

Введение Ориентация строительной индустрии с середины прошлого века в основном на применение портландцемента привела к перекосу продукции промышленности вяжущих материалов. Например, не производятся и практически забыты такие гидравлические вяжущие, как гидравлическая известь и романцемент, относящиеся к группе низкообжиговых гидравлических вяжущих, поскольку получают при температурах, не приводящих к спеканию обжигаемых материалов и образованию клинкера. Низкообжиговые гидравлические вяжущие- романцемент и гидравлическая известь могут быть альтернативой цементу по энергоёмкости и металлоёмкости производства, экологии, стоимости, особенно в регионах, где производство цемента отсутствует или имеет место его дефицит, а также на 5-7% снизить цементоёмкость строительства [1]. Они могут успешно применяться для производства сухих строительных смесей, низкомарочных растворов и бетонов, потребность которых составляет около 39 млн. м<sup>3</sup>/год и других строительных материалов. История Предполагается, что открытие первоосновы всех вяжущих - извести произошло ещё в доисторическом периоде задолго до открытия металлов, одновременно с открытием других природных связующих материалов, таких как глина и гипс. Археология показывает, еще в 8000 годах до н.э. в Кайене (Турция) известь смешивалась с песком и применялась для покрытия террас. В Израиле при археологических раскопках были обнаружены полы из извести и камня, помещённые на основание из глины в 7000 годах до н.э. В период с XII по X в. до н. э. финикийцы уже применяли известь с гидравлическими свойствами в растворах храма на Кипре и использовали кирпичную муку как гидравлическую добавку для придания водонепроницаемости воздушным растворам — покрытиям водяных цистерн и водопроводов в Иерусалиме. Греки в период античной истории широко применяли известь с гидравлическими свойствами для каменных цистерн - хранилищ воды на о. Тира. Эмпедокл, греческий поэт и учёный, который жил в период с 482 по 426 гг. до н.э. в сицилийском городе Агридженто, предложил считать основными элементами природы (стихиями) воду, огонь, воздух и землю. В своей поэме "О природе" Эмпедокл описывает множество природных явлений и впервые рассказывает о "цикле извести" [2]. Он пишет: "Существует некая магия в собирании камней с земли, их разрушении огнём, затем соединении с водой. А если эту массу выставить на воздух, то она станет такой же твёрдой, как изначальный камень". Известковые вяжущие вещества с гидравлическими свойствами изготавливались греками и финикийцами путём смешивания аэрированной извести с вулканическим песком и золой, добываемым на островах Сантос и Тира (сегодня - Санторини), а также уже выше упомянутой добавкой - кирпичной пылью. От греков и финикийцев технологии подготовки известковых вяжущих веществ с гидравлическими свойствами позаимствовали римляне. По данным древнеримского архитектора Витрувия [3] обычной практикой римлян

было использование смеси воздушной извести с естественными пуццоланами, вулканической землёй возле города Поццуоли (Неаполь), частично придававшими извести гидравлические свойства. По исторической справке К.Шоха [4] римляне широко применяли известь, способную к гидравлическому твердению для гидротехнических сооружений. Примером может служить водопроводная магистраль длиной в 77 км от Эйфеля до Колонии Агриппины (древнее название г. Кельна) в I в. н. э. Падение Римской Империи и начало Средневековья надолго привело к потере знаний об извести, широко культивируемых римлянами. Несмотря на это известно применение кирпичной муки как гидравлической добавки (утраченной в послеримский период) в растворах подводных и гидротехнических сооружений Западной Европы начиная с V века н.э. С XII века установлено [5] применение романцементов в растворах оборонительных культовых сооружений Австрии и Германии а также применение гидравлической извести в растворах (чаще с карбонатными заполнителями) церковных и оборонительных сооружений Прибалтики. Исследование древних сооружений Грузии и Армении показало, что при их возведении применялись в целях повышения водоустойчивости известкового раствора измельченные породы - вулканические пеплы и пемзы. Русь после принятия христианства в 988 году получила не только религию, но и возможность пользоваться целым рядом инноваций Византии. Так, строительство Десятинной церкви в Киеве в 989-996 гг. проходило с участием византийских мастеров, что доказывают не только приемы кладки, применение характерного плоского кирпича - плинф, характер интерьера, но и использование для кладочных растворов извести с гидравлическими свойствами. Известь была основным связующим материалом, употреблявшимся в древнерусском строительстве. Получали ее путем обжига известняка в специальных печах. До настоящего времени изучены лишь две такие печи домонгольского времени: в Киеве и Суздале [6]. Для придания водостойкости древнерусские строители, в случае отсутствия вулканических горных пород, обладающих пуццоланическими свойствами, добавляли к известковым растворам «цемянку» (измельченный глиняный кирпич). Цемянковые известковые растворы используются и в других местах. Происходят изменения и в составе растворов. К примеру в Новгороде в церкви Благовещения на Городище в известковый раствор добавляется бой плинфы и специально обожженная глина, в Николо-Дворищенском соборе, Рождественском соборе Антониева монастыря, Георгиевском соборе Юрьева монастыря — только бой плинфы и мелко истолченный известняк, в двух последних памятниках применялся ожелезненный известняк. Таким образом известково-цемяночно-карбонатный тип растворов преобладает в строительстве в XI – XII вв. на территории древнерусского государства. Анализ извести различных древнерусских строительных растворов показал, что в фундаментах,

