

УДК 691.54

## КОМПЛЕКСНЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Копаница Наталья Олеговна<sup>1</sup>,  
kopanitsa@mail.ru

Демьяненко Ольга Викторовна<sup>1</sup>,  
demyanenko.olga.v@gmail.com

Куликова Анжелика Андреевна<sup>1</sup>,  
lika.panda.19@gmail.com

<sup>1</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2

**Актуальность** исследований обусловлена важностью проблемы рационального использования природных ресурсов в производстве композиционных строительных материалов. Возможность заменить природное сырье: известняк, глину, песок, при производстве цементных вяжущих, бетонов и растворов отходами производства позволит существенно снизить нагрузку на сырьевую базу. Серьезную экологическую проблему для горнодобывающих предприятий составляет утилизация отходов камнедробления. Применение неорганических отходов различного химического состава позволяет направленно регулировать процессы структурообразования и твердения наполненных цементных систем и получать композиционные материалы с высокими показателями физико-механических свойств.

**Цель:** научно обосновать и исследовать возможность применения отходов горнодобывающих предприятий в качестве компонента для производства модифицирующих добавок в цементные системы.

**Объекты:** модифицированный цементный камень; модифицированные цементно-песчаные растворы.

**Методы:** определение подвижности смесей, прочности при изгибе и при сжатии по ГОСТ; термический анализ; электронная микроскопия.

**Результаты.** Представлены сравнительные результаты исследований по влиянию добавки микрокальцита разных месторождений на свойства цементных систем. Показано, что введение добавки микрокальцита (МСа) Дальнегорского горного карьера повышает прочность на сжатие цементного камня в первые сутки на 16 %, но на 3 и 7 сутки прочность у модифицированных образцов снижается относительно контрольных образцов. Введение добавки МСа Ново-Ивановского карьера, вблизи г. Полевского, ООО «Эверест» в количестве 5 % от массы цемента существенно повышает предел прочности при сжатии цементного камня, способствует образованию дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция, стабильных высокоосновных гидроалюминатов кальция с разросшейся игольчатой структурой, затягивающей поры.

### Ключевые слова:

Вяжущее, цементные композиции, микрокальцит, модифицирующие добавки, вторичные ресурсы.

### Введение

Одним из главных направлений развития в области строительства является энерго- и ресурсосбережение, которое включает освоение и выпуск новых строительных материалов, получаемых по способствующим экономии ресурсов технологиям. Экономическое положение в стране предопределяет новый подход к выбору эффективных строительных материалов для жилищного строительства. В первую очередь на стоимость строительных материалов влияет резкое увеличение цен на энергоносители, минеральные и органические сырьевые материалы, а также высокая стоимость транспортных перевозок [1–4].

Снижение стоимости стройматериалов возможно путем сокращения расходов на энергоносители в разнообразных технологических процессах в производстве строительных материалов. Этого можно достигнуть применением комплексных химических модификаторов на основе отечественных добавок [5–14].

В ближайшем будущем производство сухих строительных смесей в России имеет благоприятные перспективы развития, так как постоянно возрастающий объем строительства прогнозирует повышение спроса

на данный вид строительных материалов, при этом замещение импортных аналогов конкурентоспособной отечественной продукцией является важным фактором увеличения емкости рынка [15].

В последние годы значительно возрастает интерес к использованию побочных продуктов и отходов промышленности в производстве строительных материалов, и этот путь является перспективным и актуальным, так как позволяет решать не только технико-экономические, но и острые экологические вопросы.

Производство цемента выделяет  $\text{CO}_2$  в атмосферу как непосредственно при нагревании карбоната кальция с образованием извести и диоксида углерода, так и косвенно, за счет использования энергии, если его производство связано с выбросом  $\text{CO}_2$ . Цементная промышленность производит около 10 % глобальных антропогенных выбросов  $\text{CO}_2$ , из которых 60 % приходится на химический процесс, а 40 % – на сжигание топлива. Согласно проведенным исследованиям на 4 млрд т цемента, производимого ежегодно, приходится 8 % мировых выбросов  $\text{CO}_2$ .

На каждую тонну произведенного портландцемента выделяется около 900 кг  $\text{CO}_2$ . В Европейском союзе

удельное потребление энергии для производства цементного клинкера было снижено примерно на 30 % с 1970-х гг. Это сокращение потребностей в первичной энергии эквивалентно примерно 11 млн т угля в год с соответствующими преимуществами в сокращении выбросов CO<sub>2</sub>. На его долю приходится примерно 5 % антропогенного CO<sub>2</sub>.

Большая часть выбросов углекислого газа при производстве портландцемента (примерно 60 %) образуется в результате химического разложения карбоната кальция, входящего в состав минералов портландцементного клинкера. Эти выбросы могут быть уменьшены за счет снижения содержания клинкера в цементе, а также с помощью альтернативных методов производства цемента, таких как использование тонкодисперсных добавок на основе вторичного сырья промышленного производства и переработки горных пород: шлаков, зол, микрокремнезема, карбонатной муки. Присутствие в строительной смеси эффективных модифицирующих добавок может обеспечить снижение расхода цемента на 1 м<sup>3</sup> растворной или бетонной смеси до 15–30 %.

Вместе с тем в состав многих добавок, разрабатываемых на основе вторичного сырья, входят химические соединения, традиционно не используемые в строительстве, механизмы, действия которых на процессы гидратации и твердения цементных и смешанных систем исследованы недостаточно. Поэтому для получения эффективных модифицирующих добавок с использованием вторичного сырья необходима разработка технологий их подготовки, переработки, а также исследования процессов гидратации, твердения цементных вяжущих, обеспечивающих формирование прочностных свойств и долговечности композиционных материалов. Анализ литературных источников, посвященных данным проблемам, показывает, что большое количество местного сырья и вторичных ресурсов различных отраслей промышленности в большинстве регионов страны используется недостаточно [2, 16–23].

