН [1]. Рост населения с ростом урбанизации и развитием инфраструктуры увеличит потребность в новом строительстве [2]. Бетон является основным строительным материалом,

повсеместное использование которого обусловлено его положительными качествами – высокой прочностью, долговечностью, формуемостью, экономической эффективностью в производстве и транспортировке. В настоящее время в год производится около 30 млрд. м<sup>3</sup> бетона, и по прогнозам спрос вырастет на 23 % с 2014 по 2050 годы [3, 4]. Т.к. основным вяжущим в технологии бетона является портландцемент и его разновидности, то и объёмы производства портландцемента показывают стабильный рост на протяжении последних 100 лет, особенно во второй половине 20 столетия. Так по данным CEMBUREAU, в 1900 году общее мировое производство цемента составляло около 10 миллионов тонн, а в 1998 году оно составляло уже 1,6 млрд тонн [5]. Ожидается, что к 2050 году спрос на цемент, как на один из наиболее широко применяемых строительных материалов, достигнет 3,7-4,4 млрд. тонн [6, 7].

На данный момент 75,6 % мирового производства цемента приходится на долю стран Азии (большая часть приходится на Китай). В 1950 году Китай производил всего около 2 млн. тонн цемента в год, тогда как к 2020 году этот показатель увеличился до 2370 млн. тонн в год или 57,7 % мирового производства цемента [8]. Мировая торговля цементом и клинкером достигла пика в 2019 году и составила 215 млн. тонн в год. Распределение по странам Азии объёмов производства цемента в 2020 году следующее: Китай – 22 489 тыс. т, Индия – 20 850 тыс. т, Россия – 6 060 тыс. т, Япония – 4 917 тыс. т, Пакистан – 4 100 тыс. т, Таиланд – 3 243 тыс. т, Малайзия – 1 866 тыс. т [9]. В России в последние десятилетия объёмы производства цемента показывают стабильный рост. Так по данным Росстата в 2023 году объём производства цемента в России вырос на 3,6 %, до 63 млн. тонн [10].

В настоящее время для производства цемента используется большое количество первичного сырья [11]. Из-за высокого спроса на цемент, существует дефицит качественного сырья – известняка и глины, в количестве необходимых для производства клинкера. В последние годы большое количество исследований было посвящено разработке портландцемента из различных отходов, использованию дополнительных цементных материалов, более эффективному использованию портландцементного клинкера и т.д. [12, 13].

Поэтому, постоянный рост спроса на цемент, делает актуальной задачу развития новых производств и выявления новых источников сырьевых материалов для его получения.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования возможности получения портландцементного клинкера применяли следующие сырьевые материалы: в качестве глинистого сырья – отходы переработки диабазовых

горных пород ООО «Фирма «ПКО «КРЫМ» (Лозовской карьер, г. Симферополь); в качестве карбонатного сырья – известняки Крымских месторождений; а также дополнительный источник кремнезема – кварцевый песок Казантипского месторождения.

На предприятии отходы переработки диабазовых горных пород образуются в виде водной суспензии, образующейся в процессе одновременного грохочения и промывки сортовых фракций диабазового щебня на грохотах. Мытые сортовые фракции щебня направляются на склад, а пульпа поступает в расположенный рядом с грохотом отстойник, откуда периодически по мере заполнения отстойника перекачивается в стационарный шламоотстойник. В шламоотстойнике с течением времени происходит естественная фильтрация жидкой фазы и образуется высушенный материал после промывки отсева дробления, представляющий собой крупные куски, имеющие незначительную механическую прочность.

В исследованиях использовали следующие виды диабазовых отходов:

- пульпа после промывки отсева дробления (далее – ПП);

- высушенный материал после промывки отсева дробления (далее – СГ);

- диабазовая пыль (далее – ДП).

Природные известняки Крымских месторождений применялись 3-х видов:

- первичный отсев дробления (месторождение Ульяновское-3), производитель ООО СК «Град», дисперсный продукт фракцией 0-5 мм со значительным количеством пылевидных частиц размером менее 0,16 мм;

- щебень фракции 5-10 мм (месторождение Ульяновское), производитель ООО «ТД Ульяновские известняки»; пылевидные частицы размером менее 0,16 мм отсутствуют;

- первичный отсев дробления (карьер Ароматное), производитель ООО «Белогорские известняки», представляет собой продукт фракцией 5-20 мм со значительным количеством пылевидных частиц размером менее 0,16 мм.

Исследования включали в себя определение химического, минералогического и гранулометрического составов исходного сырья, расчёт сырьевой смеси, расчет химического и минералогического составов цементного клинкера.

