

УДК 666.9:691.32

## ПОТРЕБЛЕНИЕ ЦЕМЕНТОВ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

*Б.Я. Трофимов, К.В. Шуляков*

Цемент, компонент минерального вяжущего вещества – основной «хлеб» строительства. Начиная с 2015 года в России снижается потребление цемента с 62,1 млн т до 53,6 млн т в 2018 г., что говорит о кризисе в строительной отрасли. В качестве вяжущих для всех видов бетонов следует применять портландцемент и другие разновидности, отвечающие требованиям ГОСТ 10178, 31108, 22266 и ТУ в соответствии с областями их применения для конструкций конкретных видов. Из всех разновидностей цементов наиболее часто применяется ЦЕМ I – 48,1 %, ЦЕМ II – 42,7 %, Цем III – более 3,8 %. ЦЕМ IV, ЦЕМ V, глинозёмистый и др. виды цемента – около 2,2 %, то есть чаще всего применяется портландцемент без минеральных добавок и с ограниченным содержанием этих добавок. Это соответствует рекомендациям отечественных нормативных документов по виду цементов, применяемых для различных сооружений с учетом их долговечности.

Ключевые слова; цемент, применение разновидностей цемента, минеральные добавки, свойства бетона с минеральными добавками.

В большинстве развитых стран мира сложился отличный от Российской Федерации приоритет при выборе вида цемента [1]. Предпочтение отдается цементам с повышенным содержанием минеральных добавок, то есть ЦЕМ III, ЦЕМ IV, ЦЕМ V. Это мотивируется следующим причинами:

- применение цементов чисто клинкерных или с минимальным содержанием минеральных добавок связано с большими выбросами углекислого газа, что ухудшает экологию и способствует созданию парникового эффекта. В странах Европейского союза «зелёным» считается строительство зданий и сооружений, для бетона конструкций которых применялось вяжущее, содержащее минимально возможное количество клинкерной составляющей;
- использование отходов промышленности (шлаков, зол, отходов пиления, горелых пород и др.) в технологии цемента также способствует решению экологических проблем и уменьшает долю разрабатываемых природных материалов;
- цементы с минеральными добавками экономически более эффективны, а применение активных минеральных добавок способствует повышению стойкости бетона к агрессивным воздействиям разных видов;

- применение комплексных органоминеральных добавок с использованием поликарбоксилатных пластификаторов и активной пуццоланы – микрокремнезёма позволяет получать высокопрочные, быстротвердеющие бетоны высокой стойкости и долговечности.

Исторически, ещё до новой эры, в качестве минеральных добавок для вяжущего применяли пуццолановые материалы – вулканический пепел и др. На основе этих добавок и извести был создан римский бетон, сооружения из которого выдержали испытания временем и сохранились до наших дней – примером тому может быть Римский Пантеон (рис. 1).

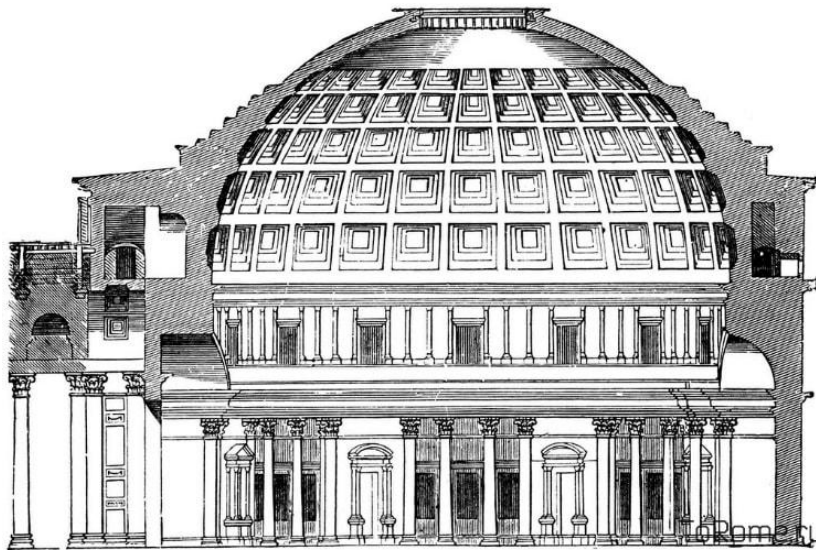


Рис. 1. Римский Пантеон

Некоторые факты о Римском Пантеоне:

- Пантеон возведен в Риме в 125 г. н.э., диаметр бетонного купола составляет 43,3 м, а диаметр окна в куполе, известного под названием «Глаза Господа», 7 м;
- благодаря своим шестиметровым стенам, Пантеон часто служил крепостью при восстаниях и бунтах в средние века;
- среди куполов, построенных из бетона без арматуры, до сих пор купол храма является самым большим в мире;
- по легенде сферический купол Пантеона дал толчок Николаю Копернику окончательно сформулировать свою гелиоцентрическую теорию.