Таким образом, исследования по возможности использования вторичного сырья различных отраслей промышленности в качестве сырьевой базы для получения модифицирующих добавок, наполнителей и вяжущих материалов на современном уровне развития производства становятся не только актуальными, но и жизненно необходимыми, поскольку позволяют комплексно решать проблему повышения эффективности и качества строительного производства и снижать экологический ущерб окружающей среде.

Исследования в данной работе проводились с целью изучения возможности применения тонкодисперсных компонентов микрокальцита Дальнегогорского карьера и Ново-Ивановского карьера в качестве модифицирующих добавок в цементные системы.

#### Материалы и методы

Для проведения исследований использовались следующие материалы.

**Вяжущее:** портландцемент ЦЕМ I 42,5Н Топкинского цементного завода. Характеристики вяжущего

удовлетворяют требованиям ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия».

#### Модифицирующие добавки:

- микрокальцит Дальнегогорского горного карьера. Микрокальцит (МСа) является отходом производства при переработке мрамора. Содержание СаСО<sub>3</sub> – 92,7 %;
- микрокальцит, многотоннажный отход, образующийся при дроблении мрамора МК-5 по ТУ 5743-002-671431849-2015 на Ново-Ивановском карьере вблизи г. Полевского, ООО «Зверест».

Сравнительные характеристики исследуемых микрокальцитов по минералогическому составу и свойствам представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Минералогический состав и физические свойства микрокальцита

**Table 1.** Mineralogical composition and physical properties of microcalcite

Показатель/Index	Дальнегогорский карьер Dalnegorsky quarry	Ново-Ивановский карьер Novo-Ivanovo quarry
CaCO <sub>3</sub> , %	92,7	97–99
CaMg[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> , %	4,9	не более 0,3 no more than 0,3
SiO <sub>2</sub> , %	0,4	не более 0,2 no more than 0,2
SO <sub>3</sub> , %	0,080	–
FeS <sub>2</sub> , %	0,2	не более 0,1 no more than 0,1
Полевые шпаты/Feldspars, %	1	–
Гидроокислы железа Iron hydroxides, %	0,3	
Глинистые/Clayey	0,5	
Массовая доля летучих веществ, % Mass fraction of volatile substances, %	–	не более 0,3 no more than 0,3
Массовая доля веществ растворимых в воде, % Mass fraction of substances soluble in water, %		
Плотность (ISO 787/10), кг/м <sup>3</sup> Density (ISO 787/10), kg/m <sup>3</sup>	2620	2740
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	0,2	0,25

Анализ данных табл. 1 показывает, что состав исследуемых тонкодисперсных вторичных продуктов представлен преимущественно СаСО<sub>3</sub>, при этом более высокие значения содержания СаСО<sub>3</sub> (97–99 %) и величины удельной поверхности у микрокальцита Ново-Ивановского карьера, что может в большей степени влиять на свойства цементного камня.

**Заполнитель:** в качестве заполнителя использовался песок Виллинского месторождения Томского района с модулем крупности М<sub>к</sub>=1,8, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ».

Для оценки влияния добавки микрокальцита различных месторождений на свойства цементного камня готовились образцы-кубики 20×20×20 мм из цементного теста нормальной густоты, которые хранились в условиях (Т=20 ±2 °С, W=90–100 %) и испытывались на прочность в 1, 3, 7, 28 суток (ГОСТ 30744-2001).

Для изучения влияния добавок микрокальцита на свойства цементно-песчаного раствора формовались образцы-балочки 40×40×160 мм, контрольный и модифицированный, с маркой по подвижности Пк2 и Пк3. Содержание добавки принято 2,5 и 5 % от массы цемента. Образцы хранились в условиях ( $T=20 \pm 2$  °С,  $W=90-100$  %) и испытывались на изгиб и на сжатие в 1, 3, 7 и 28 сутки.

### Обсуждение результатов

В работе исследовано влияние двух видов микрокальцита на свойства цементного камня. Составы 1–3 (табл. 2) готовились с добавкой микрокальцита Дальнегорского горного карьера. Составы 4–6 (табл. 2) с микрокальцитом Ново-Ивановского карьера. Содержание добавки варьировалось от 2,5 до 7,5 %. Полученные результаты по значениям нормальной плотности (водопотребности) цементного теста и прочности при сжатии сравнивались с контрольными образцами.

Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что с введением микрокальцита водопотребность цементного теста возрастает, по сравнению с контрольным образцом (от 1 до 5 %). В большей степени это происходит при введении добавки микрокальцита

Ново-Ивановского карьера, что может быть связано с его большей, чем у кальцита Дальнегорского горного карьера, величиной удельной поверхности.

**Таблица 2.** Составы исследуемых образцов и водопотребность цементного теста

**Table 2.** Compositions of the studied samples and water demand of cement paste

№ состава Composition no.	ПЦ Portland cement, %	МСа, %	Нормальная плотность Normal density, %
Контрольный Control	100	–	26,75
1	97,5	2,5	27
2	95	5	27,25
3	92,5	7,5	27,75
4	97,50	2,5	27,7
5	95,00	5,0	28,0
6	92,50	7,5	28,2

Результаты испытаний затвердевших образцов цементного камня на определение предела прочности при сжатии в различные сроки твердения представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Прочность при сжатии цементного камня