Химический состав проб глинистого, карбонатного и кремнеземистого сырья выполняли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном Epsilon 3XLE, PANanalytical B.V. Фазово-минералогический состав проб исходного сырья определяли на рентгеновском дифрактометре Rigaku «Ultima IV», гранулометрический состав определяли методом лазерной дифракции на лазерном дифракционном анализаторе гранулометрического состава частиц Partica LA-960, HORIBA. Дифференциально-

термический и термогравиметрический анализы проводили на синхронном (ТГА/ДСК/ДТА) анализаторе STA 8000, Perkin Elmer, США с одновременной съёмкой двух кривых: дифференциальной кривой нагревания (ДТА), кривой изменения массы (ТГ), по которым

определяли тепловые эффекты, сопровождающие фазовые превращения и химические реакции.

Результаты химического анализа проб ПГ, СГ и ДП, представленного в виде оксидов элементов, приведен в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав проб ПГ, СГ и ДП (% мас.)  
**Table 1.** Chemical composition of samples of PG, SG and DP (% wt)

Наименование	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Σ <sub>общ.</sub>
ПГ	45,56	22,14	12,10	10,07	4,87	0,19	2,10	1,25	0,41	1,16	0,08	99,97
СГ	44,86	16,74	15,67	9,65	7,85	0,20	2,73	1,24	0,27	0,64	0,07	99,96
ДП	46,21	16,88	14,29	10,14	6,48	0,19	3,74	1,28	0,21	0,49	0,07	99,98

Фазово-минералогический состав проб глинистого сырья представлен следующими минералами (табл. 2): альбит, минерал из подгруппы плагиоклазов являющихся одними из ряда первичных породообразующих минералов, слагающих структуру природных диабазов; в значимых количествах в пробе присутствует нонтронит – глинистый минерал, листовой силикат из группы монтмориллонита, является одним из широкой группы конечных продуктов химического выветривания первичных породообразующих минералов диабаза, таких как роговая обманка,

биотит; клинохлор – наиболее распространенный минерал, относящийся к группе хлорита, образуется, как правило, в процессе метаморфизма первичных породообразующих минералов диабаза; присутствуют кальцит и кварц; в незначительном количестве содержатся минералы ломонтит и вюстит.

Лазерный анализ размеров частиц проб глинистого сырья (таблица 3) показал, что размер твёрдых частиц в жидкой фазе находится в пределах от 0,2 до 262 мкм.

**Таблица 2.** Минералогический состав проб ПГ, СГ и ДП  
**Table 2.** Mineralogical composition of PG, SG and DP samples (% wt)

№ п/п	Наименование минерала	Формула	Количество в пробе ПГ, % мас.	Количество в пробе СГ, % мас.	Количество в пробе ДП, % мас.
1	Альбит	Na(Al <sub>0,91</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	38,8	43,3	40,8
2	Нонтронит	(Na,Ca) <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12,8	12,9	23,7
3	Ломонтит	Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> )·4H <sub>2</sub> O	5,2	16,3 / 9,13	15,1 / 8,46
4	Кальцит	CaCO <sub>3</sub> / CaO	18,8 / 10,53	15,6	11,1
5	Клинохлор	(Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	13,7	10,2	8,4
6	Кварц	SiO <sub>2</sub>	10,1	1,7	1,0
7	Вюстит	FeO	0,6	43,3	40,8

**Таблица 3.** Гранулометрический состав проб ПГ, СГ и ДП  
**Table 3.** Granulometric composition of samples of PG, SG and DP

Отстажок, % мас.	Размер частиц, мкм																		
	262	200	133	88	58	39	26	17	11	7	5	3	2	1,5	1	0,7	0,5	0,3	0,2
	Гранулометрический состав пробы ПГ																		
частный	0,1	0,7	2,3	3,9	5,6	7,9	12,3	14,5	10,8	7,8	6,7	6,1	4,1	2,1	1,4	3,2	6,2	3,2	0,6
полный	0,1	0,8	3,2	7,1	12,8	20,7	33,0	47,6	58,3	66,2	72,9	79,0	83,1	85,3	86,7	90,0	96,2	99,4	100
	Гранулометрический состав пробы СГ																		
частный	0,2	0,7	2,1	3,6	5,3	8,0	13,3	16,6	12,6	8,9	7,2	5,9	3,3	1,4	0,9	2,6	4,9	2,1	0,3
полный	0,2	0,9	3,0	6,6	11,9	19,9	33,2	49,8	62,4	71,3	78,5	84,4	87,6	89,1	90,0	92,6	97,6	99,7	100
	Гранулометрический состав пробы ДП																		
частный	0,4	1,9	3,2	4,3	5,9	8,3	16,5	18	15,8	9,6	4,1	2,2	1,9	1,8	1,4	1,0	1,0	1,8	0,8
полный	0,4	2,3	5,5	9,8	15,7	24	40,5	58,4	74,3	83,9	88	90,2	92,1	93,9	95,3	96,3	97,3	99,2	100

Твердая фаза пробы ПГ представлена двумя фракциями: 0,2-1,0 мкм и 1,0-262 мкм с количественным соотношением 15 и 85 % соответственно. Общий средний размер частиц исследуемой пробы составил 24,5 мкм. Твердая фаза пробы СГ представлена двумя фракциями: 0,2-1,0 мкм и 1,0-262 мкм с количественным соотношением 10 и 90 % соответственно. Общий средний размер частиц исследуемой пробы составил 25,0 мкм. Твердую фазу пробы ДП можно разделить на три фракции: 0,5-1,5 мкм, 1,5-7,0 мкм и 7,0-344 мкм с количественным соотношением 4, 6 и 90 % соответственно. Общий средний размер частиц исследуемой пробы составил 58,5 мкм.