Рассмотрим некоторые виды применяемых минеральных добавок.

Пуццолановые материалы являются природными веществами кремнезёмистого или силикатно-глинозёмистого состав. Они сами не затвердевают, но в тонкоизмельчённом виде при нормальной температуре в присутствии воды реагируют с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция с нарастанием прочности. Содержание химически активного  $\text{SiO}_2$  в них должно быть не менее 25 % по массе.

Пуццолановые материалы должны быть гомогенизированы, высушены, термически обработаны и измельчены в зависимости от состояния производства или поставки. Природные пуццоланы являются обычно материалами вулканического или осадочного происхождения с подходящим минералогическим и химическим составом. Природные кальцинированные пуццоланы являются минералами вулканического происхождения, глинистыми, сланцами или осадочными породами, активированными термической обработкой.

Пуццолановый портландцемент (ППЦ) ЦЕМ IV содержит 20–30 % рыхлых активных минеральных добавок (АМД – трепел, опока, диатомит), которые значительно повышают водопотребность (нормальная густота (НГ) до 34 %) или твёрдых АМД 25–40 % (туф, трасс, пемза, повышают НГ до 27–28 %) с  $\rho_{\text{ист}} = 2,8\text{--}2,9 \text{ г/см}^3$ , при постоянном расходе замена портландцемента (ПЦ) на ППЦ делает бетонную смесь более вязкой, снижает ОК, замедляется рост прочности, экзотермия снижается. Водонепроницаемость, стойкость в морской воде, водо- и солестойкость, сульфато- и щелочестойкость бетона на ППЦ выше, чем на ПЦ. Примерно через 6 мес. прочность бетона на ППЦ сравнивается с бетоном на ПЦ. ППЦ применяется для бетонирования подземных, подводных и массивных железобетонных конструкций (ЖБК). Не применяется для сборных ЖБК из-за медленного набора прочности и вследствие высокой НГ – требует применения водоредуцирующих добавок и ускорителей твердения.

Зола-унос продукт осаждения пылевидных частиц из отходящих газов печей, использующих пылевидный уголь. Зола, полученная другими способами, не должна использоваться в цементе. Зола может быть кремнезёмистой или известковой, первая обладает пуццолановыми свойствами, вторая, кроме этого имеет слабо гидравлические свойства. Потери золы при прокаливании в течение 1 часа не должны превышать 5 % по массе.

Зола-унос с потерями при прокаливании (ППП) 5...7 % может быть принята при условии, что особые требования к долговечности (особенно морозостойкости) выполняются для бетона в месте применения. Для золы унос с ППП 5...7 % на упаковке или транспортной накладной цемента указывается значение 7 %.

Кремнезёмистая зола-унос – мелкий порошок из сферических частиц с пуццолановыми свойствами. Она содержит преимущественно химически активный  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кроме того содержит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и другие соединения. Содержание химически активных диоксидов кремния должно быть не менее 25 % по массе. Дозировка активного  $\text{CaO}$  должна быть не менее 10 %, содержание свободного (пережженного)  $\text{CaO}$  не должно превышать 1 % по массе. Зола-унос с  $\text{CaO}_{\text{св}}$  1...2,5 % по массе также принимается при условии, если неравномерность изменения объёма смеси – 30 % кремнезёмистой золы и 70 % цемента ЦЕМ 1 не превышает 10 мм.

