

ЦИМЕНТИ С НИСЪК ВЪГЛЕРОДЕН ОТПЕЧАТЪК – ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО В БЪЛГАРИЯ (ЧАСТ I)

Иван Ростовски¹

CEMENTS WITH A LOW CARBON FOOTPRINT – PRODUCTION OPPORTUNITIES IN BULGARIA (PART I)

Ivan Rostovsky

Abstract:

It is well known fact that approximately 8% of global carbon emissions are associated with cement production. This, in turn, includes two processes, within which almost 100% of the emissions are formed - the combustion of fuel in the kilns and the decarbonation of limestone, which forms about 80% of the raw material mixture for the production of clinker. The limestone decarbonation represents the dominant source of emissions among these processes. Latter clearly shows that the most effective strategy for reducing the carbon footprint of cement is to decrease the clinker content. This can be achieved through the production of blended cements, in which a portion of the clinker is substituted with type II mineral additions.

This study investigates the potential for producing blended cements, with reduced clinker content under the specific conditions of Bulgaria, with particular emphasis on the availability of suitable raw materials. Given the relatively limited production experience with such cement types, an experimental program was designed to assess their influence on selected properties of both fresh and hardened concrete. The program was conducted in parallel in three independent laboratories located in different regions of the country.

Keywords:

Cement, additions, blended cement

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Основните източници на емисии CO₂ към настоящия момент са производството на енергия, транспорта и промишлеността. От своя страна разпределението на емисиите от производството на енергия към потребителите прави промишлеността най-големият генератор (International Energy Agency (IEA), 2019). Приносът на циментовият сектор е вторият по големина, като е отговорен за 27% от общите преки емисии на CO₂ от промишлените сектори (IEA, 2018) и 8% от световните емисии на CO₂. Прогнозите сочат,

¹ Иван Ростовски, проф. д-р инж., катедра „Строителни материали и изолации“, Строителен факултет, Университет по архитектура, строителство и геодезия, София, бул. „Христо Смирненски“ №1, rostovsky_fce@uacg.bg; Ivan Rostovsky, Prof. Eng. PhD, Department of building materials and insulations, Faculty of Civil Engineering, University of Civil Engineering and Geodesy, Sofia, 1 Hristo Smirnenski blv, University of Architecture, Civil Engineering and Geodesy

че производството на цимент ще нарасне с около 12–23% спрямо нивата от 2014 г. до 2050 г., а нивото на емисиите на CO₂ от такова производство се прогнозира да се увеличи с 4% за същия период (IEA, 2018) [1].

Към 2024 г. годишните емисии на CO₂ от производството на цимент са около 1,09 Mt, на Европейския съюз (като цяло) – 62,37 Mt, а на Китай – 617,75 Mt [2].

Производството на един тон цимент днес генерира средно около 0,6 t CO₂, по-голямата част от които (50 – 60%) се дължи на използваните суровини, т.е. на декарбонизацията на варовика. Изкопаемите горива – предимно въглища плюс известно количество петрококс – покриват около 90% от нуждите от топлинна енергия – загряване, изпичане, смилане [4, 5]. Увеличеното използване на алтернативни материали (минерални добавки) в цимента, за да се замени част от клинкера (0,8 t CO₂ за 1t клинкер), по-ниското търсене на цимент и мерките за енергийна ефективност ще осигурят около 40% от редуцията на емисии през 2030 г. в сравнение с 2020 г. Чрез използването на смесен цимент, съдържанието на клинкер в цимента намалява от 0,71 през 2020 г. до 0,65 през 2030 г., като се очаква през 2050 г. да достигне до 0,57. Варовикът и калцинираната глина се очертават като основни алтернативни материали, използвани в смесени цименти до 2050 г. [3].

През последните години, от CEN бяха одобрени и приети два европейски стандарта (EN 197-5 и EN 197-6) [6,7], които специфицират изискванията към нови типове смесени цименти – CEM IV, CEM II C и цимент с рециклирани строителни материали. Възможността за производство на нови типове и подтипове цименти наложи промяна на нормативната база, засягаща производството на бетон. Всички страни в ЕС, с изключение на България, промениха своите национални приложения или национални стандарти, които се прилагат с EN 206. Като основен мотив на съпротивата срещу актуализирането на БДС EN 206/NA, която да регламентира употребата на споменатите по-горе цименти, бе изтъкната липсата на опит с употребата на смесени цименти в България.