Анализ гранулометрического состава отходов переработки диабазовых горных пород позволяет оценить их как мелкодисперсные. Содержание частиц крупнее 0,2 мм в пробе ПГ составляет порядка 0,8 % мас., в пробе СГ – 0,9 % мас. и в пробе ДП – 5,5 % мас., что не превышает 10 % мас. согласно [14].

Карбонатное сырьё 3-х видов показало стабильный химический состав (таблица 4), основу которого составляет карбонат кальция (CaO + п.п.п.) в количестве от 87,1 % мас. в отсевах Ароматненского месторождения до 89,3 и 96,5 % мас. в отсевах и щебне Ульяновского месторождения соответственно. Основным примесным элементом является кремний (SiO<sub>2</sub>).

**Таблица 4.** Химический состав проб известняков (% мас.)

**Table 4.** Chemical composition of limestone samples (% wt)

Наименование, месторождение	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Cl	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	п.п.п.	Σ <sub>общ.</sub>
Отсев, Ульяновское-3	0,996	0,363	0,994	54,09	0,850	0,016	0,005	0,039	0,015	0,132	42,498	99,99
Щебень, Ульяновское	5,411	2,757	0,873	49,97	1,091	0,017	-	0,104	0,118	0,398	39,262	100,0
Отсев, Ароматное	7,455	3,353	0,919	48,80	0,495	0,017	0,006	0,142	0,009	0,454	38,346	99,97

Для уточнения минералогического состава исследуемых проб известняков и определения показателя потерь при прокаливании

дополнительно был проведен дифференциально-термический и термогравиметрический анализы. Результаты анализа представлены в таблице 5.

**Таблица 5.** Содержание CaO по данным термического анализа

**Table 5.** CaO content according to thermal analysis data

Наименование пробы	Потеря массы в диапазоне 750-900 °С, % мас.	Содержание CaCO <sub>3</sub> , % мас.	Содержание CaO, % мас.
Отсев (Ульяновское-3)	42,026	95,51	53,49
Щебень (Ульяновское)	40,692	92,48	51,79
Отсев (Ароматное)	39,593	89,98	50,39

Как видно из таблицы 5 количество CaCO<sub>3</sub>, определённое термическим методом, коррелирует с данными химического анализа (см. таблицу 4) и варьируется в пределах 1,5 %.

Расчёт состава сырьевой смеси для получения клинкера заданного химического и минералогического состава заключается в определении количественных соотношений компонентов входящих в смесь, которых, как правило, бывает от 2 до 4 [15]. Основные компоненты – глинистое и карбонатное сырьё, далее в зависимости от требуемого химического состава клинкера вводят корректирующие добавки – кварцевый песок, пиритные огарки, доменные шлаки и т.д. [16].

Качество портландцементного клинкера определяется следующими характеристиками: химическим составом клинкера, значениями коэффициента насыщения и модулей, содержанием основных клинкерных минералов.

Коэффициент насыщения КН варьируется в пределах от 0,8 до 0,95, силикатный модуль n – от 1,7 до 3,5, глинозёмный модуль p – от 1,0 до 3,0. Величины КН и модулей определяют по следующим расчётным формулам:

$$КН = \frac{CaO - 1,65Al_2O_3 - 0,35Fe_2O_3}{2,8SiO_2}; \quad (1)$$

силикатный модуль:

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}; \quad (2)$$

глинозёмный модуль:

$$p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}; \quad (3)$$

где CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – содержание оксидов в клинкере, % мас.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Предварительный расчёт производили для двухкомпонентной смеси, состоящей из глинистого и карбонатного сырья. В соответствии со стандартными методиками расчёта необходимо задаться значениями коэффициентов (1)-(3) в количестве на один меньше числа сырьевых компонентов. Поскольку на начальном этапе смесь двухкомпонентная, то необходимое число коэффициентов равно единице. Как правило, базовой характеристикой является значение коэффициента насыщения – КН. Величина

коэффициента насыщения определяет отношение в клинкере минералов  $C_3S$  и  $C_2S$  (алит и белит), определяющих основные свойства цемента. Из сложившейся производственной практики, для получения нормальных цементов (сумма  $C_3S + C_2S =$  от 70 до 75 %) необходимо, чтобы величина КН находилась в пределах от 0,82 до 0,92. А поскольку фактическое значение КН в полученном клинкере часто несколько ниже расчётного, принимаем значение КН = 0,9 [15].