**Table 3.** Compressive strength of cement stone

№ состава/Composition no.	R <sub>сж</sub> , МПа/MPa			
	сутки/day			
	1	3	7	28
Контрольный/Control	55,13	84,27	89,82	95,2
1	62,97 (+14,2 %)	38,5 (–54,3 %)	77,67 (–13,5 %)	97,08(+1,9 %)
2	49,36 (–10,5 %)	59,47 (–29,4 %)	68,84 (–23,4 %)	73,62(–22,6 %)
3	50,68 (–8 %)	48,97 (–41,9 %)	69,44 (–22,7 %)	72,51(–23,8 %)
4	63,84 (+15,8 %)	87,15 (+3,4 %)	95,36 (+6,2 %)	108,60 (+14,0 %)
5	67,45 (+22,3 %)	95,64 (+13,5 %)	103,11 (+14,8 %)	119,94 (+26,0 %)
6	69,45 (+25,9 %)	86,26 (+2,4 %)	96,16 (+7,0 %)	109,55 (+15,0 %)

Анализ результатов исследований (табл. 3) показал, что образцы цементного камня составов 1–3, несмотря на более низкую, чем у составов 4–6, водопотребность, показали существенное снижение предела прочности при сжатии, как в ранние, так и в поздние сроки твердения, что можно объяснить недостаточно высокой удельной поверхностью добавки микрокальцита Дальнегорского карьера для стимулирования гидратационных процессов твердения цементного камня. С введением микрокальцита Ново-Ивановского карьера (составы 4–6) с более высоким значением удельной поверхности предел прочности при сжатии увеличивается в 1 сутки от 15 до 25,9 %, на 28 суток до 26 %, по сравнению с контрольным составом во всем интервале значений вводимой добавки, достигая наибольшего эффекта при ее содержании 5 % (состав 5). Коэффициент вариации значений прочностных характеристик составляет не более 5 %.

Для установления влияния модифицирующей добавки микрокальцита на прочностные характеристики строительного раствора были проведены испытания цементно-песчаных образцов-балочек (40×40×160 мм) на изгиб и сжатие. Содержание добавки микрокаль-

цита принято 2,5 и 5 % от массы цемента. Для растворов смесей варьировалась марка по подвижности Пк2 и Пк3. Подвижность Пк2: в составах 1 и 2 применялся микрокальцит Дальнегорского карьера, в 3, 4 – Ново-Ивановского карьера. Подвижность Пк3: в составах 5 и 6 применялся микрокальцит Дальнегорского карьера, в 7 и 8 – Ново-Ивановского карьера. Составы и результаты испытаний растворов смесей приведены в табл. 4.

Затвердевшие образцы строительных растворов испытывались на изгиб и сжатие в 1, 3, 7 и 28 сутки.

Результаты исследований представлены на рис. 1–4.

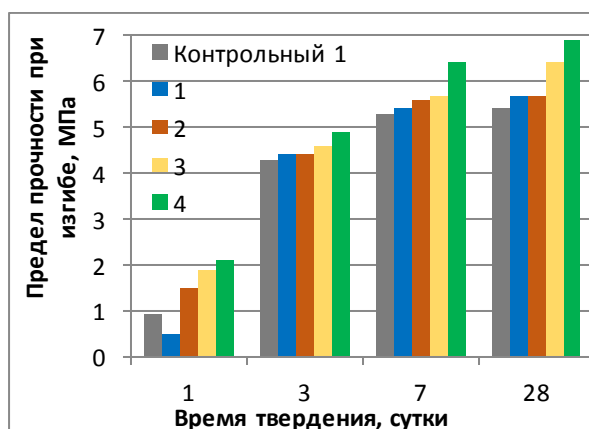
Представленные на диаграммах (рис. 1, 2) результаты показали стабильный прирост прочности у составов 3 и 4 в начальные сроки твердения (1, 3, 7 суток) – до 111 % при изгибе и до 200 % при сжатии. На 28 суток твердения состав 4, с содержанием добавки микрокальцита 5 % Ново-Ивановского карьера, показывает увеличение прочности на 28 % при изгибе и 29,5 % при сжатии, что также подтверждает эффективность этой добавки. У состава 2 прочность повышается лишь в 1 сутки, что позволяет предполагать, что микрокальцит Дальнегорского горного карьера в

количестве 5 % от массы цемента обладает свойствами ускорителя твердения.

**Таблица 4.** Составы исследуемых цементно-песчаных растворов и их характеристики

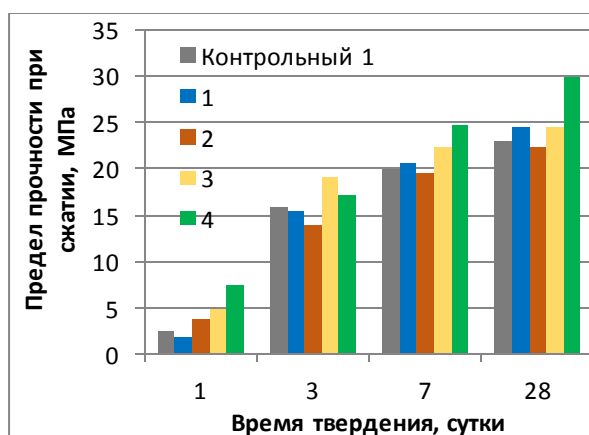
**Table 4.** Compositions of the studied cement-sand mortars and their characteristics

№ состава Composition no.	Цемент, г Cement, g	Песок, г Sand, g	МСа, %	В/Ц W/C	Осадка конуса, см, марка по подвижности Cone draft, cm, mobility mark
Контр. 1 для Пк2 Control 1, for Pk2	1665	5000	–	0,69	5,0 Пк2
1	1623		2,5	0,71	6,0 Пк2
2	1582		5	0,73	6,0 Пк2
3	1623		2,5	0,71	6,5 Пк2
4	1582		5	0,73	6,5 Пк2
Контр. 2 для Пк3 Control 2, for Pk3	1665		–	0,76	11,0 Пк3
5	1623		2,5	0,78	8,5 Пк3
6	1582		5	0,80	10,0 Пк3
7	1623		2,5	0,78	10,0 Пк3
8	1582		5	0,80	11,5 Пк3



