



*Получена: 06.01.2023 г.*

*Приета: 13.01.2023 г.*

## **СМЕСЕНИ ЦИМЕНТИ С ПОНИЖЕН ВЪГЛЕРОДЕН ОТПЕЧАТЪК – ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВО НА БЕТОН В РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ**

**И. Ростовски<sup>1</sup>**

*Ключови думи: смесен цимент, минерални добавки, бетон*

### **РЕЗЮМЕ**

Като основна причина за климатичните промени се посочва увеличеното съдържание на парникови газове в атмосферата, сред които „едноличен лидер“ е въглеродният диоксид. Счита се, че около 8 % от емисиите на този газ се дължат на производството на цимент. Както е добре известно, вече 200 години портландциментът е най-използваното свързващо вещество и в близките години не се очертават възможности тази тенденция да бъде променена.

Около 2/3 от отделеното количество въглероден диоксид при производството на портландциментов клинкер се дължи на т.нар. декарбонизация на варовика, който формира приблизително 80 % от суровинната смес за производството на цимент. Това налага извода, че най-ефективният начин за намаляване на въглеродния отпечатък на циментите е редуциране на съдържанието на клинкер.

През 2021 г. бяха стандартизирани серия от нови смесени цименти, като за част от тях има потенциал за производство в България. В доклада са разгледани възможностите за използване на споменатите цименти, при производството на бетон, въз основа на техните специфични особености и предимства, за конкретни приложения.

---

<sup>1</sup> Иван Ростовски, доц. д-р инж., кат. „Строителни материали и изолации“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: [i\\_rostovsky@abv.bg](mailto:i_rostovsky@abv.bg)

## 1. Въведение

Вече приблизително двеста години, считано от годината на неговото патентоване, портландциментът е категорично най-използваното свързващо вещество в световен мащаб. От гледна точка на съвременното състояние на проблема със създаване и производство на свързващи вещества, в близките десетилетия няма предпоставки тази тенденция да се промени. Причините за това имат обективен характер – суровините за производство на цимент (варовик и глина) се срещат на практика по цялата земна повърхност, в сравнително големи количества, а цените, на които се добиват, са относително ниски. При производството на цимент има възможност да се влагат отпадни продукти от други производства, които имат сходен химичен състав – пепели, шлаки, сгурии и др., като по този начин се елиминира проблемът с тяхното складиране. Не на последно място, към настоящия момент все още няма ефективни заместители на цимента, които да са пригодни за промишлено производство в големи количества. Геополимерите, които се сочат като възможна алтернатива на цимента, все още се намират на етап от своето развитие, който не позволява масова употреба в строителството.

Основното количество въглеродни емисии, които се отделят в атмосферата при производството на цимент се формират по време на изпичането. Приблизително 2/3 от тях се дължат на декарбонизацията на варовика, който съставя около 80 % от суровинната смес и в по-малка степен (около 1/3) – на изгарянето на горивото. Счита се, че около 8 % от освободените въглеродни емисии в световен мащаб се дължат на циментовото производство.

От казаното по-горе става ясно, че намаляването на съдържанието на клинкер в състава на цимента и замяната му с минерални добавки е най-ефективната мярка за намаляване на въглеродния отпечатък. По този начин се получават серия от смесени цименти и портландцименти, с различни свойства, които се определят в максимална степен от състава им. Това от една страна води до известни затруднения главно от технологичен характер за производителите на бетона, но от друга – създават се реални възможности за гъвкави решения при избора на свързващо вещество за производството на бетон, с конкретно приложение.

Както вече бе посочено по-горе, при производството на смесени цименти има възможност за оползотворяване на големи количества неорганични отпадни продукти от различни производства – по този начин се получава синергичен ефект, като допълнително се спестяват разходи, свързани със съхранението на отпадъците.

Основната европейска техническа спецификация, свързана с изискванията към цимента, е EN 197-1 [1], с последна редакция от 2011 г. В нея са включени 5 типа и 27 подтипа цименти, предназначени предимно за производство на бетон. Новите тенденции за намаляване на въглеродния отпечатък при производството на цимент наложиха издаването на допълващ стандарт – БДС EN 197-5 [2], макар и със закъснение от няколко години.

## 2. Нови типове и подтипове смесени цименти

Лансираните през 2021 г. нови цименти и изискванията към техния състав са показани в таблица 1, която е идентична с таблица 1 на БДС EN 197-5.

Както става ясно от таблицата, при смесения портландцимент СЕМ II/C-M е намалено допълнително съдържанието на клинкер (50 – 64 %) в сравнение с произвежданите до момента смесени портландцименти. На пръв поглед са налице голям

брой възможни комбинации от минерални добавки, но след внимателен анализ, който взема под внимание възможностите за производство, добиване или доставка на основни компоненти в България, се установява, че в действителност изборът е силно ограничен.

**Таблица 1. Смесен Портландцимент СЕМ II/С-М и смесен цимент СЕМ VI**

Основни типове	Означение	Състав											
		Основни компоненти											Допълнителни компоненти
		Клинкер	Доменна шлака	Микросилициев прах	Пуцолани		Летяща пепел		Печени шисти	Варовик			
					естествени	естествени калцинирани	силицеста	варосъдържаща					
К	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL				
СЕМ II	СЕМ II/С-М	50-64	← 36-50 →									0-5	
СЕМ VI	СЕМ VI (S-P)	35-49	31-59	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
	СЕМ VI (S-V)	35-49	31-59	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
	СЕМ VI (S-L)	35-49	31-59	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
	СЕМ VI (S-LL)	35-49	31-59	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	

Гранулираната доменна шлака (S) е отпадъчен продукт от производството на чугун и стомана в доменни пещи. Добре известно е, че в България от над две десетилетия няма подобни производства и поради това се разчита на внос – от Сърбия, Словакия, Турция и др. Транспортът води до допълнително оскъпяване на шлаката, смилането ѝ е сравнително трудно и в крайна сметка цената на доменната шлака става съпоставима с тази на клинкера.

Микросилициевият прах (D) е отпадъчен продукт от производството на феросилициевни сплави. Състои се от почти чист силициев диоксид в аморфна форма, с размер на частиците под 100 nm, т.е. значително по-фин от цимента, което води едновременно до висока активност, която се проявява още в първия ден на хидратацията и до уплътняване на структурата на циментовата паста в бетона. В момента, пазарната цена на продукта е около 10 пъти по-висока от тази на клинкера, което го превръща в „бутиков“ материал, с годишна консумация в национален мащаб в рамките на няколко тона – предимно за получаване на супервисокоякостен бетон и в редки случаи за торкретбетон. В България се доставя чрез внос, предимно от Норвегия.

Значими находища на естествени пуцолани (P) има в района на източните Родопи и се състоят на 100 % от ефузивни скални породи – зеолит, трас и перлит. Количествата на тези продукти са достатъчни за обезпечаване на производството на пуцоланови цименти и портландцименти за неограничен период от време, при сегашните темпове на консумация. Материалите се намират в близост до земната повърхност, но производството на минерални добавки от тях е свързано с добив, изсушаване, натрошаване и смилане, което е свързано с допълнителни разходи. Естествените пуцолани се състоят основно от силициев диоксид, а количествата на останалите компоненти на химичния им състав ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO и др.) са в рамките на 10 %. Калцинирането на естествени пуцолани е ефективен начин за повишаване на тяхната активност, но е свързано с разход на енергия и до момента не се практикува в България.

Отдавна използвана практика в топлоелектрическите централи (ТЕЦ), които работят с въглища, е смилането (пулверизирането) на горивото. По този начин се увеличава степента на изгаряне и се увеличава отделеното количество топлина, т.е. ефективността на горивото. Пепелните частици, които се получават, при изгарянето на въглищата се увличат от димните газове, откъдето идва името – летящи пепели. Те се улавят на върха на комините с помощта на електрофилтри, преди да се отделят в атмосферата. Летящите пепели от димните газове на топлоелектрическите централи в България са силициеви (V). Потенциални източници на летяща пепел са ТЕЦ Бобов дол, Топлофикация Сливен, Топлофикация Перник, AES Марица изток. Същите се използват и в момента, но в повечето случаи пепелта се влага като компонент на бетона.

Към настоящия момент България няма производство на глинести шисти (Т) за цимент, а изпичането им, подобно на естествените пуцолани, е свързано с консумация на енергия.

Варовикът (L, LL) е основна суровина за производство на цимент, която формира около 80 % от суровинната смес. Това е основната причина да се използва масово от производителите на цимент за получаване на варовикови портландцименти. Трябва да се отбележи, че за разлика от останалите минерални добавки, варовикът е химично инертен и няма принос към развитието на якостта на цимента, респ. бетоните и разтворите – добавка тип I. В рамките на 2022 г. в Университетската строителна изпитвателна лаборатория бяха проведени сравнителни изпитвания на варовикови цименти и портландцименти, резултатите от които показаха, че при количество на варовика над 25 % се стига до бързо намаляване на якостта на натиск на цимента.

Предвид казаното по-горе може да се заключи, че възможните минерални добавки за получаване на смесени цименти у нас са редуцирани наполовина – доменна шлака, естествени пуцолани, силициева летяща пепел и варовик.

Стремежът за намаляване на въглеродните емисии при смесения цимент СЕМ VI е изразен още по-категорично. При този цимент са налице два фиксирани основни компонента – клинкер (35 – 49) % и гранулирана доменна шлака (31 – 59) %. Останалите компоненти се припокриват като асортимент с наличните в България, но относителното им съдържание в състава на цимента е ниско – от 6 до 20 %.

### **3. Възможности за приложение на смесени цименти и портландцименти**

#### **3.1. Шлакови цименти и портландцименти**

За производството на смесени цименти се използват главно алкални шлаки, при които е изпълнено условието (1):

$$\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2} > 1. \quad (1)$$

Счита се, че с увеличаването на това отношение, нараства и възможността все по-голяма част от клинкера да бъде заменена със смляна гранулирана доменна шлака. Ситността на смилане на шлаката не трябва да е по-ниска от 2750 cm<sup>2</sup>/g[3].

Както повечето цименти с активни минерални добавки, шлаковите се характеризират с двуетапна хидратация. Първият етап не се отличава от този на обикновения портландцимент и е добре описан в специализираната литература [4, 5].

Вторият етап е т.нар. активация на шлаката, при която ролята на активатор играе портландитът, формиран при хидратацията на алита и белита от клинкера.

Водопотребността на шлаковите цименти и бетоните на тяхна база е практически еднаква с тази при обикновените цименти [6], което има съществено влияние върху свойствата на пресния и втвърдения бетон.

Прието е лекотата, с която една бетонна смес може да се обработва, т.е. да се транспортира, полага, уплътнява и т.н., да се характеризира с комплексното свойство обработваемост. Обработваемостта на бетоните и разтворите с шлакови цименти е сходна с тази, получена при използване на обикновен портландцимент (СЕМ I). Същото се отнася и до водоотделянето и разслояването на бетонните смеси, при равни други условия.

Времето на свързване, респ. отвореното време на бетонната смес, се увеличават пропорционално на количеството на шлаката в цимента, като удължението е особено осезаемо при ниски температури – под +5+10 °С.

Топлоотделянето при всички смесени цименти е по-ниско и с по-слабо изразен пик, в сравнение с обикновения портландцимент. Шлаковите цименти не правят изключение от това правило, дори напротив, голяма част от тях покриват изискванията за обикновен нискотермичен цимент, тъй като е налице възможност за замяна на по-голямата част от клинкера с доменна шлака.

Якостта на втвърдения бетон, получен при употреба на шлакови цименти, е по-ниска при равни други условия, в сравнение с бетоните на база обикновен цимент на ранна възраст (до 1 – 2 месеца). При по-продължителен период на втвърдяване (3 – 6 месеца) бетонът с шлаков цимент достига и дори надвишава якостта на бетон с обикновен цимент, при равни други условия.

Тъй като бетоните с шлакови цименти имат практически същата водопотребност, както тези на основата на обикновен портландцимент, тяхното съсъхване, пълзене и устойчивост на изтриване са приблизително еднакви.

Проницаемостта на бетоните от шлаковите цименти традиционно е по-ниска от тази при бетони на основа обикновен цимент. Това тяхно свойство се обяснява с повишеното количество хидратни продукти, които се намират в гелоподобна форма. Наред с липсата на свободна вар, ниската проницаемост обуславя по-висока химична и корозионна устойчивост на бетона, както и намалена склонност към алкало-силицева реакция с добавъчните материали.

„Новите“ смесени цименти СЕМ VI, при които редуцията на клинкерното съдържание е още по-силно изразена, на практика представляват модифицирани шлакови цименти. Съдържанието на клинкер в този случай варира в рамките 35 – 49 %, а това на шлаката 31 – 59 %. В България все още няма опит с подобни цименти, а липсата на доменна шлака не дава основание за оптимистични прогнози.

### **3.2. Пуцоланови цименти и портландцименти**

Естествените пуцоланови добавки съдържат главно реактивоспособен силициев диоксид ( $\text{SiO}_2$ ) и алуминиев оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), малки количества железен оксид ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и други оксиди. Съдържанието на реактивоспособен силициев диоксид не трябва да бъде по-малко от 25,0 % по маса [1].

Активните минерални добавки (пуцолани) традиционно са материали с висока специфична повърхнина, което обуславя по-висока водопотребност на пуцолановите цименти. Това от своя страна е предпоставка за по-висок обем на порите, повишено съсъхване и влошена мразоустойчивост на бетона. За да се запази якостта на бетона, респ. водоциментното отношение, при бетоните на основа пуцоланови цименти, количеството

на цимента е завишено в сравнение с тези от обикновен цимент, при една и съща якост на бетона. Това автоматично води до по-добра пластичност на бетонната смес и подобрена устойчивост срещу водоотделяне и разслояване. Времената на свързване се увеличават с нарастване на относителния дял на пуцолановата добавка, особено при по-ниски температури, аналогично на шлаковите цименти. Топлоотделянето на пуцолановите цименти се намалява пропорционално на количеството на вложената добавка, при практически непроменено съдържание на въздух.

Якостта на натиск на бетоните с пуцоланови цименти има по-бавно нарастване във времето, при сравнение с бетон, получен от обикновен цимент. При осигуряване на достатъчно дълъг период на втвърдяване – над 3 месеца, във влажна среда, при положителна температура, тези бетони достигат якостта на своите аналози с обикновен клинкерен цимент (СЕМ I).

Поради по-високата водопотребност на изходния цимент бетоните с пуцоланови цименти се характеризират с по-ниска устойчивост на изтриване и износване, и съответно по-висока склонност към съсъхване и пълзене.

Липсата на портландит и допълнителното количество хидратни продукти, които се формират при пуцолановата реакция [7] обуславят намалена проникваемост на циментовата паста, респ. на бетона, което води до по-висока химична и корозионна устойчивост на бетоните с пуцоланов цимент.

Завишаването на направната вода при пуцолановите цименти и увеличеният обем на порите намалява значително мразоустойчивостта на бетоните с подобни цименти, поради което те в никакъв случай не трябва да се прилагат в променливи зони на хидротехнически съоръжения.

### **3.3. Пепелни цименти и портландцименти**

Силициевите летящи пепели се състоят от предимно сферични частици, които притежават пуцоланови свойства. Съдържат основно реактивоспособен силициев диоксид ( $\text{SiO}_2$ ) и алуминиев оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Остатъкът съдържа железен оксид ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и други съединения. Количеството на реактивоспособния калциев оксид ( $\text{CaO}$ ) е по-малко от 10,0 % по маса; съдържанието на свободен калциев оксид е не повече от 1,0 % по маса. За разлика от останалите минерални добавки, които са налични в България, пепелите от ТЕЦ се получават във вид, годен за директно влагане в цимент и/или бетон, без необходимост от допълнителна обработка – изсушаване, калциниране, смилане и др. Последното ги прави изключително атрактивни от икономическа гледна точка, а техните аналози (шлака, пуцолан) са неконкурентни.

Формата на частиците на летящите пепели влияе благоприятно върху обработваемостта на бетонните смеси. Това е важно свойство, тъй като при проектиране на състава на бетони с летящи пепели сумарното количество цимент + пепел е по-високо в сравнение с циментовото съдържание на бетоните от клинкерен цимент. По-високото съдържание на пепелен цимент, който се получава при смесването на СЕМ I и летяща пепел, не изменя или завишава незначително количеството на направната вода. Пресният бетон е с отлична пластичност и с повишена устойчивост срещу разслояване и водоотделяне.

Използването на пепели и пепелни цименти води до забавяне на свързването на цимента и втвърдяването на бетона в ранна възраст, като ефектът се засилва при по-ниски температури.

Летящите пепели не влияят на съдържанието на въздух в бетонната смес, но в някои случаи може да се намали ефектът от използването на въздуховъзвличащи добавки, ако пепелите съдържат неизгорели въглищни частици.

Екзотермията на пепелните цименти и топлоотделянето при бетоните е по-ниско от това, което се получава при използването на обикновен цимент (СЕМ I).

По подобие на разгледаните по-горе смесени цименти, при използването на пепели и пепелни цименти, се получава известно забавяне на кинетиката при развитието на механичните характеристики, което се компенсира на по-късна възраст – след 3 месеца и повече. При достатъчно продължителен период на втвърдяване във влажна среда бетоните с пепелни цименти достигат и надвишават якостта на своите аналози с обикновен цимент.

Увеличеното съдържание на циментова паста води до по-високо съсъхване и пълзене при бетоните с пепелни цименти и се отразява негативно върху мразоустойчивостта.

Непроницаемостта на бетона, химичната и корозионната устойчивост нарастват значително в сравнение с бетоните, получени с обикновен цимент.

### **3.4. Варовикови цименти и портландцименти**

Годни за производство на цимент са варовици със съдържание на калциев карбонат ( $\text{CaCO}_3$ ), изчислено от съдържанието на калциевия оксид – най-малко 75 % по маса. Съдържанието на глина се контролира чрез показателя метиленово синьо (МВ), който се ограничава на 1,2.

Въпреки че разтворимостта на варовика във вода е нищожна, малкото количество калциеви йони допринасят за увеличаване на рН на средата и действат като ускорители на втвърдяването. Това е причината варовиковите цименти да имат сравнително интензивно нарастване на якостта до около 7-ото денонощие, след което темпът бързо затихва. Производствената практика показва, че циментите клас 42,5 А-L/LL са конкурентни при производството на бетон, с клас по якост на натиск до С35/45. Към настоящия момент няма натрупан опит с цименти 42,5 В-L/LL, но може да се прогнозира, че оптималната им област за приложение е за бетон с клас до С25/30 или за строителни разтвори.

При използването на варовикови цименти не се наблюдава изменение на свойствата на бетонната смес в сравнение със смесите на базата на обикновен цимент. Изключение прави топлоотделянето, което логично намалява, пропорционално на количеството на варовика в цимента.

Тъй като варовикът няма свързващи свойства, практически всички показатели на втвърдения бетон, като якост на натиск, устойчивост на изтриване, съсъхване и пълзене, проницаемост и абсорбция, корозионна устойчивост, мразоустойчивост са по-ниски в сравнение с тези на бетони, получени с обикновен цимент.

## **4. Възможни области на приложение**

Употребата на цименти с нисък въглероден отпечатък дава някои възможности, които често се явяват като предимство спрямо обикновените (клинкерни) цименти. Възможните области на приложение са представени в таблична форма по-долу, като са използвани класовете по въздействие на околната среда.