Результаты расчётов для всех видов глинистого и карбонатного сырья представлены в таблице 6.

**Таблица 6.** Составы и модульные параметры цементных сырьевых смесей на основе исследуемого известнякового и глинистого сырья

**Table 6.** Compositions and modular parameters of cement raw materials mixtures based on the studied limestone and clay raw materials

Составы цементных сырьевых смесей, карбонатный компонент : глинистый компонент		Модульные параметры сырьевых смесей		
сырьё	соотношение, % мас.	КН	n	p
отсев (Ульяновское-3) : ПГ	63,5 : 36,5	0,9	1,270	1,55
щебень (Ульяновское) : ПГ	74,6 : 25,4	0,9	1,383	2,16
отсев (Ароматное) : ПГ	79,5 : 20,5	0,9	1,508	2,40
отсев (Ульяновское-3) : СГ	62 : 38	0,9	1,318	0,97
щебень (Ульяновское) : СГ	73,3 : 26,7	0,9	1,420	1,47
отсев (Ароматное) : СГ	74,8 : 21,6	0,9	1,538	1,71
отсев (Ульяновское-3) : ДП	62,6 : 37,4	0,9	1,403	1,05
щебень (Ульяновское) : ДП	73,9 : 26,1	0,9	1,485	1,60
отсев (Ароматное) : ДП	78,9 : 21,1	0,9	1,598	1,85

Из расчётных данных таблицы 6 следует, что при всех сочетаниях исследуемого сырья и заданном значении КН = 0,9, значение силикатного модуля не соответствует необходимому для него интервалу значений от 1,7 до 3,5. Это объясняется низким содержанием  $SiO_2$  в представленном глинистом сырье (в пределах от 44,86 до 46,21 % мас.) (см. таблицу 1). В природном глинистом сырье содержание  $SiO_2$  может достигать 80 %. При этом, чем меньше силикатный модуль, тем меньше содержание в клинкере основополагающих минералов  $C_3S + C_2S$ . Необходимо отметить, что

глинозёмный модуль для всех сочетаний 2-х компонентной цементной сырьевой смеси находится в интервале допустимых значений (от 1,0 до 3,0).

Таким образом, для корректировки силикатного модуля, использовали добавку в сырьевую смесь третьего компонента с высоким содержанием  $SiO_2$  – кварцевый песок Казантипского месторождения (Республика Крым).

Химический состав кварцевого песка в пересчете на оксиды, установленный при проведении исследований, приведен в таблице 7.

**Таблица 7.** Химический состав кварцевого песка Казантипского месторождения

**Table 7.** Chemical composition of quartz sand from the Kazantip deposit

Песок	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$SO_3$	$\Sigma_{общ.}$
Казантипский	96,24	1,92	0,42	0,26	0,097	0,87	0,193	100,0

При проведении расчёта задавались фиксированными значениями КН = 0,9 и n = 2,3, основываясь на данных [15], что такое сочетание является наиболее благоприятным для получения качественного цемента. Результаты расчётов трёхкомпонентных цементных сырьевых смесей приведены в таблице 8.

Как видно из таблицы 8, при заданном исходном сочетании КН и n, глинозёмный модуль

также находится в допустимом интервале (от 1,0 до 3,0). При этом наибольший расход глинистого компонента наблюдается в составах, где в качестве карбонатного компонента используется отсев месторождения Ульяновское-3, характеризующийся максимальным содержанием оксида CaO.

В таблице 9 приведены расчёты химического состава сырьевых смесей и клинкера на основе

отсева известняка Ульяновского-3 месторождения, пульпы после промывки отсева дробления диабазовой горной породы (пробы ПГ, СГ), диабазовой пыли (проба ДП) и кварцевого песка Казантипского месторождения.

**Таблица 8.** Составы и модульные параметры трёхкомпонентных цементных сырьевых смесей на основе исследуемого известнякового и глинистого сырья и кремнезёмистого компонента

**Table 8.** Compositions and model parameters of three-component cement raw materials mixtures based on the studied limestone and clay raw materials and a silica component