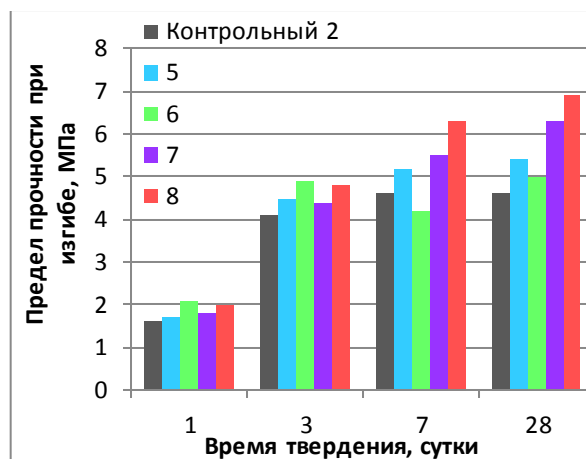
**Рис. 1.** Прочность при изгибе цементно-песчаных образцов с подвижностью Пк2

**Fig. 1.** Bending strength of cement-sand specimens with mobility Pk2



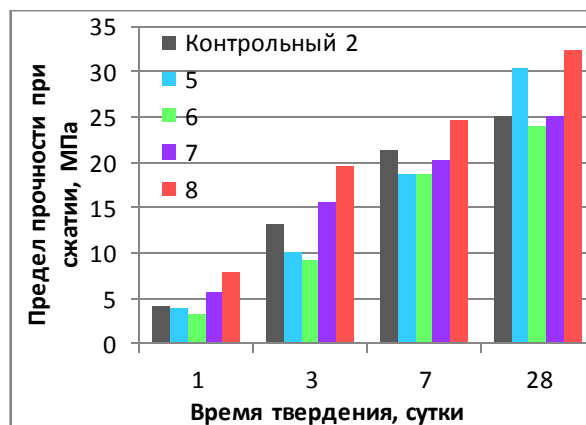
**Рис. 2.** Прочность при сжатии цементно-песчаных образцов с подвижностью Пк2

**Fig. 2.** Compressive strength of cement-sand samples with mobility Pk2



**Рис. 3.** Прочность при изгибе цементно-песчаных образцов с подвижностью Пк3

**Fig. 3.** Bending strength of cement-sand specimens with mobility Pk3



**Рис. 4.** Прочность при сжатии цементно-песчаных образцов с подвижностью Пк3

**Fig. 4.** Compressive strength of cement-sand samples with mobility Pk3

Анализ данных, представленных на рис. 3, 4, показал стабильный рост прочности на образцах состава 8 с содержанием добавки микрокальцита Ново-Ивановского карьера в количестве 5 % от массы цемента во всех сроках твердения. На 28 суток твердения прочность образцов состава 8 при сжатии увеличилась на 29 %, при изгибе – на 50 %, по сравнению с контрольным составом. Марка по подвижности не влияет на повышение эксплуатационных характеристик раствора. При изменении подвижности раствора у составов 5, 6, с микрокальцитом Дальнегогорского горного карьера, прочность в ранние сроки ниже, чем у контрольного. Но к 28 суткам у состава 5 с добавкой микрокальцита 2,5 % наблюдается прирост прочности при изгибе на 17 %, при сжатии – на 21,5 %.

Плотность образцов цементного камня составляет для контрольного 2118 кг/м<sup>3</sup> для модифицированного – 2138–2140 кг/м<sup>3</sup>. Значение средней плотности образцов цементного камня с добавкой микрокальцита увеличивается по сравнению с контрольными данными, что позволяет предполагать формирование более плотной структуры цементного камня и раствора

и объяснить увеличение их прочностных характеристик.

Полученные результаты определения прочностных характеристик цементного камня и цементно-песчаного раствора показали возможности использования микрокальцита Ново-Ивановского карьера в количестве 5 % от массы цемента как модифицирующую добавку, позволяющую повысить прочностные характеристики.

Добавка микрокальцита Дальнегорского горного карьера не показала такой же эффективности по кри-

терию прочности, что связано с меньшим значением его удельной поверхности и с более низким содержанием основного компонента –  $\text{CaCO}_3$ . В перспективе возможны исследования влияния данной добавки на свойства цемента после механической активации (помол).

Для оценки возможных фазовых изменений, происходящих в цементной системе с микрокальцитом Ново-Ивановского карьера, в интервале температур от 20 до 1000 °C проведен термический анализ (рис. 5).

