

## Эффективность использования кальцинированных глин в составе строительных материалов

**РЕФЕРАТ.** Показаны возможности применения кальцинированной полиминеральной природной глины с низким содержанием каолинита в качестве активной добавки в бетоны. Кроме того, она может использоваться для частичного замещения  $\text{CaO}$  в силикатных изделиях автоклавного твердения, а также для замены сульфатного компонента и частично — цемента в автоклавном ячеистом бетоне.

**Ключевые слова:** кальцинированная глина, цемент, бетон.

**Keywords:** calcined clay, cement, concrete.

### 1. Введение

Кальцинированные глины можно применять в качестве пуццолановых добавок в составе цемента и других минеральных вяжущих [1]. Они могут использоваться сами по себе или в комбинации с другими инертными или активными добавками. Большинство кальцинированных глин получают из низкосортных каолиновых или иллитовых глин, многочисленные месторождения которых имеются повсеместно. Кроме того, они привлекательны с коммерческой точки зрения, поскольку спрос на них на конкурирующих потребительских рынках не очень велик.

Вместе с тем необходимо адекватно оценивать пригодность конкретной кальцинированной глины для ввода в состав строительных материалов, особенно если она является низкосортной, и ее эффективность. Определенные требования нужно учитывать при использовании такого продукта в качестве активной минеральной добавки. Он должен быть эффективным при тех же параметрах технологического воздействия, что и основное связующее — цемент, развивать необходимую прочность уже в раннем возрасте и обеспечивать плотную структуру продуктов твердения. Кроме того, данная добавка может повышать показатели долговечности и уменьшать усадочные деформации.

Далее рассмотрены три возможные сферы применения, в которых низкосортная каолиновая глина, кальцинированная при различных температурах, уже прошла полномасштабные испытания в следующих аспектах:

- применение в качестве активной минеральной добавки,
- частичное замещение  $\text{CaO}$  в силикатных изделиях автоклавного твердения,
- замена сульфатного компонента и частичное замещение цемента в автоклавном ячеистом бетоне.

### 2. Промышленное производство кальцинированных глин

К настоящему времени хорошо налажено промышленное производство метакаолина. Что касается остальных кальцинированных глин, особенно получаемых из полиминерального сырья, дело пока ограничивается кальцинацией в лабораторных условиях (см., например, работы [2—4]), мелкосерийным производством на опытных установках [5, 6] или испытаниями с использованием существующего промышленного оборудования [7].

Для полномасштабного промышленного производства представляют интерес два способа:

1) флэш-кальцинирование. Этот современный метод получения метакаолина, вероятно, приобретет наибольшее распространение в будущем. Во флэш-кальцинаторе (рис. 1) необходимая температура материала с размером частиц до 2 мм достигается за 1—2 с;

2) существующие вращающиеся обжиговые печи и прежде использовались для производства кальцинированных глин в промышленных масштабах [9, 10]. Такой способ экономически и экологически наиболее целесообразен в случае кальцинации полиминер-

ального сырья [9]. При этом в печь подаются сырые гранулы размерами до 100 мм и обжигаются при той минимальной температуре, при которой кальцинация происходит эффективно. На рис. 2 показана технологическая линия производства керамзита.

В обоих случаях после прокаливания материал измельчают до заданной дисперсности в валковой либо шаровой мельнице.

С технической стороны проблема вращающейся печи состоит в том, что слоистые минералы, содержащиеся в глине, дегидратируются настолько равномерно по глубине зерна, насколько это оказывается возможным. Критерием степени завершенности процесса являются потери массы при обжиге. Обычно они составляют 8—12 % масс. в зависимости от типа и содержания слоистых алюмосиликатов. При этом температура, оптимальная для лабораторных условий, ниже рабочей температуры в промышленной печи.

На рис. 3 приведен пример изменения минерального состава глины смешанного типа с изменением температуры тепловой обработки. Оптимальное ее значение для получения



Рис. 1. Промышленный флэш-кальцинатор, Флум, Франция [8]



Рис. 2. Промышленные вращающиеся печи обжига, Паутцфельд, Германия [11]



Рис. 3. Изменение минерального состава в зависимости от температуры тепловой обработки глины смешанного типа [12]

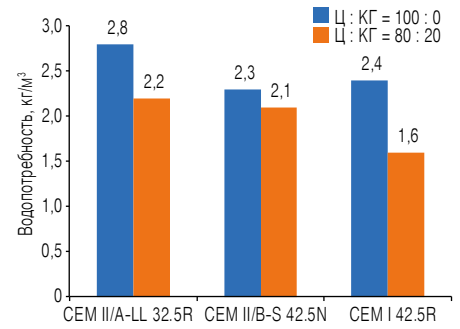


Рис. 4. Влияние кальцинированной глины (КГ) на водопотребность свежеприготовленной бетонной смеси на основе различных цементов (Ц) [13]

добавки, обладающей активностью, находится в пределах 650–750 °C — при такой температуре каолин полностью переходит в метакаолин. Как будет показано в п. 3.2 и 3.3, этот температурный диапазон не обязательно оптимален в других случаях применения продукта. В приведенных далее примерах рассмотрено, к чему может привести отклонение от оптимальной температуры кальцинации.