Составы цементных сырьевых смесей, карбонатный компонент : глинистый компонент : кремнезёмистый компонент		Модульные параметры сырьевых смесей		
сырьё	соотношение, % мас.	КН	n	p
отсев (Ульяновское-3) : ПГ : Казантипский песок	77,89 : 14,86 : 7,25	0,9	2,3	1,43
щебень (Ульяновское) : ПГ : Казантипский песок	85,55 : 8,56 : 5,89	0,9	2,3	2,42
отсев (Ароматное) : ПГ : Казантипский песок	88,56 : 6,68 : 4,75	0,9	2,3	2,76
отсев (Ульяновское-3) : СГ : Казантипский песок	77,03 : 15,96 : 7,01	0,9	2,3	0,95
щебень (Ульяновское) : СГ : Казантипский песок	85,00 : 9,23 : 5,76	0,9	2,3	1,81
отсев (Ароматное) : СГ : Казантипский песок	88,13 : 7,22 : 4,66	0,9	2,3	2,17
отсев (Ульяновское-3) : ДП : Казантипский песок	76,23 : 18,18 : 5,59	0,9	2,3	1,02
щебень (Ульяновское) : ДП : Казантипский песок	84,95 : 9,61 : 5,44	0,9	2,3	1,90
отсев (Ароматное) : ДП : Казантипский песок	88,08 : 7,52 : 4,41	0,9	2,3	2,26

**Таблица 9.** Химический состав цементных сырьевых смесей и клинкера на основе отсева известняка Ульяновского-3 месторождения и отходов дробления и промывки диабазовой горной породы (пробы ПГ, СГ, ДП)

**Table 9.** Chemical composition of cement raw materials and clinker based on screening of limestone from the Ulyanovsk-3 deposit and waste from crushing and washing of diabase rock (samples of PG, SG, DP)

№ п/п	Материал, количество в составе сырьевой смеси	Содержание, % мас.							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	п.п.п.	сумма
1	Известняк, 77,89 %	0,776	0,283	0,774	42,13	0,662	0,012	33,25	77,89
	ПГ – 14,86 %	6,770	3,290	1,798	0,159	0,724	0,061	2,058	14,86
	Песок Казантипский, 7,25 %	6,977	0,139	0,030	0,019	0,007	0,014	0,064	7,250
	Сырьевая смесь	14,52	3,710	2,600	42,31	1,390	0,090	35,37	100
	Клинкер, k = 100/(100-п.п.п.) = 1,547	22,47	5,74	4,03	65,46	2,16	0,13		100
2	Известняк, 77,03 %	0,767	0,280	0,766	41,67	0,655	0,012	32,87	77,02
	СГ – 15,96 %	7,160	2,672	2,501	1,540	1,253	0,043	0,779	15,95
	Песок Казантипский, 7,01 %	6,746	0,135	0,029	0,018	0,007	0,014	0,061	7,01
	Сырьевая смесь	14,67	3,09	3,30	43,22	1,91	0,07	33,71	99,97
	Клинкер, k = 100/(100-п.п.п.) = 1,509	22,14	4,66	4,97	65,21	2,89	0,10		99,96
3	Известняк, 76,805	0,765	0,279	0,763	41,54	0,65	0,012	32,79	76,799
	ДП – 16,512	7,630	2,787	2,359	1,674	1,070	0,035	0,820	16,375
	Песок Казантипский, 6,684	6,433	0,128	0,030	0,020	0,006	0,012	0,072	7,701
	Сырьевая смесь	14,83	3,194	3,145	43,23	1,730	0,059	33,63	100,00
	Клинкер, k = 100/(100-п.п.п.) = 1,507	22,35	4,75	4,74	65,15	2,61	0,09	-	99,8

Таким образом, расчётные составы цементных сырьевых смесей с использованием отходов, образующихся при переработке горных пород

ООО «Фирма «Производственно-коммерческая организация «Крым» (карьер Лозовое), в качестве глинистого компонента, известняков Ульяновского

месторождения в качестве карбонатного компонента и кварцевого песка Казантипского месторождения теоретически соответствуют требованиям, предъявляемым к сырьевым цементным смесям по значениям коэффициента насыщения, силикатного и глинозёмного модулей.

Основываясь на расчётных значениях химического состава клинкера, возможно определить расчётный минералогический состав клинкера. Для этого необходимо произвести пересчёт химического состава клинкера при условии, что сумма основных оксидов, составляющих химический состав  $CaO (C) + Al_2O_3 (A) + Fe_2O_3 (F) + SiO_2 (S) = 100\%$ . Пересчётный коэффициент  $k_1$  для приведения

химического состава к основным оксидам определяется по формуле:

$$k_1 = 100 / [100 - (MgO + SO_3)]. \quad (4)$$

Содержание минералов в клинкере определяется по формулам:

$$\begin{aligned} C_3S &= 4,07C - 7,6S - 6,72A - 1,42F; \\ C_2S &= 8,6S + 5,07A + 1,07F - 3,07C; \\ C_3A &= 2,65A - 1,70F; \\ C_4AF &= 3,04F. \end{aligned} \quad (5)$$

Предполагаемые минералогические составы цементного клинкера сведены в таблице 10.