заложенных во влажную почву, использовалась гидравлическая известь. Известны исторические памятники, в которых на соседних участках стены, находящихся в совершенно одинаковых условиях влажности, использована известь разного качества - от воздушной до сильногидравлической [5]. В 1584 г. в Москве был учрежден первый руководящий строительный орган "Каменный приказ", который наряду с заготовкой строительного камня и выпуском кирпича ведал также изготовлением извести. В частности в Москве появились первые производители - сухих строительных смесей - назывались они цементом (или «сементом»). Активно использовались добавки - бычья кровь, творог, яичный белок, кизяк и другие вещества, что свидетельствует о высоких требованиях к качеству вяжущего и возводившихся сооружений. С начала XVIII века наблюдается систематическое применение в России в монументальном и гидротехническом строительстве Петербурга и его районов гидравлической извести, а также естественных и искусственных гидравлических и активизирующих добавок. В первой половине XVIII века разрозненные сведения о вяжущих, растворах, бетонах и добавках из средневековой литературы обобщил профессор Б. Ф. де Белидор во Франции. Он отметил гидравлические свойства и особенности гашения желтой извести из Меца и Булони (оказавшихся впоследствии гидравлической известью и романцементом). Он же указал на пуццоланические свойства обожженной и молотой глины. Классическое гидравлическое вяжущее из смеси жирной воздушной извести с гидравлической добавкой повсеместно использовалось вплоть до середины XVIII века. Только в 1756 году Д.Смитон, строитель Эддистонского маяка, впервые заявил, что известь, полученная обжигом содержащих глину известняков, наиболее пригодна для гидротехнических сооружений (данные В.Юнга [7]). Открытие Д. Смитона в отношении гидравлической извести, сделанное им в 1756 г., а опубликованное лишь в 1791 г. было повторено независимо от него в разных странах по крайней мере шесть раз. Несколько позже, в 1796 г., англичанином Д. Паркером был уже заявлен патент на производство извести, твердеющей под водой. Д. Паркер производил этот продукт заводским путем и назвал его романцементом. Независимо от работ, проводимых англичанами, во Франции Л.Ж Вика предпринял обширные исследования гидравлической извести. Результаты этих исследований были им опубликованы в 1818 г. Вика впервые классифицировал известь, введя пять типов гидравлической извести, табл.1.

Таблица 1 - Классификация гидравлических извести по Вика

Вид гидравлической извести	Содержание глинистых веществ, %	Индекс гидравлическости	Основной модуль	Сроки затвердевания, сутки	% глинист. вещ.	% CaCO <sub>3</sub>	% CaO
Слабогидравлическая	5,3-8,2	0,05-0,09	0,10-0,18	10-8,25	16-30		
Среднегидравлическая	8,2-14,8	0,09-0,17	0,16-0,31	8,25-3,2	10-15		
Обыкновенная гидравлическая	14,8-19,1	0,17-0,22	0,31-0,42	3,2-2,4	5-9		
Сильногидравлическая	19,1-21,8	0,22-0,28	0,42-0,50	2,4-2,0	2-4		
Предельная	21,8-28,7	0,28-0,38	0,50-0,65				