### 3. Применение кальцинированных глин, полученных в промышленных условиях, в составе строительных материалов

#### 3.1. Кальцинированные глины в качестве активной минеральной добавки

Низкосортные каолиновые глины, содержащие до 25 % масс. каолинита, ранее считались скорее инертными наполнителями, чем пуццоланами. Многочисленные исследования свидетельствуют, что теперь эти материалы находятся в центре внимания и рассматриваются в качестве активной минеральной добавки или основного компонента двух- или трехкомпонентных цементов.

**3.1.1. Водоотделение в бетонной смеси.** Обожженные глины имеют более высокую водопотребность, чем цемент или зола-унос [13, 14]. Это влияет на удобоукладываемость, что следует учитывать при подборе оптимального суперпластификатора [15]. Более высокая водопотребность выгодна, когда существует проблема водоотделения в бетонной смеси. Для конструкционного бетона водоотделение не должно превышать 3 кг/м<sup>3</sup>, для дорожного — 2 кг/м<sup>3</sup>, для облицовочно-

го — 1 кг/м<sup>3</sup> [16]. Замена 20 % масс. цемента глиной, прокаленной при температуре 750 °C, значительно снижает водоотделение бетонной смеси (рис. 4). Улучшенное водоудержание в смесях, содержащих кальцинированную глину, обусловлено ее более высокой водопотребностью по сравнению с цементами. Этот эффект преимущественно объясняется ее большей удельной поверхностью, а также другими причинами [13, 17].

**3.1.2. Торкрет-бетон.** Авторы работы [18] сообщили о первой попытке использовать прокаленные глины в составе торкрет-бетона, наносимого «сухим» способом. Торкрет-бетон SC-FA, содержащий золу-унос при соотношении цемент : зола, равном 0,78 : 0,22, использовался в качестве эталона. Испытаниям подвергались два торкрет-бетона, содержащие глину, прокаленную при температуре 750 °C. В первом составе (SC1-CT750) золу целиком заменили кальцинированной глиной, во втором (SC2-CT750) содержание последней еще больше увеличили за счет замены ею 25 % цемента. Торкрет-бетоны SC-FA, SC1-CT750 и SC2-CT750 имели водо-вяжущее соотношение В/В, равное 0,40; 0,48 и 0,49 соответственно.

Раннюю прочность определяли с использованием метода проникающей иглы [19]. Торкрет-бетон SC-FA относится к категории J1 [18] и поэтому подходит для нанесения тонких слоев на сухое основание. Каких-либо специальных требований к торкретам этой категории по статической прочности в первые часы после нанесения нет [20]; они характеризуются пониженным пылеобразованием и уменьшен-

ным отскоком. Торкрет-бетоны SC1-CT750 и SC2-CT750, содержащие кальцинированную глину, также относятся к категории J1 (рис. 5).

Важное значение имеет проницаемость формируемой структуры, которую можно оценить по глубине проникновения воды. Плотный торкрет-бетон особенно необходим в тех случаях, когда материал наносится на поверхность камня без промежуточной герметизации и когда в дальнейшем существует опасность зашлаковывания дренажных труб из-за насыщения грунтовой воды карбонатом кальция. В испытаниях два торкрет-бетона с кальцинированной глиной оказались существенно эффективнее, чем эталонный торкрет (рис. 6), хотя имели более высокие значения В/В. По проницаемости они соответствуют требованиям директивы Европейской Федерации национальных ассоциаций ремонтно-строительных подрядчиков (European Federation of National Associations of Repair Contractors, EFNARC) для торкретирования (средняя глубина проникновения воды не должна превышать 20 мм) [21].

Кальцинированная глина обеспечивает дополнительное преимущество по сравнению с золой-уносом. Она значительно лучше связывает гидроксид кальция из поровой жидкости и способствует формированию менее пористой матрицы [18]. Все это снижает риск зашлаковывания (осаждения кальцита). Если оно происходит, то из-за вымывания ионов Ca<sup>2+</sup> из торкрет-бетона и последующего его разрушения требуется длительный и дорогостоящий ремонт в туннельном сооружении [23]. В Австрии риск зашлаковывания