**Таблица 10.** Расчётное содержание минералов в цементном клинкере на основе отсева известняка Ульяновского-3 месторождения и отходов дробления и промывки диабазовой горной породы (пробы ПГ, СГ, ДП)

**Table 10.** Calculated mineral content in cement clinker based on screening of limestone from the Ulyanovsk-3 deposit and waste from crushing and washing of diabase rock (samples of PG, SG, DP)

№ п/п	Состав цементной сырьевой смеси		Содержание минералов, % мас.			
	сырьё	соотношение, % мас.	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
1	известняк : ПГ : Казантипский песок	77,89 : 14,86 : 7,25	52,54	26,31	8,57	12,53
2	известняк : СГ : Казантипский песок	77,03 : 15,96 : 7,01	60,63	19,70	4,00	15,58
3	Известняк : ДП : Казантипский песок	76,80 : 16,51 : 6,68	58,21	18,02	4,65	14,80

Таким образом, по расчётным данным минералогического состава цементный клинкер, получаемый из разработанных и предлагаемых составов цементных сырьевых смесей на основе отходов промывки диабазовых отсевов на карьере Лозовое, отсевов известняка месторождения Ульяновское-3 и корректирующей высококремнезёмистой добавки Казантипского песка, в соответствии с классификацией клинкера в зависимости от содержания основных минералов (по С.Д. Окоорокову) [15] соответствует нормальному (по содержанию C<sub>3</sub>S и C<sub>3</sub>A).

Для определения гидравлической активности расчётных цементных сырьевых смесей, в лабораторных условиях был проведен обжиг состава №3 на основе глиняного компонента ДП

(см. табл. 10). Обжиг проводили при температуре 1450°C. Полученные образцы портландцементного клинкера подвергали совместно помолу в лабораторной шаровой мельнице с добавкой природного гипса в количестве 2,0 % мас. Размер частиц полученного цемента находился в пределах от 4 до 70 мкм, при среднем размере частиц 17 мкм. Из полученного таким образом цемента готовили цементное тесто при НГ=0,25 и формовали образцы кубики с ребром 20 мм. По истечении 24 часов после процесса формования, образцы извлекались из формы и помещались в воду, где выдерживались 28 суток с периодическим определением прочности при сжатии. Результаты определения прочности при сжатии представлены в таблице 11.

**Таблица 11.** Прочность при сжатии образцов кубов, полученных из цемента на основе пробы ДП, обожженной при 1450°C в зависимости от времени твердения

**Table 11.** Compressive strength of cube samples obtained from cement based on DP sample fired at 1450°C depending on the curing time

Наименование	Твердение в воде		
	R <sub>сж</sub> , МПа (2 сут)	R <sub>сж</sub> , МПа (7 сут)	R <sub>сж</sub> , МПа (28 сут)
Синтезируемый цементный клинкер	43,4	58,5	86,0

Данные таблицы 11 показывают, что в образцах на основе полученного цемента протекает процесс гидратации, сопровождающийся ростом прочности. В результате испытаний затвердевших образцов-кубиков в возрасте 2, 7 и 28 сут. была получена прочность при сжатии от 43,4 до 86,0 МПа. При

этом, количество химически связанной воды, характеризующей степень гидратации цемента, в образцах в возрасте 28 сут. составило 15,9 % мас. Таким образом, представленные опытные данные подтверждают возможность получения портландцементного клинкера из сырьевых

цементных смесей, в качестве глинистого компонента в которых использованы отходы камнедобычи диабазовых горных пород.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы исследованы химический и фазово-минералогический составы отходов переработки диабазовых горных пород ООО «Фирма «Производственно-коммерческая организация «Крым» (карьер Лозовое) и проведена оценка возможности использования их в качестве глинистого компонента для производства цементного клинкера. Установлено, что основу их химического состава составляют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при этом содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  удовлетворяет требованиям, предъявляемым к цементному сырью, а количества  $\text{SiO}_2$  (в пределах от 44,8 до 46,2 % мас.) недостаточно для использования их для получения цементного клинкера без корректирующей высококремнистой добавки. Определено, что химический и минералогический составы карбонатного сырья состоят в основном из  $\text{CaO}$  и кальцита соответственно, по содержанию  $\text{CaO}$  и примесей вредных оксидов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ) соответствуют требованиям, предъявляемым к карбонатному цементному сырью.

Выполнен расчёт двухкомпонентных сырьевых смесей для получения портландцементного клинкера и установлено, что необходима их корректировка из-за несоответствия значений силикатного модуля. В качестве корректирующей добавки использовали кварцевый песок Казантипского месторождения.

Расчёт трёхкомпонентных сырьевых смесей, состоящих из отходов промывки диабазовых горных пород, в качестве глинистого компонента, известняка Ульяновского месторождения в качестве карбонатного компонента и кварцевого песка Казантипского месторождения, показал, что данные смеси по значениям коэффициента насыщения, силикатного и глинозёмного модулей теоретически соответствуют требованиям, предъявляемым к сырьевым цементным смесям.