Известковая зола-унос – мелкий порошок с гидравлическими и пуццолановыми свойствами. Она также содержит химически активные  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и другие соединения. Дозировка химически активного  $\text{CaO}$  должно быть не менее 10 % по массе, зола с содержанием активного  $\text{CaO}$  в количестве 10...15 % должна содержать не менее 25 % химически активного кремнезёма. Достаточно измельчённая известковая зола унос, содержащая более 15 %  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  должна иметь прочность при сжатии не менее 10 МПа через 28 суток твердения. Перед испытанием зола-унос должна быть измельчена так, чтобы при мокром просеивании через сито 0,04 мм остаток был в пределах 10...30 % по массе. Контрольный строительный раствор должен приготавливаться с использованием измельчённой золы-унос вместо цемента. Образцы раствора должны быть извлечены из формы через 48 часов после его приготовления и затем выдержаны во влажной атмосфере с относительной влажностью не менее 90 % до испытаний.

Неравномерность изменения объёма известковой золы-унос не должна превышать 10 мм с использованием смеси: 30 % золы и 70 % цемента ЦЕМ I.

По ГОСТ 25592 зола-унос сухого отбора – тонкодисперсный материал, образующийся на ТЭС при сжигании молотых углей. Применять ее можно для изготовления сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений, кроме эксплуатируемых в средах со средней и сильной агрессивностью.

Зола подразделяется:

- по виду: I – для железобетонных конструкций и изделий; II – для бетонных конструкций; III – для бетона гидротехнических сооружений,
- по классу: А – для тяжелого бетона ( $S_{\text{уд}} \geq 280 \text{ м}^2/\text{кг}$ ); Б – для легкого бетона ( $S_{\text{уд}} = 150...400 \text{ м}^2/\text{кг}$ ).

Химический состав золы нормируется по содержанию: оксидов  $\text{CaO}$ , в том числе свободного  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , сернистых и сернокислых соединений в пересчет на  $\text{SO}_3$ , щелочных оксидов в пересчёте на  $\text{N}_2\text{O}$ , содержание негоревших органических частиц нормируется по потерям при прокаливании. Регламентируется также влажность и дисперсность золы по удельной поверхности и остатку на сите № 008.

*Цементы, содержащие до 30 % по массе золы-унос* характеризуются снижением прочности в начальные сроки твердения. Это снижение частично компенсируется более быстрой гидратацией клинкерных частиц. До 6 мес. прочность золоцемента сравнивается с бездобавочным, эти сроки зависят от содержания золы и интенсивности её химического поверхностного взаимодействия с жидкой фазой. Золоцементы активно твердеют при тепловлажностной обработке (ТВО) и автоклавировании, при этом улучшается удобоукладываемость бетонной смеси и снижается водопотребность, что повышает морозостойкость и водонепроницаемость, а также во-

до- и сульфатостойкость. Зола хорошего качества снижает усадку и ползучесть бетона, однако это свойство проявляется при минимуме содержания несгоревших частиц.

Обожжённый сланец (особенно нефтяной сланец) обжигается при 800 °С и содержит  $\beta\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{CA}$ , немного свободного  $\text{CaO}$  и сульфата кальция, а также много аморфного  $\text{SiO}_2$ . Поэтому в тонкоизмельчённом виде он проявляет гидравлические и пуццолановые свойства. Он характеризуется активностью не менее 25 МПа – образцы строительного раствора расплываются через 48 часов и затем выдерживаются 26 суток во влажной атмосфере с относительной влажностью не менее 90 % до испытаний. Неравномерность изменения объёма обожжённого сланца не должна превышать 10 мм для смеси: 30 % сланца и 70 % цемента ЦЕМ I.

Известняк должен удовлетворять следующим требованиям:

- содержание  $\text{CaCO}_3$  исходя из содержания  $\text{CaO}$  должно быть не менее 75 % по массе;
- содержание глины не должно превышать 1,2 %, для этого испытания известняк измельчается до уд поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг;
- общее содержание органического углерода не должно превышать для критерия LL 0,2 % по массе, для критерия L – не более 0,5 % по массе.

Микрокремнезём должен удовлетворять следующим требованиям:

- содержание аморфного кремнезёма не менее 85 % по массе;
- ППП не должны превышать 4 % по массе при прокаливании в течение 1 часа;
- удельная площадь поверхности необработанного кремнезёма должна быть не менее 15 м<sup>2</sup>/г.