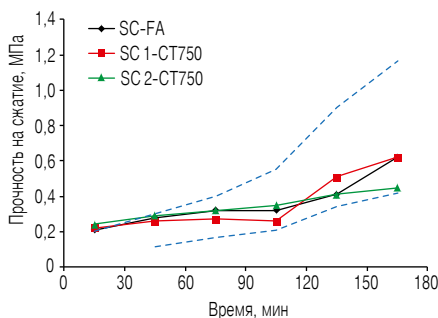


Рис. 5. Ранняя прочность торкрет-бетонов SC-FA, SC1-CT750 и SC2-CT750. Две синие линии ограничивают область значений прочности, позволяющих отнести торкрет-бетон к категории J1

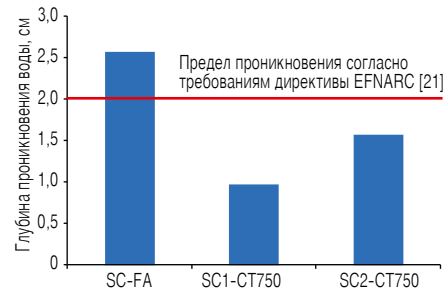


Рис. 6. Глубина проникновения воды в торкрет-бетоны SC-FA, SC1-CT750 и SC2-CT750 [18, 22]

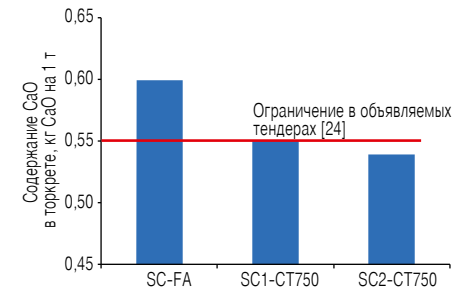


Рис. 7. Риск зашлаковывания торкрет-бетонов SC-FA, SC1-CT750 и SC2-CT750 [22]

определяется методом, описанным в руководстве [24]. Для минимизации риска осаждения кальцита в объявляемых тендерах часто предъявляется требование, ограничивающее содержание СаО в торкрете максимальным значением 0,55 кг/т [23]. Два исследованных торкрет-бетона с кальцинированной глиной соответствуют этому требованию (рис. 7).

**3.1.3. Совместимость с различными цементами.** Совместимость полиминеральной глины, прокаленной при 750 °С (СТ750), была исследована на строительных растворах, изготовленных из восьми различных цементах с замещением глиной 20 % масс. цемента [13]. Результаты испытаний на прочность при сжатии приведены на рис. 8 в виде значений индекса активности — отношения прочности раствора, приготовленного на цементе с добавкой, к прочности контрольного раствора на бездобавочном цементе. При указанном содержании добавки индекс активности, равный 80 %, означает, что добавка инертна, а индекс 100 % — что смешанное вяжущее так же эффективно, как и соответствующий бездобавочный цемент.

Показатели активности изменяются во времени. В возрасте 1 сут кальцинированная глина преимущественно ведет себя как инертный материал. Завышенные показатели активности в этом возрасте скорее обусловлены низкой прочностью контрольного состава [13] и погрешностью результатов испытаний, чем активностью кальцинированной глины. В возрасте 7 сут появляются различия образцов по прочности. Для цемента СЕМ I, а также СЕМ II, содержащего природную пуццолану, и СЕМ III влияние кальцинированной глины становится заметным, но не очень выраженным. В то же время цементы СЕМ II, содержащие шлак, по показателям прочности приближаются к контрольным составам в таком же возрасте или превосходят их. Два цемента СЕМ II/A-LL располагаются между этими двумя группами. В возрасте 28 сут показатели прочности растворов, содержащих 20 % масс. кальцинированной глины СТ750, достигают контрольных показателей или значительно

превосходят их. Цементы СЕМ I и СЕМ II/B-P по-прежнему имеют наиболее низкие показатели, в то время для других нет четкой закономерности. Такая тенденция не изменяется с дальнейшим увеличением возраста. Исключение — цемент СЕМ III/A, индекс активности которого уменьшается и остается на уровне чуть выше 80 %. Это снижение обусловлено значительным ростом прочности контрольного образца, в то время как прочность состава с кальцинированной глиной СТ750 остается постоянной [13]; последнее может быть связано с дефицитом портландита.

**3.1.4. Проницаемость для хлоридов.** Устойчивость к проникновению хлоридов в бетон является важным фактором долговечности железобетонных конструкций. Коэффициент миграции хлоридов в бетоне можно значительно снизить путем частичного замещения цемента кальцинированной глиной СТ750 (рис. 9) [25]. Высокое содержание алюминия в ней обеспечивает эффект уже при низкой степени замещения (11 % масс.), значительно улучшая защиту арматуры. При замещении 25 % масс. цемента коэффициент миграции (в возрасте 90 сут) уменьшается в 3 раза по сравнению с контрольным показателем.

**3.1.5. Усадка.** Влияние кальцинированной глины СТ750 на усадку испытывали на двух бетонах. Эффект оказался сопоставимым с действием других активных минеральных добавок (рис. 10). Замена 20 % масс. цемента кальцинированной глиной в обоих случаях несколько сократила усадку в возрасте 90 сут. Эффект наиболее очевиден для бетона на основе цемента СЕМ II/A-LL 32,5R.