Проведен обжиг расчётной цементной сырьевой смеси и получены образцы цементного клинкера при температуре  $1450^\circ\text{C}$  с последующим помолом с добавкой природного гипса. В результате испытаний затвердевших образцов-кубиков в возрасте 2, 7 и 28 сут. была получена прочность при сжатии от 43,4 до 86,0 МПа. При этом, количество химически связанной воды, характеризующей степень гидратации цемента, составило 15,9 % мас., для образцов испытанных в возрасте 28 суток.

Экспериментально доказана возможность получения портландцементного клинкера из сырьевых цементных смесей, в качестве глинистого компонента в которых использованы отходы камнедобычи диабазовых горных пород.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. United Nations. World population prospects – population division – United Nations. – [https://population.un.org/wpp/\(2022\)](https://population.un.org/wpp/(2022)).
2. IEA, 2018. IEA and WBCSD: technology roadmap: low carbon transition in the cement industry. – <https://www.wbcsd.org/wp-content/uploads/2023/12/TechnologyRoadmapLowCarbonTransitionintheCementIndustry.pdf>.
3. W. Xing, V.W. Tam, K.N. Le, J.L. Hao, J. Wang. Life cycle assessment of sustainable concrete with recycled aggregate and supplementary cementitious materials // Resources, Conservation and Recycling. – Vol. 193. – 2023. – Article 106947.
4. Olsson J. A., Miller S. A., Kneifel J. D. A review of current practice for life cycle assessment of cement and concrete // Resources, Conservation and Recycling. – Vol. 206. – 2024. – 107619. – <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107619>.
5. Aïcin P.-C. Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow // Cement and Concrete Research. – 2000. – Vol. 30. – Issue 9. – Pp. 1349-1359.
6. Sui H., Hou P., Liu Y., Sagoe-Crentsil K., Basquiroto de Souza F., Duan, W. Limestone calcined clay cement: Mechanical properties, crystallography, and microstructure development // Journal of Sustainable Cement-Based Materials. – 2023. – Vol. 12. – Pp. 427–440.
7. Huang G., Liu Y., Benn T., Luo L., Xie T., Zhuge Y. A Comprehensive Framework for the Design and Optimisation of Limestone-Calcined Clay Cement: Integrating Mechanical, Environmental, and Financial Performance // Journal of Composites Science. – 2024. – Vol. 8(12). – P. 524. – <https://doi.org/10.3390/jcs8120524>.
8. Update on China, April 2024. – <https://www.globalcement.com/news/item/17192-update-on-china-april-2024>.
9. Mohamad N., Muthusamy K., Embong R., Kusbiantoro A., Hashim M.H. Environmental impact of cement production and solutions: A review // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 48. – Part. 4. – Pp. 741-746.
10. Цементное обозрение. Декабрь 2023 года. Союзцемент. – <https://soyuzcem.ru/analytics/>.
11. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low- $\text{CO}_2$  cement-based materials industry // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 114. – Pp. 2-26.
12. Bhagath Singh G.V.P., Subramaniam Kolluru V.L. Production and characterization of low-energy Portland composite cement from post-industrial waste // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 239. – 118024. – <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118024>.
13. Imbabi M.S., Carrigan C., McKenna S. Trends and developments in green cement and concrete technology // International Journal of Sustainable Built Environment. – Vol. 1. – Issue 2. – 2012 – Pp. 194-216 – <https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2013.05.001>.

14. Дворкин Л.И., Строительные минеральные вяжущие материалы / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2011. – 544 с.

15. Бутт Ю.М. Технология вяжущих веществ / Бутт Ю.М.; Окорок С.Д.; Сычев М.М. и др. // Изд-во: М.: Высшая школа, 1965. – 616 с.

16. Справочник по производству цемента. Под ред. И.И. Холина. – М.: 1963. – 833 с.

## REFERENCES

1. United Nations. World population prospects – population division – United Nations. – [https://population.un.org/wpp/\(2022\)](https://population.un.org/wpp/(2022)).

2. IEA, 2018. IEA and WBCSD: technology roadmap: low carbon transition in the cement industry. – <https://www.wbcscd.org/wp-content/uploads/2023/12/TechnologyRoadmapLowCarbonTransitionintheCementIndustry.pdf>.

3. W. Xing, V.W. Tam, K.N. Le, J.L. Hao, J. Wang. Life cycle assessment of sustainable concrete with recycled aggregate and supplementary cementitious materials // *Resources, Conservation and Recycling*. – Vol. 193. – 2023. – Article 106947.

4. Olsson J. A., Miller S. A., Kneifel J. D. A review of current practice for life cycle assessment of cement and concrete // *Resources, Conservation and Recycling*. – Vol. 206. – 2024. – 107619. – <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107619>.

5. Aitcin P.-C. Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow // *Cement and Concrete Research*. – 2000. – Vol. 30. – Issue 9. – Pp. 1349-1359.

