

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗВЕСТНЯКА РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА**

**Л. З. Усманова, филиал Уфимского государственного нефтяного  
технического университета в г. Октябрьском, Республика Башкортостан;  
Д. З. Усманова, научно-производственное предприятие «АММА»,  
г. Уфа, Республика Башкортостан**

**Ключевые слова:** портландцемент, состав клинкера, добавка известняка, тонкость помола, прочность цемента

**Key words:** Portland cement, composition of clinker, limestone additive, fineness of grinding, strength of cement

В настоящее время во всем мире растет потребность в строительных материалах, в частности, в цементе и бетоне. Развитие цементной промышленности сопряжено с необходимостью решения комплекса взаимосвязанных проблем – энергетических, экономических, экологических. Использование в качестве основного компонента цемента шлаков доменных печей, известняков, золы-уноса вносит весомый вклад в сокращение выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу, поэтому поиск материалов, способных заменить часть цемента в бетоне, весьма актуален.

В технологии бетонов известняк применяется главным образом в качестве крупного заполнителя [1]. Бетоны на основе цементов с известняком (до 25 мас. %) быстро набирают прочность, обладают необходимой стойкостью к действию углекислоты и к вызываемой хлоридами коррозии стали в бетоне, отличаются достаточной морозостойкостью [2]. По данным работ [3, 4], рост прочности растворов с содержанием известняка более 35 мас. % в значительной степени зависит от гранулометрического состава и распределения частиц компонентов в цементной смеси; снижение В/Ц данных растворов с 0,5 до 0,35 приводит к увеличению стойкости бетонов к внешним и внутренним воздействиям. Для получения прочного бетона необходимо обеспечить тонкий помол смеси цемента с известняком и оптимизировать гранулометрический состав компонентов цементной смеси [4].

Цель данной работы – изучение свойств цементов с известняком для получения на их основе бетонов с высокими прочностными и эксплуатационными характеристиками с использованием местных материалов Республики Башкортостан. Для этого применяли известняк, предоставленный ОАО «Сода» (г. Стерлитамак).

В табл. 1 приведены данные о химическом составе сырьевых материалов, сырьевой смеси и клинкера, а также о количественном соотношении фаз клинкера. Химический состав сырьевых материалов и клинкера определяли при помощи спектрометра ARL 9900 OASIS, а сырьевой смеси – при помощи спектрометра CubiX. Минералогический состав клинкера устанавливали расчетным методом с использованием данных о содержании определяемых оксидов.

Портландцемент с добавкой (наполнителем) известняка 6–20 мас. % обозначается ЦЕМ II/A-I [5]. Содержание карбоната кальция CaCO<sub>3</sub> в известняке, рассчитанное по содержанию оксида кальция CaO, должно составлять не менее 75% от массы известняка, а содержание илистых и глинистых примесей не должно превышать 1%. Выбранный для исследований известняк соответствует этим требованиям.

Контроль помола цемента осуществляли каждые 2 ч по удельной поверхности и остатку на сите № 0032, одновременно контролировали содержание гипса и добавок (известняка и гранулированного шлака). Для ускорения и ужесточения контроля за содержанием в цементе гипса и известняка применяли CS-анализатор фирмы ELTRA GmbH.

Результаты исследования образцов цемента, содержащих от 0 до 20 мас. % известняка (табл. 2) показывают, что при введении до 10 мас. % известняка прочность цементных образцов на сжатие соответствует классу ЦЕМ II/A-I 42,5 Б, а до 20 мас. % – классу ЦЕМ II/A-I 32,5 Б (Н) [5]. Следовательно, при увеличении доли известняка в цементе прочность образцов снижается. Это не согласуется с данными, представленными в работах [4, 6], относительно влияния известняка на прочностные свойства цементного камня. Как утверждается в работе [6], наилучший эффект от применения известняка в цементе достигается при повышенном содержании C<sub>3</sub>A в клинкере (12–13%) и использовании чистых извест-

няков с содержанием CaO 53–55%. Поскольку в исследованном нами клинкере содержится 7,96% алюмината кальция, вполне вероятно, что причина различного влияния известняка на прочностные характеристики цемента заключается в недостаточном количестве C<sub>3</sub>A в клинкере.