2,0-1,55 1 Он опубликовал разработанные им (при исследованиях с 1812 г.) теорию гидравлическости, классификацию, основы производства гидравлических вяжущих и способы производства. При этом ввел термины «гидравлическая известь, гидравлический цемент» вместо прежних «водяная известь, водяной цемент». На основе исследований Вика М. Сен-Лежер в 1818 г. запатентовал в Англии и начал производить во Франции искусственную гидравлическую известь из сырьевой смеси нормированного состава. В Германии в 1810-1818 г.г. подобные исследования проводил берлинский химик и врач И.Ф. Ион, предложивший способ производства водоустойчивой извести путем обжига искусственной смеси известняка и глины [8]. Он уточнил процессы обжига и твердения известково-глинистых смесей и показал возможность изготовления искусственной гидравлической извести. В период с 1780 по 1813г. постепенное развиваются теоретические представления о твердении извести и гидравлических растворов [5] в Швеции (Т. О. Бергман), Франции (Б. Л. Гитон де Морво, Г. Б. де Соссюр, Виталис, И. В. Колле-Декотиль) в Германии (К. Г. Вибекинг). Носителем гидравлическости извести и раствора рассматривается сначала окись марганца (Бергман, Морво), а затем — кремнезем и глинозем глинистой части известкового сырья (Морво и последующие исследователи). В работах, опубликованных в Германии в 1832 г. И. Н. Фукс предложил теорию твердения известково-пуццолановых вяжущих и гидравлических известей, уточнил функцию гидравлических добавок и значение отдельных их окислов). В России научно-практические исследования гидравлических вяжущих веществ были по меркам того времени на высоком уровне. В научных изданиях 19 века «Труды Вольного экономического общества» и «Технологический журнал» известный русский ученый химик и минералог академик В. М. Севергин доказывает целесообразность использования в производстве вяжущих веществ известняков с повышенным содержанием глинистых примесей, называемых мергелистыми. Продуктом обжига таких известняков является водоустойчивая гидравлическая известь. В ряде научных трудов, опубликованных в России в это время, были подытожены результаты многих исследований и опытов получения новых вяжущих веществ. Например, в 1822 г. профессор строительного дела Петербургского института инженеров путей сообщения Антуан Рокур де Шарлевиль опубликовал работу под названием - «Трактат об искусстве изготовлять хорошие строительные растворы», содержащую результаты проведенных сотрудниками института в 1819-1822 гг. исследований мергелистых пород. Эти исследования были направлены на получение гидравлической извести для строительных растворов и бетонов. В 1822 г. по проекту Рокура де Шарлевиля был сооружен новый мост через реку Нарову из Иван-города в Нарву. При строительстве моста использовались гидравлические известие местного происхождения, полученные и исследованные Шарлевилем. М. С. Волков в 1830 г. подготовил и опубликовал руководство по составлению

известковых (известково-пуццолановых) цементов и растворов с дополнительным способом изготовления искусственной гидравлической извести. Первое производство естественного, а затем искусственного романцемента из сырья нормированного состава было организовано в 1825 г. в Англии Дж. Фростом. С 1829 года естественный романцемент производится во Франции и Германии. В России первую фабрику для изготовления «Паркерского» или «Английского» цемента в 1839 г. основал купец 2-й гильдии и фабрикант И. В. Юнкер в Петербурге. Фабрика работала на «цементовом камне», доставлявшемся из Англии. Первый российский завод романцемента на местном сырье был построен П. Е. Роше в 1848 г. под Петербургом (Усть-Ижора). Завод Роше в течение 57 лет выпускал отличный романцемент, который находил широкое применение в Петербурге, Москве и особенно в Кронштадте [5]. Завод по производству романцемента в Подольске был построен в 1874 году под вывеской «Московское акционерное общество для производства цемента и других строительных материалов и торговли ими». Первая продукция Акционерного общества была получена в 1875 г. [7]. С середины 20 века в России производство гидравлической извести и романцемента практически свернулось. Отмечается почти полное их вытеснение высокомарочными гидравлическими вяжущими [9]. Этим, в частности, объясняется отсутствие технических условий на романцемент и недостаточная разработанность норм на гидравлическую известь (см. [9]). Последние нормативные документы на романцемент, изданные еще в СССР были - ГОСТ 2542—44. «Романцемент» и СНиП I-B-2-69 «Вяжущие материалы неорганические и добавки для бетонов и растворов». Современность. Проблемы и решения На сегодняшний день в общем объеме вяжущих веществ гидравлическая известь и романцемент не присутствуют. В 2013 году в России было произведено 2,2 млн. тонн строительной извести, однако в общем объеме строительной извести по статистическим обзорениям не прослеживается наличие гидравлической извести. В тоже время она импортируется, например из Финляндии и Франции. Несмотря на удручающее положение с гидравлической известью и романцементом, его нельзя назвать безнадежным. Работы в этой области ведутся как России [10-16 и др.], так и за рубежом [17-21 и др.] и весьма успешно. По современным понятиям гидравлическая известь - это продукт обжига мергелистых известняков с содержанием тонкодисперсных глинистых и песчаных примесей от 6 до 25% или искусственных смесей аналогичного состава. Основными составными частями гидравлической извести являются свободные окиси кальция и магния, а также силикаты и алюминаты кальция, присутствием которых обуславливаются гидравлические свойства этого вяжущего. В соответствии с российским стандартом [22] гидравлическая известь подразделяется на слабогидравлическую и сильногидравлическую, а по химическому составу должна соответствовать требованиям, указанным в таблице 2. Таблица 2 - Требования к гидравлической извести Химический состав