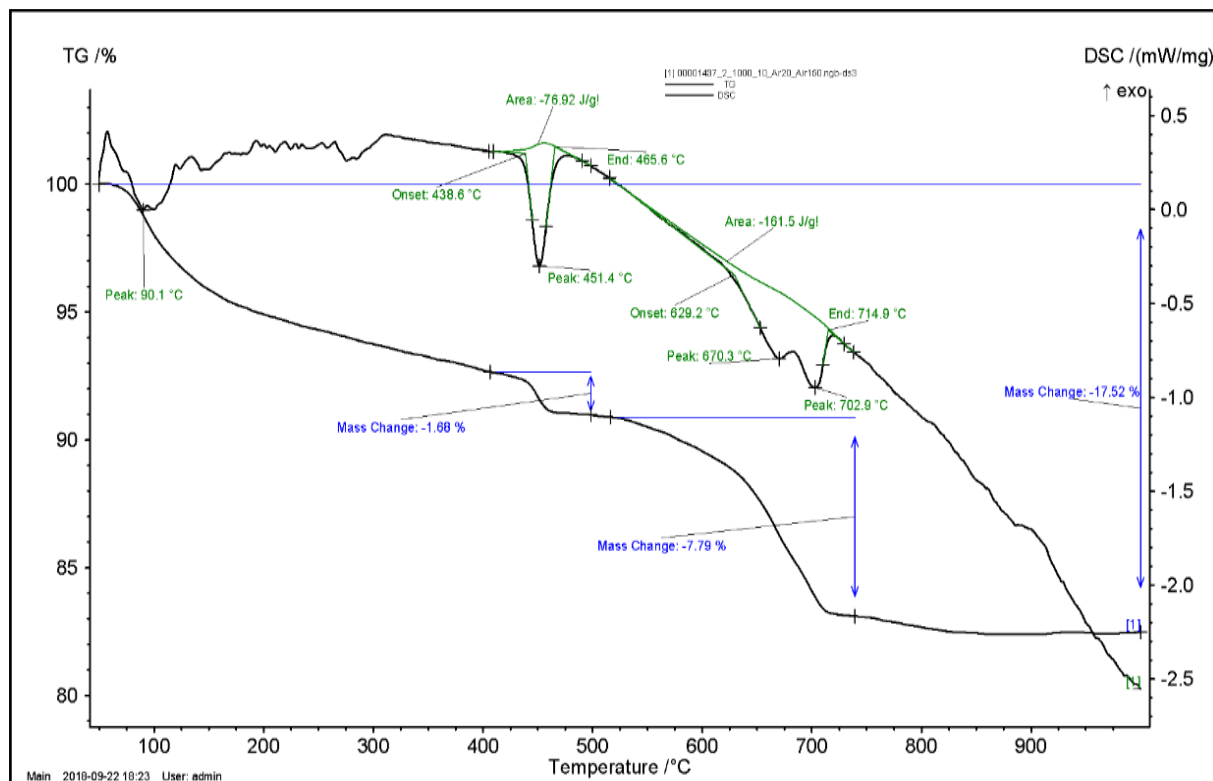


Рис. 5. Термограмма цементного камня с добавкой МСа  
 Fig. 5. Termogram of cement stone with the addition of MCA

Эндоэффект при 90 °C с потерей массы 8 % связан с удалением слабосвязанной воды. Эндоэффект при температуре 451 °C соответствует разложению  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При 670 °C происходит дегидратация тоберморитоподобных гидросиликатов кальция, а при 702 °C возможно начало декарбонизации микрокальцита. Снижение температуры декарбонизации микрокальцита может быть связано с его высокой удельной поверхностью.

На рис. 6 представлены рентгенограммы исследуемых образцов. Сравнение рентгенограмм образцов цементного камня с добавкой микрокальцита и контрольного подтверждает возможность образования новых кристаллических фаз в цементном камне. С введением добавки микрокальцита в гидратированном цементе идентифицируются дополнительные пики низкоосновных гидросиликатов кальция, сходных по структуре с афвиллитом  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  ( $d/n=1,924 \cdot 10^{-10}\text{м}$ ).

Кроме того, в модифицированном цементном камне появляются пики тоберморитоподобных соединений  $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$  ( $d/n=3,02; 3,34; 2,61 \cdot 10^{-10}\text{м}$ ), гидрокربосиликат кальция ( $d/n=1,68 \cdot 10^{-10}\text{м}$ ), что, вероятно, и обеспечивает повышение прочности цементного камня. Интенсивность пиков  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в модифицированном цементном камне снизилась по сравнению с контрольным образцом.

Для подтверждения полученных результатов влияния добавки на формирование структуры цементного камня проведен электронно-микроскопический анализ образцов. Анализ данных на снимке (рис. 7, б) показывает, что введение добавки МСа в цементную матрицу обеспечивает образование низкоосновных гидросиликатов кальция, стабильных высокоосновных гидроалюминатов кальция с разрозненной игольчатой структурой, затягивающей поры, обеспечивает повышение плотности микроструктуры и увеличение центров кристаллизации.