2. ПРОГРАМА ЗА УСТАНОВЯВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА СМЕСЕНИ ЦИМЕНТИ ВЪРХУ ОСНОВНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ПРЕСЕН И ВТВЪРДЕН БЕТОН

Основната задача на реализираната експериментална програма се свежда до установяване на влиянието на пет броя смесени цименти, които влизат в обхвата на серията стандарти БДС EN 197, върху основни характеристики на пресния и втвърдения бетон. Циментите са означени условно като А, В, С, D и Е, като до завършване на изпитванията не е известен типа и подтипа на цимента, който съответства на конкретното означение.

Таблица 1. Смесени цименти, използвани в експерименталната програма

Съкращение	Означения, съгласно БДС EN 197-1
A	CEM VI/S-LL
B	CEM II/C-M (V-LL)
C	CEM II/C-M (S-LL)
D	CEM II/C-M (P-LL)
E	CEM II/C-M(Q-LL)

От таблица 1 става ясно, че използваните минерални добавки (I и II тип) са смлян варовик (LL), гранулирана доменна шлака (S), естествени пуцолани (P), изкуствени пуцолани (Q) и силициева летяща пепел (V). Проследено е влиянието на цимента върху следните характеристики:

- консистенция (по метод на слягане);

- съдържание на въздух (компресионен метод);
- обемна плътност;
- якост на натиск;
- водонепропускливост;
- мразоустойчивост (по ускорен метод);
- стабилизиран модул на еластичност при натиск;
- дълбочина на карбонизация;
- устойчивост на дифузия на хлорни йони.

3. МИНЕРАЛНИ ДОБАВКИ

3.1. Смлян варовик (LL, L)

Смленият варовик безспорно е най-използваната минерална добавка тип I, което е логично, тъй като варовикът е основна суровина за производство на цимент. Варовикът представлява химично утаена (седиментна) скала, която се състои основно от калциев карбонат (калцит) CaCO_3 и примеси. За да може да се използва като минерална добавка, съдържанието на калциев карбонат, изчислено от съдържанието на калциевия оксид, трябва да бъде най-малко 75 % по маса (БДС EN197-1) [9]. Общоприето разбиране е, че варовикът е химично инертен по отношение на клинкерните минерали и продуктите на хидратацията на цимента. Разтворимостта на варовика във вода е нищожна, но въпреки това, смления варовик придава на водите алкален характер, което оказва ускоряващ ефект върху хидратацията на цимента.

3.2. Гранулирана доменна шлака (S)

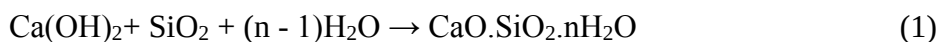
Доменната шлака е отпаден продукт от производството на чугун и стомана, по химичен състав се доближава до портландцимента – количеството на CaO , SiO_2 и Al_2O_3 в състава на шлаката е около 95%. Шлакът изтича от доменните пещи във вид на разтопена минерална маса, тя се подлага на бързо охлаждане (грануляция), при което придобива аморфна структура. При фино смилане, шлаката придобива свойства на свързващо вещество – смесена с вода, бавно свързва и втвърдява.

Втвърдяването на шлаковия и шлакопортландцимента може да се раздели на два етапа – хидратация на клинкерните минерали и химично взаимодействие на продуктите на хидратацията с доменната шлака. Получената при хидратацията на алита и белита гасена вар действа активизиращо на доменната шлака. Тя взаимодейства със силициевия и/или алуминиевия оксид от шлаката и формира калциеви хидросиликати и хидроалуминати. В сравнение с изходния портландцимент, шлаковите цименти се характеризират с по-бавно нарастване на якостта в началните срокове на втвърдяване, но на 28-дневна възраст, якостта им е приблизително еднаква с тази на портландцимента. Шлаковите, както и пуцолановите цименти са по-чувствителни към температурни промени. С понижаване на температурата, темпа на нарастване на якостта силно се забавя.

3.3. Естествени пуцолани (P)

Активните минерални добавки са природни вещества, които съдържат аморфен силициев и/или алуминиев оксид. Смесени с въздушна вар, те й придават хидравлични свойства, а добавени към портландцимента – увеличават неговата водоустойчивост. Прието е, активните минерални добавки с естествен произход да се наричат с обобщаващото наименование пуцолани (*pozzolana*). Пуцолановият цимент (CEM IV) и пуцолановият портландцимент (CEM II/P) са хидравлични свързващи вещества, получени чрез съвместно фино смилане на клинкер, гипс и активна минерална добавка (тип II). Колкото по-активна е добавката, толкова по-голямо количество калциев хидроксид може да свърже. Водопотребността на пуцолановите цименти е по-висока от тази на чистия портландцимент, особено когато се използват добавки със седиментен произход. Поради

тази причина, бетонните смеси се получават с по-голямо количество вода, което налага и по-висока дозировка на цимента, за да не се намали якостта на бетона. Времената на свързване и ситността на пуцолановия цимент е както на обикновения портландцимент, но нарастването на якостта в началните срокове на втвърдяване е по-бавно в сравнение с изходния цимент. При втвърдяването на пуцолановия цимент протичат два процеса – хидратация на минералите на портландциментовия клинкер и взаимодействие на активната минерална добавка с варта, отделена при хидратацията на алита и белита, при което се получават неразтворими калциеви хидросиликати.



В резултат на посочената реакция пуцолановия цимент става по-водоустойчив от обикновения.

При втвърдяване, пуцолановия цимент отделя по-малко топлина, което позволява употребата му в масивни конструктивни елементи. Пуцолановият цимент не е подходящ за конструкции, които работят при променливи условия – намокряне и изсушаване, замразяване и размразяване.

Увеличената водоустойчивост и водонепропускливост на пуцолановия цимент се обяснява с увеличение на обема на добавките, при контакт с вода. Той е подходящ за изпълнение на конструкции, които са в контакт с вода или се намират постоянно под вода, включително при меки води. Съгласно БДС EN 197-1, съдържанието на реактивоспособен силициев диоксид в естествените пуцолани не трябва да бъде по-малко от 25,0 % по маса.

3.4. Изкуствени пуцолани (калцинирана глина) (Q)

Калцинираните почви могат да се считат за първите изкуствени пуцолани, тъй като е известно, че употребата им в смлян вид заедно с вар датира от минойската и микенската цивилизации, преди повече от 3600 години [9]. Налице са доказателства, че фрагменти от изпечени глинени продукти са били смлени и смесени с вар, за да се образува хидравлично свързващо вещество още през късната бронзова епоха в Кипър. Гръцката, римската, индийската и османската цивилизации също са били наясно с активността на смляната изпечена глина, смесена с вар. Натрошени и смлени тухли и керемиди все още се използват под имената като “хорасан” в Турция, “сурхи” в Индия и “хомра” в Египет за направата на строителни разтвори, използвани най-вече за реставрация на различни исторически обекти. Калцинираните глинени могат да се използват като съставен материал в бетона съгласно ASTM C 618 (2012) [8] и в цименти CEM II, CEM IV и CEM V съгласно EN 197-1 (2012). Настоящата им употреба обаче не е висока поради значителната конкуренция от страна на останалите минерални добавки.

Глинестите минерали са основно хидратирани алуминиеви силикати със слоеста листовидна или пръчковидна структура и много малък размер на частиците (< 2 µm). Водата, присъстваща в глините, може да бъде адсорбирана, междуслоеста или химично свързана. Различните видове глинени могат да съдържат значителни количества магнезий, алкали и железен оксид.