Т а б л и ц а 1

**Параметры сырьевых материалов, сырьевой смеси и клинкера**

| Показатели                           | Известняк | Глина | Огарки | Гипс  | Сырьевая смесь | Клинкер |
|--------------------------------------|-----------|-------|--------|-------|----------------|---------|
| Химический состав, мас. %:           |           |       |        |       |                |         |
| п.п.п.                               | 43,63     | 10,05 | 2,69   | 20,54 | 35,47          | –       |
| SiO <sub>2</sub>                     | 0,29      | 58,28 | 12,07  | 1,67  | 13,38          | 20,42   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 0,10      | 13,11 | 3,48   | 0,35  | 3,23           | 5,29    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 0,11      | 6,01  | 65,40  | 0,20  | 2,18           | 3,57    |
| CaO                                  | 53,70     | 7,17  | 1,86   | 31,10 | 42,66          | 65,86   |
| MgO                                  | 1,67      | 2,28  | 1,04   | 1,16  | 1,99           | 3,12    |
| P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 0,11      | 0,21  | –      | –     | 0,20           | 0,26    |
| SO <sub>3</sub>                      | 0,39      | 0,17  | 3,44   | 41,41 | 0,20           | 0,52    |
| K <sub>2</sub> O                     | –         | –     | –      | –     | 0,44           | 0,71    |
| Na <sub>2</sub> O                    | –         | –     | –      | –     | 0,27           | 0,47    |
| CaO <sub>своб</sub>                  | –         | –     | –      | –     | –              | 1,74    |
| TiO <sub>2</sub>                     | –         | 0,87  | –      | –     | –              | –       |
| CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | –         | –     | –      | 89,03 | –              | –       |
| КН                                   | –         | –     | –      | –     | 0,976          | 0,947   |
| п                                    | –         | –     | –      | –     | 2,47           | 2,30    |
| р                                    | –         | –     | –      | –     | 1,48           | 1,48    |
| Минералогический состав, мас. %:     |           |       |        |       |                |         |
| C <sub>3</sub> S                     | –         | –     | –      | –     | 47,16          | 65,20   |
| C <sub>2</sub> S                     | –         | –     | –      | –     | 2,78           | 9,36    |
| C <sub>3</sub> A                     | –         | –     | –      | –     | 4,86           | 7,96    |
| C <sub>4</sub> AF                    | –         | –     | –      | –     | 6,63           | 10,85   |

Т а б л и ц а 2

**Основные свойства образцов цементов с различным содержанием известняка**

| Номер образца | Содержание известняка, мас. % | Время помола, ч-мин | Тонкость помола, % | Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г | Предел прочности на сжатие, МПа |       |        |
|---------------|-------------------------------|---------------------|--------------------|--|---------------------------------|-------|--------|
|               |                               |                     |                    |  | 2 сут                           | 7 сут | 28 сут |
| 1             | –                             | 1-20                | 6,5                | 3900                                     | 23,2                            | 36,8  | 45,2   |
| 2             | 6                             | 1-20                | 6,5                | 4170                                     | 22,4                            | 36,0  | 43,6   |
| 3             | 10                            | 1-15                | 6,5                | 4230                                     | 21,2                            | 34,8  | 41,6   |
| 4             | 15                            | 0-50                | 10,0               | 3900                                     | 15,6                            | 28,4  | 34,4   |
| 5             | 20                            | 0-50                | 9,6                | 4080                                     | 14,4                            | 23,3  | 30,0   |

При добавке более 10 мас. % известняка рост прочностных характеристик цемента существенно замедлялся, поэтому дальнейшие исследования проводили для проб цемента с содержанием известняка 10 мас. % (данные по цементу с содержанием известняка 15 мас. % приведены в табл. 3 для сравнения). Пробы цемента отбирали из мельницы с периодичностью 1 ч. В каждой отобранной пробе анализировали тонкость помола, удельную поверхность, содержание SO<sub>3</sub>, прочность на сжатие в возрасте 2, 7 и 28 сут, равномерность изменения объема, начало схватывания. Установлено, что цемент класса ЦЕМ II/A-И 42,5Б с добавкой известняка 10 мас. % имеет запас прочности 9,2 МПа, цемент класса ЦЕМ II/A-И 32,5Б с добавкой известняка 10 мас. % – 7,2 МПа, а цемент класса ЦЕМ II/A-И 32,5Б с добавкой известняка 15 мас. % – 5,6 МПа (см. табл. 3). Запас прочности рассчитан по результатам твердения цемента в течение двух суток, так как основной набор прочности происходит в ранние сроки.