Микрокремнезём (МК) – побочный продукт производства кремния или ферросилиция ( $\text{FeSi}$ ) путём восстановления кремнезёма в электрической печи. Часть полученного кремния испаряется, окисляется на воздухе, образуя тонкодисперсный порошок. В зарубежных публикациях подобный продукт известен под названием «силикатный дым» и характеризуется высокой пуццолановой активностью. Частицы МК сферической формы диаметром около 100 нм из стекла. Химический состав МК неоднороден, он может содержать (при производстве ферросилиция):

$\text{SiO}_2$  – до 95 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – до 0,6 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – до 1,0 %,  $\text{MgO}$  – до 3,5 %,  $\text{CaO}$  – до 0,6 %,  $\text{K}_2\text{O}$  – до 3,5 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  – до 1,8 %,  $\text{C}$  – до 2,3 %,  $\text{S}$  – до 0,4 %, ППП – до 4 %.

Удельная поверхность частиц МК может быть в пределах 15...25 м<sup>2</sup>/г, истинная плотность 2 г/см<sup>3</sup>, насыпная плотность 0,2 г/см<sup>3</sup>, этот материал не слёживается, не уплотняется (частицы наэлектризованы), легко пылит, поэтому его лучше использовать в виде гранул или шлама.

Без водоредуцирования замещение цемента микрокремнезёмом может быть не более 5 % из-за его высокой водопотребности.

По EN 206 вводимое количество МК учитывается как заменитель цемента для снижения его расхода, но при условии, что отношение МК/Ц не более 0,11. Если вводится большее количество МК, то оно рассматривается как инертная добавка и не учитывается при вычислении водовяжущего отношения с использованием К-фактора:

$$V/V = V/(Ц+К.МК),$$

где К =2 при В/Ц не более 0,45, а при В/Ц более 0,45 К=2 кроме сред эксплуатации ХС (карбонизация) и ХF (морозостойкость), для которых К=1.

МК как добавка к цементу имеет высокую пуццолановую активность в основном в течение 7...14 суток после перемешивания с водой, в результате реакции с  $Ca(OH)_2$  образуются гидросиликаты с отношением  $CaO/SiO_2 \sim 1,1$ . Пуццолановая реакция проявляется в течение нескольких часов (табл.), а ранняя стадия гидратации алита ускоряется. В тесте с микрокремнезёмом 10 и 30 % при В/Т=0,25 и 0,45 содержание  $Ca(OH)_2$  проходит через максимум в течение первого дня и затем снижается достигая при 30 % дозировке МК 0 % к 14 суткам [2].

Таблица

Пуццолановая активность микрокремнезёма

Доля Ц	Доля МК	В/В	Max $Ca(OH)_2$ , %	Возраст, сут.	Содержание $Ca(OH)_2$ через 180 сут., %	Содержание связ. воды через 180 сут., %
1,0	–	0,45	–	–	16,2	20,7
0,9	0,1	0,45	11,2	10	8,3	15,5
0,7	0,3	0,45	5	1	0,0	15,3
1,0	–	0,25	–	–	10,4	≈14,3
0,9	0,1	0,25	7,2	1	2,2	≈11,2
0,7	0,3	0,25	≈2	1	0,0	≈12,5

В камне с МК содержание связанной воды значительно ниже, чем для чистого портландцементного камня, так как формирующиеся низкоосновные гидросиликаты кальция связывают меньше воды.

Соотношение  $CaO/SiO_2$  в С-S-H уменьшается с увеличением дозировки МК. Для продукта, окружающего клинкерные зёрна в растворе цемента, содержащего 30 % кристаллического молотого шлака обнаружено, что  $CaO/SiO_2=1,7$ , а для цемента с 25 % этого шлака и 5 % МК  $CaO/SiO_2= 1,43$ .

При допущении, что  $CaO/SiO_2$  в гидросиликатах не может быть ниже 0,8, максимальное количество МК, которое может прореагировать, составляет около 35 г на 100 г цемента при полной его гидратации.

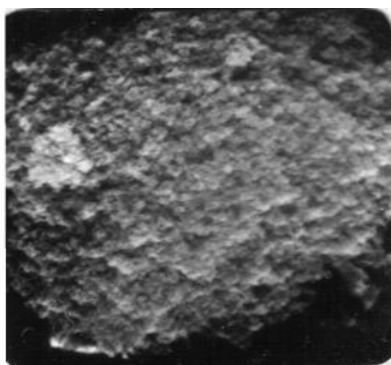
Контроль качества микрокремнезёма осуществляется по следующим параметрам [3]:

- химический состав – содержание кремнезёма, щелочей, углерода;
- РФА – определение количества аморфных и кристаллических веществ без прокаливания и после прокаливания до 1100 °С, при котором аморфный кремнезём переходит в кристобалит;
- удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции азота;
- пуццолановая активность.

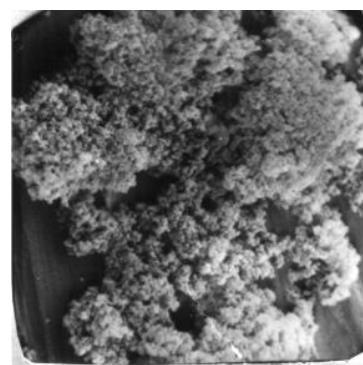
Формирование низкоосновных гидросиликатов кальция – цементного геля повышенной стабильности при введении в состав портландцемента пуццолановой добавки – аморфного кремнезёма при постоянном В/Ц повышает стойкость бетона при циклическом замораживании до F<sub>2500</sub>. Это превышает нормативные требования к морозостойкости бетона для наиболее агрессивной среды эксплуатации бетонных и железобетонных сооружений.

По линиям поглощения на ИК-спектрограммах, полученных на спектрофотометре Specord, Челябинский микрокремнезём представлен в основном стекловидным кремнезёмом типа обсидиана с небольшим количеством водной разновидности – опала SiO<sub>2</sub>nH<sub>2</sub>O. Из других соединений можно отметить следы железной охры Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и корунда –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Химический анализ даёт следующее содержание основных оксидов: SiO<sub>2</sub> – 80,9...86,5 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,75...1,1 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,38...1,6 %, CaO – 1,0...1,3 %. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы выявляют наличие экзотермических эффектов при 543...553 К, 733...743 К и 823 К и потери массы при нагреве до 1273 К–1,5...1,6 % с максимальной скоростью изменения массы при 543 и 823 К, чем подтверждаются данные спектрального анализа о том, что основной составляющей отхода производства ферросилиция является безводный аморфный кремнезём.

На микрофотографиях, полученных с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-200 (рис. 2), видно, что частицы микрокремнезёма представляют собой высокопористые агрегаты округлых частиц, размером менее 0,1 мкм.



x6300



x7500

Рис. 2. Растровые микрофотографии частиц микрокремнезёма, с различным увеличением

По данным [4], активность взаимодействия пуццолановых материалов с известью возрастает при увеличении дисперсности пуццоланы, содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в активной форме и температуры взаимодействия. По этим параметрам от микрокремнезёма следует ожидать высокой пуццолановой активности.

В настоящее время МК – один из ключевых компонентов высокоплотных и прочных бетонов DSP (Densified with Small Particles) – бетонов уплотнённых микрочастицами с прочностью свыше 270 МПа.

Эти материалы практически не восприимчивы к сульфатной, хлоридной или кислотной коррозии, у них отсутствует усадка или ползучесть, что делает их особенно эффективными в конструкциях из предварительно напряженного бетона. В некоторых случаях необходимость в арматуре вообще отпадает. Агрегаты МК хорошо сорбируют радионуклиды и уменьшают их выщелачивание из цементной матрицы, при этом уплотнённый МК оказывается значительно эффективнее неуплотнённого.

**Заключение.** Сложившаяся в Российской Федерации практика применения чисто клинкерных цементов или с малым содержанием минеральных добавок не соответствует мировым тенденциям.

Применение цементов с минеральными добавками оправдано экономически, экологически и технически. Только цементы с эффективными пуццолановыми добавками при водоредуцировании бетонной смеси позволяют получать долговечные высокофункциональные бетоны, стойкие практически к любым видам агрессии.

#### Библиографический список

1. Гузь, В.А. Российская цементная промышленность в 2018 году / В.А. Гузь, В.И. Жирко, Е.В. Высоцкий // Цемент и его применение. – 2019. – № 1. – С. 18–27.
2. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор; Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
3. Aitcin, P.C. High-Performance Concrete / P.C. Aitcin. – Quebec: E&FnSpon, 2004. – 364 p.
4. Коста, У. Факторы, влияющие на реакцию пуццолановых материалов с известью / У. Коста, Ф. Мессаца // Шестой межд. конгресс по химии цемента. – Т. III. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 222–227.

[К содержанию](#)