**Таблица 2. Възможни области на приложение на смесените цименти**

Условия на работа	Клас	Шлаков цимент	Пуцоланов цимент	Пепелен цимент	Варовиков цимент
Без риск от корозия	XO	Без ограничение	НЕ	Без ограничение	Без ограничение
Корозия, предизвикана от карбонизация	XC1		Без ограничение		НЕ
	XC2		НЕ	НЕ	НЕ
	XC3		НЕ	НЕ	НЕ
Корозия, предизвикана от хлориди, различни от морска вода	XC4	Без ограничение	НЕ	НЕ	НЕ
	XD1		Без ограничение	НЕ	
Корозия, предизвикана от хлориди, от морска вода	XD2		Без ограничение	Без ограничение	
	XD3	НЕ	НЕ	НЕ	
Корозия, предизвикана от хлориди, от морска вода	XS1	Без ограничение	НЕ	НЕ	НЕ
	XS2		Без ограничение	Без ограничение	
	XS3		НЕ	НЕ	
Въздействие при циклично замразяване/размразяване	XF1	Без ограничение	НЕ	НЕ	НЕ
	XF2				
	XF3	С въздухо-въвличащи добавки			
	XF4				
Химически агресивна околна среда	XA1	Без ограничение	Без ограничение	Без ограничение	НЕ
	XA2				
	XA3				

## 5. Заключение

Видимите климатични промени се отразяват неминуемо на всички отрасли на икономиката, в това число и на циментовата индустрия, което намира изражение в производството на нови типове и подтипове цимент – с намален въглероден отпечатък. Строителната практика предоставя възможности, при които новите смесени цименти дават възможност за дълготрайни решения, които са непостижими за чистите клинкерни цименти, т.е. подобрените екологични параметри не са задължително за сметка на качеството. Страната разполага със значителни ресурси от суровини, които биха могли да се използват като минерални добавки, а това е една от основните предпоставки за успешно производство.

## ЛИТЕРАТУРА

1. BDS EN 197-1:2011 Ciment. Chast 1: Sastav, iziskvania i kriterii za saotvetstvie za obiknoveni cementi.
2. BDS EN 197-5:2021 Ciment. Chast 5: Smesen portlandciment CEM II/C-M i smesen cement CEM VI.
3. BDS EN 15167-1:2006 Smlyana granulirana domenna shlaka za izpolzване v beton, raztvor i injekcionen raztvor. Chast I: Opredelenia, iziskvania i kriterii za saotvetstvie.

4. *Hewlett, P. (ed.), Martin Liska (ed.).* Lea's Chemistry of Cement and Concrete 5th Ed. Butterworth-Heinemann, ISBN: 9780081007952, 2019.

5. *Taylor, H F W,* Cement Chemistry 2<sup>nd</sup> edition, Thomas Telford Publishing, ISBN-13 978-0727725929, 1997.

6. *Wilson, M. L., Kosmatka, S. H.* Design and Control of Concrete Mixtures 15 ed., ISBN-10 0893122726, Portland Cement Assn, 15th edition.

7. *Newman, J., Choo, B. S.* Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials, Butterworth-Heinemann; 1 edition, ISBN-13: 978-0750651035, 2003.

## **COMPOSITE CEMENTS WITH REDUCED CARBON FOOTPRINT – APPLICATION OPPORTUNITIES IN CONCRETE PRODUCTION IN THE REPUBLIC OF BULGARIA**

**I. Rostovsky<sup>1</sup>**

*Keywords: composite cement, mineral additions, concrete*

### **ABSTRACT**

The increased content of greenhouse gases in the atmosphere, among which carbon dioxide is the “single leader”, can be pointed out as the main cause of climate change. It is estimated that about 8 % of the emissions of this gas are due to the production of cement. As is well known, Portland cement has been the most used binder for 200 years and there is no prospect of this trend to be changed in the coming years.

About 2/3 of the released amount of carbon dioxide during the production of Portland cement clinker is due to the so-called decarbonization of limestone, which forms approximately 80 % of the raw material mix for the production of cement. This leads to the conclusion that the most effective way to reduce the carbon footprint of cements is to reduce the clinker content.

In 2021, a series of new composite cements were standardized, some of which have the potential to be produced in Bulgaria. The paper examines the possibilities of using the mentioned cements in the production of concrete for specific applications, based on their specific features and advantages.

---

<sup>1</sup> Ivan Rostovsky, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Building Materials and Insulations”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: [i\\_rostovsky@abv.bg](mailto:i_rostovsky@abv.bg)