

Н. С. Шелихов, Р. З. Рахимов, Р. Р. Сагдиев,
О. В. Стоянов

НИЗКООБЖИГОВЫЕ ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ. ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Ключевые слова: гидравлическая известь, романцемент, история, современное состояние.

Представлены результаты ретроспективного анализа получения и исследования низкообжиговых гидравлических вяжущих на основе местного минерального сырья. Приведены исторические и современные факты.

Key words: mineral raw material, composition, calcination, hydraulic binders.

Presents the results of a retrospective analysis of production and research hydraulic binder low temperature calcination on the basis of local raw materials. Are the historical and contemporary facts.

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. м³/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, ещё 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 сицилий-

ском 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 азрированной 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 после-римский период) в растворах подводных и гидротехнических сооружений Западной Европы начиная с V века н.э.

С XII века установлено [5] применение романцемента 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 водостойчивости из-

весткового 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 ожеженный 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. Смита 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 (гидравлический) модуль	Сроки затвердевания, сутки
		% глин. вещ. % CaCO ₃	% глин. вещ. % 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
Обычная 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 гг. 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 1813 гг. 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 извести, 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 ис-

пользовались гидравлические известки местного происхождения, полученные и исследованные Шарлевилю.

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 обзорам 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	сильногидравлической
Активные CaO+MgO	40 -65	5 - 40
Активная MgO	не более 6	не более 6
CO ₂	не более 6	не более 5

Гидравлические известь в зависимости от соотношения между CaO и MgO разделяют на магнезиальные, магнезиальные, доломитизирующие и доломитовые.

Прочность гидравлической извести 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 извести, так и степень гидравлическости, рассчитываемую по гидравлическому (основному) модулю:

$$m = \frac{\%CaO}{\%Al_2O_3 + \%SiO_2 + \%Fe_2O_3} \quad (1)$$

Например, французские нормы (данные В.Н.Юнга [24]), в основу которых положены еще классификационные принципы Вика, давали следующие данные о гидравлической извести (таблица 2.). В нормах представлены пять типов гидравлической извести (в российских нормах - 2). Следует отметить, что классификация Вика отражает условия производства во Франции, где применение гидравлической извести с давних пор значительно развито.

Основной модуль для гидравлической извести по данным отечественной научно-технической литературы [25-28] находится в пределах 1,7 - 9. Для сильногидравлической извести 1,7 - 4,5. Для слабогидравлической 4,5 - 9.

Гидравлическая известь может успешно заменять портландцемент при изготовлении ССС,

низкомарочных бетонов и растворов.

Есть отдельные примеры использования гидравлической извести для автоклавных ячеистых бетонов. В работе [29] путем низкотемпературного обжига мергелизованных и запесоченных известняков или искусственной шихты получили известково-белитовое вяжущее (аналог гидравлической извести) прочностью до 9,3 МПа, с различным соотношением CaO и клинкерных минералов. Утверждалось, что при использовании для силикатных ячеистых бетонов оно имеет преимущества по сравнению с отдельно взятой известью или портландцементом.

В последнее время в КГАСУ успешно ведутся работы по получению и исследованию гидравлической извести 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 извести, проведен обжиг сырья и получено вяжущее с прочностью до 13 МПа, что превышает прочность известных аналогов.

$$KH = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{2,8SiO_2} \quad (2)$$

Установлена возможность модификации гидравлической извести [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 750°С. После гидравлического твердения прочность глино-доломитовых композиционных материалов соответствуют свойствам керамических материалов, обожженных при 1000-1200°С. 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 ста-

рых нормах [32]. В соответствии с ними романцемент имел следующие характеристики (табл.3).

Таблица 3 – Характеристики романцементов [32]

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

* 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 $MgCO_3$.

Таблица 4 - Составы романцементов

Хим. состав	Количество, %			
	Россия [24]	Германия [4]	Англия [4]	США [4]
CaO	41,6	45,6-53,5	55	33,7-37,6
MgO	18,2	1,4-4,5	-	16,6-20,9
SiO ₂	22,2	22,5-35,2	25	22,7-24,3
Al ₂ O ₃	9,4	5,8-10	8-10	5
Fe ₂ O ₃	4,8	3-5	8-12	7,22
пр.	3,8	-	до 4	-

Для получения романцементов 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 (SiO_2), известь (CaO), двухкальциевый силикат ($2CaO \cdot SiO_2$), трехкальциевый алюминат ($3CaO \cdot Al_2O_3$), геленит ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) и периклаз (MgO). Прочность в работе не изучалась.

В работе [33] установлено, что из сырьевых смесей с $КН=0,7$, 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 романцементов, 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 романцементов. А также работы по низкотемпературному обжигу [19-20].

На кафедре строительных материалов КГА-СУ в течение ряда лет успешно ведутся работы по получению и исследованию романцементов из местного минерального сырья [11-13], содержащего до 21% 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 22МПа, что превышает прочность известных аналогов.

Установлена возможность модификации романцементов. 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 магнезисодержащего сырья.

2. Пути устранения выявленных проблем показаны на примерах проанализированных в данной статье работ по получению, исследованию и модификации низкообжиговых гидравлических вяжущих.