**3.2. Замещение извести кальцинированной глиной в производстве силикатного кирпича**

Другая область промышленного применения низкосортной каолиновой глины, обожженной при более высокой температуре, чем требуется для достижения пуццолановой активности, — производство силикатного кирпича, при котором глина, обожженная при 1000 °С («аморфная глина», АТ 1000), вступает во взаимодействие с известью в гидро-

термальных условиях. Кроме того, при этом становится реакционноспособным кремнезем, содержащийся в природной глине в виде мелкозернистого кварца (см. рис. 3), обычно инертного. Частичная замена извести такой глиной еще больше сокращает выбросы CO<sub>2</sub>, и без того низкие для данной технологии.

При испытаниях перфорированного силикатного кирпича и двух видов перфорированных блочных изделий, произведенных на промышленном предприятии, было установлено, что средняя относительная прочность на сжатие изделий, содержащих АТ1000, выше, чем у контрольного образца, даже когда связующее содержит более 30 % масс. глины. Аналогичные результаты получены при исследовании применения кальцинированных глин СТ650 и АТ1000 [26]. Последняя повышала прочность на сжатие силикатных блоков даже при замещении ею 60 % масс. извести, в то время как СТ650 не способствовала увеличению данного показателя (рис. 11). Довольно низкая эффективность СТ650 указывает на важность температуры кальцинации, которая для данной глины слишком мала. В глине все еще присутствуют небольшие количества каолинита (см. рис. 3) и, кроме того, температура кальцинации не достаточна, чтобы предотвратить отрицательное влияние содержащегося в ней мусковита на прочность силикатных блоков, получаемых в гидротермальных условиях [27].

Обе кальцинированные глины при замещении извести увеличивают прочность на изгиб силикатных блоков, хотя для АТ1000 этот эффект больше, чем для СТ650 (рис. 12 [26]). Можно предположить, что такие эффекты, как более компактная укладка, в большей или меньшей степени компенсируют негативное влияние недостаточной температуры кальцинации глины СТ650.

**3.3. Кальцинированные глины в качестве связующего в автоклавном газобетоне**

Третья область применения низкосортных каолиновых кальцинированных глин — в составе минерального вяжущего для автоклав-

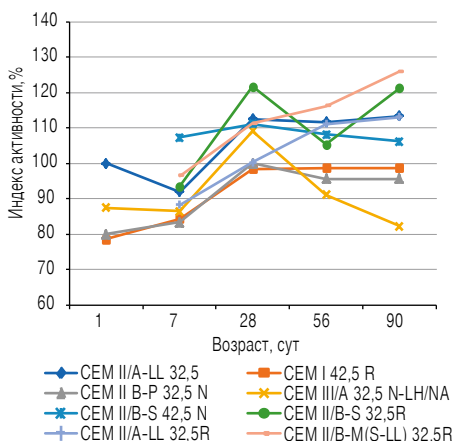


Рис. 8. Показатели активности цемента, содержащих 20 % кальцинированной глины СТ750 [13, 14]

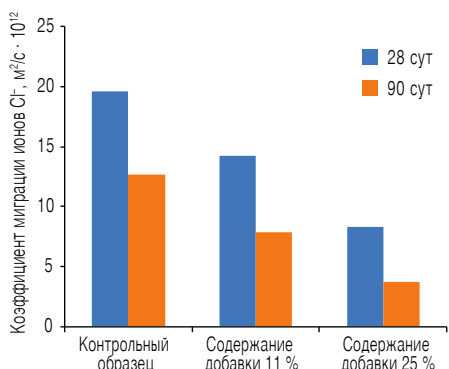


Рис. 9. Влияние кальцинированной глины (СТ 750 °С) на коэффициент миграции хлоридов в бетоне [25]

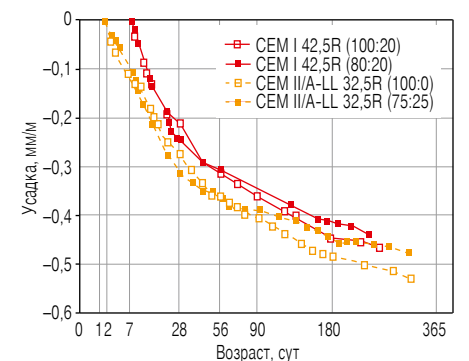


Рис. 10. Влияние кальцинированной глины СТ750 на усадку бетона [13]. Размеры образца — 150 × 300 мм; условия его хранения: температура — 20 °С, относительная влажность окружающего воздуха — 65 %

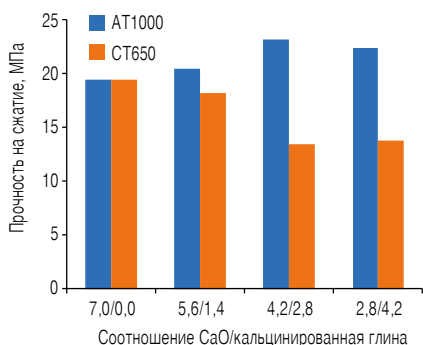


Рис. 11. Прочность на сжатие силикатных блоков класса плотности 2.0 [26]

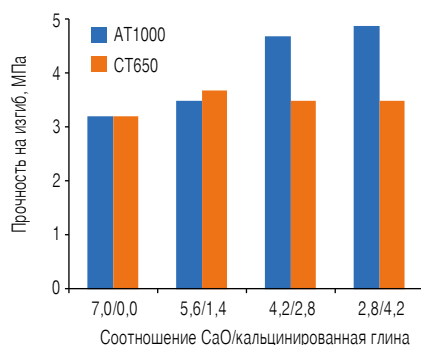


Рис. 12. Прочность на изгиб силикатных блоков класса плотности 2.0 [26]

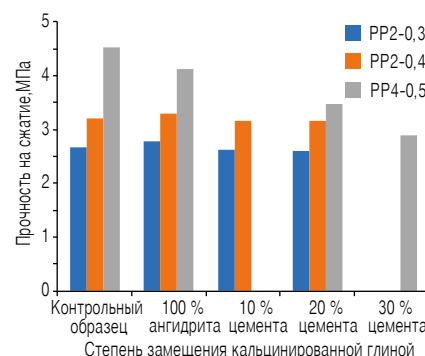


Рис. 13. Прочность на сжатие АГБ, изготовленных с применением кальцинированной глины AT1000

ного газобетона (АГБ). Эти вяжущие обычно содержат материалы на основе гипса, которые являются причиной повышенного содержания серы и усложняют рециклинг АГБ [29]. Вместе с тем в ходе гидротермального упрочнения сульфатные компоненты способствуют образованию тоберморита и хорошо закристаллизованной структуры с низкой усадкой — эти преимущества не должны быть утрачены при замещении сульфатных компонентов и частичном замещении цемента кальцинированными глинами.

**3.3.1. Прочность на сжатие.** Три типа АГБ различных классов прочности и плотности (PP2—0,35; PP2—0,40 и PP4—0,50) были испытаны сначала в лаборатории, а затем в серийном производстве [29—31]. Составы PP2—0,35 и PP2—0,40 обогащены цементом, а PP4—0,50 — известью. Сначала во всех композициях для АГБ заменили ангидрит кальцинированной глиной AT1000 полностью, а на следующих стадиях в дополнение к этому частично заменили ею 10—30 % цемента. Данные о прочности на сжатие исследованных АГБ приведены на рис. 13. Прочность АГБ серий AT PP2—0,35 и AT PP2—0,40 остается на уровне контрольных показателей, для серии AT PP4—0,50 она уменьшается с ростом содержания AT1000.

Рост содержания кальцинированной глины CT750 в тех же композициях первоначально приводит к повышению прочности на сжатие для всех серий (рис. 14). При максимальном замещении глиной цемента (20 % масс.) прочность снижается, однако остается выше

контрольных показателей для всех составов, кроме CT PP2—0,40.

**3.3.2. Вымываемость сульфата.** Вымываемость сульфата из газобетона определяли в соответствии со стандартом [32]. Химический анализ полученного элюата был выполнен методом оптической эмиссионной спектроскопии с использованием индуктивно связанной плазмы (ИСП-АЭС). Результаты приведены на рис. 15 и 16, где также указаны предельные значения вымываемости материалов, позволяющие отнести их к классам Z2 или Z1.2 в соответствии с требованиями по утилизации минеральных отходов, установленными техническим регламентом [33]. При замещении ангидрита кальцинированной глиной AT1000 измеренное содержание сульфата в элюате составляет менее 40 % контрольного показателя (рис. 15). В результате дополнительного замещения глиной 10 % масс. цемента измеренные показатели снижаются еще больше, а при дальнейшем замещении цемента оказываются ниже уровня Z1.2. Применение кальцинированной глины CT750 также приводит к значительному уменьшению содержания сульфата в элюате по сравнению с контрольными образцами (рис. 16), но в данном случае только для одного состава результат ниже предела Z1.2.

Для некоторых исследованных композиций вымываемость не превышает пороговое значение 250 мг/л, указанное в требованиях к веществам, сбрасываемым в грунтовые воды. Таким образом, открываются новые перспективы утилизации отходов АГБ, в том числе в качестве заполнителей [30].

**3.3.3. Влияние кальцинированных глин на морфологию тоберморита.** Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора Zeiss EVO LS 15, для образцов композиции PP2—0,35 (контрольных и содержащих максимальное количество кальцинированной глины CT750 или AT1000), приведены на рис. 17. На всех фото хорошо видны кристаллы тоберморита. Для изготовления контрольных образцов использовались разные замесы, поэтому кристаллы на соответствующих фото имеют некоторые морфологические различия.

Видно, что морфология тоберморита в образце с замещением 100 % масс. сульфатного компонента и 20 % масс. цемента кальцинированной глиной CT750 (рис. 17, б) очень близка к морфологии тоберморита в контрольном образце. Пластинки тоберморита образуют желаемую структуру в виде карточного домика. При этом в образце с AT1000 (рис. 17, г) структура становится полосообразной. Тоберморит только частично образует структуру в виде карточного домика. Пока неясно, чем вызывается это изменение морфологии кристаллов в образце, модифицированном AT. Подобная морфология уже наблюдалась ранее при исследовании образца, в котором CT650 замещала только сульфатный компонент [29].

## 4. Выводы

В результате полномасштабных испытаний показана пригодность полиминеральной

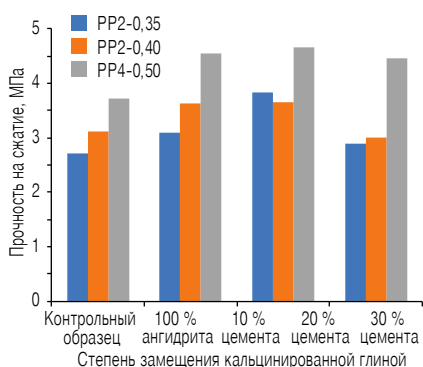


Рис. 14. Прочность на сжатие АГБ, изготовленных с применением кальцинированной глины CT750

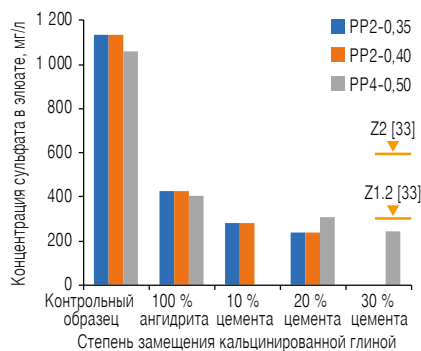


Рис. 15. Содержание сульфата в элюате для различных АГБ, полученных с использованием кальцинированной глины AT1000

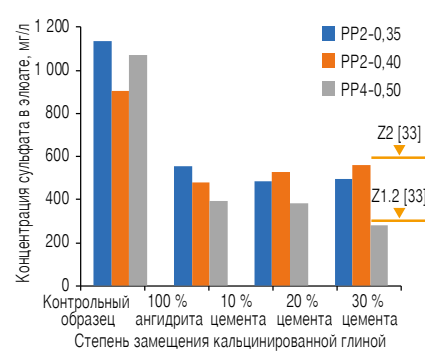


Рис. 16. Содержание сульфата в элюате для различных АГБ, полученных с использованием кальцинированной глины CT750

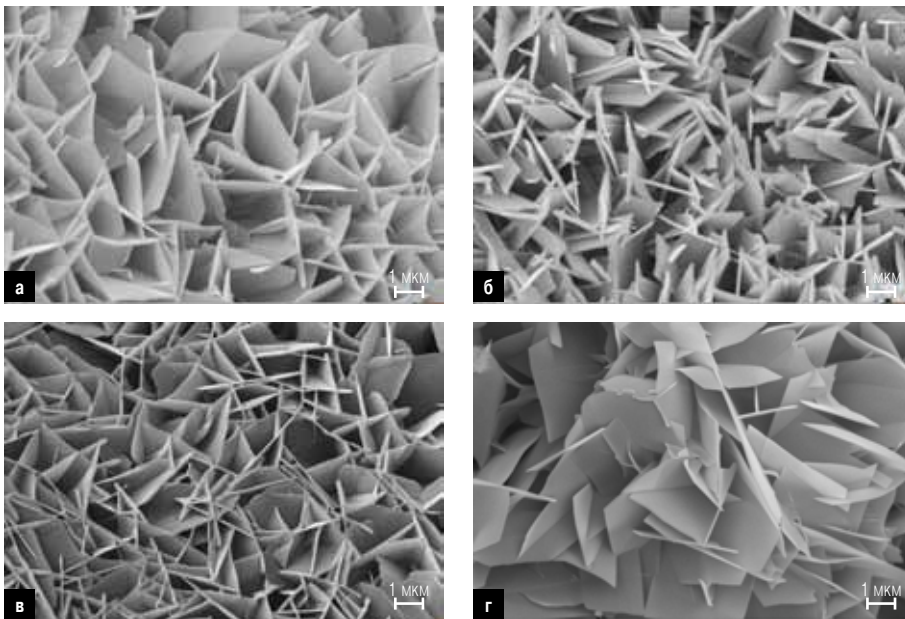


Рис. 17. СЭМ-фотографии образцов PP2—0,35: контрольных (а, в) и содержащих кальцинированную глину C750 (б) или AT1000 (г), замещающую весь ангидрит и 20 % масс. цемента

природной глины с низким содержанием каолинита, кальцинированной при 750 °С, в качестве активной добавки. Она может использоваться в торкрет-бетоне и в обычных бетонных системах.

Глины, кальцинированные при 750 и 1000 °С, можно применять в качестве заместителя извести в составе силикатного кирпича. При этом необходимо тщательно подбирать температуру тепловой обработки глины во вращающихся печах, так как она должна быть достаточно высокой, чтобы исключить негативное влияние слоистых силикатов, присутствующих в натуральной полиминеральной глине. Аморфная глина, кальцинированная при более высокой температуре, реагирует с известью в гидротермальных условиях и может заменить до 60 % масс. последней без снижения прочности на сжатие.

Используя низкосортные каолиновые кальцинированные глины как часть минерально связующего в АГБ, ими можно полностью заменить материалы на основе сульфата кальция и частично — цемент без снижения класса прочности газобетона. При утилизации и рециклинге отходов АГБ, изготовленного с использованием кальцинированных глин, не потребуются специальные мероприятия.

### Благодарности

Основные проекты были профинансированы Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen «Otto von Guericke» e. V. (AiF) по гранту KF3029602K12; Deutsche Bundesstiftung-Umwelt (DBU) по грантам 29083, 32524/01, 32524/02; и Liapor GmbH & Co. KG. Авторы благодарят эти организации за финансовую поддержку. Авторы также благодарят Südbayerisches Portland-Zementwerk Gebr. Wiesböck & Co. GmbH за проведение испытаний по торкретированию.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub>, cement-based materials industry // United Nations Environment Programme. Paris, 2016. P. X, 50.
2. Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 28, N 1. P. 276–281.
3. Taylor-Lange S.C., Riding, K.A., Juenger M.C.G. Increasing the reactivity of metakaolin-cement blends using zinc oxide // Cement and Concrete Composites. 2012. Vol. 34, N 7. P. 835–847.
4. Schulze S.E., Rickert J. Pozzolanic activity of calcined clays // ACI SP 289—12<sup>th</sup> Intern. Conf. on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues / Holland T.C., Gupta P.R., Malhotra V.M. (eds.). Prague, 2012. P. 277–288.
5. Trümer A., Ludwig H. — M. Calcined clays as supplementary cementitious material // 18. Internationale Baustofftagung ibausil. Weimar, 2012. P. 10627–10634.
6. Snellings R., Horckmans L., Van Bunderen C., Vandewalle L., Cizer Ö. Flash-calcined dredging sediment blended cements: effect on cement hydration and properties // Materials and Structures. 2017. Vol. 50, N 6. P. 241.
7. Almenares R.S., Vizcaino L.M., Damas S., Mathieu A., et al. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans // Case Studies in Construction Materials. 2017. Vol. 6. P. 225–232.
8. San Nicolas R. Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash // Mécanique, énergétique, génie civil, procédés. Université de Toulouse, 2011.
9. Fuchs W. Liament — Entwicklung einer Prozessführung zur Herstellung eines Betonzusatzstoffs auf Basis von calciniertem Ton mit Potenzial zur Ressourcenschonung und Energieeinsparung. Hallertendorf/Pautzfeld: Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 2010. S. 20.
10. Beuntner N., Thienel K.-C. Properties of calcined lias delta clay — technological effects, physical characteristics and reactivity in cement // 1<sup>st</sup> Intern. Conf. Calcined Clays for Sustainable Concrete / Scrivener K., Favier A. (eds.). Lausanne: Springer Netherlands, 2015. P. 43–50.
11. Beuntner N. Zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tone als reaktive Bindemittelkomponente in Zement. Dissertation. Neubiberg: Universität der Bundeswehr München, 2017. S. VI/161/29.
12. Thienel K.-C., Beuntner N. Ökologisch und technisch verbesserte Betone durch den Einsatz alternativer Zusatzstoffe // Nachhaltigkeit und Innovation. Schwarz J., Thienel K.-C. (Eds.). Universität der Bundeswehr München, 2013. S. 58–65.
13. Thienel K.-C., Beuntner N. Effects of calcined clay as low carbon cementing materials on the properties of concrete // Concrete in the Low Carbon Era. Jones M.R., et al. (eds.). Dundee: University of Dundee, 2012. P. 504–518.

