

УДК 666.942

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.33

Научная специальность ВАК: 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки)

EDN EGJGSX

DOI 10.62980/2076-0655-2025-16-28

СОЗДАНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДНОГО ЦЕМЕНТА – ШАГ К ЗЕЛЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Смольская Е.А.¹, Потапова Е.Н.¹, Волосатова А.А.², Рудомазин В.В.²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

² Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики»

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены проблемы ресурсоемкости производства цемента и бетона, которые могут привести к непоправимым климатическим изменениям. Показана необходимость использования устойчивых и эффективных методов для снижения выбросов CO₂ в цементной промышленности и перехода к менее углеродоемкому производству. Обсуждена стратегия сокращения выбросов CO₂, в том числе частичная замена портландцементного клинкера дополнительными вяжущими материалами (SCM), которая на сегодня является наиболее легкодостижимой. Процессы получения и использования SCM подробно проанализированы с точки зрения их влияния на выбросы CO₂, энергопотребление и структуру цементного камня. В статье в качестве дополнительных вяжущих материалов для замены части клинкера рассматривается применение термообработанных глин, мергеля, рисовой шелухи и отходов очистки сточных вод. Представленные результаты исследований подтверждают, что цементы с использованием таких материалов могут снизить содержание клинкера в цементе до 50 % без потери прочностных характеристик. Использование некондиционных глин, мергеля, рисовой шелухи и отходов очистки сточных вод будет способствовать созданию экономики замкнутого цикла. Обсуждается важность дальнейших исследований по морозостойкости, коррозионной стойкости и сертификации цементов и бетонов на основе дополнительных вяжущих материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: низкоуглеродный цемент, энергоэффективность, дополнительные вяжущие материалы, термообработанная глина, мергель

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Смольская Е.А., Потапова Е.Н., Волосатова А.А., Рудомазин В.В. Создание низкоуглеродного цемента – шаг к зеленой трансформации цементной промышленности // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 1. – С. 16 – 28. DOI 10.62980/2076-0655-2025-16-28, EDN EGJGSX

Type of article - scientific article

OECD 2.04 Chemical engineering

II ENGINEERING, CHEMICAL

EDN EGJGSX

DOI 10.62980/2076-0655-2025-16-28

CREATING LOW-CARBON CEMENT - A STEP TOWARDS A GREEN TRANSFORMATION OF THE CEMENT INDUSTRY

Smolskaya E.A.¹, Potapova E.N.¹, Volosatova A.A.², Rudomazin V.V.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² Research Institute «Environmental Industrial Policy Centre»

ABSTRACT

The article discusses the resource-intensive problems of cement and concrete production, which can lead to irreparable climate change. The authors show the need for sustainable and efficient methods to reduce CO₂ emissions in the cement industry and move towards less carbon-intensive production. The article discusses a strategy for reducing CO₂ emissions. The authors show that partial replacement of Portland cement clinker with Supplementary cementitious materials (SCMs) is currently the most easily achievable. The processes for the production and use of SCMs are analyzed in detail in terms of their impact on CO₂ emissions, energy consumption and cement stone structure. In the paper, the use of heat-treated clays, marl, rice husks and wastewater treatment wastes are considered as supplementary binding materials to replace part of the clinker. The presented research results confirm that cements using such materials can reduce clinker content in cement up to 50% without loss of strength properties. The use of substandard clays, marl, rice husks and wastewater treatment waste will contribute to a closed-loop economy. The authors discuss the importance of further research on frost resistance, corrosion resistance and certification of cements and concretes based on Supplementary cementitious materials.

KEY WORDS: low-carbon cement, energy efficiency, supplementary cementitious materials, heat-treated clay, marl

FOR CITATION: Smolskaya E.A., Potapova E.N., Volosatova A.A., Rudomazin V.V. Creating low-carbon cement - a step towards a green transformation of the cement industry // Technique and technology of silicates. – 2025. Vol. – 32, No1. – Pp. 16 – 28. DOI 10.62980/2076-0655-2025-16-28, EDN EGJGSX

ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько тысяч лет бетон зарекомендовал себя в качестве почти идеального строительного материала и практически повсеместно встречается в нашей рукотворной среде – от Пантеона в Риме до самых высоких небоскребов в мире. Бетон используется чаще, чем любой другой материал на Земле, за исключением воды, поэтому объем его применения имеет огромные масштабы. К сожалению, то же самое можно сказать и о его климатическом следе. Из-за большого количества тепла и химических реакций при производстве цемента ежегодно выделяется около 4 млрд. метрических тонн CO₂, что составляет примерно 8 % от общемирового потока антропогенных выбросов CO₂ [1-3]. Рост численности населения и урбанизации в мире в сочетании с потребностями в развитии инфраструктуры будет и дальше увеличивать спрос на цемент и бетон. Ожидается, что к 2050 году мировое производство цемента вырастет на 12–23 % по сравнению с текущим уровнем.

Изменение климата – это глобальная чрезвычайная ситуация, которая выходит за рамки национальных границ и требует международного сотрудничества. В 2015 году ООН была принята Рамочная конвенция по климату и изменение Парижского соглашения, направленного на ограничение повышения средней глобальной температуры до 1,5 °C [4]. Несмотря на обязательства по Парижскому соглашению, ограничение глобального потепления до 1,5 °C недостижимо без немедленного и значительного сокращения выбросов во всех отраслях промышленности – выбросы CO₂ должны сократиться к 2030 году почти вдвое и быть сведены к нулю к 2050 году. По состоянию на ноябрь 2022 года около 140 стран заявили или рассматривали возможность достижения целевых показателей чистого нулевого уровня выбросов, что составляет около 90 % глобальных выбросов [5].

Цементный сектор является третьим по величине промышленным потребителем энергии, на его долю приходится 7 % мирового промышленного потребления энергии (10,7 эксаджоулей [ЭДж]) [6]. Для производства цемента требуется большое количество энергии: почти 83 % всей энергии используется для неметаллических полезных ископаемых [7], что составляет примерно 90 % общей энергии, затрачиваемой на производство бетона [8]. При этом, наибольшее количество энергии расходуется на стадии получения (обжига) клинкера; этот же этап является самым углеродоемким [9-10].

Обычный портландцемент содержит более 90 % клинкера, получаемого путем обжига глины и известняка, который сразу же после обжига измельчается в порошок с добавлением 3–5 % гипса. Этот процесс генерирует 842 кг CO₂ на тонну клинкера [11], то есть на каждую тонну произведенного цемента приходится примерно 0,8 тонны выбросов CO₂ [12]. Из этого количества на сжигание ископаемого топлива приходится примерно 40 % CO₂, а остальная часть – это разложение известняка при обжиге (CaCO₃ → CaO + CO₂). По данным Международного энергетического агентства (МЭА), 60 % этих выбросов приходится на процесс обжига при разложении известняка, а 40 % – на потребление энергии. Следовательно, производство цемента сопровождается огромными выбросами CO₂, что затрудняет достижение углеродной нейтральности в этой отрасли. Поэтому критически необходимо обеспечить внедрение устойчивых методов и

INTRODUCTION

Over the past few thousand years, concrete has established itself as a near-perfect building material and is almost ubiquitous in our built environment, from the Pantheon in Rome to the tallest skyscrapers in the world. Concrete is used more often than any other material on Earth, with the exception of water, so the scope of its use is enormous. Unfortunately, the same can be said for its climate footprint. Due to the large amount of heat and chemical reactions, cement production emits about 4 billion metric tons of CO₂ annually, which is about 8% of the global anthropogenic CO₂ emissions [1-3]. Global population growth and urbanization coupled with infrastructure development needs will further increase the demand for cement and concrete. It is expected that by 2050, global cement production will grow by 12-23% compared to the current level.

Climate change is a global emergency that transcends national boundaries and requires international cooperation. In 2015, the United Nations adopted the Framework Convention on Climate Change and a modification of the Paris Agreement aimed at limiting the increase in global average temperature to 1.5 °C [4]. Despite commitments under the Paris Agreement, limiting global warming to 1.5 °C is unachievable without immediate and significant emission reductions across all industries - CO₂ emissions must be nearly halved by 2030 and reduced to zero by 2050. As of November 2022, about 140 countries have stated or were considering net zero emission targets, representing about 90% of global emissions [5].

The cement sector is the third largest industrial energy consumer, accounting for 7% of the world's industrial energy consumption (10.7 exajoules [EJ]) [6]. Cement production requires a large amount of energy: almost 83% of the total energy used for non-metallic minerals [7], which is about 90% of the total energy used for concrete production [8]. At the same time, the largest amount of energy is consumed at the clinker production (roasting) stage, which is the most carbon-intensive stage [9-10].

Conventional Portland cement contains more than 90% clinker, which is produced by firing clay and limestone, which is ground into powder immediately after firing with 3-5% gypsum. This process generates 842 kg of CO₂ per ton of clinker [11], which means that for every ton of cement produced, approximately 0.8 tons of CO₂ emissions are generated [12]. Of this amount, the combustion of fossil fuels accounts for about 40 % of CO₂ and the rest is the decomposition of limestone during firing (CaCO₃ → CaO + CO₂). According to the International Energy Agency (IEA), 60 % of these emissions come from the roasting process of limestone decomposition and 40 % from energy consumption. Consequently, cement production involves huge CO₂ emissions, making it difficult to achieve carbon neutrality in the industry. Therefore, it is critical to ensure the implementation of sustainable methods and measures to reduce CO₂ emissions from cement production [9].

мер по сокращению выбросов CO₂ при производстве цемента [9].

Для каждой страны характерен свой путь развития и стратегии по снижению выбросов парниковых газов. Однако общим является то, что для достижения нулевого уровня нетто-выбросов CO₂ к 2050 году выбросы необходимо сокращать, действуя на каждом этапе цепочки создания стоимости, включая клинкер, цемент, бетонное строительство и повторную карбонизацию [13-15].

Для сокращения выбросов CO₂ на сегодняшний день существует ряд стратегий, затрагивающих энергоэффективность в процессе производства; смену топлива при обжиге клинкера, использование технологий улавливания и хранения углерода (CCS) и улавливания и использования углерода (CCU), замену части клинкера минеральными добавками или дополнительными цементирующими материалами (SCM), эффективное использование цемента и использование переработанного бетона (FRC) [6, 16]. При этом экономика замкнутого цикла должна быть приоритетом в дорожной карте, поскольку она является наименее затратной и может обеспечить более 30 % сокращения выбросов CO₂ [17]. На рисунке 1 показан вклад отдельных мероприятий в сокращение выбросов CO₂.

РИСУНОК 1

СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ CO₂ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА ЗА СЧЕТ РАЗЛИЧНЫХ МЕРОПРИЯТИЙ по [6]

Figure 1

Reduction of CO₂ emissions from cement production through various measures by [6]

Как видно из рисунка 1, за инновационными технологиями CCS и CCU, которые на сегодня еще не разработаны в промышленных масштабах, стоят технологии по снижению содержания клинкера в цементе. Цементный клинкер является основным компонентом большинства видов цемента, он способствует твердению цемента при взаимодействии с водой. Массовая доля клинкера в цементе определяется как отношение клинкера к цементу (клинкер-фактор).

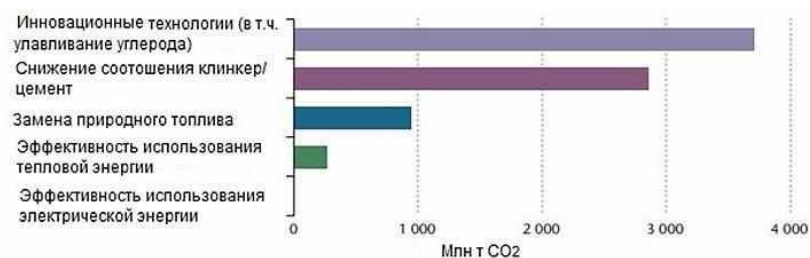
По региональным данным и оценкам МЭА, соотношение клинкера к цементу в 2014 году варьировало в интервале от 0,57 (Китай) до 0,87 (Евразия) и составило 0,65 по всему миру. Предполагается, что к 2050 году соотношение клинкера к цементу составит 0,60 за счет более широкого использования многокомпонентных цементов. При этом, содержания CO₂ в цементе за этот период снизится на 30 %, достигнув в среднем по миру 0,24 т CO₂ на тонну цемента [6].

Соотношение клинкера и цемента определяется региональными стандартами, которые определяют количество цемента, которое должно быть добавлено в бетонные изделия для обеспечения требуемых механических свойств и долговечности при различных конечных применениях. Обычный цемент обычно содержит более 90 % клинкера. Смесевые многокомпонентные цементы с более низким соотношением клинкера к цементу требуют меньшего количества клинкера и, следовательно, при производстве выделяют меньше CO₂.

Эффективная стратегия снижения выбросов CO₂ – замена части клинкера дополнительными вяжущими материалами

Each country has its own development pathway and strategies for reducing greenhouse gas emissions. However, what is common is that in order to achieve zero net CO₂ emissions by 2050, emissions must be reduced at every stage of the value chain, including clinker, cement, concrete construction and re-carbonization [13-15].

To reduce CO₂ emissions, there are a number of strategies available today that address energy efficiency in the production process; fuel switching during clinker firing, use of carbon capture and storage (CCS) and carbon capture and utilization (CCU) technologies, replacement of part of the clinker with mineral additives or supplementary cementitious materials (SCM), efficient use of cement and use of recycled concrete (FRC) [6, 16]. At the same time, the closed-loop economy should be prioritized in the roadmap as it is the least costly and can achieve more than 30% CO₂ emission reductions [17]. Figure 1 shows the contribution of individual measures to the reduction of CO₂ emissions.



As shown in Figure 1, the innovative CCS and CCU technologies, which have not yet been developed on an industrial scale, are behind the innovative technologies to reduce the clinker content of cement. Cement clinker is the main component of most cements and contributes to cement hardening when it interacts with water. The mass fraction of clinker in cement is defined as the ratio of clinker to cement (clinker factor).

According to regional data and IEA estimates, the clinker-to-cement ratio in 2014 ranged from 0.57 (China) to 0.87 (Eurasia) and was 0.65 globally. The clinker-to-cement ratio is expected to reach 0.60 by 2050 due to the increased use of multi-component cements. At the same time, the CO₂ content in cement will decrease by 30% during this period, reaching a global average of 0.24 tons of CO₂ per ton of cement [6].

The ratio of clinker to cement is determined by regional standards that specify the amount of cement that should be added to concrete products to ensure the required mechanical properties and durability for various end-uses. Conventional cement usually contains more than 90 % clinker. Blended multi-component cements with lower clinker-to-cement ratios require less clinker and therefore emit less CO₂ during production.

(SCM) [18-20]. Дополнительные вяжущие материалы являются ключевыми компонентами экологически чистых цементов с низким содержанием углерода. Дополнительные вяжущие материалы, используемые в цементной промышленности, обычно включают в себя промышленные отходы, природные пуццоланы и активированные минералы, которые проявляют либо гидравлические, либо пуццолановые свойства.

Будучи отдельными материалами и контактируя с водой, большинство SCM не проявляют значительных гидравлических реакций цементного значения. Однако, как мелкодисперсные порошки, так и в щелочных водных условиях или в контакте с гидроксидом кальция они вступают в химическую реакцию, т. е. «пуццолановую реакцию», поскольку все SCM содержат в своем составе аморфный кремнезем или стеклообразные фазы, богатые SiO_2 и/или Al_2O_3 . Поэтому в комбинации с портландцементным клинкером в процессе гидратации могут образовывать дополнительное количество гидросиликатов (ГСК) и гидроалюминатов (ГАК) кальция, которые уплотняют и упрочняют твердеющие системы, повышая долговечность конструкций из цемента и бетона.

Сегодня SCM широко используются в бетоне, либо в смешанных цементах, либо добавляются отдельно в бетономешалку. Использование таких дополнительных вяжущих материалов, как доменный шлак, побочный продукт производства чугуна, или зола-унос от сжигания угля, представляет собой жизнеспособное решение для частичной замены портландцемента, поскольку это приводит к значительному снижению CO_2 . Выбросы на тонну цемента с SCM (измельчение, смешивание и транспортировка бетона) гораздо ниже энергии по сравнению с процессом клинкерообразования). При этом часто SCM также являются побочными продуктами промышленных производственных процессов, и утилизация данных материалов очень важна [21].

Наиболее часто применяемыми материалами являются доменный гранулированный шлак, образующийся при производстве чугуна, и зола-унос, получаемая в результате отделения частиц пыли от дымовых газов, образующихся в печах ТЭС, работающих на угле. Молотый доменный гранулированный шлак и зола-унос помогают улучшить коэффициент прочности бетона, особенно щелочно-кремнеземную реакцию и являются основными минеральными добавками, которые довольно длительное время используют в больших количествах в цементах и бетонах. Поэтому небольшое повышение содержания этих добавок в цементе не окажет существенного влияния на снижение выбросов CO_2 . Кроме того, количество золы-уноса уменьшается, поскольку угольные электростанции в целях защиты окружающей среды постепенно выводятся из эксплуатации.

Ожидается, что к 2050 году доступность доменного гранулированного шлака и золы-уноса снизится более чем вдвое, что усилит конкуренцию между промышленными предприятиями за эти побочные продукты. Это увеличивает потребность в изучении альтернативных компонентов цемента, чтобы избежать увеличения соотношения клинкера и цемента и даже способствовать его снижению. Таким образом, существует острая необходимость в разработке новых SCM, сопоставимых или превосходящих золу-унос и шлаки.

Вместо части клинкера можно использовать природные пуццолановые материалы, полученные из вулканических соединений или осадочных пород соответствующего состава. Их доступность и химическая активность сильно варьируются в зависимости от региона. Однако их использование в

An effective strategy to reduce CO_2 emissions is to replace part of the clinker with supplementary binding materials (SCM) [18-20]. Complementary binders are key components of environmentally friendly, low-carbon cements. Complementary binders used in the cement industry typically include industrial wastes, natural pozzolans and activated minerals that exhibit either hydraulic or pozzolanic properties.

As single materials and in contact with water, most SCMs do not exhibit significant hydraulic reactions of cemental significance. However, as fine powders, under alkaline aqueous conditions or in contact with calcium hydroxide, they will react chemically, i.e. “pozzolanic reaction”, since all SCMs contain amorphous silica or glassy phases rich in SiO_2 and/or Al_2O_3 . Therefore, in combination with Portland cement clinker during hydration, they can form additional amounts of calcium hydrosilicates (HSC) and calcium hydrate aluminates (CHA), which thicken and strengthen the curing systems, increasing the durability of cement and concrete structures.

Today, SCMs are widely used in concrete, either in blended cements or added separately to the concrete mixer. The use of additional binding materials such as blast furnace slag, a by-product of pig iron production, or coal fly ash is a viable solution to partially replace Portland cement as it results in a significant reduction of CO_2 . The emissions per ton of cement with SCM (concrete grinding, mixing and conveying) are much lower in energy compared to the clinker process.) However, SCMs are often also by-products of industrial production processes and the utilization of these materials is very important [21].

The most commonly used materials are blast furnace granulated slag from pig iron production and fly ash from the separation of dust particles from the flue gases produced in coal-fired furnaces of thermal power plants. Ground blast furnace granulated slag and fly ash help to improve the coefficient of strength of concrete, especially the alkaline-silica reaction and are the main mineral additives that have been used in large quantities in cement and concrete for quite a long time. Therefore, a small increase in the content of these additives in cement will not have a significant effect on the reduction of CO_2 emissions. In addition, the amount of fly ash is decreasing as coal-fired power plants are being phased out in order to protect the environment.

The availability of blast furnace granulated slag and fly ash is expected to more than halve by 2050, increasing competition between industries for these by-products. This increases the need to explore alternative cement components to avoid increasing the clinker/cement ratio and even help in reducing it. Thus, there is an urgent need to develop new SCMs comparable or superior to fly ash and slag.

Natural pozzolanic materials derived from volcanic compounds or sedimentary rocks of suitable composition can be used instead of part of the clinker. Their availability and chemical activity vary greatly from region to region. However, their use in cement production

производстве цемента в значительной степени зависит от таких факторов, как переменная доступность на местах, сезонность и конкуренция с другими видами промышленного применения.

Известняк также можно использовать в цементе вместо части клинкера. Известняк-содержащие цементы, как правило, требуют меньше воды, что улучшает обрабатываемость бетона. Для достижения такой же прочности, как у портландцемента, его необходимо измельчить более тонко, но измельчаемость известняка намного выше, чем у портландцементного клинкера [40,41].

Но наибольший интерес в качестве дополнительного вяжущего материала могут представлять обожженные или кальцинированные глины. Обожженная глина уже давно используется в производстве цемента. Прочность цемента на сжатие на ранних стадиях снижается при использовании большого количества обожженной глины из-за более медленной кинетики реакции этого компонента цемента по сравнению с клинкером [22]. Однако при использовании оптимизированных комбинаций обожженной глины и молотого известняка в качестве компонентов цемента возможно потенциально позволяет вытеснить клинкер на 50 % без ущерба для свойств цемента [23].

В этом контексте известняк и глина представляют собой важные типы материалов, доступных в крупных месторождениях по всему миру. По этой причине разработка тройных цементных смесей с использованием комбинации известняка и богатого алюмосиликатами SCM, такого как материалы из обожженной/кальцинированной глины, вызывает значительный исследовательский интерес. Наиболее изучены кальцинированные каолиновые глины [24]. Среди различных видов глин каолиновые глины проявляют наибольшую пуццолановую активность после прокаливания благодаря образованию высокорекреационно способной аморфной метакеолиновой фазы [25-30]. Ранее было проведено множество исследований по использованию чистого метакеолина, но глины с меньшим содержанием каолинита гораздо более перспективны для массового использования в цементе из-за их широкой доступности, и низкой стоимости. Особый интерес представляет совместное замещение клинкера кальцинированной глиной и известняком, как в известняковых кальцинированных глинистых цементах (LC³) [31-34].

Материалы и методы

В работе в качестве алюмосиликатных материалов использовали более 20 глин различного минералогического состава, отходы очистки сточных вод, отходы рисовой шелухи; в качестве карбонатного компонента – известняк, доломит, мергель. Пуццолановую активность материалов определяли по классическому методу поглощения добавкой извести из известкового раствора в течение 30 сут (метод 1) и по ГОСТ Р 56593-2015 при нагреве смеси при температуре 85-90 °C в течение 8 ч (метод 2).

Минералогический состав материалов определяли методами РФА на ДРОН-3М и ДТА на дериватографа Q-1500D MOM. Структуру материалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Прочностные характеристики портландцемента с добавками определялись на малых образцах цементного камня (образцы-балочки размером 10×10×30 мм, приготовленные из цементного теста) с

is highly dependent on factors such as variable local availability, seasonality and competition with other industrial applications.

Limestone can also be used in cement instead of part of the clinker. Limestone-containing cements generally require less water, which improves the workability of concrete. It must be ground finer to achieve the same strength as Portland cement, but the grindability of limestone is much higher than that of Portland cement clinker [40, 41].

However, fired or calcined clays may be of greatest interest as a supplementary binding material. Fired clay has long been used in cement production. The early compressive strength of cement is reduced when large quantities of fired clay are used due to the slower reaction kinetics of this cement component compared to clinker [22]. However, when using optimized combinations of fired clay and ground limestone as cement components, it is possible to potentially displace clinker by up to 50% without compromising cement properties [23].

In this context, limestone and clay represent important material types available in large deposits worldwide. For this reason, the development of ternary cement blends using a combination of limestone and aluminosilicate-rich SCMs such as fired/calcined clay materials is of considerable research interest. Calcined kaolinite clays are the most studied [24]. Among different types of clays, kaolinite clays show the highest pozzolanic activity after calcination due to the formation of highly reactive amorphous metakaolin phase [25-30]. Previously, many studies have been conducted on the use of pure metakaolin, but clays with a lower kaolinite content are much more promising for mass use in cement because of their wide availability and low cost. Of particular interest is the joint replacement of clinker with calcined clay and limestone, as in limestone calcined clay cements (LC³) [31-34].

Materials and methods

More than 20 clays of different mineralogical composition, wastewater treatment wastes, rice husk wastes were used as aluminosilicate materials; limestone, dolomite, marl were used as carbonate component. Pozzolanic activity of materials was determined according to the classical method of absorption by adding lime from lime solution during 30 days (method 1) and according to GOST R 56593-2015 by heating the mixture at a temperature of 85-90 °C for 8 h (method 2).

Mineralogical composition of materials was determined by XRD-3M XRD and DTA on a Q-1500D MOM derivatograph. The structure of materials was investigated by scanning electron microscopy in the Center of collective use of D.I. Mendeleev Russian Chemical Technology University. The strength characteristics of Portland cement with additives were determined on small cement stone samples (10×10×30 mm beams prepared from cement dough) using a PG-05 breaking

помощью разрывной машины ПГ-05 (прочность на изгиб) и гидравлического пресса (прочность на сжатие).

machine (flexural strength) and a hydraulic press (compressive strength).

Результаты и их обсуждение

Results and discussion

Наиболее изученными на сегодняшний день являются глинистые материалы. Исследование пуццолановой активности термообработанных глин показало, что значение пуццолановой активности изменяется в зависимости от дисперсности глины, температуры и времени термообработки и от химико-минералогического состава самих глин.

The most studied clay materials to date are clay materials. The study of pozzolanic activity of heat-treated clays has shown that the value of pozzolanic activity varies depending on the dispersity of clay, temperature and time of heat treatment and on the chemical and mineralogical composition of the clays themselves.

Температура термической обработки выбиралась на основании данных дифференциально-термического анализа. В таблице 1 показано изменение пуццолановой активности глин в зависимости от температуры и времени обжига. Для всех изученных глин время обжига для получения наибольшей активности составляло 60 мин, а оптимальная температура обжига температура изменялась в зависимости от химико-минералогического состава материалов.

The temperature of thermal treatment was selected based on the data of differential thermal analysis. Table 1 shows the change of pozzolanic activity of clays depending on temperature and firing time. For all studied clays the firing time for obtaining the highest activity was 60 min, and the optimal firing temperature varied depending on the chemical and mineralogical composition of materials.

ТАБЛИЦА 1 ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПУЦЦОЛАНОВУЮ АКТИВНОСТЬ ГЛИН

Table 1 Effect of heat treatment parameters on pozzolanic activity of clays

Номер образца Sample number	Температура обжига, °C Firing temperature, °C (τ = 60 мин)	Количество СаО, поглощенное 1 г добавки, мг Amount of СаО absorbed by 1 g of additive, mg		Время обжига, мин Firing time, min (T = const, °C)	Количество СаО, поглощенное 1 г добавки, мг Amount of СаО absorbed by 1 g of additive, mg		
		по методу 1 by method 1	по методу 2 by method 2		по методу 1 by method 1	по методу 2 by method 2	
Глина 1 Clay 1	600	411	61,3	650	15	215	33,5
	650	427	72,6		30	300	49,2
	700	415	70,8		45	400	64,6
	800	400	64,8		60	427	72,6
	900	385	61,6		90	380	59,9
	950	210	32,2		120	320	49,6
Глина 2 Clay 2	600	350	58,5	700	15	280	42,1
	650	364	61,9		30	340	56,4
	700	390	68,6		45	375	64,3
	800	356	58,3		60	390	68,6
	900	320	51,0		90	350	58,8
	950	278	36,1		120	310	49,3

Полученные результаты определения пуццолановой активности по ускоренному методу 2 хорошо коррелируют с результатами, полученными по классическому методу 1. Поэтому далее пуццолановую активность оценивали только по методу 2.

The results obtained for the determination of pozzolanic activity by the accelerated method 2 correlate well with the results obtained by the classical method 1. Therefore, the pozzolanic activity was further evaluated only by method 2.

Дисперсность глины влияет на пуццолановую активность (таблица 2).

Clay dispersibility affects the pozzolanic activity (Table 2).

ТАБЛИЦА 2 ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ГЛИН НА ИХ ПУЦЦОЛАНОВУЮ АКТИВНОСТЬ

Table 2 Effect of clay dispersibility on their pozzolanic activity

Дисперсность глины по остатку на сите Clay dispersibility by residue on the sieve	Глина 1 Clay 1			Глина 2 Clay 2		
	R _{0,16}	R _{0,08}	R _{0,063}	R _{0,16}	R _{0,08}	R _{0,063}
Активность, мг/г Activity, mg/g	43,0	57,0	69,8	36,0	51,0	68,5

С уменьшением размера частиц глины быстрее протекают процессы взаимодействия активных оксидов алюминия и кремния с Са(ОН)₂, что и приводит к росту пуццолановой активности. Однако, высокая дисперсность глины может в дальнейшем приводить к повышению

With decreasing clay particle size, the processes of interaction of active aluminum and silicon oxides with Са(ОН)₂ occur faster, which leads to an increase in pozzolanic activity. However, high dispersibility of clay can further lead to an increase in the water demand of cement dough and, consequently, to a lack of strength.

водопотребности цементного теста и, следовательно, к недобору прочности.

При замене 5–25 % порландцементного клинкера термообработанными глинами наблюдается повышение водопотребности цементного теста с 28 до 35 %, однако даже при таких значениях нормальной густоты (НГ) прочность при сжатии повышается от 25 до 65 % в зависимости от состава глин и условий их термообработки [35–37].

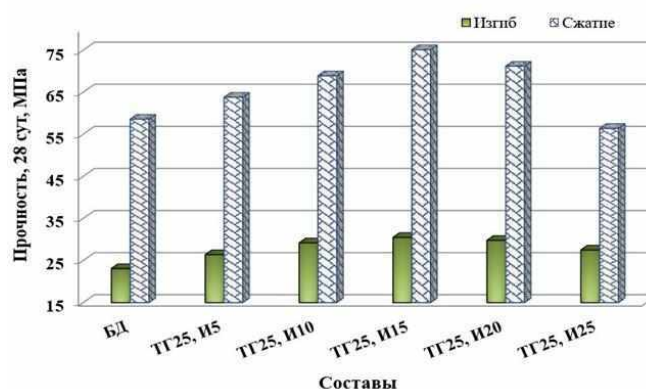
Снизить НГ позволяет введение в систему «клинкер – термоактивированная глина» карбонатных компонентов, при добавлении которых, водопотребность наоборот снижается. Наиболее изученным являются известняки. При твердении системы «клинкер – термоактивированная глина – известняк» наблюдается синергетический эффект, что ведет к повышению прочности (рисунок 2). Наибольшей прочностью 75,1 МПа характеризуется состав, содержащий 25 % глины (ТГ) и 15 % известняка (И). Однако прочность состава 25ТГ+25И составляет 56,8 МПа, что немного ниже прочности бездобавочного цемента (58,6 МПа). Следовательно, можно получать цемент, в котором до 50 % клинкера будет заменено дополнительными вяжущими материалами, как известняк и термоактивированные глины.

РИСУНОК 2

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ КЛИНКЕР – ТЕРМОАКТИВИРОВАННАЯ ГЛИНА – ИЗВЕСТНЯК

Figure 2

Variation of strength parameters in the system clinker - thermoactivated clay – limestone



Интерес представляет добавление к цементу в качестве дополнительных вяжущих материалов термообработанных мергелей. По составу мергель представляет собой природную смесь карбоната кальция и различных глинистых минералов, при обжиге которых при температурах 650–750 °С глинистые минералы разлагаются на активные оксиды кремния и алюминия, и в системе остается CaCO_3 . То есть сразу при обжиге формируется система «аморфные $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCO}_3$ ». Это было подтверждено определением пуццолановой активности обожженных мергелей. В зависимости от химико-минералогического состава мергеля, активность составила 55,5–69,3 мг/г, что сопоставимо с пуццолановой активностью термоактивированных глин.

Проведены исследования по влиянию обожженного мергеля в количестве 5–35 % на различные свойства цементного камня. Как и все обожженные алюмосиликаты, термообработанный мергель сильно повышает водопотребность цементного теста. Поэтому для снижения значений НГ дополнительно вводили пластифицирующую добавку (Melflux). Полученные результаты показывают, что введение термоактивированного мергеля в количестве 25–35 % не приводит к снижению ранней прочности цемента и повышает прочность в возрасте 28 сут (рисунок 3). Пластификатор немного замедляет процессы

When replacing 5–25 % of Portland cement clinker with heat-treated clays, an increase in the water content of cement dough from 28 to 35 % is observed; however, even at such values of normal density (ND), the compressive strength increases from 25 to 65 % depending on the composition of clays and conditions of their heat treatment [35–37].

The introduction of carbonate components into the system “clinker - thermoactivated clay” allows to reduce the normal density. The most studied are limestone. During the hardening of the system “clinker - thermoactivated clay (TC) – limestone (L)” synergetic effect is observed, which leads to an increase in strength (Figure 2). The highest strength of 75.1 MPa is characterized by the composition containing 25 % of clay (TC) and 15 % of limestone (L). However, the strength of the composition 25TC+25L is 56.8 MPa, which is slightly lower than the strength of unblended cement (58.6 MPa). Consequently, it is possible to produce cement in which up to 50 % of clinker is replaced by additional binding materials such as limestone and thermoactivated clays.

The addition of heat-treated marl to cement as an additional binding material is of interest. By composition, marl is a natural mixture of calcium carbonate and various clay minerals, during the firing of which at temperatures of 650–750 °C clay minerals decompose into active oxides of silicon and aluminum, and in the system remains CaCO_3 . That is, immediately at firing the system “amorphous $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCO}_3$ ” is formed. This was confirmed by determination of pozzolanic activity of the fired marls. Depending on the chemical and mineralogical composition of marl, the activity amounted to 55.5–69.3 mg/g, which is comparable to the pozzolanic activity of thermoactivated clays.

Studies on the effect of burnt marl in the amount of 5–35% on various properties of cement stone have been carried out. Like all burnt aluminosilicates, heat-treated marl strongly increases the water demand of cement dough. Therefore, a plasticizing additive (Melflux) was additionally introduced to reduce the normal density values. The results show that the introduction of thermally activated marl in the amount of 25–35 % does not reduce the early strength of cement and increases the strength at the age of 28 days (Figure 3). The plasticizer slightly slows down the setting and hardening of the system in the initial period, but by 28 days the

схватывания и твердения системы в начальные сроки, но к 28 сут прочность немного повышается, по сравнению с бездобавочным составом.

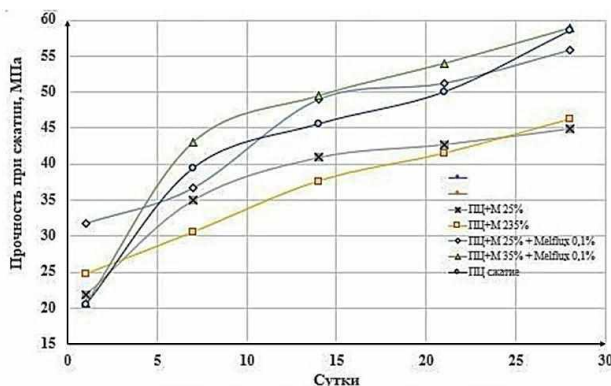
strength slightly increases compared to the unadded formulation.

РИСУНОК 3

КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТОВ С ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫМИ МЕРГЕЛЯМИ

Figure 3

Hardening kinetics of cements with thermo-activated marls



Таким образом, на цементных заводах, которые в качестве сырья используют мергель, можно порекомендовать проводить термическую активацию мергеля, в том числе и не кондиционного, добавлять обожженный продукт к цементу и соответственно уменьшать содержание портландцементного клинкера в цементе на 25–35 %.

In cement plants that use marl as raw material, it can be recommended to thermally activate marl, including unconditioned marl, add the burnt product to cement and, accordingly, reduce the content of Portland cement clinker in cement by 25-35%.

Лузга/шелуха наружных оболочек зерен, которые получают в результате обрушивания или лущения зерен проса, гречихи, семян подсолнечника, риса и др., сегодня используется в ряде отраслей как альтернативное топливо, поскольку по химическому составу близка к древесине и включает в себя целлюлозу (28–48 %), лигнин (12–16 %) и гемицеллюлозу (23–28 %) [38]. Но в отличие от древесины шелуха содержит значительное количество диоксида кремния (SiO₂), что обеспечивает ей повышенную термостойкость. Рисовая шелуха содержит в своей минеральной части до 20 % диоксида кремния, который находится в аморфном состоянии, содержит меньшее количество примесей металлов и является химически более активным.

The husks of the outer shells of grains, which are obtained as a result of collapsing or husking of millet, buckwheat, sunflower seeds, rice, etc., are now used in a number of industries as an alternative fuel, since their chemical composition is close to wood and includes cellulose (28-48 %), lignin (12-16 %) and hemicellulose (23-28 %) [38]. But unlike wood, husk contains a significant amount of silicon dioxide (SiO₂), which provides it with increased heat resistance. Rice husk contains in its mineral part up to 20 % of silicon dioxide, which is in an amorphous state, contains fewer metal impurities and is chemically more active.

Изучение пуццолановой активности рисовой шелухи в исходном виде и подвергнутой обжигу при различных температурах показало, что данный материал характеризуется активностью 35,2-50,4 мг/г, что немного меньше, чем у термообработанных глин (таблица 3). Однако, такая пуццолановая активность материала позволяет использовать его как компонент к цементу.

The study of pozzolanic activity of rice husk in its original form and subjected to firing at different temperatures showed that this material is characterized by activity of 35.2-50.4 mg/g, which is slightly less than that of heat-treated clay (Table 3). However, such pozzolanic activity of the material allows to use it as a component of cement.

ТАБЛИЦА 3 ПУЦЦОЛАНОВАЯ АКТИВНОСТЬ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Table 3 Pozzolanic activity of rice husks

Материал Material	Исходная рисовая шелуха Original rice husk	Зола рисовой шелухи Rice husk ash	Продукт пиролиза Product of pyrolysis
Пуццолановая активность, мг/г Pozzolanic activity, mg/g	35,2	50,4	46,5

Менее изученными материалами являются отходы очистки сточных вод (ООСВ). В России ООСВ используют на ряде цементных заводов, как биотопливо (альтернативное топливо). В состав отходов очистки сточных вод, согласно рентгенофазовому анализу, входят анортит (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) – 25,43 %, мусковит (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) – 10,75 %, микроклин (K(AlSi₃O₈)) – 10,19 %, кальцит (CaCO₃) – 7,18 %, кварц (SiO₂) – 30,0 %. В небольшом количестве содержатся ангидрит (CaSO₄) – 5,91 %, роговая обманка ((Ca,Na)₂(Mg,Fe)₄Al(Si₇Al)O₂₂(OH,F)) – 5,16 %, доломит (CaMg(CO₃)₂) – 4,26 % и гематит (Fe₂O₃) – 1,12 %. То есть ООСВ представлен различными алюмосиликатами

Less studied materials are wastewater treatment wastes (WWTW). In Russia, WWTW is used at a number of cement plants as biofuel (alternative fuel). The composition of wastewater treatment waste, according to X-ray phase analysis, includes anorthite (CaO-Al₂O₃-2SiO₂) - 25,43 %, muscovite (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) - 10,75 %, microcline (K(AlSi₃O₈)) - 10.19 %, calcite (CaCO₃) - 7.18 %, quartz (SiO₂) - 30.0 %. Small amounts of anhydrite (CaSO₄) - 5.91 %, hornblende ((Ca,Na)₂(Mg,Fe)₄Al(Si₇Al)O₂₂(OH,F)) - 5.16 %, dolomite (CaMg(CO₃)₂) - 4.26 % and hematite (Fe₂O₃) - 1.12 %. That is, WWTW is represented by various

и карбонатными породами. При термообработке глинистые минералы разлагаются, и продукты обжига характеризуются пуццолановой активностью (таблица 4).

aluminosilicates and carbonate rocks. During heat treatment, clay minerals decompose, and the firing products are characterized by pozzolanic activity (Table 4).

ТАБЛИЦА 4 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПУЦЦОЛАНОВУЮ АКТИВНОСТЬ ООСВ

Table 4 Effect of heat treatment temperature on pozzolanic activity of WWTW

Температура обжига, °С (τ= 60 мин) Firing temperature, °С (τ = 60 min)	650	700	750	800	850
Количество СаО, поглощенного 1 г добавки, мг Количество СаО, поглощенное 1 г добавки, мг	72,3	70,1	65,1	60,3	58,5

Максимальной активностью (72,3 мг/г) характеризуется ООСВ, обожженный при T = 650 °С. При дальнейшем увеличении температуры активность начинает снижаться (до 58,5 мг/г при T обжига = 850 °С). При исследовании прочностных показателей установлено, что максимальной прочностью на 28 сут характеризуется состав, содержащий 20 % ООСВ, термообработанного при T = 650 °С (прочность при сжатии – 75,6 МПа) (рисунок 4). При этом составы, содержащие ООСВ, обожженные при 700–850 °С, имеют прочность 59,3–68,2 МПа, что выше, чем у бездобавочного состава.

The maximum activity (72.3 mg/g) is characterized by WWTW, fired at T = 650 °C. With further increase in temperature, the activity begins to decrease (up to 58.5 mg/g at T = 850 °C). In the study of strength parameters, it was found that the maximum strength at 28 days is characterized by the composition containing 20% WWTW, heat-treated at T = 650 °C (compressive strength - 75.6 MPa) (Figure 4). At the same time, the compositions containing WWTW, fired at 700-850 °C, have a strength of 59.3-68.2 MPa, which is higher than that of the additive-free composition.

РИСУНОК 4

ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО 20 % ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПРИ РАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ООСВ, где БД – бездобавочный состав; 650–850 – температура термообработки

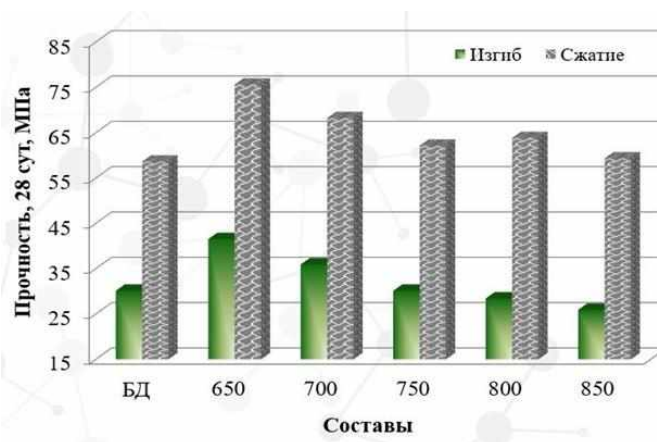


Figure 4

Strength of cement containing 20% heat-treated cement at different WWTW temperature, where AFC - additive-free composition; 650-850 - heat-treatment temperature

Полученные результаты показывают, что можно заменить в составе цемента не менее 20 % клинкера на термообработанный осадок очистки сточных вод. Это особенно интересно для тех предприятий цементной промышленности, которые используют ООСВ в качестве альтернативного топлива.

The results show that it is possible to replace at least 20 % of clinker in the cement composition with heat-treated sewage sludge. This is especially interesting for those cement industry enterprises that use WWTW as an alternative fuel.

Для всех рассмотренных систем изучена структура затвердевшего цементного камня. Показано, что в присутствии термообработанных глинистых материалов формируется плотная структура, в которой отсутствуют кристаллы портландита (рис. 5).

The structure of hardened cement stone was studied for all the systems considered. It is shown that in the presence of heat-treated clay materials a dense structure is formed in which portlandite crystals are absent (Figure 5).

Для бездобавочного цементного камня характерно наличие зон портландита (рис. 5, а). В присутствии термообработанных глинистых материалов портландит начинает разрушаться, идет образование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция (рис. 5, б). При добавлении ООСВ формируется плотная структура из гидратных новообразований (рис. 5, в), а в случае добавления обожженного мергеля – наряду с гидросиликатами и гидроалюминатами кальция прослеживаются нитевидные кристаллы шестикальциевого трехкарбонатного гидроалюмината (рис.5, г).

The presence of portlandite zones is characteristic of the unbaked cement stone (Figure 5, a). In the presence of heat-treated clays, portlandite begins to break down, and there is formation of hydrosilicates and calcium hydroaluminates (Figure 5, b). In case of addition of WWTW a dense structure of hydrate neoplasms is formed (Figure 5, c), and in case of addition of burnt marl - along with hydrosilicates and calcium hydroaluminates, crystals of sixcalcium threecarbonate hydroaluminate are traced (Figure 5, d).

РИСУНОК 5

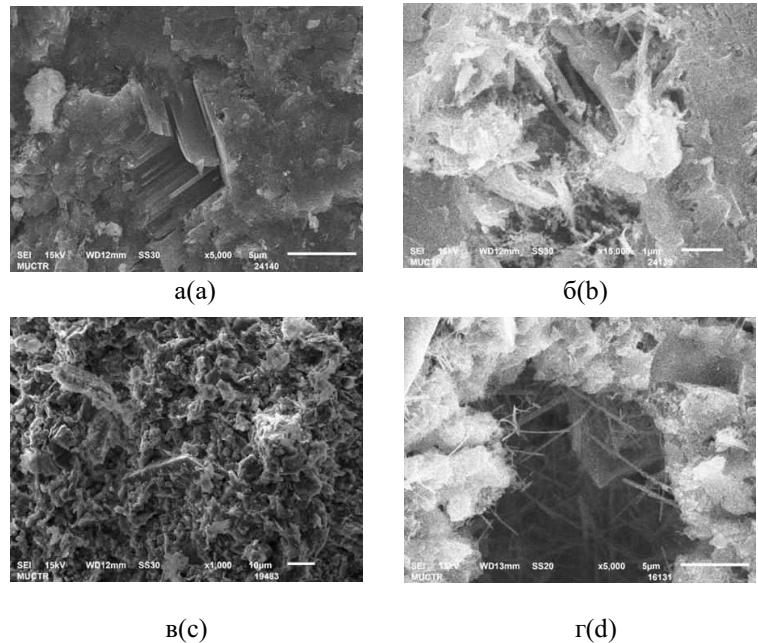
СТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, 28 сут.

Составы: а – ПЦ без добавок; б – ПЦ + т/о глина; в – ПЦ + т/о ООСВ; г – ПЦ + т/о мергель

Figure 5

Cement stone structure, 28 days.

Compositions: a - PC without additives; b - PC + heat-treated clay; c - PC + heat-treated WWTW; d - PC + heat-treated marl.



Заключение

Стремление к низкоуглеродному развитию, укрепление позиций зеленого строительства требуют перехода к использованию при строительстве материалов, характеризующихся высокой энерго- и ресурсоэффективностью и низкой углеродоемкостью. Дополнительные вяжущие материалы являются ключевыми компонентами низкоуглеродных цементов; на сегодня это наиболее простой и доступный шаг к зеленой трансформации цементной промышленности.

Проведенные исследования показали, что цементы с дополнительными вяжущими материалами, такими как известняк с термоактивированными глинами, термообработанные мергель и отход очистки сточных вод, позволяют снизить содержание портландцементного клинкера в цементе до 50 %. Применение разработанных цементов позволит существенно снизить выбросы углекислого газа при производстве клинкера, что положительно скажется на климатических условиях. Однако для широкого использования в промышленности таких материалов необходимо провести дополнительные исследования по определению морозостойкости и коррозионной стойкости цементов и бетонов на их основе, а затем актуализировать нормативно-техническую документацию.

В перспективе, применяя описанные решения на практике, пилотные предприятия цементной отрасли могут получить доступ к мерам поддержки, предусмотренным для так называемым проектам устойчивого (в том числе зеленого) развития в Российской Федерации [39].

Литература:

- Schoon J., De Buysser K., Van Driessche I., & De Belie N. Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production // *Cement and Concrete Composites*, 2015. V. 58. Pp. 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.01.003>.
- Yu R., & Shui Z. Influence of agglomeration of a recycled cement additive on the hydration and microstructure development of cement based materials // *Construction and Building Materials*, 2013. V. 49. Pp. 841–851. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.004>.
- Kwan A. K. H., Ng P. L., & Huen K. Y. Effects of fines content on packing density of fine aggregate in concrete // *Construction and*

Conclusion

The pursuit of low-carbon development, strengthening the position of green building requires a transition to the use of materials characterized by high energy and resource efficiency and low carbon intensity in construction. Complementary binders are key components of low-carbon cements, and are currently the easiest and most affordable step towards the green transformation of the cement industry.

The studies have shown that cements with additional binding materials such as limestone with thermoactivated clays, thermally treated marl and waste water treatment waste can reduce the content of Portland cement clinker in cement up to 50 %. The use of the developed cements will significantly reduce carbon dioxide emissions during clinker production, which will have a positive impact on climatic conditions. However, for wide use of such materials in the industry it is necessary to conduct additional studies to determine the frost resistance and corrosion resistance of cements and concretes based on them, and then to update the regulatory and technical documentation.

In the future, by applying the described solutions in practice, pilot enterprises of the cement industry can get access to support measures provided for the so-called sustainable (including green) development projects in the Russian Federation [39].

References:

- Schoon J., De Buysser K., Van Driessche I., & De Belie N. Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production // *Cement and Concrete Composites*, 2015. V. 58. Pp. 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.01.003>.
- Yu R., & Shui Z. Influence of agglomeration of a recycled cement additive on the hydration and microstructure development of cement based materials // *Construction and Building Materials*, 2013. V. 49. Pp. 841–851. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.004>.