Содержание, % по массе для слабогидравлической и сильногидравлической  
Активные CaO+MgO Активная MgO CO<sub>2</sub> 40 -65 не более 6 не более 6 5 - 40 не  
более 6 не более 5 Гидравлические известки в зависимости от соотношения  
между CaO и MgO разделяют на маломagneзиальные, магнезиальные,  
доломитизируемые и доломитовые. Прочность гидравлической известки в  
возрасте 28 суток в условиях твердения по установленным нормам [23] должна  
быть не менее следующих значений. При изгибе - 0,4 МПа для  
слабогидравлической и 1,0 МПа для сильногидравлической. При сжатии - 1,7  
МПа для слабогидравлической и 5,0 МПа для сильногидравлической; Как видно,  
прочностные показатели невысокие, а содержание MgO ограничено шестью  
процентами. Ограничение содержания MgO связано, очевидно, с опасностью его  
пережога при использовании обычных обжиговых схем с температурой обжига  
1000-1100 С. В отличие от российских норм, западные нормы более точно  
определяют как состав гидравлической известки, так и степень гидравлическости,  
рассчитываемую по гидравлическому (основному) модулю: (1) Например,  
французские нормы (данные В.Н.Юнга [24]), в основу которых положены еще  
классификационные принципы Вика, давали следующие данные о  
гидравлической известке (таблица 2.). В нормах представлены пять типов  
гидравлической известки (в российских нормах - 2). Следует отметить, что  
классификация Вика отражает условия производства во Франции, где  
применение гидравлической известки с давних пор значительно развито.  
Основной модуль для гидравлической известки по данным отечественной научно-  
технической литературы [25-28] находится в пределах 1,7 - 9. Для  
сильногидравлической известки 1,7 - 4,5. Для слабогидравлической 4,5 - 9.  
Гидравлическая известка может успешно заменять портландцемент при  
изготовлении ССС, низкомарочных бетонов и растворов. Есть отдельные  
примеры использования гидравлической известки для автоклавных ячеистых  
бетонов. В работе [29] путем низкотемпературного обжига мергелизованных и  
запесоченных известняков или искусственной шихты получили известково-  
белитовое вяжущее (аналог гидравлической известки) прочностью до 9,3 МПа, с  
различными соотношениями CaO и клинкерных минералов. Утверждалось, что при  
использовании для силикатных ячеистых бетонов оно имеет преимущества по  
сравнению с отдельно взятой известкой или портландцементом. В последнее  
время в КГАСУ успешно ведутся работы по получению и исследованию  
гидравлической известки из местного минерального сырья [10-14], в том числе и  
магнезиального. В частности установлены требования к сырью. На основе  
карбонатно-глинистого сырья местных месторождений по коэффициенту  
насыщения (2) рассчитаны составы сырьевых смесей для получения  
гидравлической известки, проведен обжиг сырья и получено вяжущее с  
прочностью до 13 МПа, что превышает прочность известных аналогов. КН= (2)  
Установлена возможность модификации гидравлической известки [15]. При

использовании комплексной добавки из ускорителя твердения- формиата кальция, пластификатора – карбоксилата Melflux 2641, минеральной добавки – цеолитсодержащей породы (ЦСП), получено гидравлическое модифицированное вяжущее прочностью до 22 МПа. Ведутся дальнейшие исследования. В настоящее время термин романцемент относится к продукту обжига сильно мергелизованных известняков или мергелей, содержащих более 25% глинистых примесей. В некоторых странах, например в США и Бельгии [24], термин романцемент не употреблялся, и рассматриваемый продукт называли натуральным цементом. Обычно романцемент содержит от 35 до 45% силикатных составляющих (включая полуторные окислы). По данным К. Шоха [4 с.273], кроме CaO в состав романцемента может входить также в значительном количестве MgO, причем основные его свойства от этого не изменяются. Подтверждая возможности использования сырья с высоким содержанием MgO, в работах [30,31] предложено гидравлическое вяжущее на основе глины и доломита (MgO=21%). Наиболее высокие прочностные показатели получены при содержании доломита 30% и температуре обжига 7500С. После гидравлического твердения прочность глино-доломитовых композиционных материалов соответствуют свойствам керамических материалов, обожженных при 1000-12000С. Следует отметить, что работ по исследованию низкообжиговых гидравлических вяжущих, в частности, романцемента мало и в действующих на сегодняшний день отечественных нормах вообще отсутствует упоминание о романцементе. Отдельные сведения имеются в учебно-научной литературе [25-27], а также в старых нормах [32]. В соответствии с ними романцемент имел следующие характеристики (табл.3).