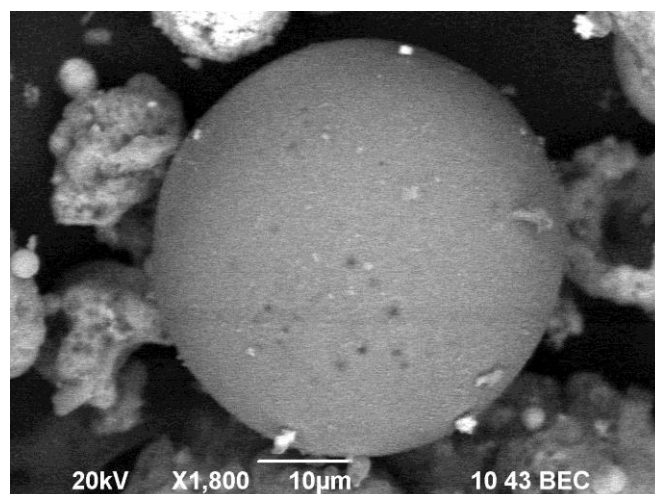
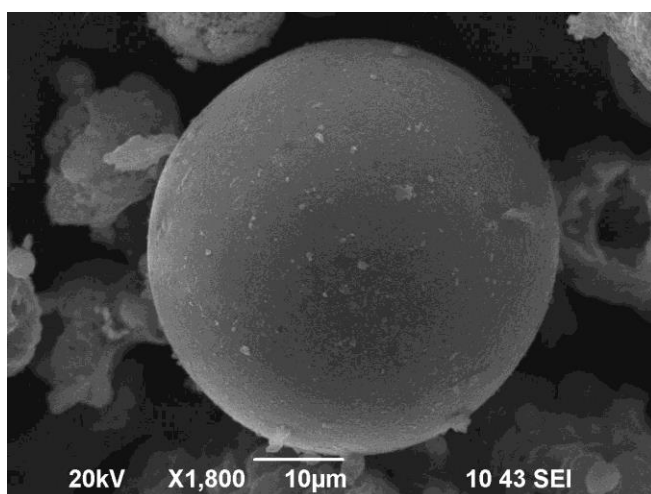
Глините не са пуцоланови материали. Когато обаче се калцинират, при контролирани условия, те се свиват и се трансформират в квазиаморфен материал, който реагира с вар. Изпичането на глината премахва адсорбираната, междуслоестата и химично свързаната вода, една след друга, с повишаване на температурата. Влиянието на температурата върху структурата на глината обикновено се наблюдава чрез диференциален термичен анализ (DTA). Ендотермичният пик, получен малко над 600°C, показва отстраняване на свързаната вода, което показва, че глината се е превърнала в аморфен материал. Екзотермичният пик при температури близки до 1000°C, от друга страна, показва рекристализация.

Пуцолановата активност на калцинираната глина зависи от нейния квазиаморфен характер, който се получава при оптимална температура. Оптималната температура на калциниране е различна за различните глини. Под и над тази температура глината не е достатъчно активна. Времето, през което глината се държи при оптималната температура, е важен параметър, влияещ върху пуцолановата активност на калцинираните глини, т.е. съществува оптимален период на калциниране и за различните глини. Както оптималната температура, така и времето за калциниране се определят експериментално.

Сравнително проучване на пуцолановата активност на различни калцинирани глинести минерали показва, че каолинитът има по-висок потенциал за активиране от илита и монтморилонита. Установено е, че илитът се държи почти като инертен пълнител, а монтморилонитът показва малка пуцоланова активност в смеси от калцинирана глина и портландцимент, в съотношение 30:70 (по маса).

3.5 Силициева летяща пепел (V)

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 са се отделят в атмосферата. Летящите пепели от димните газове на топлоелектрическите централи в България за силициеви (V). Потенциални източници на летяща пепел са ТЕЦ Бобов дол, Теплофикация Сливен, Теплофикация Перник, AES Марица изток, същите се използват и в момента, но в повечето случаи пепелта се влага като компонент на бетона. Силициевите летящи пепели се състоят от предимно сферични частици (фигура 1), които притежават пуцоланови свойства. Съдържат основно реактивоспособен силициев диоксид (SiO_2) и алуминиев оксид (Al_2O_3). Остатъкът съдържа железен оксид (Fe_2O_3) и други съединения. Количеството на реактивоспособния калциев оксид (CaO) е по-малко от 10,0 % по маса, съдържанието на свободен CaO 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.



Фигура 1. Характерна ценосфера за летяща пепел, без кратери и пропуквания

4. МАТЕРИАЛИ

За производството на бетонните смеси, включени в експерименталната програма са използвани естествени добавъчни материали и силноводонамаляваща химична добавка, както следва:

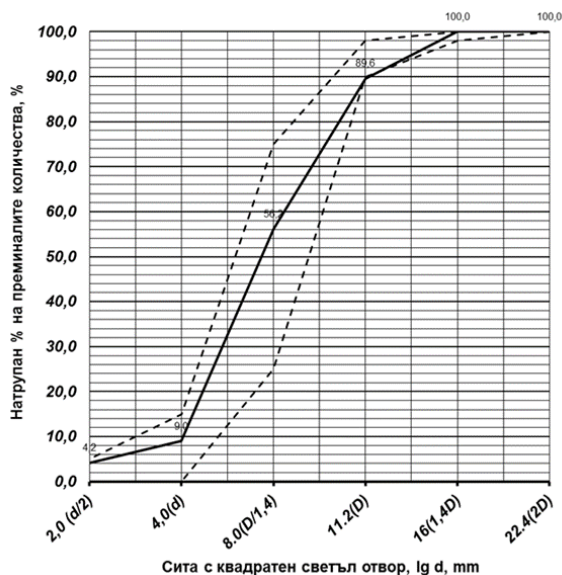
- естествен речен пясък, фракция 0/4 mm от кариера "Чепинци";
- естествен трошен камък, фракция 4/11,2 mm, находище с. Студена, Софийска област;
- естествен трошен камък, фракция 11,2/22,4 mm, находище с. Студена, Софийска област;
- силноводонамаляваща/суперпластифицираща химична добавка на основа модифицирани поликарбоксилати.

4.1 Добавъчни материали

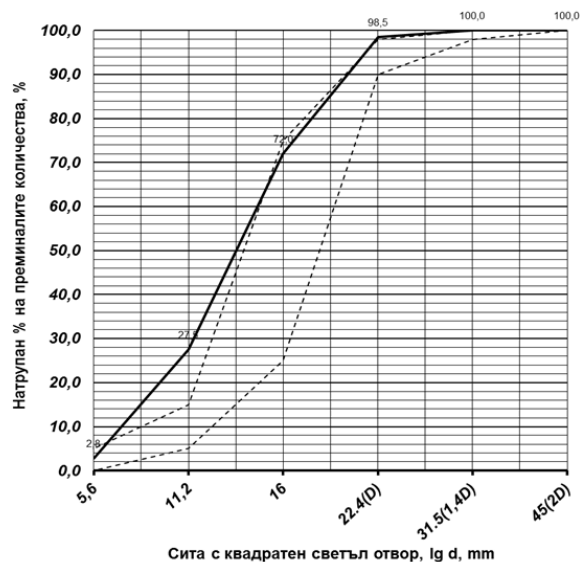
Добавъчните материали заемат около 70-80% от обема на бетона и както може да се очаква, те неминуемо оказват значително влияние върху неговите свойства. Те не са просто инертен пълнител в бетона и свойствата им се нуждаят от внимателно разглеждане. Ако може да се говори за някакъв вид инертност, тя се изразява преди всичко в липса на химично взаимодействие между зърната на добавъчните материали и свързващата ги циментова паста.

Добавъчните материали са зърнести, получени най-често чрез разрушаване (естествено или изкуствено) и фракциониране (разделяне по едрина, чрез пресяване) на естествени скали – трошен камък, речен чакъл, трошен чакъл и пясък. В конкретния случай се ползват и трите вида едър добавъчен материал (ЕДМ), тъй като се произвеждат от Възложителя. В зависимост от плътността им, добавъчните материали се класифицират като обикновени, тежки и леки. За бетон традиционно се използват обикновени добавъчни материали, които трябва да съответстват на приложимите техническите спецификации

Зърнометричните криви на добавъчните материали са показани по-долу.



Фигура 2. Зърнометрична крива на трошен камък фракция 4/11,2 mm



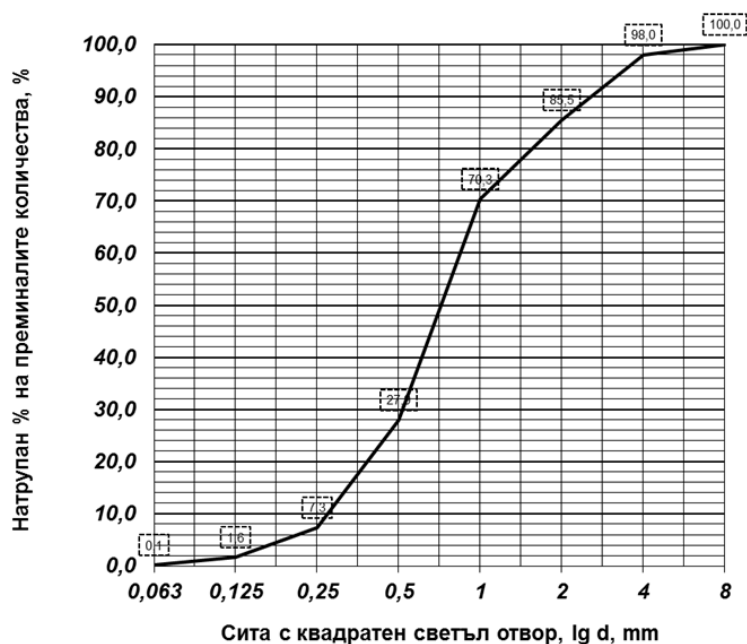
Фигура 3. Зърнометрична крива на трошен камък фракция 11,2/22,4 mm

Резултати от изпитване на добавъчните материали са показани в таблица 2. Както е видно от получените резултати, абсорбцията на вода на добавъчния материал е под 1% по

маса. Това означава, че добавъчният материал може да се използва за бетони с клас по въздействие на околната среда XF, без допълнително изпитване на мразоустойчивост.

Таблица 2. Свойства на едрия добавъчен материал

Характеристика	4/11,2 mm	11,2/22.4 mm
Специфична плътност на зърната, Mg/m ³	2,844	2,844
Обемна плътност на зърната в сухо състояние, Mg/m ³	2,821	2,823
Обемна плътност на зърната във водонаситено повърхностно сухо състояние, Mg/m ³	2,829	2,828
Абсорбция на вода, %	0,28	0,20
Устойчивост на дробимост	Фракция 4/8 mm - 20 Фракция 8/11,2 mm - 19 Фракция 11,2/16 mm - 21	
Устойчивост на дробимост, при статично натоварване	За фракция 4/8 mm – 6,7 % За фракция 8/16 mm – 7,3 %; За фракция 16/31,5 mm – 7,6 %.	
Плътност в свободно насипно състояние, Mg/m ³	1,495	1,470



Фигура 4. Зърнометрична крива на пясък 0/4 mm

В зърнометричният състав на естествения речен пясък са налице са всички елементарни фракции, което е препоръчително. За съжаление съдържанието на фини частици (с размери под 0,25 mm) е сравнително ниско, около 7%, което от своя страна не е благоприятно при полагане на бетонната смес с бетон-помпи. Липсата на фини частици в пясък е предпоставка за преразход на цимент, който играе роля на смазка между

бетонната смес и стените на тръбите на бетон помпите. Препоръчително е количеството на фините частици, при бетонните смеси за помпи да не е по-ниско от 420 kg за кубичен метър бетон.

Останалите характеристики на пясъка са показани в таблица 3

Таблица 3. Свойства на пясъка

Естествен речен пясък 0/4 mm от кариера Чепинци	
Специфична плътност на зърната, Mg/m ³	2,622
Обемна плътност на зърната в сухо състояние, Mg/m ³	2,569
Обемна плътност на зърната във водонаситено повърхностно сухо състояние, Mg/m ³	2,589
Абсорбция на вода, %	0,80
Пясъчен еквивалент	86
Метиленово синьо	0,4

4.2. Смесване на добавъчните материали

Ключов фактор при избиране на подходяща комбинация от добавъчни материали е т. нар. плътност на опаковката “packing density” или степен на уплътняване. Ако по-голям обем добавъчни материали може да бъде интегриран в единица обем бетон, то относителният дял на циментовата паста ще намалее. Разбира се, характеристики като форма, текстура, зърнометричен състав, както и експлоатационното поведение на бетона в зависимост от приложението (обработваемост, консистенция, якост, дълготрайност), трябва да бъдат отчетени в методологията за оптимизиране на състава на бетона. Максималното уплътняване на добавъчните материали не бива да се възприема като универсално и/или най-добро решение при оптимизиране на количествата на добавъчните материали, тъй като понякога може да се получат прекалено „каменисти“ бетонни смеси или такива с прекъснат зърнометричен състав, което да доведе до други проблеми като разслояване, прекомерно водоотделяне, трудности при обработка на повърхността и др. От друга страна, изследванията показват, че бетонните смеси с добро експлоатационно поведение имат степен на уплътняване на добавъчните материали близка до максималната.

На експериментална основа са разработени т.нар. идеални зърнометрични криви, при които се постига максимална плътност на добавъчния материал.

В настоящия случай смесването на материалите е извършено съгласно модифицирания модел на Andreassen и Andersen.

$$P(D) = \frac{D^q - D_{min}^q}{D_{max}^q - D_{min}^q} \quad (2)$$

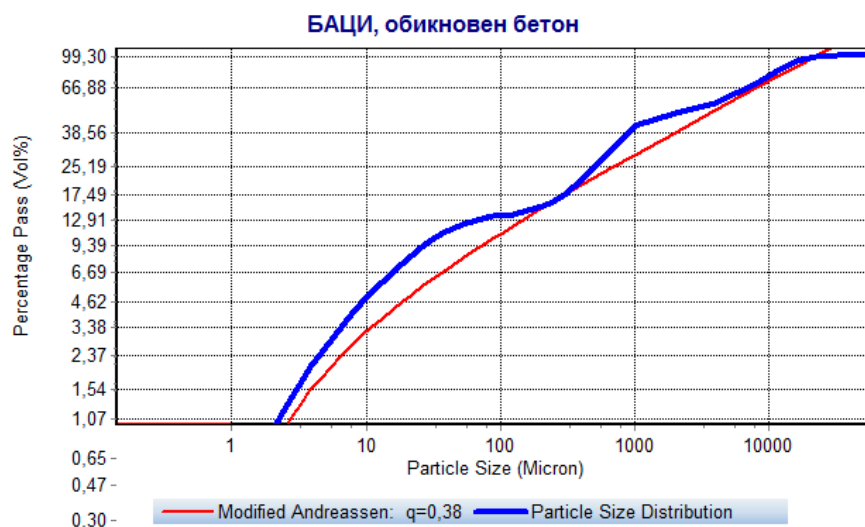
P(D) е преминалото количество през сито с отвор D, а D_{max} и D_{min} са максималния и минималния размер на материалите, q = 0.2 – 0.3.

5. СЪСТАВ НА БЕТОНА

Разработени са два рецептурни състава – които за целите на настоящото изследване са наречени „бетон с обикновена якост“ и „бетон с повишена якост“, съставът, на които е показан в следващите две таблици. Бетонът с обикновена якост се доближава, като състав, до клас C25/30 – C30/37, каквито са най-масовите бетони в България към настоящия момент, а съставът на бетон с повишена якост се доближава до класове C35/45 – C40/50. Двата рецептурни състава са показани в таблиците по-долу.

Таблица 4. Състав на бетон, с обикновена якост.