- Building Materials, 2014. V. 61. Pp. 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.022>.
4. Paris Agreement - Status of Ratification [Электронный ресурс] // United Nations Climate Change, 2016: сайт. – URL: <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/status-of-ratification> (дата обращения: 03.09.2024 г.)
5. Passaro F., Boulle B., Burge L. Cementing the global net-zero transition. Prepared by Climate Bonds Initiative [Электронный ресурс] // Published by Climate Bonds Initiative, September 2023: сайт. – URL: <https://www.climatebonds.net/files/reports/cementingtheglobaltransition.pdf> (дата обращения: 15.09.2024 г.)
6. Technology Roadmap: Low-carbon transition in the cement industry [Электронный ресурс] // Agency and World Business Council for Sustainable Development, France 2018: сайт. – URL: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry> (дата обращения: 15.09.2024 г.)
7. Ding T., & Xiao J. Estimation of building-related construction and demolition waste in Shanghai // *Waste Management*, 2014. V. 34 (11). Pp. 2327–2334. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.029>.
8. Puente de Andrade G., de Castro Polisseni G., Pepe M., & Toledo Filho R. D. Design of structural concrete mixtures containing fine recycled concrete aggregate using packing model // *Construction and Building Materials*, 2020. V. 252, 119091. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119091>.
9. Zhu P., Mao X., Qu W., Li Z., & Ma Z. J. Investigation of using recycled powder from waste of clay bricks and cement solids in reactive powder concrete // *Construction and Building Materials*, 2016. V. 113. Pp. 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.040>.
10. Le, H.-B., & Bui, Q.-B. Recycled aggregate concretes – A state-of-the-art from the microstructure to the structural performance // *Construction and Building Materials*, 2020. V. 257, 119522. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119522>.
11. Zhang Y., Luo W., Wang J., Wang Y., Xu Y., & Xiao J. A review of life cycle assessment of recycled aggregate concrete // *Construction and Building Materials*, 2019. V. 209. Pp. 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.078>.
12. Wen Z., Chen M., & Meng F. Evaluation of energy saving potential in China's cement industry using the Asian-Pacific Integrated Model and the technology promotion policy analysis // *Energy Policy*, 2015. V. 77. Pp. 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2014.11.030>.
13. Башмаков И.А., Потапова Е.Н., Борисов К.Б., Лебедев О.В., Гусева Т.В. Декарбонизация цементной отрасли и развитие систем экологического и энергетического менеджмента // *Строительные материалы*, 2023. № 9. С. 4-12. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-817-9-4-12>
14. Потапова Е.Н., Гусева Т.В., Толстых И.О., Бубнов А.Г. Технологические, технические и организационно-управленческие решения для устойчивого развития и декарбонизации цементной отрасли // *Техника и технология силикатов*, 2023. Т. 30. № 2. С. 104-115. – EDN UMLFEJ
15. Activity Report [Электронный ресурс] // Cembureau the European Cement Association, 2020: сайт. – URL: <https://www.cembureau.eu/media/1sjf4sk4/cembureau-activity-report-2020.pdf> (дата обращения: 20.09.2024 г.)
16. Barbhuiya S., Kanavaris F., Das B.D., Idrees M. Decarbonising cement and concrete production: Strategies, challenges and pathways for sustainable development // *Journal of Building Engineering*, 2024. Vol. 86, 1. 108861. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.108861>.
17. Dinga Ch.D., Wen Z.. China's green deal: Can China's cement industry achieve carbon neutral emissions by 2060? // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022. Volume 155. 111931. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111931>.
18. Lothenbach B., Scrivener K., & Hooton R. D. Supplementary cementitious materials // *Cement and Concrete Research*, 2011. V. 41 (12). Pp. 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.
3. Kwan A. K. H., Ng P. L., & Huen K. Y. Effects of fines content on packing density of fine aggregate in concrete // *Construction and Building Materials*, 2014. V. 61. Pp. 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.022>.
4. Paris Agreement - Status of Ratification [Электронный ресурс] // United Nations Climate Change, 2016: сайт. – URL: <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/status-of-ratification> (date of application: 03.09.2024 г.)
5. Passaro F., Boulle B., Burge L. Cementing the global net-zero transition. Prepared by Climate Bonds Initiative [Электронный ресурс] // Published by Climate Bonds Initiative, September 2023: сайт. – URL: <https://www.climatebonds.net/files/reports/cementingtheglobaltransition.pdf> (date of application: 15.09.2024 г.)
6. Technology Roadmap: Low-carbon transition in the cement industry [Электронный ресурс] // Agency and World Business Council for Sustainable Development, France 2018: сайт. – URL: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry> (date of application: 15.09.2024 г.)
7. Ding T., & Xiao J. Estimation of building-related construction and demolition waste in Shanghai // *Waste Management*, 2014. V. 34 (11). Pp. 2327–2334. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.029>.
8. Puente de Andrade G., de Castro Polisseni G., Pepe M., & Toledo Filho R. D. Design of structural concrete mixtures containing fine recycled concrete aggregate using packing model // *Construction and Building Materials*, 2020. V. 252, 119091. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119091>.
9. Zhu P., Mao X., Qu W., Li Z., & Ma Z. J. Investigation of using recycled powder from waste of clay bricks and cement solids in reactive powder concrete // *Construction and Building Materials*, 2016. V. 113. Pp. 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.040>.
10. Le, H.-B., & Bui, Q.-B. Recycled aggregate concretes – A state-of-the-art from the microstructure to the structural performance // *Construction and Building Materials*, 2020. V. 257, 119522. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119522>.
11. Zhang Y., Luo W., Wang J., Wang Y., Xu Y., & Xiao J. A review of life cycle assessment of recycled aggregate concrete // *Construction and Building Materials*, 2019. V. 209. Pp. 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.078>.
12. Wen Z., Chen M., & Meng F. Evaluation of energy saving potential in China's cement industry using the Asian-Pacific Integrated Model and the technology promotion policy analysis // *Energy Policy*, 2015. V. 77. Pp. 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2014.11.030>.
13. Bashmakov I.A., Potapova E.N., Borisov K.B., Lebedev O.V., Guseva T.V. Decarbonization of cement industry and the development of environmental and energy management systems // *Stroitelnyye materialy*, 2023. № 9. С. 4-12. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-817-9-4-12>
14. Potapova E.N., Guseva T.V., Tolstykh T.O., Bubnov A.G. Technological, technical, organizational and managerial solutions for the sustainable development and decarbonization of cement sector // *Technique and technology of silicates*. – 2023. Vol. 30, No2. – Pp. 104 – 115.
15. Activity Report [Электронный ресурс] // Cembureau the European Cement Association, 2020: сайт. – URL: <https://www.cembureau.eu/media/1sjf4sk4/cembureau-activity-report-2020.pdf> (дата обращения: 20.09.2024 г.)
16. Barbhuiya S., Kanavaris F., Das B.D., Idrees M. Decarbonising cement and concrete production: Strategies, challenges and pathways for sustainable development // *Journal of Building Engineering*, 2024. Vol. 86, 1. 108861. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.108861>.
17. Dinga Ch.D., Wen Z.. China's green deal: Can China's cement industry achieve carbon neutral emissions by 2060? // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022. Volume 155. 111931. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111931>.

19. Skibsted J., & Snellings R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends // *Cement and Concrete Research*, 2019. V. 124. 105799. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799>.
20. Avet F., Li X., & Scrivener K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends // *Cement and Concrete Research*, 2018. V. 106. Pp. 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009>.
21. Kuandykova A., Taimasov B., Potapova E., Sarsenbaev B., Kolesnikov A., Begentayev M., Kuldeyev E., Dauletiyarov M., Zhanikulov N., Amiraliyev B. Production of Composite Cement Clinker Based on Industrial Waste // *J. Compos. Sci.* 2024. 8, 257. <https://doi.org/10.3390/jcs8070257>.
22. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry / UNEP (United Nations Environment Program), Paris, 2016. 64 p.
23. Development of State of the Art Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead [Электронный источник] // ECRA (European Cement Research Academy) and Cement Sustainability Initiative (CSI) (eds.), Düsseldorf and Geneva, 2017: сайт. – URL: www.wbcsdcement.org/technology (дата обращения: 20.09.2024 г.)
24. Scrivener K. L., John V. M., & Gartner E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // *Cement and Concrete Research*, 2018. V. 114. Pp. 2-26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
25. Ptáček P., Frajkorová F., Šoukal F., & Opravil, T. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite // *Powder Technology*, 2014. V. 264. Pp. 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.047>.
26. Fernandez R., Martirena F., & Scrivener K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite // *Cement and Concrete Research*, 201. V. 41(1). Pp. 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>.
27. Avet F., Li X., & Scrivener K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends // *Cement and Concrete Research*, 2018. V. 106. Pp. 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009>.
28. Hollanders S., Adriaens R., Skibsted J., Cizer Ö., & Elsen J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays // *Applied Clay Science*, 2016. V. 132-133. Pp. 552–560. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>.
29. Shi Z., Geiker M. R., De Weerd T. A., Lothenbach B., Winnefeld F., & Skibsted J. Role of calcium on chloride binding in hydrated Portland cement–metakaolin–limestone blends // *Cement and Concrete Research*, 2017. V. 95. Pp. 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.003>.
30. Antoni M., Rossen J., Martirena F., & Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone // *Cement and Concrete Research*, 2012. V. 42 (12). Pp. 1579–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>.
31. Sharma M., Bishnoi S., Martirena F., & Scrivener K. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review // *Cement and Concrete Research*, 2021. V. 149. 106564. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564>.
32. Durdziński P. T., Ben Haha M., Zajac M., & Scrivener K. L. Phase assemblage of composite cements // *Cement and Concrete Research*, 2017. V. 99. Pp. 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.009>.
33. Morales-Cantero A., Vallina D., De la Torre A. G., Cuesta A., Santacruz I., Dalla-Libera A., Borralleras P., Dhers S., Schwesig P., Mazanec O., Aranda M.A.G. Enhancing fluidity and mechanical properties in Limestone Calcined Clay cements with one-third Portland clinker content // *Journal of Building Engineering*, 2024. V. 95, 15. 110334. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110334>.
34. Wang T., Medepalli S., Zheng Yu., Krishnan S., Li N., Ishida T., Zhang Zu., Bishnoi Sh., Zhang K. An efficient method for
18. Lothenbach B., Scrivener K., & Hooton R. D. Supplementary cementitious materials // *Cement and Concrete Research*, 2011. V. 41 (12). Pp. 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
19. Skibsted J., & Snellings R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends // *Cement and Concrete Research*, 2019. V. 124. 105799. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799>.
20. Avet F., Li X., & Scrivener K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends // *Cement and Concrete Research*, 2018. V. 106. Pp. 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009>.
21. Kuandykova A., Taimasov B., Potapova E., Sarsenbaev B., Kolesnikov A., Begentayev M., Kuldeyev E., Dauletiyarov M., Zhanikulov N., Amiraliyev B. Production of Composite Cement Clinker Based on Industrial Waste // *J. Compos. Sci.* 2024. 8, 257. <https://doi.org/10.3390/jcs8070257>.
22. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry / UNEP (United Nations Environment Program), Paris, 2016. 64 p.
23. Development of State of the Art Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead [Электронный источник] // ECRA (European Cement Research Academy) and Cement Sustainability Initiative (CSI) (eds.), Düsseldorf and Geneva, 2017: сайт. – URL: www.wbcsdcement.org/technology (дата обращения: 20.09.2024 г.)
24. Scrivener K. L., John V. M., & Gartner E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // *Cement and Concrete Research*, 2018. V. 114. Pp. 2-26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
25. Ptáček P., Frajkorová F., Šoukal F., & Opravil, T. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite // *Powder Technology*, 2014. V. 264. Pp. 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.047>.
26. Fernandez R., Martirena F., & Scrivener K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite // *Cement and Concrete Research*, 201. V. 41(1). Pp. 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>.
27. Avet F., Li X., & Scrivener K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends // *Cement and Concrete Research*, 2018. V. 106. Pp. 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009>.
28. Hollanders S., Adriaens R., Skibsted J., Cizer Ö., & Elsen J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays // *Applied Clay Science*, 2016. V. 132-133. Pp. 552–560. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>.
29. Shi Z., Geiker M. R., De Weerd T. A., Lothenbach B., Winnefeld F., & Skibsted J. Role of calcium on chloride binding in hydrated Portland cement–metakaolin–limestone blends // *Cement and Concrete Research*, 2017. V. 95. Pp. 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.003>.
30. Antoni M., Rossen J., Martirena F., & Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone // *Cement and Concrete Research*, 2012. V. 42 (12). Pp. 1579–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>.
31. Sharma M., Bishnoi S., Martirena F., & Scrivener K. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review // *Cement and Concrete Research*, 2021. V. 149. 106564. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564>.
32. Durdziński P. T., Ben Haha M., Zajac M., & Scrivener K. L. Phase assemblage of composite cements // *Cement and Concrete Research*, 2017. V. 99. Pp. 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.009>.
33. Morales-Cantero A., Vallina D., De la Torre A. G., Cuesta A., Santacruz I., Dalla-Libera A., Borralleras P., Dhers S., Schwesig P., Mazanec O., Aranda M.A.G. Enhancing fluidity and mechanical properties in Limestone Calcined Clay cements with one-third