Таблица 3 – Характеристики романцемента [32]

Марки	Прочность при сжатии, МПа	в возрасте	Тонкость помола
7 сут.	28 сут.	Номер сетки	остаток %, не более
25	50	100*	150
1,2	2,5	5,0	7,5
2,5	5,0	10	15
02	08	10	25

\* по данным [24] до 100 Романцемент с близкими к этим нормам показателями впервые был получен авторами из мергелей Чишмабашского месторождения РТ в 2001 году [10]. В таблице 4. приведены химические составы романцементов, производимых в разное время в России и за рубежом. Как следует из таблицы и в России и в Германии и в США в составы романцементов входило значительное количество MgO (до 21%), что свидетельствует о использовании карбонатных пород с большим содержанием MgCO<sub>3</sub>..

Таблица 4 - Составы романцемента

Хим. состав	Количество, %	Россия [24]	Германия [4]	Англия [4]	США [4]
CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	пр.
41,6	18,2	22,2	9,4	4,8	3,8
45,6-53,5	1,4-4,5	22,5-35,2	5,8-10	3-5	55 - 25
8-10	8-12	до 4	33,7-37,6	16,6-20,9	22,7-24,3
5	7,22	- Для получения романцемента в работах [17,18] использовали сырье из местных месторождений – глина четвертичного периода (месторождение Спартакс, Латвия), глина (красная) девонского периода (месторождение Лиэпа, Латвия) и доломит (месторождение Кранциемс, Латвия). При соотношении CaO/MgO = 1,6 установлено, что основные кристаллические фазы после обжига			

синтезированных смесей те же, что и у обожженного доломитового мергеля: кварц ( $\text{SiO}_2$ ), известь ( $\text{CaO}$ ), двухкальциевый силикат ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), трехкальциевый алюминат ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), геленит ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) и периклаз ( $\text{MgO}$ ). Прочность в работе не изучалась. В работе [33] установлено, что из сырьевых смесей с  $\text{KH} = 0,7$ , состоящих из известняка, базальта и гранулированного доменного шлака могут быть получены вяжущие с преимущественным содержанием двухкальциевого силиката, с прочностью к 2 годам твердения - 54,6 МПа. По сырью эти вяжущие аналог романцемента, но по температуре обжига сырья (1320-1350°C) являются разновидностью белитового цемента, т.е. клинкерными. В течение многих лет исследования гидравлических вяжущих, полученных низкотемпературным обжигом в России практически не проводились. В последнее время положение исправляется. Известны работы по высокотемпературному обжигу сырья и получению белитового цемента [33,35,36], в определенной мере являющимся аналогом романцемента. А также работы по низкотемпературному обжигу [19-20]. На кафедре строительных материалов КГАСУ в течение ряда лет успешно ведутся работы по получению и исследованию романцемента из местного минерального сырья [11-13], содержащего до 21%  $\text{MgO}$ . Проведена оценка сырья [34] местных месторождений и установлены требования к сырью. По коэффициенту насыщения (2) были установлены соотношения между карбонатной и глинистой составляющими, составлены смеси и проведен их обжиг по низкотемпературной технологии. В результате получен романцемент с прочностью до 22 МПа, что превышает прочность известных аналогов. Установлена возможность модификации романцемента. При использовании комплексной добавки из ускорителя твердения- формиата кальция, пластификатора - карбоксилата Melflux 2641, минеральной добавки - цеолитсодержащей породы (ЦСП), получено гидравлическое модифицированное вяжущее прочностью до 35 МПа. Прочность значительно выше, чем у известных аналогов и сравнима с прочностью такого вяжущего, как шлакопортландцемент (ШПЦ). Выводы 1. Ретроспективный анализ получения, исследования и применения низкообжиговым гидравлическим вяжущим вскрывает существующие проблемы, связанные с отсутствием их производства и недостаточностью исследований. Часть проблем связана с использованием магнийсодержащего сырья. 2. Пути устранения выявленных проблем показаны на примерах проанализированных в данной статье работ по получению, исследованию и модификации низкообжиговых гидравлических вяжущих.