## Основные свойства цементов, отобранных для испытаний

| Класс цемента                                 | Тонкость помола, % | Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г | Содержание SO <sub>3</sub> , мас. % | Предел прочности на сжатие, МПа |       |                  | Равномерность изменения объема, мм | Начало схватывания, ч-мин |
|---|--------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------|-------|------------------|------------------------------------|---------------------------|
|   |                    |  |                                     | 2 сут                           | 7 сут | 28 сут           |                                    |                           |
| ЦЕМ II/A-И 42,5Б с добавкой извести 10 мас. % | 6,1                | 3927                                     | 3,2 (не более 3,5)                  | 29,2 (не менее 20)              | 45,9  | 55,5 (42,5–62,5) | 0,6 (не более 10)                  | 4-09 (не ранее 0-60)      |
| ЦЕМ II/A-И 32,5Б с добавкой извести 10 мас. % | 6,6                | 3625                                     | 3,1 (не более 3,5)                  | 17,2 (не менее 10)              | 35,6  | 41,1 (32,5–52,5) | 0,6 (не более 10)                  | 3-00 (не ранее 0-75)      |
| ЦЕМ II/A-И 32,5Б с добавкой извести 15 мас. % | 6,7                | 4150                                     | 3,2 (не более 4)                    | 15,6 (не менее 10)              | 33,6  | 40,6 (32,5–52,5) | 0,6 (не более 10)                  | 3-20 (не ранее 0-75)      |

*Примечание.* В скобках приведены требования ГОСТ 31108-2003 [5].

Уменьшение удельной поверхности с 3927 до 3625 см<sup>2</sup>/г привело к понижению класса цемента до ЦЕМ II/A-И 32,5Б. Это согласуется с данными, содержащимися в работах [3, 4].

Использование в составе цементной смеси 10 мас. % известняка позволило получить цемент класса ЦЕМ II/A-И 42,5Б; при этом более тонкий помол не только способствовал сохранению прочности цемента, но и обеспечивал ее запас.

В работах [7, 8] отмечается, что если в твердеющем цементе частицы микронаполнителя окружены продуктами гидратации портландцемента, то прочность такого цемента будет не ниже прочности исходного портландцемента. Можно предположить, что частицы известняка, доля которого в цементе с удельной поверхностью около 4000 см<sup>2</sup>/г составляет не более 10 мас. %, играют роль микронаполнителя. Этим и объясняются прочностные свойства такого цемента, которые могут превышать прочностные характеристики исходного портландцемента.

Таким образом, результаты проведенных исследований дают основание сделать вывод о целесообразности применения известняка в качестве основного компонента цемента, производимого в Республике Башкортостан. Это будет способствовать сохранению природных ресурсов – одной из первоочередных задач любого промышленного производства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баженов Ю. М. Технология бетона. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 500 с.
2. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974. – 80 с.
3. Ларионова З. М., Никитина Л. В., Гарашин В. Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1977. – 319 с.
4. Пальм С., Мюллер К. Рост прочности и долговечность цементов с повышенным содержанием известняка // Цемент и его применение. – 2013. – № 2. – С. 36–39.
5. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 2004-09-01. – М.: ФГУП ЦПП, 2004. – 20 с.
6. Бабич М. В., Киряева Э. Е. Добавка известняка в цемент // СЕПРОЦЕМ. Статьи [Электронный ресурс]. – Харьков, 2012. – URL: <http://seprocem.com.ua> (дата обращения: 12.02.2015).
7. Research: Market-oriented CEM II Cements // VDZ-Mitteilungen [Электронный ресурс]. – Düsseldorf, 2002. – No. 119. – URL: <http://www.vdz-online.de> (дата обращения: 17.05.2015).
8. Research: Market-oriented CEM II Cements // VDZ-Mitteilungen [Электронный ресурс]. – Düsseldorf, 2011. – No. 147. – URL: <http://www.vdz-online.de> (дата обращения: 17.05.2015).