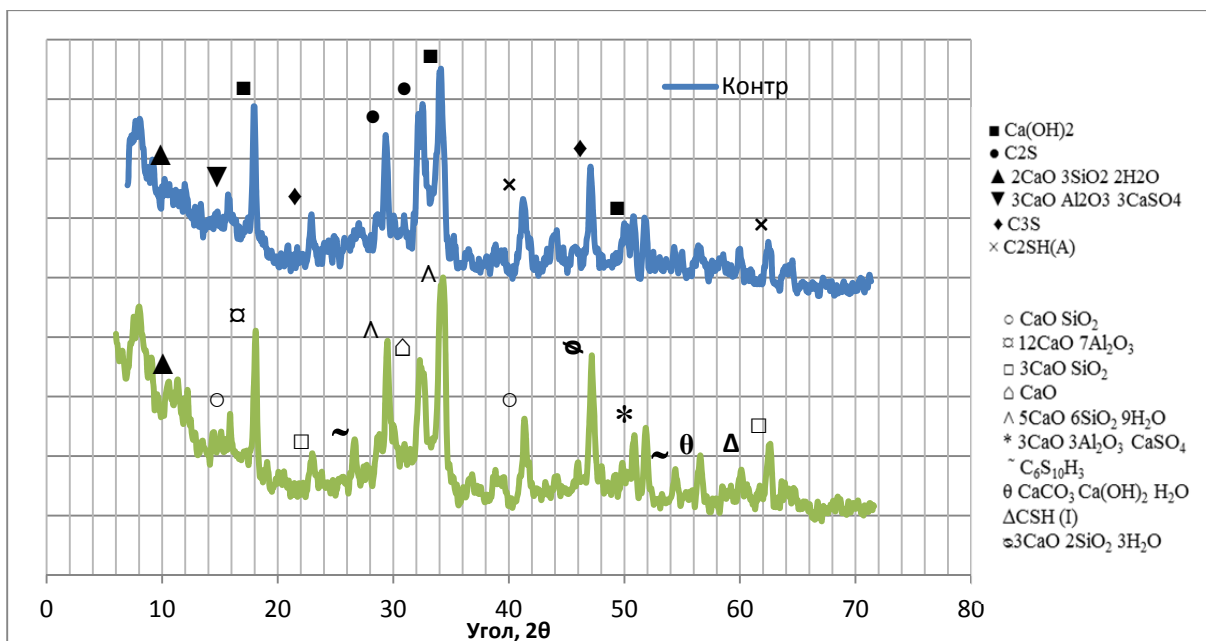
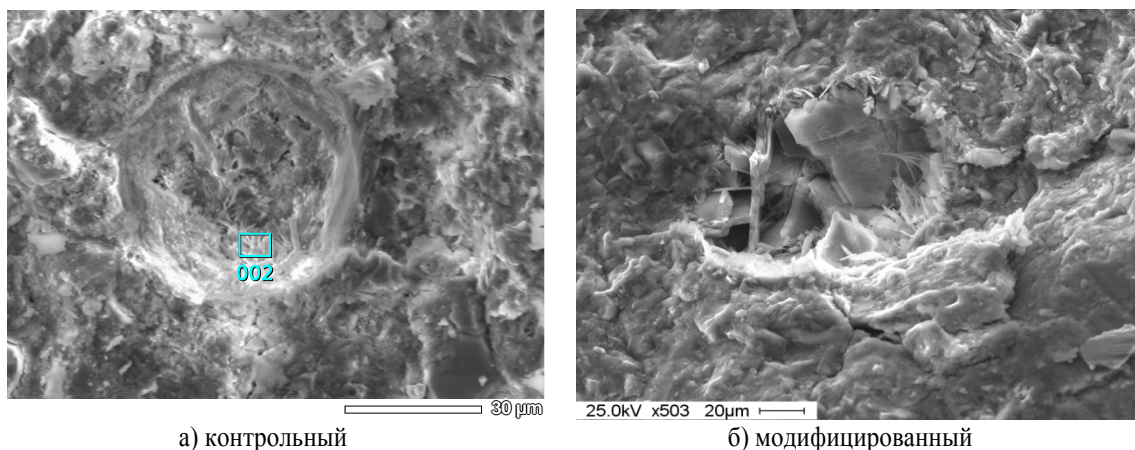


Рис. 6. Рентгенограмма цементного камня, модифицированного добавкой МСа 5 %

Fig. 6. Radiograph of cement stone modified with the addition of MCa 5 %



а) контрольный

б) модифицированный

Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок цементного камня, модифицированного добавкой микрокальцита

Fig. 7. Electron microscopic image of cement stone modified with the addition of microcalcite

### Закключение

Полученные результаты исследований позволили установить возможность рационального использования карбонатных отходов (микрокальцита) горнодобывающих предприятий как эффективную добавку в цементные композиции, что позволит существенно снизить нагрузку на сырьевую базу и внести вклад в решение экологических проблем. Представленные сравнительные результаты исследований по влиянию добавки микрокальцита разных месторождений на свойства цементных систем показывают, что введение добавки микрокальцита (МСа) при ее оптимальном значении обеспечивает существенное повышение

предела прочности при изгибе и сжатии цементного камня и строительного раствора. Эффективность влияния добавки микрокальцита на свойства цементных композиций зависит от его минералогического состава и величины удельной поверхности. Введение добавки микрокальцита способствует появлению дополнительных центров кристаллизации при твердении цементного теста, образованию дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотняет структуру цементного камня и раствора.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисов Ю.С., Асосков Ю.Ф. О некоторых путях энерго- и ресурсосбережения в производстве бетонных изделий // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 3. – С. 166–174.
2. Ильина Л.В., Сидоркович Ю.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства сухих строительных смесей // Строительство и архитектура. – 2018. – № 10. – С. 87–91.