Литература

1. Рахимов Р.З. Пути снижения цементоемкости строительной продукции// Популярно бетонное и железобетонное строительство. С.-Петербург - ООО «Стройбетон» -2008- 107(21)-с.24-28.
2. Сёмушкин А.В.Эмпедекл. М.: Мысль, 1985.— 192 с.
3. Витрувий. Десять книг об архитектуре. / Пер. Ф.А.Петровского. Т. 1. М., Изд-во Всес. Академии архитектуры. (Серия «Классики теории архитектуры»). 1936. 331 с.
4. К.Шох Строительные вяжущие вещества/ Пер. с нем. Ч.1.-М.: Госстройиздат, 1934.- 303 с.
5. И.Л. Значко-Яворский. Очерки истории вяжущих веществ. – М.-Л.: Изд. Академии наук. 1963. С.497.
6. А. В. Монастырев. Производство известия.- М.: Высшая школа 1971.С.272.
7. Бурый П.И. Москва купеческая. М., 1991. С.352.
8. Проф. В. В. Эвальд Строительные материалы. Их при-

- готовление, свойства и испытание.- Ленинград: Типография изд-ва «Лен. Правда», 1930 г.
- 9.. Соломатов В.И. Строительное материаловедение на рубеже веков.-Архитектура и строительство Москвы, №2,2000, с.4-7.
 10. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Гидравлическая известь и романцемент из минерального сырья Татарстана// Строительный вестник Татарстана.-2002, №2, с.48-53.
 11. Sheliyov N.S., Rahimov R.Z. Hydraulic lime and romancement from mineral raw material of Tatarstan// Non-Traditional Cement and Concret III. International Symposium. Brno.-2008.- P.712-718
 12. Сагдиев Р.Р., Шелихов Н.С. Бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе карбонатно-глинистого сырья с повышенным содержанием карбоната магния// Известия КГАСУ, 2012, № 2, с.194-200.
 13. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Сенюшкина О.Л. Технологические аспекты получения низкомарочных гидравлических вяжущих с позиции энергетической и ресурсосбережения//Восьмые академические чтения РААСН. Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения. Самара:- 2004.- с.592-595.
 14. Сагдиев Р.Р., Шелихов Н.С. Бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе карбонатно-глинистого сырья с повышенным содержанием карбоната магния/ Известия КГАСУ. 2012, №2(20). С.194-200.
 15. Сагдиев Р.Р., Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Влияние технологических условий получения и добавок на свойства композиционного карбонатно-глинистого вяжущего/ Вестник Казанского технологического университета, 2013, т.16, №5, с.110-113.
 16. Шелихов Н.С., Сагдиев Р.Р., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Романцемент низкотемпературного обжига/ Вестник Казанского технологического университета, 2013, т.16, №19, с.62-66.
 17. И. Барбане, И. Витыня, Л. Линдыня. Исследование химического и минералогического состава романцементов, синтезированного из латвийской глины и доломита// Строительные материалы, №1, 2013, с. 40-43.
 18. Hughes D.C., Jaglin D., Kozlowski R., Mucha D. Roman cements - Belite cements calcined at low temperature // Cement.Concreet. Res. 2009. № 39 (2). P. 77–89.
 19. Hughes D.C., Sugden D.B., Jaglin D., Mucha D. Calcination of Roman cement: A pilot study using cement-stones from Whitby// Construction and Building Materials.- 2008, № 22. P.1446 – 1455.
 20. Tislova R, Kozlowska A., Kozlowski R., Hughes D. Porosity and specific surface area of Roman cement pastes// Cement.Concreet. Res. 2009. № 39 (2). P. 950-956.
 21. A. El-Turki, R. J. Ball, and G. C. Allen, The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime,” Cement and Concrete Research. 2007 vol. 37,(8).P. 1233–1240.
 22. ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия
 23. ГОСТ 22688-77 Известь строительная. Методы испытания
 24. Юнг В.Н. Введение в технологию цемента М.: Госстройиздат, 1938.- 404 с.
 25. Минеральные вяжущие вещества/Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. 4-тое издание - М.: Стройиздат, 1986.- 476 с.
 26. Химическая технология вяжущих веществ / Бутт Ю.М.Сычев М.М., Тимашев В.В.- М.: Высшая школа, 1976, 450 с.
 27. Вяжущие материалы / А.А.Пашенко, В.П.Сербин, Е.А.Старчевская. Киев; Вища школа, 1985, 440 с.
 28. Технология вяжущих веществ/ В. Н. Юнг, Ю. М. Бутт, В. Ф. Журавлев, С. Д. Окорочков.- М.: Госстройиздат.1952.- 608 с.
 - 29.Блюмен Л.М., Бутт Ю.М., Воробьев Х.С., А. А. Крупин. Образование и свойства известково-белитового вяжущего/ Строительные материалы, №8, 1965, с. 29-31.
 30. Ширин-заде И.Н. Низкообжиговые глинодоломитовые композиции на основе сырья месторождений Азербайджана// Техника и технология силикатов, 2008, № 2, с.19-21.
 31. Ширин-заде И.Н. Структура глинодоломитовых композиционных материалов// Строительные материалы, 2010, № 3, с.33-34.
 32. СНиП I-B-2-69 «Вяжущие материалы неорганические и добавки для бетонов и растворов».
 33. Гареев Р.Р., Королев А.С., Шаимов М.Х., Трофимов Б.Я. Огнеупорное композиционное вяжущее на основе стабилизированного белита / Новые огнеупоры, 2006. - №11. - с. 47 - 48.
 34. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Особенности карбонатного сырья Татарстана и его применение для производства местных строительных материалов// Известия КГАСУ. 2010. №2. С.297-302.
 35. De la Torre A.G., Morsli K., Zahir M., Aranda M.A.G. In-situ synchrotron powder diffraction study of active belite clinkers//Journal of Applied Crystallography, 2007, V. 40, p. 999-1007.
 36. Garbacik A, Baran T, Ostrowski M. Energy saving low emissions belite cements //13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid, 2011/abstracts and proceedings, p.22.

© **Н. С. Шелихов** – канд. техн. наук, проф. КГАСУ; **Р. З. Рахимов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. КГАСУ; **Р. Р. Сагдиев** – асс. КГАСУ; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ.