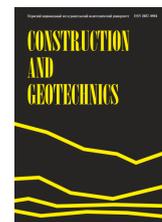




CONSTRUCTION AND GEOTECHNICS

Т. 15, № 2, 2024

<http://vestnik.pstu.ru/arhit/about/inf/>



DOI: 10.15593/2224-9826/2024.2.03

УДК 691.5

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАТРАВОК В ТЕХНОЛОГИИ LC<sup>3</sup> ВЯЖУЩИХ

С.В. Леонтьев, А.А. Талейко

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Пермь, Российская Федерация

### О СТАТЬЕ

Получена: 01 марта 2024

Одобрена: 02 мая 2024

Принята к публикации:

03 июня 2024

#### Ключевые слова:

LC<sup>3</sup> цемент, минеральные добавки, терриконки, кристаллические затравки, С-S-H затравки, термоактивированные глины, горелые породы, композиционные вяжущие, Кизеловский угольный бассейн.

### АННОТАЦИЯ

Решение задач увеличения производства цемента и снижения негативного влияния их производства на окружающую среду требует, в частности, использования при производстве различных минеральных добавок. Одним из наиболее исследуемых на сегодняшний день цементов с минеральными добавками является LC<sup>3</sup> цемент, т.е. вяжущее, состоящее из портландцементного клинкера, кальцинированной глины, известняка и гипса. В качестве глинистого компонента в составе LC<sup>3</sup> цементов могут быть рассмотрены такие техногенные горные породы, как отходы угледобычи и углеобогащения. В данной статье рассматривается возможность применения как негорелых «черных» терриконов, так и перегоревших пород – «красных» терриконов, значительные запасы которых имеются в Кизеловском районе Пермского края. Применение горелых техногенных пород выгодно как с точки зрения технологии производства вяжущего, так как из технологической цепочки исключается процесс термоактивации глинистого компонента и облегчается помол породы из-за наличия множества микродефектов в структуре породы, так и с точки зрения решения экологической проблемы, связанной с необходимостью утилизации накопленных отходов, оказывающих негативное влияние на окружающую среду. Однако данные вяжущие обладают низкой прочностью в ранние сроки твердения, что ограничивает их область применения. Среди множества существующих способов решения данной проблемы на сегодняшний день наиболее перспективным является способ ускорения твердения LC<sup>3</sup> цементов за счёт введения добавок – кристаллических затравок на основе наночастиц гидросиликатов кальция. Однако на данный момент неисследованным остается вопрос действия затравок на гидратацию LC<sup>3</sup> цементов на основе горелых пород.

© Леонтьев Степан Васильевич – кандидат технических наук, доцент, e-mail: n1306cl@yandex.ru.

Талейко Андрей Алексеевич – аспирант, e-mail: taleiko.99@mail.ru.

Stepan V. Leontev – Ph. D. in Technical Sciences, Associate Professor, e-mail: n1306cl@yandex.ru.

Andrei A. Taleiko – Postgraduate Student, e-mail: taleiko.99@mail.ru.



Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

## PROSPECTS FOR THE USE OF MAN-MADE ROCKS AND CRYSTALLINE SEEDS IN LC<sup>3</sup> BINDER TECHNOLOGY

S.V. Leontev, A.A. Taleiko

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

---

### ARTICLE INFO

Received: 01 March 2024  
Approved: 02 May 2024  
Accepted for publication:  
03 June 2024

#### Keywords:

LC<sup>3</sup> cement, supplementary cementitious materials, coal gangue, crystalline seeds, C-S-H seeds, calcined clay, burnt rocks, composite binders, Kizel coal basin.

---

### ABSTRACT

Solving the problems of increasing the production of cements and reducing the negative impact of their production on the environment requires, in particular, the use of various mineral additives in their production. One of the most researched cements with mineral additives to date is LC<sup>3</sup> cement, i.e. a binder consisting of Portland cement clinker, calcined clay, limestone and gypsum. Such man-made rocks as waste from coal mining and coal processing can be considered as a clay component in the composition of LC<sup>3</sup> cements. The possibility of using both non-burnt "black" coal gangues and burnt rocks – "red" coal gangues, significant reserves of which are available in Kizel district of Perm Krai has been considered in this article. The use of burnt man-made rocks is beneficial both from the point of view of binder production technology, since the process of thermal activation of the clay component is excluded from the technological chain and the grinding of the rock is facilitated due to the presence of many micro defects in the rock structure, and from the point of view of solving the environmental problem associated with the necessary disposing of the accumulated waste having the negative environmental impact. However, these binders have low strength in the early curing ages which limits the area of their application. Today among a great number of existing ways to solve this problem the most promising one is the method of accelerating the hardening of LC<sup>3</sup> cements due to the introduction of additives – crystalline seeds based on calcium hydrosilicate nanoparticles. However, at the moment, the problem of seeds effect on the hydration of LC<sup>3</sup> cements based on burnt rocks is not still investigated.

---

## Введение

Как в России, так и зарубежом на сегодняшний день наметилась тенденция к увеличению производства минеральных вяжущих веществ в целом и портландцемента (ПЦ) в частности [1]. Однако дальнейшее увеличение объемов его производства связано с ограниченными мощностями существующих цементных заводов и большими затратами на строительство новых предприятий. Также с увеличением производства портландцемента возрастает уровень негативного воздействия на окружающую среду. Установлено, что на долю цементной промышленности приходится порядка 8 % всех мировых выбросов CO<sub>2</sub> [2].

Одним из наиболее распространенных способов решения данных проблем является замена части портландцементного клинкера различными минеральными добавками, которые обладают гидравлическими, пуццоланическими, скрытыми гидравлическими свойствами или используются в качестве инертных наполнителей. В результате такой замены могут быть получены различные композиционные (смешанные) вяжущие вещества.

Также с каждым годом растет количество публикуемых научных статей, посвященных использованию минеральных добавок к цементам [3]. Наряду с такими традиционными добавками, как зола-унос, доменные шлаки, микрокремнезем и др., большее внимание исследователи стали уделять добавкам термоактивированных глин и тонкомолотых карбонатных пород – как в отдельности, так и их смесям [4], что подтверждается публикациями на последних международных конгрессах по химии цемента 2019 и 2023 гг. и международных конференциях «Calcined Clays for Sustainable Concrete».

В связи с этим в науке о цементах выделилось отдельное направление, посвященное применению термоактивированных глин и карбонатных пород в композиционных вяжущих – LC<sup>3</sup> цементы (limestone calcined clay cements) [5, 6]. Концепция данных композиционных вяжущих и в целом всего направления связана с именами Karen Scrivener и Fernando Martirena, которые предложили ее в период с 2009 по 2012 гг. С 2014 г. было положено начало международному LC<sup>3</sup>-проекту. Используя метод оценки жизненного цикла, показано [2], что бетоны на данных вяжущих по сравнению с бетонами на основе общестроительного портландцемента или геополлимерного вяжущего имеют преимущество с точки зрения пониженного потребления энергетических ресурсов и выброса углекислого газа.

Оценке возможности получения композиционных цементов с совместным использованием термоактивированных глин и карбонатных пород посвящены исследования таких отечественных ученых, как Н.Р. Рахимова, Е.Ю. Ермилова, В.В. Володин и др. Так, Е.Ю. Ермиловой с соавторами определена эффективность использования комплексных добавок к цементам на основе совместно обожженных глины и известняка [7, 8]. По результатам исследования установлено, что данной добавкой возможно заменить до 20 % портландцемента без потери прочности. В.В. Володин [9,10] получил на основе смешанного цемента с добавкой термоактивированных смесей глины и известняка мелкозернистые самоуплотняющиеся бетоны классов прочности В40-В55. Необходимо подчеркнуть, что авторами данных исследований рассматривается добавка именно термоактивированных смесей глин с карбонатными горными породами.

Действующий в России международный стандарт ГОСТ 31108-2020 предполагает производство композиционного портландцемента с минеральными добавками типа ЦЕМ II/В-К с совместным введением глиежа и известняка в объеме 35 %, тогда как стандартный состав LC<sup>3</sup> цемента предполагает 50 % замену клинкера, что на сегодняшний день закреплено в европейском стандарте EN 197-5: 2021 [11, 12]. Более того, недавнее исследование, проведенное К. Scrivener с соавторами [13], показывает возможность получения LC<sup>3</sup> цемента с содержанием 35 % клинкерной части.

Таким образом, LC<sup>3</sup> вяжущее представляет собой смесь молотого портландцементного клинкера (или портландцемента типа ЦЕМ I), тонкомолотого порошка из карбонатных пород и термоактивированной глины, а также сульфатного компонента, регулирующего сроки схватывания.

Активно проводятся исследования, направленные на изучение использования в LC<sup>3</sup> цементах карбонатного и глинистого сырья различного происхождения, характеризующегося различными показателями качества. Так, среди карбонатного сырья наилучшие результаты зафиксированы с применением в составе вяжущего известняков с повышенным содержанием кальцита [14]. Однако имеются и результаты исследований по использованию в составе вяжущего низкокачественных карбонатных пород, в том числе доломитов. Например, низкокачественное сырье использовалось для получения LC<sup>3</sup> цементов в работе зарубежных авторов [15], где в качестве сырья для получения кальцинированной глины исследователями использовалась глина с содержанием каолинита менее 25 %, а в качестве карбонатного компонента – доломитизированный известняк (54 % карбоната кальция и 44 % карбоната магния). На основе данного сырья при применении одновременно двух пластификаторов Glenium ACE 460 и Sika Unterwasser-Compound 100 и с добавкой 3 % гипса был получен состав вяжущего с заменой 30 % ПЦ, прочность на сжатие которого

в возрасте 7 и 28 сут превышала прочность контрольного состава и составила 65 и 70 МПа соответственно. Также в работе [16] для получения LC<sup>3</sup> использовался известняк с содержанием 55 % карбоната кальция. Авторы исследования считают возможным применение для изготовления данного вида вяжущего отработанный известняк заводов по производству портландцемента.

Среди глинистого сырья, используемого в LC<sup>3</sup> вяжущих наилучшие результаты показывает обожженный каолин – метакаолин, однако его применение ограничено из-за незначительного объема производства, а также его высокой стоимости. Целесообразнее всего применение метакаолина в высокопрочных бетонах и бетонах, работающих в агрессивных средах (RPC, НРС, УНРС) [17]. По результатам исследований [18] выявлено, что каолиновые глины с содержанием каолинита 40–60 % и отношением Al/Si > 0,2 могут быть использованы в LC<sup>3</sup> вяжущих и давать сравнимые с портландцементом результаты по прочности. Однако в последнее время все больше исследуется возможность применения глин с низким содержанием каолинита, а также полиминеральных глин различного происхождения [19, 20].

На настоящий момент [21] считается, что набор прочности LC<sup>3</sup> вяжущего происходит в результате образования карбоалюминатов (CO<sub>3</sub>-AFm фазы): полу- и монокарбоалюмината, которые осаждаются в порах цементного камня. Также для повышения характеристик LC<sup>3</sup> цементов предлагается дополнительное введение в состав вяжущего сульфатов, содержание которых зависит от удельных поверхностей используемой глины и известняка. Отмечается долговечность получаемого камня, которая обеспечивается за счёт реакции взаимодействия с метакаолином, протекающей и в поздние сроки, что обеспечивает формирование более плотной структуры камня. В работах [22, 23] установлено образование гидрокарбоалюминатов кальция в LC<sup>3</sup> вяжущих как на основе глины с высоким содержанием каолинита, так и на основе полиминеральных глин, а также образование низкоосновных гидросиликатов кальция в аморфном состоянии. Отмечается, что гидрокарбоалюминаты стабилизируют образование этtringита. Синергетический эффект при совместном использовании карбонатов и обожженных глин обусловлен дополняющим действием данных добавок. По классификации авторов работы [24] обожженные глины – это химически активные, а тонкомолотые карбонаты – структурно активные минеральные добавки.

Среди возможных областей применения LC<sup>3</sup> вяжущих можно выделить в первую очередь тяжелые [25] и мелкозернистые бетоны [9, 10]. Также имеются результаты исследований по получению на их основе газобетонов автоклавного твердения [26], а также бетонов для 3D-печати [27].

Перспективным вектором исследований LC<sup>3</sup> вяжущих является направление в области расширения сырьевой базы для их производства. В частности, могут быть рассмотрены техногенные горные породы, например, терриконники – отходы угледобычи. Терриконники представляют собой алюмосиликатные техногенные горные породы, подобные по своему составу природным глинам, что позволяет рассматривать их в качестве альтернативного глинистого сырья для применения в LC<sup>3</sup> цементах. Вопросам применения отходов угольного производства в технологии вяжущих материалов посвящена следующая часть статьи.

## **Перспективы применения отходов угледобычи и углеобогащения в технологии вяжущих материалов**

Перспективным продуктом, который может быть эффективно использован в качестве глинистого компонента в LC<sup>3</sup> вяжущих, являются техногенные отходы угледобычи и углеобогащения. Данные побочные продукты промышленности складированы в отвалы в виде терриконов, хребтовых или плоских отвалов и представлены обломками аргиллита, песчаника и известняка с включениями угля. Наибольший интерес для технологии вяжущих материалов представляют горелые техногенные породы, так называемые «красные» терриконы, т.е. породы, подвергшиеся обжигу в результате самовозгорания сланцев и аргиллитов.

Процесс горения терриконов обусловлен реакцией окисления кислородом воздуха пирита, содержащегося в угольных отходах [28]. В результате самовозгорания образуются различные техногенные породы, разделенные по зонам в теле террикона – от желтых «аргиллитов» на поверхности, до красных и розовых в центре террикона. Известно, что образующиеся таким образом материалы обладают пуццоланическими свойствами и могут быть использованы в качестве активной минеральной добавки для вяжущих материалов [29].

Начало промышленного использования горелых пород в технологии вяжущих материалов связано с именами таких ученых, как Г.Н. Сиверцев и Л.С. Гублер, которые в 1938–1940 гг. применили их совместно с известью и портландцементом для получения нового вида вяжущего.

Систематизацию результатов исследований по использованию горелых пород в производстве строительных материалов и изделий, в частности терриконов, провела в своей работе Г.И. Книгина [29]. Автором отмечается, что с использованием горелых пород Кузнецкого угольного бассейна может быть освоен выпуск крупных блоков, камней, кирпичей. Горелые породы также могут быть использованы в качестве сырьевой базы для производства изделий из пенобетона и глиежгазобетона.

Другими исследователями [30] показана возможность применения горелых пород шахтных терриконов г. Копейска (Челябинская область) в качестве активной минеральной добавки в технологи получения мелкозернистых вибропрессованных бетонов, используемых для производства стеновых мелкоштучных изделий. Путем замены 25–35 % портландцемента на тонкомолотую (удельная поверхность 7500–8000 см<sup>2</sup>/г) горелую породу были получены материалы марок по прочности на сжатие M200-M250.

В отличие от горелых пород «черные» терриконы не обладают пуццоланической активностью и их использование в чистом виде в качестве активной минеральной добавки не представляется возможным. Для раскрытия их функциональных возможностей необходимо производить дополнительную активацию. Так, выделяют четыре способа активации отходов угледобычи: термоактивацию, механическую активацию, микроволновую и комплексную активацию [31].

При термоактивации разрушается кристаллическая структура терриконика. В результате обжига происходит дегидратация минеральной структуры терриконов с образованием метакаолина, а также активных форм кремнезема и глинозема, обладающих пуццоланической активностью. Наилучший эффект достигается при температуре обжига в пределах 600–800°C. При более высокой температуре происходит образование неактивных (кристаллических) продуктов: муллита, шпинели. Поспособствовать снижению температуры обжига и увеличению пуццоланической активности глинистого сырья можно с по-

мощью его предварительной обработки перед обжигом растворами кислот, щелочей или солей. Так, авторы работы [32] использовали 20 % растворы NaOH и KOH для обработки глины, что повысило их активность по поглощению извести на 36–38 %. Другие исследователи [33] применили пропитку глин перед обжигом 20 % раствором  $AlCl_3$ , что привело к увеличению пуццоланической активности на 7–42 %.

Механическая активация заключается в тонком измельчении породы, что приводит к увеличению удельной поверхности частиц, дегидратации и образованию микродефектов кристаллической структуры, что увеличивает пуццоланическую активность техногенного продукта. Однако тонкий помол терриконики не приводит к заметным результатам, так как «черные» терриконики сами по себе состоят из неактивных минералов, а тонкий помол не может изменить минералогический состав породы.

Значительно повысить активность таких фаз, как кварц, можно только ультратонким помолом (частицы менее 5 мкм), что технологически очень сложно из-за склонности тонких порошков к агрегированию при помоле. Поэтому механоактивацию как способ активации терриконики используют, как правило, в комплексе с другими методами.

Микроволновый способ активации так же, как и термический, приводит к изменению кристаллической и химической структуры терриконики. Однако при данном способе в объеме нагреваемого материала создаются равномерные температурные поля, что способствует более быстрой обработке. Активация терриконики с помощью микроволнового воздействия может проходить за 5–10 мин при меньших энергозатратах, что делает этот способ более выгодным в сравнении с термоактивацией. Однако данный способ активации остается на сегодняшний день малоизученным.

Наиболее применяемым и эффективным является комбинированный способ термоактивации с последующим тонким помолом терриконики. Реализация такого метода осуществляется при температуре обжига 600–700°C, с последующим измельчением материала до удельной поверхности 300–400 м<sup>2</sup>/кг.

Существуют исследования [34], в которых путем совместного обжига гравитационных отходов углеобогащения промышленных предприятий Донбасса с известняками Луганска были получены известково-глинитные вяжущие. Обжиг производился при температурах 900–1100°C. После помола образовавшегося спека до удельной поверхности 2500–3000 см<sup>2</sup>/г были получены цементы марок М100 и М150. В данной работе отмечается, что наличие в отходах углеобогащения частиц угля позволяет экономить топливо при получении данного вида вяжущего.

Отходы угледобычи из отвалов с содержанием 46,75 % каолинита в качестве глинистого компонента в  $LC^3$  вяжущих применяли авторы исследования [35]. Данный отход подвергался термической активации при 750°C в течение 60 мин. Композиционное вяжущее из 50 % портландцементного клинкера, 30 % активированного «черного» терриконики, 15 % известняка и 5 % гипса показало большую прочность на сжатие в возрасте 1, 7 и 28 сут по сравнению с контрольным составом, в котором глинистый компонент был заменен кварцевым песком. Однако состав с терриконики показал меньшую прочность по сравнению с композицией, изготовленной с использованием термоактивированной каолиновой глины, содержащей 87,97 % каолинита, что согласуется с зависимостью прочности  $LC^3$  цемента от содержания каолинита в глине, установленной К. Scrivener с соавторами [36].

Имеются и результаты зарубежных исследований в данной предметной области. Так, пустые породы – отходы угледобычи в Испании с содержанием 14 % каолинита, 25 % слю-

ды, 37 % кварца, 17 % кальцита и 5 % доломита, активированные при температуре от 500 до 900 °С, были изучены авторами работы [37] на предмет пуццоланической активности. Ученые установили, что наиболее целесообразно вести обжиг породы при температуре 600 °С в течение 2 ч для получения активной минеральной добавки к портландцементу.

В другом исследовании [38] авторы применяли термоактивированный каолинит, содержащийся в пустых породах угледобычи в качестве глинистого компонента для получения  $LC^3$  вяжущих. Композит, полученный с использованием вяжущего состава: 50 % портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, 30 % активированного «черного» терриконики и 15 % известняка, показал прочность в возрасте 28 и 90 сут, сравнимую с прочностью бездобавочного цементного раствора. При этом состав вяжущего при 30 % содержании известняка и 15 % содержании активированного терриконики также показал повышенную прочность в раннем возрасте – 7 сут. Анализ свойств растворной смеси показал, что активированные терриконики оказывают меньшее влияние на удобоукладываемость смесей по сравнению со смесями на обожженной глине, что объясняется гладкой поверхностью частиц активированных терриконики.

В результате анализа рассмотренной научной литературы можно сделать вывод о возможности применения техногенных отходов угледобычи в качестве глинистого компонента для получения  $LC^3$  вяжущих. Данный факт особенно важен для цементной промышленности Пермского края, ввиду того что на территории региона (Кизеловского района) десятилетиями формировались отвалы отходов угледобычи, представляющие интерес в качестве сырьевой базы для производства композиционных вяжущих веществ и изделий на их основе.

По данным учёных Пермского политехнического университета [39], в Кизеловском районе располагается порядка 13 млн  $m^3$  отвалов, из которых 4,4 млн  $m^3$  – перегоревшие. Авторами упомянутой монографии исследовались сланцевые вяжущие на основе черных сланцев с активизаторами – гипсом, клинкером, известью. По результатам исследования был сделан вывод о нецелесообразности применения таких вяжущих. Однако не были исследованы горелые «красные» породы, а также обожженные «черные» терриконики.

Исследованию кизеловских терриконики посвящено множество работ, направленных в первую очередь на решение значимой для региона экологической проблемы. Определены следующие негативные воздействия терриконики на окружающую среду: деградация растительного слоя почв, закисление почв, загрязнение поверхностных и подземных вод и запыление атмосферы [40]. Одним из возможных способов решения данной проблемы является переработка терриконики в строительные материалы. Существует множество исследований по применению кизеловских терриконики в качестве сырья для производства керамических материалов [41–44]. Однако до практической реализации предложенных решений так и не дошло. Горелые породы использовались для получения керамического кирпича в работе [45]. Применение горелые породы находят и при получении бесцементных вяжущих веществ [46].

Альтернативным и наиболее реализуемым с точки зрения производства вариантом является использование терриконики в производстве  $LC^3$  вяжущих и изделий на их основе.

Основным преимуществом горелых пород является отсутствие необходимости их искусственной термоактивации, что упрощает технологическую схему производства  $LC^3$  цементов. Другим преимуществом является то, что горелые породы из-за наличия большого количества микродефектов легко поддаются тонкому измельчению. Однако для повышения прочности композитов на основе рассматриваемых вяжущих, как правило, требуется введение различных химических добавок-ускорителей.

## **Влияние кристаллических затравок на процессы твердения $LC^3$ вяжущих**

Одной из основных проблем, сдерживающих развитие производства  $LC^3$  вяжущих, является их низкая прочность в раннем возрасте. Данную проблему предлагается решать различными способами. Так, например, авторы исследования [47] предлагают использовать пыль цементных печей с удельной площадью поверхности  $2400 \text{ см}^2/\text{г}$  в качестве замены части карбонатного компонента в  $LC^3$ . При замене 4 и 8 % известняка цементной пылью прочность на сжатие в возрасте 3 и 7 сут превышала прочность контрольного состава. В другой работе [48] исследовалась возможность замены части известняка на порошок, полученный путем карбонизации цементного теста и его последующей сушки и измельчения. Предполагается, что в качестве источника цементного теста может выступать тесто, образующееся при производстве товарной бетонной смеси. Образцы раствора на вяжущем с заменой известняка на порошок карбонизированного цементного теста показали более высокую прочность на сжатие в возрасте 3, 7 и 28 сут по сравнению с раствором с известняковым компонентом, а в возрасте 7 сут такой состав обладал большей прочностью, чем раствор, изготовленный с использованием бездобавочного портландцемента.

Разными авторами также исследовалось влияние тепловлажностной обработки (пропаривание при атмосферном давлении, ТВО) на гидратацию  $LC^3$  вяжущих [49]. ТВО осуществлялась по следующему режиму: 20 ч предварительной выдержки, 3 ч – подъем температуры до  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 6 ч изотермической выдержки при заданной температуре и 3 ч остывания. В результате ТВО прочность вяжущего в возрасте одних суток увеличилась в два раза, однако произошло снижение прочности в возрасте 28 сут.

Оригинальный способ ускорения гидратации  $LC^3$  вяжущих исследовали авторы работы [50]. В качестве карбонатного компонента использовался  $\text{CaCO}_3$  двух видов биологического происхождения, синтезированный двумя видами водорослей. Соответствующие порошки имели значения площади удельной поверхности 8,26 и  $12,22 \text{ м}^2/\text{г}$ . По результатам исследований установлена большая величина тепловыделения у цементов, полученных с использованием  $\text{CaCO}_3$  биологического происхождения по сравнению с составом на ископаемом известняке.

С практической точки зрения предложенные пути ускорения твердения  $LC^3$  вяжущих могут иметь следующие недостатки. При применении цементной пыли остро встает вопрос транспортировки и хранения такого рода мелкодисперсного материала, склонного к агрегированию частиц. Выбор способа введения в состав вяжущего порошка карбонизированного цементного теста связан с проблемой хранения и накопления данного вида сырья, так как представляется технологически сложным использование отходов цементного теста на заводах товарного бетона. Вариант же с применением карбонатов биологического происхождения вызывает сомнения с точки зрения обеспеченности сырьем. В свою очередь, вопрос тепловлажностной обработки изделий на основе  $LC^3$  вяжущих на сегодняшний день слабо изучен, и выводы, полученные в вышеупомянутой работе, не позволяют надеяться на применимость данного способа ускорения гидратации.

Одним из наиболее перспективных и технологически простых способов ускорения твердения  $LC^3$  вяжущих представляется использование добавок кристаллических затравок на основе наночастиц гидросиликатов кальция.

Действие С-S-H затравки на гидратацию цементных вяжущих по современным представлениям [51] заключается в следующем. С-S-H затравки способствуют образованию

дополнительных участков зародышеобразования в цементных системах. Затравки отодвигают образование С-S-H геля и его рост от частиц клинкера, способствуя его вторичному образованию в капиллярных порах, что ведет к более равномерному распределению геля по объёму цементного теста. Также затравки физически ускоряют гидратацию силикатов кальция благодаря так называемому «эффекту наполнителя» (filler effect).

Также С-S-H затравки способствуют более ранней кристаллизации этtringита и большей скорости растворения алюминатов, что важно для активации алюминий содержащих АМД, например в LC<sup>3</sup> вяжущих.

На сегодняшний день имеются результаты следующих исследований по оценке эффективности использования С-S-H затравок в LC<sup>3</sup> цементах. Авторы работы [52] исследовали влияние добавки Master X-Seed 130 в количестве 2 % от массы вяжущего для ускорения твердения LC<sup>3</sup> цемента с применением термоактивированных глин с различным содержанием каолинита (74, 49 и 29 %). Вяжущее состояло из 52 % портландцемента ЦЕМ I 52,5 Б, 30 % обожженной глины, 15 % известняка и 3 % двуводного гипса. Результаты показали, что составы с добавкой затравки имели большую прочность в возрасте 1, 7 и 28 сут по сравнению с составом без добавки, также состав с обожженной каолинитовой глиной (74 % каолинита) показал большую прочность в возрасте 7 и 28 сут по сравнению с чистым портландцементом.

Добавка NuCon S 7042 F использовалась в исследовании [53] для снижения содержания портландцемента в LC<sup>3</sup> вяжущем. Установлено, что состав с 40 % и более содержанием ПЦ при 3 % добавки имел большую прочность в возрасте одних и 28 сут, чем чистый портландцемент. Еще больше снизить содержание ПЦ (до 25 %) авторам удалось, вводя в состав вяжущего молотый доменный гранулированный шлак, и до 20 % – с дополнительным введением гидратной извести. Однако в работе не указан минеральный состав исходной глины для обжига.

Добавку Master X-Seed STE-53, специально предназначенную для ускорения твердения низкоуглеродных цементов, использовали в исследовании авторы работы [54]. Образцы вяжущего (58 % белитового портландцемента (с содержанием белита 50,6 %), 26 % обожженной каолинитовой глины (80 % каолинита), 13 % известняка и 3 % гипса) с затравкой показали большую прочность в возрасте 7 (до двух раз) и 28 сут, чем образцы без затравки и контрольные образцы на белитовом портландцементе.

Таким образом, на сегодняшний день установлено, что добавка кристаллических затравок на основе наночастиц гидросиликатов кальция способствует повышению темпов набора прочности LC<sup>3</sup> вяжущих в ранние и поздние сроки твердения. Однако исследования проводились в основном на цементах с добавкой высококаолинитовых обожженных глин, а ускорение же твердения цементов с низкокаолинитовыми глинами не наблюдалось. Поэтому требуются дальнейшие исследования по изучению ускорения твердения LC<sup>3</sup> вяжущих на низкокаолинитовых и полиминеральных глинах, а также террикониках. Данную проблему можно решать совместным использованием с затравками других химических добавок, так, например, синергетический эффект с затравками возникает при введении алканолламинов [51]. Вместе с этим малоизученными остаются вопросы по изучению совместного влияния различных химических добавок на скорость твердения LC<sup>3</sup> вяжущих, а также таких факторов, как тонкость помола исходных материалов, в первую очередь глинистого компонента, а также температуры и режима обжига глинистого сырья.

## Заключение

LC<sup>3</sup> цемент на сегодняшний день является одним из наиболее изучаемых вяжущих веществ. В качестве сырья для его производства применяются карбонатные породы и глины различного состава и качества, в том числе ведутся исследования по применению в качестве глинистого компонента отходов угледобычи и углеобогащения, так называемых «черных» терриконигов, которые после термоактивации способны проявлять пуццоланическую активность. Однако на сегодняшний день малоизученными остаются вопросы применения в производстве LC<sup>3</sup> цементов горелых пород («красных» терриконигов), значительные запасы которых имеются на территории Пермского края. Преимуществом применения такого техногенного сырья может стать отсутствие затрат, связанных с необходимостью термоактивации, а также их хорошая размалываемость, связанная с наличием множества микродефектов структуры, вызванных влиянием множества деструктивных процессов при продолжительном хранении в отвалах.

Анализ литературы показывает, что большое внимание при исследовании LC<sup>3</sup> цементов уделяется вопросам ускорения процессов их твердения и набора прочности, особенно в ранние сроки. Одним из действенных способов решения данной проблемы является применение добавок на основе наночастиц гидросиликатов кальция (кристаллических затравок). Однако в настоящее время отсутствуют исследования, связанные с изучением действия различных затравок на гидратацию LC<sup>3</sup> цементов с применением таких техногенных пород, как горелые отходы угледобычи. В будущем планируется устранить данный пробел и провести ряд исследований для определения вида добавок, их оптимального расхода, а также для установления закономерностей, отражающих взаимосвязь между видом добавки, ее расходом с активностью глинистого компонента и составом композиционного вяжущего.

*Финансирование.* Исследование не имело спонсорской поддержки.

*Конфликт интересов.* Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Вклад авторов.* Все авторы сделали равный вклад в подготовку публикации.

## Библиографический список

1. Global database of cement production assets and upstream suppliers / N. Tkachenko, K. Tang, M. McCarten, S. Reece, D. Kampmann, C. Hickey, M. Bayaraa, P. Foster, C. Layman, C. Rossi, K. Scott, D. Yoken, C. Christiaen, B. Caldecott // Scientific Data. – 2023. – Vol. 10, № 1. – С. 696.
2. Techno-socio-economic aspects of Portland cement, Geopolymer, and Limestone Calcined Clay Cement (LC3) composite systems: A-State-of-Art-Review / B. Kanagaraj, N. Anand, R. Samuvel Raj, E. Lubloy // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 398. – P. 132484. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132484
3. Mapping and synthesizing the viability of cement replacement materials via a systematic review and meta-analysis / P.D. Nukah, S.J. Abbey, C.A. Booth, G. Nounu // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 405. – P. 133290. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133290
4. Рахимова, Н.Р. О возрастающей роли кальциево-магниевого карбонатных пород в развитии современных минеральных вяжущих / Н.Р. Рахимова, И.И. Фахретдинова // Academia. Архитектура и строительство. – 2022. – № 2. – С. 111–118.

5. Scrivener, K. Options for the future of cement / K. Scrivener // *Indian Concrete Journal*. – 2014. – Vol. 88, iss. 7. – P. 11–21.
6. Calcined clay limestone cements (LC3) / K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, S. Maity // *Cement and concrete research*. – 2018. – Vol. 114. – P. 49–56. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017
7. Комплексная добавка на основе местного сырья Республики Татарстан для композиционного цемента / Е.Ю. Ермилова, З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов // *Вестник Технологического университета*. – 2016. – Т. 19, № 13. – С. 56–60.
8. Исследование влияния добавок термоактивированных смесей на свойства композиционного цемента / Е.Ю. Ермилова, З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, А.Р. Мустафина // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2017. – № 2 (40). – С. 220–227.
9. Володин, В.В. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с минеральными добавками на основе глинистых и карбонатных пород / В.В. Володин, Т.А. Низина // *Эксперт: теория и практика*. – 2023. – № 1 (20). – С. 63–68. DOI: 10.51608/26867818\_2023\_1\_63
10. Володин, В.В. Самоуплотняющиеся мелкозернистые бетоны с модификаторами на основе термоактивированных глинистых и карбонатных пород: дис. ... канд. техн. наук / В.В. Володин. – Саранск, 2018. – 228 с.
11. Research evolution of limestone calcined clay cement (LC3), a promising low-carbon binder – A comprehensive overview / J. Mañosa, A. Calderon, R. Salgado-Pizarro, A. Maldonado-Alameda, J. M. Chimenos // *Heliyon*. – 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25117
12. Standardisation of low clinker cements containing calcined clay and limestone: a review by RILEM TC-282 CCL / F. Kanavaris, M. Vieira, S. Bishnoi, Z. Zhao, W. Wilson, A. T. Hamou, F. Avet, A. Castel, F. Zunino, T. Visalakshi, F. Martirena, S. A. Bernal, M. C. G. Juenger, K. Riding // *Materials and Structures*. – 2023. – Vol. 56, iss. 9. – P. 169. DOI: 10.1617/s11527-023-02257-y
13. Sun, J. Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC3) with clinker content below 50 % / J. Sun, F. Zunino, K. Scrivener // *Cement and Concrete Research*. – 2024. – Vol. 177. – P. 107417. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107417
14. Ермилова, Е.Ю. Исследование влияния комплексных добавок на основе термоактивированных глин и карбонатных пород на свойства композиционного цемента / Е.Ю. Ермилова, З.А. Камалова, Р.М. Гильфанов // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2016. – № 4 (38). – С. 344–350.
15. Dilution effects in cementitious matrices by using calcined clay and limestone for reduced clinker factors / A.H. Ahmed, S. Nune, M. Liebscher, V. Mechtcherine // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 229–232.
16. Dudi, L. Suitability of low purity limestone for limestone calcined clay cement (LC3) production / L. Dudi, S. Bishnoi // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 237–240.
17. Брыков, А.С. Химические факторы коррозии портландцементных бетонов / А.С. Брыков. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2016. – 165 с.
18. Singh, A. Preliminary selection criteria of clays for limestone calcined clay cement / A. Singh, S. Bishnoi // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 389–392.
19. Термически-активированная глина как альтернативная замена метаксаолина в композиционных портландцементных / Е.Ю. Ермилова, З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов, С.А. Савинков // *Вестник Технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 4. – С. 175–178.

20. Krishnan, S. Why low-grade calcined clays are the ideal for the production of limestone calcined clay cement (LC3) / S.Krishnan, D. Gopala Rao, S. Bishnoi // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. – Singapore, 2020. – P. 125–130. DOI: 10.1007/978-981-15-2806-4\_14

21. Zunino, F. Recent advances in understanding the hydration of limestone calcined clay cements (LC3) / F. Zunino, K. Scrivener // Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 98–104.

22. Определение состава продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексной добавкой термоактивированной полиминеральной глины и известняка / Е.Ю. Ермилова, З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, Я.В. Щелконогова // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 4 (42). – С. 289–295.

23. Исследование влияния комплексных добавок на основе карбонатных пород и термоактивированной полиминеральной глины на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня / Е.Ю. Ермилова, З.А. Камалова, Р.З. Рахимов, Р.И. Гуляева // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 1 (39). – С. 198–205.

24. О классификации активных минеральных добавок и новом направлении переработки строительных отходов / Г.И. Овчаренко, А.В. Викторов, А.В. Песоцкий, А.О. Садрашева, К.Э. Бородич // Эффективные строительные композиты. – 2015. – С. 483–491.

25. Avet, F. Study of Concrete Made of Limestone Calcined Clay Cements (LC3) / F. Avet, K. Scrivener // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. – Singapore, 2020. – P. 257–261. DOI: 10.1007/978-981-15-2806-4\_29

26. Singh, G.V.P.B. Investigation of phase formation, microstructure and mechanical properties of LC3 based autoclaved aerated blocks / G.V.P.B. Singh, K.L. Scrivener // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 344. – P. 128198. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128198

27. 3D printing of limestone-calcined clay cement: A review of its potential implementation in the construction industry / Y.A. Al-Noaimat, M. Chougan, M.J. Al-kheetan, O. Al-Mandhari, W. Al-Saidi, M. Al-Maqbali, H. Al-Hosni, S.H. Ghaffar // Results in Engineering. – 2023. – P. 101115. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101115

28. Изменение качества углепородной массы в терриконах / А.Е. Воробьев, В.С. Портнов, А.Д. Маусымбаева, М.С. Бекетова // Труды университета. – 2016. – № 3 (64). – С. 61–65.

29. Книгина, Г.И. Строительные материалы из горелых пород / Г.И. Книгина. – М.: Стройиздат, 1966. – 208 с.

30. Гамалий, Е.А. Горелые породы как активная минеральная добавка в бетон / Е.А. Гамалий // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2008. – № 25 (125). – С. 22–27.

31. Zhang, Y. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials – a review / Y. Zhang, T.C. Ling // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 234. – P. 117424. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117424

32. Дмитриева, Е.А. Влияние щелочеактивированных глин на свойства портландцемента / Е.А. Дмитриева, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, №. 3 (252). – С. 53–55.

33. Кузьменко, М.К. Свойства цемента с термоактивированными глинами / М.К. Кузьменко, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, №. 3 (252). – С. 96–98.

34. Рязанов, А.А. Энергоэффективная технология известково-глинитного цемента и стеновых камней на основе отходов угледобычи: дис. ... канд. техн. наук / А.А. Рязанов. – Уфа, 2021. – 223 с.
35. Malacarne, C.S. Coal mining waste as a kaolinite source for production of ternary blended cements / C.S. Malacarne // *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 16–20 September. – Prague, 2019. – P. 1505–1514.
36. Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3) / K. Scrivener, F. Avet, H. Maraghechi, F. Zunino, J. Ston, W. Hanponggun, A. Favier // *Green materials*. – 2018. – Vol. 7, № 1. – P. 3–14. DOI: 10.1680/jgrma.18.00029
37. Use of coal mining waste as pozzolanic material in new blended cement matrixes / R. Vigil de la Villa [et al.] // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials*, 22–26 June. – Seville, Spain, 2014. – P. 1–8.
38. Wang, B. Identification and activation of coal gangue and performance of limestone calcined gangue cement / B. Wang, T. Sui, H. Sui // *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*. – Singapore, 2020. – P. 381–389. DOI: 10.1007/978-981-15-2806-4\_45
39. Баталин, Б.С. Техногенные месторождения минерального сырья для строительных материалов в Пермском крае: монография / Б.С. Баталин, К.Н. Южаков, Т.А. Белозерова. – Одесса: Куприенко С.В., 2014. – 280 с.
40. Гайдай, М.Ф. Исследование влияния терриконигов на объекты окружающей среды / М.Ф. Гайдай // *Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика*. – 2015. – Т. 1. – С. 85–92.
41. Кирпич сухого прессования из терриконигов Кизела / Б.С. Баталин, Т.А. Белозерова, С.Э. Маховер, М.Ф. Гайдай // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура*. – 2010. – № 15 (191). – С. 39–41.
42. Керамический кирпич из терриконигов Кизеловского угольного бассейна / Б.С. Баталин, Т.А. Белозерова, М.Ф. Гайдай, С.Э. Маховер // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. – 2012. – № 11 (166). – С. 18–22.
43. Кизеловские терриконики как сырье для получения керамического кирпича / Б.С. Баталин, Т.А. Белозерова, С.Э. Маховер, М.Ф. Гайдай // *Вестник Волжского регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук*. – 2010. – № 13. – С. 167–171.
44. Баталин, Б.С. Строительная керамика из терриконигов Кизеловского угольного бассейна / Б.С. Баталин, Т.А. Белозерова, М.Ф. Гайдай // *Стекло и керамика*. – 2014. – № 3. – С. 8–10.
45. Абдрахимов, В.З. Использование отходов флотации углеобогащения, межсланцевой и дегидратированной глины в производстве керамического кирпича / В.З. Абдрахимов // *Construction and Geotechnics*. – 2022. – Т. 13, № 2. – С. 34–43. DOI: 10.15593/2224-9826/2022.2.03
46. Корнеева, Е.В. Особенности формирования структуры бесцементного матричного композита на основе механоактивированного техногенного сырья / Е.В. Корнеева, Г.И. Бердов, С.А. Созинов // *Construction and Geotechnics*. – 2020. – Т. 11, № 1. – С. 102–114. DOI: 10.15593/2224-9826/2020.1.10
47. Sharma, M. Improving early-age strength of limestone-calcined clay cement by using finer cement and cement kiln dust / M. Sharma, V. Charitha, K. Scrivener // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 465–468.

48. CO<sub>2</sub> mineralization in the limestone calcined clay cement / Q. Liu, S. Hu, Y.C. Hu, G.Q. Geng // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 314–317.
49. Hu, Y. Effect of steam curing on the hydration of limestone calcined clay cements (LC3) with low kaolinite content / Y. Hu, G. Geng // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 498–501.
50. Cement Hydration Kinetics of LC3 Paste Synthesized with Biologically Architected CaCO<sub>3</sub> / N.D. Dowdy, J. Ren, D.N. Beatty, W.V. Srubar III // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 278–281.
51. Recent advances in CSH nucleation seeding for improving cement performances / A. Cuesta, A. Morales-Cantero, A.G. De la Torre, M.A.G. Aranda // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 4. – P. 1462. DOI: 10.3390/ma16041462
52. Activation of LC<sub>3</sub> low-carbon cements by C-S-H seeding / A. Morales-Cantero [et al.] // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 247–250.
53. Xuerun, Li. Reduced OPC content in limestone calcined clay cement (LC3) with C-S-H seeding / Li. Xuerun, J. Dengler, C. Hesse // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 356–359.
54. Processing and hydration activation of limestone calcined clay belite-rich cements / C. Redondo-Soto [et al] // *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18–22 September. – Bangkok, 2023. – P. 14–17.

## References

1. Tkachenko N., Tang K., McCarten M., Reece S., Kampmann D., Hickey C., Bayaraa M., Foster P., Layman C., Rossi C., Scott K., Yoken D., Christiaen C., Caldecott B. Global database of cement production assets and upstream suppliers. *Scientific Data*, 2023, vol. 10, no. 1, pp. 696.
2. Kanagaraj B., Anand N., Samuvel Raj R., Lubloy E. Techno-socio-economic aspects of Portland cement, Geopolymer, and Limestone Calcined Clay Cement (LC3) composite systems: A-State-of-Art-Review. *Construction and Building Materials*, 2023, vol. 398, pp. 132484. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132484.
3. Nukah P.D., Abbey S.J., Booth C.A., Nounu G. Mapping and synthesizing the viability of cement replacement materials via a systematic review and meta-analysis. *Construction and Building Materials*, 2023, Vol. 405, pp. 133290. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133290.
4. Rakhimova N.R., Fakhretdinova I.I. O vozrastayushchey roli kal'tsiyevo-magniyevykh karbonatnykh porod v razvitii sovremennykh mineral'nykh vyazhushchikh [On the increasing role of calcium-magnesium carbonate rocks in the development of modern mineral binders]. *Academia. Arkhitektura i stroitel'stvo*, 2022, no. 2, pp. 111-118.
5. Scrivener K. Options for the future of cement. *Indian Concrete Journal*, 2014, vol. 88, iss. 7, pp. 11-21.
6. Scrivener K., Martirena F., Bishnoi S., Maity S. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and concrete research*, 2018, vol. 114, pp. 49-56. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017.
7. Yermilova Ye.YU., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V. Kompleksnaya do-bavka na osnove mestnogo syr'ya Respubliki Tatarstan dlya kompozitsionnogo tsementa [A complex additive based on local raw materials of the Republic of Tatarstan for composite cement]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 13, pp. 56-60.

8. Yermilova Ye.YU., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Mustafina A.R. Issledovaniye vliyaniya dobavok termoaktivirovannykh smesey na svoystva kompozitsionnogo tsementa [Investigation of the effect of additives of thermally activated mixtures on the properties of composite cement]. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2017, no. 2 (40), pp. 220-227.

9. Volodin V.V., Nizina T.A. Samouplotnyayushchiyesa melkozernistyye betony s mineral'nymi dobavkami na osnove glinistykh I karbonatnykh porod [Self-compacting fine-grained concretes with mineral additives based on clay and carbonate rocks]. *Ekspert: teoriya I praktika*, 2023, no. 1 (20), pp. 63-68. DOI: 10.51608/26867818\_2023\_1\_63.

10. Volodin V.V. Samouplotnyayushchiyesa melkozernistyye betony s modifikatorami na osnove termoaktivirovannykh glinistykh I karbonatnykh porod [Self-compacting fine-grained concretes with modifiers based on thermally activated clay and carbonate rocks] *Ph. D. thesis*. Saransk, 2018, 228 p.

11. Mañosa J., Calderon A., Salgado-Pizarro R., Maldonado-Alameda A., Chimenos J.M. Research evolution of limestone calcined clay cement (LC3), a promising low-carbon binder – A comprehensive overview. *Heliyon*, 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25117.

12. Kanavaris F., Vieira M., Bishnoi S., Zhao Z., Wilson W., Hamou A. T., Avet F., Castel A., Zunino F., Visalakshi T., Martirena F., Bernal S. A., Juenger M. C. G., Riding K. Standardisation of low clinker cements containing calcined clay and limestone: a review by RILEM TC-282 CCL. *Materials and Structures*, 2023, Vol. 56, iss. 9, pp. 169. DOI: 10.1617/s11527-023-02257-y.

13. Sun J., Zunino F., Scrivener K. Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC3) with clinker content below 50 %. *Cement and Concrete Research*, 2024, vol. 177, pp. 107417. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107417.

14. Yermilova, Ye.YU., Kamalova Z.A., Gil'fanov R.M. Issledovaniye vliyaniya kompleksnykh dobavok na osnove termoaktivirovannykh glin I karbonatnykh porod na svoystva kompozitsionnogo tsementa [Investigation of the effect of complex additives based on thermally activated clays and carbonate rocks on the properties of composite cement]. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2016, no. 4 (38), pp. 344-350.

15. Ahmed A.H., Nune S., Liebscher M., Mechtcherine V. Dilution Effects in Cementitious Matrices by Using Calcined Clay and Limestone for Reduced Clinker Factors. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 229-232.

16. Dudi L., Bishnoi S. Suitability of Low purity Limestone for Limestone Calcined Clay Cement (LC3) Production. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 237-240.

17. Brykov A.S. Khimicheskiye 45factory korrozii portlandtsementnykh betonov [Chemical corrosion factors of Portland cement concretes]. *St. Petersburg, SPbGTI (TU)*, 2016, 165 p.

18. Singh A., Bishnoi S., Preliminary Selection Criteria of Clays for Limestone Calcined Clay Cement. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 389-392.

19. Yermilova Ye.YU., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V., Savinkov S.A. Termicheski-aktivirovannaya glina kak al'ternativnaya zamena metakaolina v kompozitsionnykh portlandtsementakh [Thermally activated clay as an alternative replacement for methacaolin in composite Portland cements]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 4, pp. 175-178.

20. Krishnan, S., Gopala Rao, D., Bishnoi, S. Why Low-Grade Calcined Clays Are the Ideal for the Production of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Interna-*

*tional Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Singapore, 2020, pp. 125-130. DOI: 10.1007/978-981-15-2806-4\_14.

21. Zunino F., Scrivener K. Recent advances in understanding the hydration of limestone calcined clay cements (LC3). *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 98-104.

22. Yermilova Ye.YU., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Shchelkonogova YA.V. Opre-deleniye sostava produktov gidratatsii kompozitsionnogo tsementnogo kamnya s kompleksnoy dobavkoy termoaktivirovannoy polimineral'noy gliny I izvestnyaka [Determination of the composition of hydration products of composite cement stone with a complex addition of thermally activated polymineral clay and limestone]. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2017, no. 4 (42), pp. 289-295.

23. Yermilova Ye.YU., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Gulyayeva R.I. Issledovaniye vli-yaniya kompleksnykh dobavok na osnove karbonatnykh porod I termoaktivirovannoy polimineral'noy gliny na sostav produktov gidratatsii kompozitsionnogo tsementnogo kamnya [Investigation of the effect of complex additives based on carbonate rocks and thermally activated polymineral clay on the composition of hydration products of composite cement stone]. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2017, no 1 (39), pp. 198-205.

24. Ovcharenko G.I., Viktorov A.V., Pesotskiy A.V., Sadrasheva A.O., Borodich K.E. O klassifikatsii aktivnykh mineral'nykh dobavok I novom napravlenii pererabotki stroitel'nykh otkhodov [On the classification of active mineral additives and a new direction of processing construction waste]. *Effektivnyye stroitel'nyye kompozity*, 2015, pp. 483-491.

25. Avet, F., Scrivener, K. Study of Concrete Made of Limestone Calcined Clay Cements (LC3). *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Singapore, 2020, pp. 257-261. DOI: 10.1007/978-981-15-2806-4\_29.

26. Singh G.V.P.B., Scrivener K.L. Investigation of phase formation, microstructure and mechanical properties of LC3 based autoclaved aerated blocks. *Construction and Building Materials*, 2022, Vol. 344, pp. 128198. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128198.

27. Al-Noaimat Y. A., Chougan M., Al-kheetan M. J., Al-Mandhari O., Al-Saidi W., Al-Maqbali M., Al-Hosni H., Ghaffar S. H. 3D printing of limestone-calcined clay cement: A review of its potential implementation in the construction industry. *Results in Engineering*, 2023, pp. 101115. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101115.

28. Vorob'yev A.Ye., Portnov B.C., Mausymbayeva A.D., Beketova M.S. Izmeneniye kachestva ugleporodnoy massy v terrikonakh [Change in the quality of the carbonaceous mass in the landfills]. *Trudy universiteta*, 2016, no. 3 (64), pp. 61-65.

29. Knigina G.I. Stroitel'nyye materialy iz gorelykh porod [Building materials from burnt rocks]. Moscow, Stroyizdat, 1966, 208 p.

30. Gamaliy Ye.A. Gorelyye porody kak aktivnaya mineral'naya dobavka v beton [Burnt rocks as an active mineral additive in concrete]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Stroitel'stvo i arkhitektura*, 2008, no. 25 (125), pp. 22-27.

31. Zhang Y., Ling T.C. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials – A review. *Construction and Building Materials*, 2020, Vol. 234, pp. 117424. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117424.

32. Dmitriyeva Ye.A., Potapova Ye.N. Vliyaniye shchelocheaktivirovannykh glin na svoystva portlandtsementa [The effect of alkali of activated clays on the properties of Portland cement]. *Uspekhi v khimii I khimicheskoy tekhnologii*, 2022, vol. 36, no. 3 (252), pp. 53-55.

33. Kuz'menko M.K., Potapova Ye.N. Svoystva tsementa s termoaktivirovannymi glinami [Properties of cement with thermally activated clays]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2022, vol. 36, no. 3 (252), pp. 96-98.

34. Ryazanov A.A. Energoeffektivnaya tekhnologiya izvestkovo-glinitnogo tsementa I stenovykh kamney na osnove otkhodov ugledobychi [Energy-efficient technology of lime-clay cement and wall stones based on coal mining waste]. *Ph. D. thesis*. Ufa, 2021, 223 p.

35. Malacarne C.S. Coal mining waste as a kaolinite source for production of ternary blended cements. *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 16-20 September, Prague, 2019, pp. 1505-1514.

36. Scrivener K., Avet F., Maraghechi H., Zunino F., Ston J., Hanponggun W., Favier A. Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3). *Green materials*, 2018, vol. 7, no. 1, pp. 3-14. DOI: 10.1680/jgrma.18.00029.

37. Vigil de la Villa R, García R, Ramírez M, Rubio V, Frías M, Rodríguez O, Lahoz E., Martínez-Ramírez S, Fernández-Carrasco L, Vegas I. Use of coal mining waste as pozzolanic material in new blended cement matrixes. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials*, 22-26 June, Seville, Spain, 2014, pp. 1-8.

38. Wang B., Sui T., Sui H. Identification and activation of coal gangue and performance of limestone calcined gangue cement. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Singapore, 2020, pp. 381-389. DOI: 10.1007/978-981-15-2806-4\_45.

39. Batalin B.S., Yuzhakov K.N., Belozeroва T.A. Tekhnogenyye mestorozhdeniya mineral'nogo syr'ya dlya stroitel'nykh materialov v Permskom kraye [Technogenic deposits of mineral raw materials for construction materials in the Perm Region]. Odessa, Kupriyenko SV, 2014, 280 p.

40. Gayday M.F. Issledovaniye vliyaniya terrikonikov na ob'yekty okruzhayushchey sredy [Investigation of the impact of landfills on environmental objects]. *Ekologiya I nauchno-tekhnicheskyy progress. Urbanistika*, 2015, vol. 1, pp. 85-92.

41. Batalin B.S., Belozeroва T.A., Makhover S.E., Gayday M.F. Kirpich sukhogo pressovaniya iz terrikonikov Kizela [Dry-pressed brick made of Dogwood grillstones]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Stroitel'stvo i arkhitektura*, 2010, no. 15 (191), pp. 39-41.

42. Batalin B.S., Belozeroва T.A., Gayday M.F., Makhover S.E. Keramicheskyy kirpich iz terrikonikov Kizelovskogo ugol'nogo basseyna [Ceramic bricks from the landfills of the Kizelovsky coal basin]. *Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka*, 2012, no. 11 (166), pp. 18-22.

43. Batalin B.S., Belozeroва T.A., Makhover S.E., Gayday M.F. Kizelovskyye terrikoniki kak syr'ye dlya polucheniya keramicheskogo kirpicha. *Vestnik Volzhskogo regional'nogo otdeleniya Rossiyskoy akademii arkhitektury I stroitel'nykh nauk*, 2010, no 13, pp. 167-171.

44. Batalin B.S., Belozeroва T. A., Gayday M. F. Stroitel'naya keramika iz terrikonikov Kizelovskogo ugol'nogo basseyna [Construction ceramics from the waste heaps of the Kizelovsky coal basin]. *Steklo I keramika*, 2014, no 3, pp. 8-10.

45. Abdrakhimov V.Z. Ispol'zovaniye otkhodov flotatsii ugleobogashcheniya, mezhslyantsevoy i degidratirovannoy glin v proizvodstve keramicheskogo kirpicha [Use of coal flotation waste, intershale and dehydrated clays in the production of ceramic bricks]. *Construction and Geotechnics*, 2022, vol. 13, iss. 2, pp. 34-43. DOI: 10.15593/2224-9826/2022.2.03.

46. Korneyeva Ye.V., Berdov G.I., Sozinov S.A. Osobennosti formirovaniya struktury bestsementnogo matrichnogo kompozita na osnove mekhanoaktivirovannogo tekhnogenogo syr'ya

[Features of the formation of the structure of a cementless matrix composite based on mechanically activated technogenic raw materials]. *Construction and Geotechnics*, 2020, vol. 11, iss. 1, pp. 102-114. DOI: 10.15593/2224-9826/2020.1.10.

47. Sharma M., Charitha V., Scrivener K. Improving early-age strength of limestone-calcined clay cement by using finer cement and cement kiln dust. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 465-468.

48. Liu Q., Hu S., Hu Y.C., Geng G.Q. CO<sub>2</sub> mineralization in the limestone calcined clay cement. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 314-317.

49. Hu Y., Geng G. Effect of steam curing on the hydration of limestone calcined clay cements (LC3) with low kaolinite content. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 498-501.

50. Dowdy N.D., Ren J., Beatty D.N., Srubar III W.V. Cement Hydration Kinetics of LC3 Paste Synthesized with Biologically Architected CaCO<sub>3</sub>. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 278-281.

51. Cuesta A., Morales-Cantero A., De la Torre A.G., Aranda M.A.G. Recent advances in CSH nucleation seeding for improving cement performances. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 4, pp. 1462. DOI: 10.3390/ma16041462.

52. Morales-Cantero A., De la Torre A.G., Cuesta A., Santacruz I., Mazanec O., Dalla-Libera A., Dhers S., Schwesig P., Borralleras P., Aranda M.A.G. Activation of LC3 low-carbon cements by C-S-H seeding. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 247-250.

53. Xuerun Li., Dengler J., Hesse C. Reduced OPC content in limestone calcined clay cement (LC3) with C-S-H seeding. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 356-359.

54. Redondo-Soto C., Fernández-Pérez N., Cuesta A., Santacruz I., Gastaldi D., Canonico F., Aranda M.A.G. Processing and hydration activation of limestone calcined clay belite-rich cements. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, 18-22 September, Bangkok, 2023, pp. 14-17.