- determining the pozzolanic reaction degrees of low-calcium supplementary cementitious materials in blended cement pastes // *Cement and Concrete Composites*. 2024. V. 151. 105595. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105595>.
35. Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. Влияние термообработанных алюмосиликатов на свойства портландцемента // *Успехи в химии и химической технологии*, 2020. Т.34. № 5(228). С. 27-29.
36. Potapova E., Dmitrieva E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement // *Materials Today: Proceedings*, 2019. № 19. Pp. 2193-2196.
37. Корчунов И.В., Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н., Сивков С.П., Волошин Е.А., Лукошкин С.А. Использование известняка при разработке составов добавочных цементов повышенной морозостойкости // *Цемент и его применение*, 2022. № 2. С. 44-49.
38. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро [и др.] // *Вестн. Казан. техн. ун-та*, 2014. Т. 17. № 21. С. 160–163.
39. Никитин Г.С., Скобелев Д.О. Эффективность государственных и корпоративных инвестиций в развитие реального сектора экономики // *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*. Серия: Социальные науки. 2022. № 4 (68). С. 32-41.
40. Самченко, С. В. Свойства цементных композитов на основе известняка в зависимости от его гранулометрического состава / С. В. Самченко, О. В. Александрова, А. Ю. Гуркин // *Вестник МГСУ*. – 2020. – Т. 15, № 7. – С. 999-1006. – <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2020.7.999-1006> – EDN TNMMP.
41. Samchenko, S. The effect of dispersion of limestone on the properties of cement mortar / S. Samchenko, O. Larsen, A. Gurkin // *Materials Today: Proceedings: International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment, ICMTMTE 2019, Sevastopol, 09–13 сентября 2019 года*. Vol. 19. – Sevastopol: Elsevier Ltd, 2019. – P. 2068-2071. – <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.076> . – EDN RVCDLT.
- Portland clinker content // *Journal of Building Engineering*, 2024. V. 95, 15. 110334. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110334>.
34. Wang T., Medepalli S., Zheng Yu., Krishnan S., Li N., Ishida T., Zhang Zu., Bishnoi Sh., Zhang K. An efficient method for determining the pozzolanic reaction degrees of low-calcium supplementary cementitious materials in blended cement pastes // *Cement and Concrete Composites*. 2024. V. 151. 105595. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105595>.
35. Dmitrieva E.A., Potapova E.N. Effect of heat-treated aluminosilicates on the properties of Portland cement // *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2020. T.34. № 5(228). С. 27-29.
36. Potapova E., Dmitrieva E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement // *Materials Today: Proceedings*, 2019. № 19. Pp. 2193-2196.
37. Korchnunov I.V., Dmitrieva E.A., Potapova E.N., Sivkov S.P., Voloshin E.A., Lukoshkin S.A. Use of limestone in the development of compositions of additive cements of increased frost resistance // *Cement and its application*, 2022. № 2. С. 44-49.
38. Fillers of agrarian origin for wood-polymer composites / A. E. Shkuro [et al.] // *Vestn. Kazan. tekhnol. un-ta*, 2014. Т. 17. № 21. С. 160-163.
39. Nikitin G.S., Skobelev D.O. Efficiency of state and corporate investments in the development of the real sector of economy // *Vestnik of Nizhny Novgorod University named after N.I. Lobachevsky. Series: Social Sciences*. 2022. № 4 (68). С. 32-41.
40. Samchenko, S. V. Properties of cement composites based on limestone depending on its particle size distribution / S. V. Samchenko, O. V. Alexandrova, A. Yu. Gurkin // *Bulletin of MSCU*. - 2020. - T. 15, № 7. - С. 999-1006. - <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2020.7.999-1006> - EDN TNMMP.
41. Samchenko, S. The effect of dispersion of limestone on the properties of cement mortar / S. Samchenko, O. Larsen, A. Gurkin // *Materials Today: Proceedings: International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment, ICMTMTE 2019, Sevastopol, 09–13 сентября 2019 года*. Vol. 19. – Sevastopol: Elsevier Ltd, 2019. – P. 2068-2071. – <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.076> . – EDN RVCDLT.

Смольская Екатерина Алексеевна – ассистент факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.
E-mail: smolskaia.e.a@muctr.ru (автор для связи)

Потапова Екатерина Николаевна - д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.
E-mail: potapova.e.n@muctr.ru.

Волосатова Арина Андреевна – к.т.н., заместитель директора Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической про-мышленной политики».
E-mail: a.volosatova@eipc.center

Рудомазин Виктор Викторович – начальник отдела Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики».
E-mail: v.rudomazin@eipc.center.

Вклад авторов: *Смольская Е.А.* – разработка методик, обработка материала, написание статьи; *Потапова Е.Н.* – научное руководство, научное редактирование статьи; *Волосатова А.А., Рудомазин В.В.* – разработка методик, обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Smolskaya Ekaterina Alekseevna - assistant, studying at the Faculty of Technology of Inorganic Substances and High-temperature Materials, D. I. Mendeleev Russian State Technical University, Russia, Moscow. E-mail: smolskaia.e.a@muctr.ru (author for contact)

Potapova Ekaterina Nikolaevna - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Chemical Technology of Composite and Binding Materials, D. I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russia.
E-mail: potapova.e.n@muctr.ru.

Volosatova Arina Andreevna – Ph.D. of technical sciences, deputy director Federal State Autonomous Institution "Scientific Research Institute "Center for Environmental Industrial Policy".
E-mail: a.volosatova@eipc.center

Rudomazin Viktor Viktorovich – Head of the Department of the Federal State Autonomous Institution "Scientific Research Institute "Center for Environmental Industrial Policy".
E-mail: v.rudomazin@eipc.center

Contribution of the authors: *Smolskaya E.A.* – development of methods, processing of material, writing an article; *Potapova E.N.* – scientific guidance, scientific editing of the article; *Volosatova A.A., Rudomazin V.V.* – development of methods, processing of material, writing an article.

The authors declare that there is no conflict of interest.