6. Sui H., Hou P., Liu Y., Sagoe-Crentsil K., Basquiroto de Souza F., Duan, W. Limestone calcined clay cement: Mechanical properties, crystallography, and microstructure development // *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. – 2023. – Vol. 12. – Pp. 427–440.

7. Huang G., Liu Y., Benn T., Luo L., Xie T., Zhuge Y. A Comprehensive Framework for the Design

and Optimisation of Limestone-Calcined Clay Cement: Integrating Mechanical, Environmental, and Financial Performance // *Journal of Composites Science*. – 2024. – Vol. 8(12). – P. 524. – <https://doi.org/10.3390/jcs8120524>.

8. Update on China, April 2024. – <https://www.globalcement.com/news/item/17192-update-on-china-april-2024>.

9. Mohamad N., Muthusamy K., Embong R., Kusbiantoro A., Hashim M.H. Environmental impact of cement production and solutions: A review // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 48. – Part. 4. – Pp. 741-746.

10. Tsementnoe obozrenie. Dekabr 2023 goda. Soyuztsement. – <https://soyuzcem.ru/analytics/>.

11. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry // *Cement and Concrete Research*. – 2018. – Vol. 114. – Pp. 2-26.

12. Bhagath Singh G.V.P., Subramaniam Kolluru V.L. Production and characterization of low-energy Portland composite cement from post-industrial waste // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 239. – 118024. – <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118024>.

13. Imbabi M.S., Carrigan C., McKenna S. Trends and developments in green cement and concrete technology // *International Journal of Sustainable Built Environment*. – Vol. 1. – Issue 2. – 2012 – Pp. 194-216 – <https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2013.05.001>.

14. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. Stroitelnye mineralnye vyazhushchie materialy. – Moskva: Infra-Inzheneriya, 2011. – 544 p.

15. Butt Yu.M. Tekhnologiya vyazhushchikh veshchestv / Butt Yu.M.; Okorokov S.D.; Sychev M.M. i dr. – М.: Vysshaya shkola, 1965 g. – 616 p.

16. Spravochnik po proizvodstvu tsementa. Pod red. I.I. Kholina. – М.: 1963. – 833 p.

## DEVELOPMENT OF RAW MIXTURE COMPOSITIONS FOR PRODUCING PORTLAND CEMENT CLINKER BASED ON WASTE FROM DIABASE ROCK QUARRYING

Lyubomirskiy<sup>1</sup> N.V., Fedorkin<sup>2</sup> S.I., Bakhtin<sup>3</sup> A.S., Bakhtina<sup>4</sup> T.A., Chunikhin<sup>5</sup> S.V.

<sup>1-4</sup>Academy of Construction and Architecture of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Kiyevskaya St., 181,

<sup>5</sup>Limited liability company "Production and commercial organization "CRIMEA", Simferopol, st. Borodina, 14 "A",

e-mail: <sup>1</sup>niklub.ua@gmail.com, <sup>2</sup>kfu.fedorkin@mail.ru, <sup>3</sup>aleserba@gmail.com, <sup>4</sup>t.bakhtina83@gmail.com,

<sup>5</sup>karjerlozovoe@yandex.ru

**Abstract:** this article is devoted to the development of compositions of raw materials mixtures for the production of Portland cement clinker based on waste from the extraction of diabase rocks, which are a by-product in the production of non-metallic building materials from natural diabase stone.

**Subject of the study:** the possibility of using waste from washing diabase rocks as clay raw materials in mixtures for the production of Portland cement clinker.

**Materials and methods:** several groups of raw materials were used as objects of research: as clay raw materials – waste from washing diabase rocks formed at an enterprise for the production of non-metallic building materials; as carbonate raw materials – limestones from Crimean deposits; corrective additive - quartz sand from the Kazantip deposit. The raw materials were studied using modern methods of studying chemical and phase-mineralogical composition, and granulometry. Using standard methods for calculating the composition of the raw material mixture for the production of Portland cement clinker, the calculation was performed and the compositions were adjusted.

**Results:** the calculation of two-component mixtures consisting of clay and carbonate raw materials with a given saturation coefficient of 0.9 showed that the values of the silicate modulus do not meet the required limits. For compliance, it is necessary to introduce a corrective silica additive, which was selected as quartz sand from the Kazantip deposit with a SiO<sub>2</sub> content of 96.24%. The compositions of three-component mixtures are calculated, for which the values of the saturation coefficient and modules correspond to the required intervals.

**Conclusions:** it has been established that raw material mixtures consisting of waste from washing diabase rocks as a clay component, limestone from the Ulyanovsk deposit as a carbonate component, and quartz sand from the Kazantip deposit theoretically meet the requirements for raw cement mixtures in terms of saturation coefficients, silicate and alumina modules.

**Key words:** waste from the processing of diabase rocks; Portland cement clinker; saturation coefficient; silicate modulus.