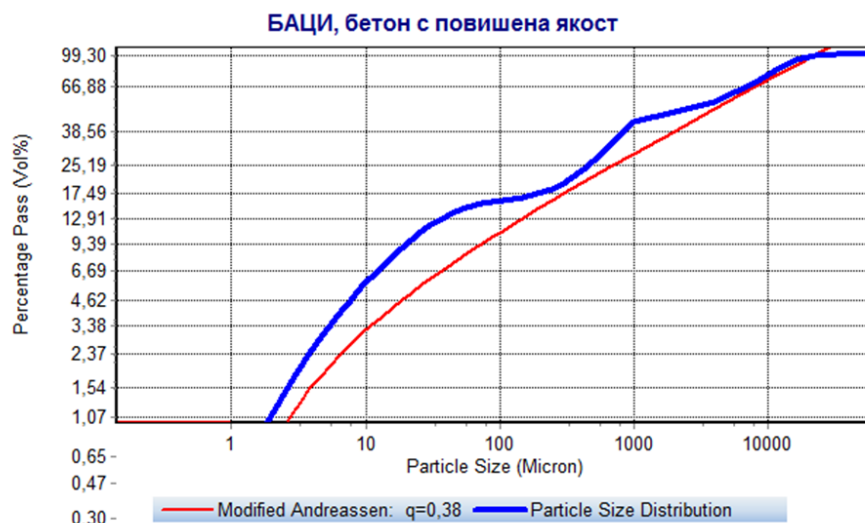
Съставен материал	Маса, kg	Плътност, kg/dm ³	Обем, L
Цимент	325	2,90	112,1
Пясък речен 0/4 mm	830	2,62	316,8
Трошен камък 4/11,2 mm	450	2,84	158,5
Трошен камък 11,2/22,4 mm	600	2,84	211,3
Вода	185	1,00	185,0
Добавка Поликарбоксилат (PCE)	2,5	1,05	2,4
Въздух			15,0



Фигура 5. Комбинирана зърнометрична крива на сухите компоненти на бетон с обикновена якост

Таблица 5. Състав на бетон, с повишена якост.

Съставен материал	Маса, kg	Плътност, kg/dm ³	Обем, L
Цимент	400	2,90	137,9
Пясък речен 0/4 mm	780	2,62	297,7
Трошен камък 4/11,2 mm	445	2,84	156,7
Трошен камък 11,2/22,4 mm	580	2,84	204,2
Вода	187	1,00	187,0
Добавка Поликарбоксилат (PCE)	2,5	1,05	2,4
Въздух			15,0



Фигура 6. Комбинирана зърнометрична крива на сухите компоненти на бетон с повишена якост

Продължава в част II.

БЛАГОДАРНОСТИ

Изпълнението на експерименталната програма е подкрепено от Българска асоциация на циментовата индустрия (БАЦИ). Пробните тела са изготвени и голяма част от изпитванията са проведени от състава на Университетска строителна изпитвателна лаборатория (УСИЛ).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhaurova, M.; Soukka, R.; Horttanainen, M. Multi-criteria evaluation of CO₂ utilization options for cement plants using the example of Finland. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2021, 112, 103481;
- [2] Global Carbon Budget (2025) – with major processing by Our World in Data. “Annual CO₂ emissions from cement” [dataset]. Global Carbon Project, “Global Carbon Budget v15” [original data]. Retrieved June 7, 2026 from <https://archive.ourworldindata.org/20260518-083815/grapher/annual-co2-cement.html> (archived on May 18, 2026);
- [3] IEA. Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector, International Energy Agency. 2021. Available online: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-50>. (accessed on 29 October 2021);
- [4] Benhelal, E.; Shamsaei, E.; Rashid, M.I. Challenges against CO₂ abatement strategies in cement industry: A review. *J. Environ. Sci.* 2021, 104, 84–101;
- [5] Khaiyum, M.Z.; Sarker, S.; Kabir, G. Evaluation of Carbon Emission Factors in the Cement Industry: An Emerging Economy Context. *Sustainability* 2023, 15, 15407. <https://doi.org/10.3390/su152115407>.
- [6] БДС EN 197-5:2021 Цимент. Част 5: Смесен портландцимент CEM II/C-M и смесен цимент CEM VI;
- [7] БДС EN 197-6:2023 Цимент. Част 6: Цимент с рециклирани строителни материали;
- [8] ASTM C618-12 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete;
- [9] Tokyay M., CEMENT and CONCRETE MINERAL ADMIXTURES, ISBN 978-1-4987-1655-0.