## REFERENCES

1. Bazhenov Yu. M. *Tekhnologiya betona* [Technology of concrete]. Moscow: Izd-vo ASV, 2003, 500 p (in Russian).
2. Sychev M. M. *Tverdenie vyazhushchikh veshchestv* [Hardening binders]. Leningrad: Stroyizdat, 1974, 80 p (in Russian).
3. Larionova Z. M., Nikitina L. V., Garashin V. R. *Fazovyy sostav, mikrostruktura i prochnost' tsementnogo kamnya i betona* [Phase composition, microstructure and strength of cement stone and concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1977, 319 p (in Russian).
4. Pal'm S., Myuller K. Increase the strength and durability of cements with a high content of limestone. *Tsement i ego primeneniye*, 2013, no. 2, pp. 36–39 (in Russian).
5. GOST 31108-2003. *Tsementy obshchestroitel'nye. Tekhnicheskie usloviya* [Cements for general construction. Specifications]. Vved. 2004-09-01. Moscow: FGUP TsPP, 2004, 20 p (in Russian).
6. Babich M. V., Kiryaeva E. E. Limestone additive in cement. *SEPROTsEM. Stat'i* [Electronic resource]. Kharkov, 2012. URL: <http://ceprocem.com.ua> (accessed 12.02.2015) (in Russian).
7. *Research: Market-oriented CEM II Cements. VDZ-Mitteilungen* [Electronic resource]. Düsseldorf, 2002, no. 119. URL: <http://www.vdz-online.de> (accessed 17.05.2015).
8. *Research: Market-oriented CEM II Cements. VDZ-Mitteilungen* [Electronic resource]. Düsseldorf, 2011, no. 147. URL: <http://www.vdz-online.de> (accessed 17.05.2015).

## МОДИФИКАТОР НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

***Т. В. Кузнецова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва;***

***А. А. Гувалов, С. И. Аббасова, Азербайджанский***

***архитектурно-строительный университет, г. Баку, Азербайджан***

**Ключевые слова:** модификатор, наполнитель, гидратация, гидросиликаты, высокопрочный бетон  
**Key words:** modifier, filler, hydration, hydrosilicates, high-strength concrete

Современные тенденции в области бетоноведения направлены на разработку и внедрение технологий, обеспечивающих получение бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками [1–3]. Для этого требуются новые подходы к разработке составов бетонов с применением эффективных химических модификаторов, активных минеральных добавок, наполнителей различной природы и фракционного состава с содержанием высокодисперсных минеральных частиц.

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность получения эффективных композиционных вяжущих на основе минеральной добавки алюмосиликатного состава и суперпластификатора.

В данной работе исследована возможность использования многокомпонентной композиции, состоящей из кремнезем- и алюмосодержащих материалов различного происхождения в комплексе с химическими модификаторами, для получения бетонов с высокими показателями набора прочности. В качестве активной минеральной добавки для цементных композитов применяли цеолитсодержащую породу Айдагского месторождения (Таузский район Азербайджана), представляющую собой сырье алюмосиликатного состава вулканического происхождения. Водоредуцирующей добавкой служил суперпластификатор САС на основе олигомера, получаемый с использованием смесей полициклических ароматических углеводов [4].

Соотношение компонентов добавки назначали исходя из общих экспериментально-теоретических положений:

| <b>Компоненты</b>                | <b>Содержание, мас. %</b> |
|----------------------------------|---------------------------|
| Портландцемент ЦЕМ I 42,5Н ..... | 45,0                      |
| Цеолитсодержащая порода .....    | 36,9                      |
| Микрокремнезем .....             | 15,0                      |
| Суперпластификатор САС .....     | 3,0                       |
| Гидрофобизатор «Пента-811» ..... | 0,1                       |