3. Порошковые бетоны с применением техногенного сырья / А.Д. Толстой, В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, И.А. Ковалева // Вестник МГСУ. – 2015. – № 11. – С. 101–109.
4. Саркисов Ю.С., Горленко Н.П. Этическая приемлемость возможности применения на практике строительных материалов и технологий // Инвестиции, градостроительство, недвижимость как драйверы социально-экономического развития территории и повышения качества жизни населения: Материалы XI Международной научно-практической конференции. В 2-х ч. / под ред. Т.Ю. Овсянниковой, И.Р. Салагор. – Томск, 2021. – С. 618–624.
5. Дорогобид Д.Н., Букин И.В. Применение комплексных модифицирующих добавок и их влияние на энергосбережение при производстве строительных материалов и изделий // Омский научный вестник. – 2010. – № 3. – С. 304–307.
6. Ткач Е.В., Темирканов Р.И., Ткач С.А. Комплексное исследование модифицированного бетона на основе активированного микрокремнезема совместно с микроармирующим волокном для повышения эксплуатационных характеристик // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 5. – С. 215–226.
7. Управление технологическими процессами производства модифицированных бетонов / А.И. Кудяков, В.А. Кудяков, С.А. Лукьянчиков, К.Л. Кудяков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 6. – С. 116–126.
8. Oshio A., Sone T., Matsui A. Properties of concrete containing mineral powders // Cement Association of Japan Review. – 1987. – P. 114–117.
9. Wakizaka Y., Morya S., Kawano H. Relationship between mineral assemblages of rocks and their alkali reactivities // Cement Association of Japan Review. – 1987. – P. 292–295.
10. Scrivener K.L., Kirkpatrick R.J. Innovation in use and research on cementitious material // Cem. Concr. Res. – 2008. – № 38 (2). – P. 128–136.
11. Leblanc J.L. Filled polymers: science and industrial applications. – New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. – 428 p.
12. Particulate-filled polymer composites. 2nd ed. / Ed. by R. Rother. – New York: Kluwer, Rapra Technology Limited, 2008. – 560 p.
13. Alam M.A., Sherif E.-S.M., Al-Zahrani S.M. Fabrication of various epoxy coatings for offshore applications and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior // International Journal of Electrochemical Science. – 2013. – V. 8. – № 3. – P. 3121–3131.
14. Neilsen L. Mechanical properties of polymers and composites. – NY: Marcel Dekker, inc., 1974. – 556 p.
15. Загороднюк Л.Х., Гридчин А.М., Лесовик В.С. Тенденции развития производства сухих строительных смесей в России // Строительство и архитектура. – 2016. – № 12. – С. 6–14.
16. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A. Effective polyfunctional additive for composite materials based on cement // Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering / ed. by S.V. Klyuev. – 2022. – V. 173. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17) (дата обращения: 15.09.2022).
17. Комплексные модифицирующие добавки для строительных смесей на цементной основе / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко, Е.А. Сорокина, Н.О. Копаница // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2019. – Т. 21. – № 6. – С. 140–148. DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148
18. Демьяненко О.В., Куликова А.А., Копаница Н.О. Оценка влияния комплексной полифункциональной добавки на эксплуатационные характеристики цементного камня и бетона // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – Т. 22. – № 5. – С. 139–152. DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-5-139-152
19. Влияние комплексных модифицирующих добавок на эксплуатационные свойства тяжелого бетона / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова, Н.О. Копаница, А.Г. Петров // Известия вузов. Строительство. – 2021. – № 5. – С. 23–32 DOI: 10.32683/0536-1052-2021-749-5-23-32
20. Тараканов О.В. Сухие строительные смеси с использованием местных сырьевых материалов // Доклады конференции BALTIMIX 2005. – 2005. URL: [http://www.baltimix.ru/confer/confer\\_archive/reports/doclad05/kronadug\\_tarajanov.php](http://www.baltimix.ru/confer/confer_archive/reports/doclad05/kronadug_tarajanov.php) (дата обращения: 15.09.2022).
21. Myhre B. Microsilica in refractory castables. How does microsilica quality influence performance // UNITECR'05: 9th Biennial Worldwide congress on refractories. – Orlando, Florida, USA, 2005. – P. 191–195.
22. Kjellsen K.O., Lagerblad B. Influence of natural minerals in the filler fraction on hydration and properties of mortars. – Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1995. – 41 p.
23. Filled epoxy composites based on polyfraction microcalcite / T.A. Nizina, J.A. Sokolova, A.N. Chernov, D.R. Nizin, A.I. Popova, N.S. Kanaeva // Magazine of Civil Engineering. – 2018. – V. 83 (7). – P. 83–91. DOI: 10.18720/MCE.83.8.

Поступила: 17.10.2022 г.

Дата рецензирования: 15.11.2022 г.

#### Информация об авторах

**Копаница Н.О.**, доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета.

**Демьяненко О.В.**, старший преподаватель кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета.

**Куликова А.А.**, аспирант кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета.

UDC 691.54

## COMPLEX ADDITIVES BASED ON SECONDARY RESOURCES FOR MODIFICATION OF CEMENT COMPOSITES

Natalya O. Kopanitsa<sup>1</sup>,  
kopanitsa@mail.ru

Olga V. Demyanenko<sup>1</sup>,  
demyanenko.olga.v@gmail.com

Anzhelika A. Kulikova<sup>1</sup>,  
lika.panda.19@gmail.com

<sup>1</sup> Tomsk State University of Architecture and Building,  
2, Solyanaya square, Tomsk, 634003, Russia

**The relevance** of the research is caused by the importance of the problem of rational use of natural resources in the production of composite building materials. The ability to replace natural raw materials: limestone, clay, sand in the production of cement binders, concretes and mortars with production waste will significantly reduce the load on the raw material base. A serious environmental problem for mining enterprises is the disposal of stone crushing waste. The use of inorganic wastes of various chemical composition makes it possible to control the processes of structure formation and hardening of filled cement systems and to obtain composite materials with high physical and mechanical properties.

**The main aim** is to scientifically substantiate and explore the possibility of using waste from mining enterprises as a component for the production of modifying additives in cement systems.

**Objects:** modified cement stone; modified cement-sand mortars.

**Methods:** determination of the mobility of mixtures, flexural and compressive strength according to SS; thermal analysis; electron microscopy.

**Results.** The paper introduces the results of studies on the effect of adding microcalcite from different deposits on the properties of cement systems. It is shown that the addition of microcalcite (MCA) additive from the Dalnegorsk mining quarry increases the compressive strength of cement stone on the first day by 16 %, but on days 3 and 7, the strength of the modified samples decreases relative to the control samples. The introduction of the MCA additive of the Novo-Ivanovsky quarry, near the town of Polevskoy, Everest LLC in the amount of 5 wt. % of cement significantly increases the compressive strength of the cement stone, promotes the formation of an additional amount of low-basic calcium hydrosilicates, stable high-basic calcium hydroaluminates with an overgrown needle-like structure, tightening pores.

### Key words:

Binder, cement compositions, microcalcite, modifying additives, secondary resources.