14. Thienel K.-C., Beuntner N. Calcinierte Tone und ihr Potenzial für die moderne Betontechnologie // 14. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung KIT — Betone der Zukunft — Herausforderungen und Chancen, Karlsruhe, 2018. S. 37–48.
15. Schmid M., Beuntner N., Thienel K.-C., Plank J. Colloid-chemical investigation of the interaction between PCE superplasticizers and a calcined mixed layer clay // Calcined Clays for Sustainable Concrete. Proc. of the 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. on Calcined Clays for Sustainable Concrete. La Havana, Cuba. S. 434–439.
16. Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein E.V. DBV—Merkblatt "Besondere Verfahren zur Prüfung von Frischbeton" // Ermittlung der Blutneigung (Eimerverfahren). Berlin: Deutscher Beton- und Bautechnikverein, 2007. S. 3.
17. Neißer-Deiters A. Einfluss der Calciniertemperatur auf physikalisch-hygroscopische Eigenschaften calcinierter Tone am Beispiel Muskovit. Dissertation. Neubiberg: Universität der Bundeswehr München, 2018. S. 72.
18. Beuntner N., Lange S., Thienel K.-C. Optimierung von Spritzbeton durch calcinierten Ton // Nachhaltigkeit und Innovation in Baubetrieb und Tunnelbau. Festschrift zum 60. Geburtstag von Uni. — Prof. Dr. — Ing. Jürgen Schwarz. Schwarz J. (Ed.). München: Verlag Dr. Hut, 2014. S. 569–577.
19. DIN EN 14488-2, Prüfung von Spritzbeton — Teil 2: Druckfestigkeit von jungem Spritzbeton. Beuth-Verlag, 2006. S. 12.
20. Girmscheid G. Baubetrieb und Bauverfahren im Tunnelbau. 2008. 2. Aufl. XIX, 694 S.
21. European specification for sprayed concrete. Farnham: EFNARC, 1997. P. 32.
22. Lange S. Auswirkung calcinierter Tone auf die Eigenschaften von Spritzbeton. Dissertation. Neubiberg: Universität der Bundeswehr München, 2013. S. 114.
23. Bernstein S., Pichler C., Astner M., Lackner R. Numerisches Berechnungsmodell für Calcium-Lösung und Diffusion in zementgebundenen Baustoffen: Anwendung zur Optimierung des Bindemitteldesigns und der Spritzbetonrezeptur // 18. Internationale Baustofftagung ibausil. Weimar, 2012. S. 20235–20242.
24. Österreichische Vereinigung für Beton und Bautechnik, ÖVBB-Richtlinie Spritzbeton. Wien: 2009. S. 93.
25. Thienel K.-C., Beuntner N. Effective alternatives for precast concretes — New additions to concrete // BFT Intern. 2014. Vol. 80, N 2. P. 10–12.
26. Eden W., Scherb S., Thienel K.-C., Burtscher W., et al. Einsatz von calciniertem Ton als Bindemittelkomponente zur Verbesserung der CO<sub>2</sub>-Bilanz bei gleichzeitiger Optimierung der Kalksandsteinqualität // Gemeinsamer Schlussbericht zum Kooperationsprojekt KF3029502 K12. Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. (AiF), 2015. S. 67.
27. Eden W., Buhl J.-C. Entwicklung eines Schnellprüfverfahrens auf der Basis von Röntgen-Diffraktometrie zur Eignungsbeurteilung von Zuschlägen für die Kalksandstein-Produktion. Teil 1: Einfluss der Minerale // Forschungsberichte der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e. V. Hannover: Forschungsvereinigung Kalk-Sand e. V., 2007. S. 82.
28. Homann M. Porenbeton Handbuch — Richtig Bauen mit Porenbeton. Vol. 6. Auflage. Gütersloh: Bauverlag, 2008. S. 273.
29. Müller H., Chucholowski C., Thienel K.-C. Sulfatarmes Porenbeton — Möglichkeiten einer sulfatträger- und zementfreien Rezeptur zur Verbesserung der Recyclingfähigkeit, Umweltverträglichkeit und CO<sub>2</sub>-Bilanz von Porenbeton. Haltern, 2016. S. 43.
30. Müller H., Chucholowski C., Thienel K.-C. "Sulfatarmes Porenbeton" Sulfatträger- und zementfreie Rezeptur zur Verbesserung der Recyclingfähigkeit, Umweltverträglichkeit und CO<sub>2</sub>-Bilanz von industriell hergestelltem Porenbeton. Haltern, 2018. S. 49.
31. Chucholowski C., Müller H., Thienel K.-C. Improving the recyclability, environmental compatibility and CO<sub>2</sub> balance of autoclaved aerated concrete by replacing sulphate carrier and cement with calcined clays // 6<sup>th</sup> Intern. Conf. on Autoclaved Aerated Concrete. Potsdam, 2018. P. 19.
32. DIN 38414-4, Eluierbarkeit mit Wasser (S4). 1994. S. 10.
33. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20 — Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen — Technische Regeln — Allgemeiner Teil. Mainz: Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, 2003. S. 52.