The research was supported by the State task of the Ministry of Science and Higher Education RF FEMN-2022-0001.

### REFERENCES

1. Sarkisov Yu.S. On some ways of energy and resource saving in the production of concrete products. *Vestnik TGASU*, 2010, no. 3. pp. 166–174.
2. Ilina L.V., Sidorkovich Yu.V. Influence of modifying additives on the properties of dry building mixtures. *Stroitelstvo i arkhitektura*, 2018, no. 10, pp. 87–91. In Rus.
3. Tolstoj A.D., Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.H., Kovaleva I.A. Powder concretes using technogenic raw materials. *Vestnik MGSU*, 2015, no. 11, pp. 101–109. In Rus.
4. Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P. Eticheskaya priemlest vozmozhnosti primeneniya na praktike stroitelnykh materialov i tekhnologii [Ethical acceptability of the possibility of practical application of building materials and technologies]. *Investitscii, gradostroitelstvo, nedvizhimost kak drayvery sotsialno-ekonomicheskogo razvitiya territorii i povysheniya kachestva zhizni naseleniya. Materialy XI Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Investments, urban planning, real estate as drivers of the socio-economic development of the territory and improving the quality of life of the population. Materials of the XI International Scientific and Practical Conference]. Tomsk, 2021. pp. 618–624.
5. Dorogobid D.N., Bukin I.V. The use of complex modifying additives and their impact on energy saving in the production of building materials and products. *Omskiy nauchny vestnik*, 2010, no. 3, pp. 304–307. In Rus.
6. Tkach E.V., Temirkanov R.I., Tkach S.A. Comprehensive study of modified concrete based on activated microsilica together with micro-reinforcing fiber to improve performance. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 5, pp. 215–226. In Rus.
7. Kudyakov A.I., Kudyakov V.A., Lukyanchikov S.A., Kudyakov K.L. Control of technological processes for the production of modified concrete. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2017, no. 6, pp. 116–126. In Rus.
8. Oshio A., Sone T., Matsui A. Properties of concrete containing mineral powders. *Cement Association of Japan Review*, 1987, pp. 114–117.
9. Wakizaka Y., Morya S., Kawano H. Relationship between mineral assemblages of rocks and their alkali reactivities. *Cement Association of Japan Review*, 1987, pp. 292–295.
10. Scrivener K.L., Kirkpatrick R.J. Innovation in use and research on cementitious material. *Cem. Concr. Res*, 2008, no. 38 (2), pp. 128–136.
11. Leblanc J.L. *Filled polymers: science and industrial applications*. New York, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. 428 p.
12. *Particulate-filled polymer composites*. 2<sup>nd</sup> ed. Ed. by R. Roth. New York, Knovel, Rapra Technology Limited, 2008. 560 p.
13. Alam M.A., Sherif E.-S.M., Al-Zahrani S.M. Fabrication of various epoxy coatings for offshore applications and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, vol. 8, no. 3, pp. 3121–3131.
14. Neilsen L. *Mechanical properties of polymers and composites*. NY, Marcel Dekker, inc., 1974. 556 p.
15. Zagorodnyuk L.Kh., Gridchin A.M., Lesovik V.S. Trends in the development of the production of dry building mixtures in Russia. *Stroitelstvo i arkhitektura*, 2016, no. 12, pp. 6–14. In Rus.

16. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A. Effective polyfunctional additive for composite materials based on cement. *Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering*. Ed. by S.V. Klyuev. 2022, vol. 173. Available at: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17) (accessed: 15 September 2022).
17. Kulikova A.A., Demyanenko O.V., Sorokina E.A., Kopanitsa N.O. Complex modifying additives for building mixtures based on cement. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2019, vol. 21, no. 6, pp. 140–148. In Rus. DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148.
18. Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Kopanitsa N.O. Evaluation of the influence of a complex multifunctional additive on the performance characteristics of cement stone and concrete. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2020, vol. 22, no. 5, pp. 139–152. In Rus. DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-5-139-152.
19. Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Kopanitsa N.O., Petrov A.G. Influence of complex modifying additives on the operational properties of heavy concrete. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, 2021, no. 5, pp. 23–32. In Rus. DOI: 10.32683/0536-1052-2021-749-5-23-32.
20. Tarakanov O.V. Sukhie stroitelnye smesi s ispolzovaniem mestnykh syryevykh materialov [Dry building mixes with the use of local raw materials]. *Reports of the BALTIMIX conference 2005*. 2005. Available at: [http://www.baltimix.ru/confer/confer\\_archive/reports/doklad05/kronadug\\_tarakanov.php](http://www.baltimix.ru/confer/confer_archive/reports/doklad05/kronadug_tarakanov.php) (accessed 15 September 2022).
21. Myhre B. Microsilica in refractory castables. How does microsilica quality influence performance. *UNITECR'05: 9<sup>th</sup> Biennial Worldwide congress on refractories*. Orlando, Florida, USA, 2005. pp. 191–195.
22. Kjellsen K.O., Lagerblad B. *Influence of natural minerals in the filler fraction on hydration and properties of mortars*. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1995. 41 p.
23. Nizina T.A., Sokolova J.A., Chernov A.N., Nizin D.R., Popova A.I., Kanaeva N.S. Filled epoxy composites based on polyfraction microcalcite. *Magazine of Civil Engineering*, 2018, vol. 83 (7), pp. 83–91. DOI: 10.18720/MCE.83.8.

Received: 17 October 2022.

Reviewed: 15 November 2022.

#### Information about the authors

**Natalya O. Kopanitsa**, Dr. Sc., professor, Tomsk State University of Architecture and Building.

**Olga V. Demyanenko**, senior lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building.

**Anzhelika A. Kulikova**, post-graduate student, Tomsk State University of Architecture and Building.