

Margiel prażony jako potencjalny składnik główny cementu

Calcined marl as a potential main component of cement

Wiesław Kurdowski^{1,*}, Tomasz Baran²

¹Cement Wapno Beton Foundation

²Łukasiewicz Research Network – Institute of Ceramics and Building Materials

*Corresponding author: Wiesław Kurdowski, e-mail: wieslaw.kurdowski@polskicement.pl

Streszczenie

Przemysł cementowy stoi przed wyzwaniem braku innych niż klinkier składników głównych cementu. Dotyczy to przede wszystkim najczęściej stosowanego jako składnika głównego cementów granulowanego żużla wielkopiecowego, w związku ze zmianami w przemyśle metalurgicznym oraz popiołu lotnego krzemionkowego z uwagi na odchodzenie od paliw kopalnianych na świecie. Potencjalnym nowym składnikiem głównym cementów powszechnego użytku mogą być margle prażone, których duże ilości posiada każdy producent klinkieru portlandzkiego. W niniejszym artykule przeprowadzono badania prażonych margli ze złoża Folwark w okolicach Opola. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że margle po prażeniu wykazują właściwości pucołanowo-hydrauliczne i mogą zastąpić w składzie cementu zarówno granulowany żużel wielkopiecowy jak i popiół lotny krzemionkowy. Najlepsze właściwości pucołanowo-hydrauliczne uzyskuje się poprzez prążenie margli Folwark w temperaturze 900°C.

Słowa kluczowe: margiel, prażone margle, właściwości pucołanowe, właściwości hydrauliczne, nieklinkierowe składniki główne

Summary

The cement industry is facing the challenge of a lack of supplementary cementitious materials substituting clinker. This applies primarily to granulated blast furnace slag, the most commonly used as the main component of cements, due to changes in the metallurgical industry, and to siliceous fly ash due to the abandonment of fossil fuels in the world. A potential new main component of common cements may be calcined marls, which are available in large quantities for every producer of Portland clinker. In this article, research was carried out on calcined marls from the Folwark deposit, near Opole, Poland. The conducted experiments showed that marls after calcination show pozzolanic-hydraulic properties and can replace both granulated blast furnace slag and silica fly ash in the composition of cement. The best pozzolanic-hydraulic properties are obtained by calcination of Folwark marls at 900°C

Keywords: marl, calcined marls, pozzolanic properties, hydraulic properties, supplementaru cementitious materials

1. Wprowadzenie

Zmiany w przemyśle metalurgicznym, a przede wszystkim usunięcie „wielkich pieców” spowoduje brak granulowanego żużla wielkopiecowego, który ma głównie właściwości hydrauliczne i jest składnikiem głównym cementów powszechnego użytku, przede wszystkim cementów portlandzkich żużlowych CEM II/A,B-S i cementów hutniczych CEM III. Są trzy rodzaje cementów hutniczych: CEM III/A, CEM III/B i CEM III/C, przy czym wytwarzany jest jeszcze ten pierwszy, w którym zawartość żużla wielkopiecowego wynosiła od 36 do 65%, najczęściej około 50%, natomiast pozostałe dwa nie są produkowane z uwagi na deficyt żużla.

1. Introduction

Changes in the metallurgical industry, and above all the removal of blast furnaces, will result in the lack of granulated slag, which had pozzolanic and even hydraulic properties and was the basic ingredient for the production of blast furnace cements. Three types of these cements were produced: CEM III/A, B and C, with the first one being most often produced, in which the content of blast furnace slag ranged from 36 to 65%, most often around 50%.

The only solution in this case may be the use of pozzolanic additives, which have long been primarily siliceous fly ashes – FA (1-5). However, coal will be no longer used in combined heat and power plants, so the ashes will also disappear.

Ważnym rozwiązaniem w tym przypadku może być stosowanie dodatków pucolanowych, którymi przede wszystkim są od dawna, popioły lotne krzemionkowe – „FA” (1-5). Jednakże z uwagi na emisję CO₂ odchodzi się od paliw kopalnianych na świecie i nie będzie w przyszłości stosowany już węgiel w elektrowniach i elektrociepłowniach, a więc znikną także popioły lotne krzemionkowe.

W kilku krajach, a przede wszystkim we Francji, we Włoszech oraz w Niemczech, istnieje stara tradycja wytwarzania cementów pucolanowych, zawierających naturalne pucolany (3,6). Należą do niej dwie grupy tych materiałów:

- skały pochodzenia wulkanicznego,
- skały pochodzenia organicznego.

Do pierwszej grupy należą twory piroklastyczne, tworzące luźne osady lub zbite skały, powstałe w wyniku diagenetycznej cementacji. Skały te powstały w wyniku erupcji magmy i składają się z piasków, popiołów wulkanicznych oraz okruchów skalnych, porwanych z krateru wulkanu. Najbardziej znane są luźne osady z okolic Neapolu i Rzymu– Lacjum, ziemie santoryńskie z wyspy Santoryn, natomiast spośród zbitych skał tufy neapolitańskie, reńskie i bawarskie, zwane trasami. Tylko te skały piroklastyczne, które są kwasowe i zawierają dużo szkła lub minerałów z grupy zeolitów, mają właściwości pucolanowe.

Skały pochodzenia organicznego są osadami okrzemek, nazywanymi ziemiami okrzemkowymi lub diatomitami. Skorupki radiolarii i gąbek tworzą radiolaryty, gezy lub spongiolity. Są to utwory złożone z igiel gąbek, scementowane opalowym lub chalcedonowym spoiwem. W Polsce występują w Beskidach w Kredzie oraz w Tatrach, w Dolnej Jurze. Złoża diatomitów występują w Piotrowicach oraz na Podkarpaciu. Tufy występują w Filipowicach koło Krzeszowic. Zawierają one dużo potasu, zwykle około 8%. Eksplotacja przemysłowa złoża napotkała jednak na trudności ze względu na przewarstwienia minerałami ilastymi. Z wyjątkiem tułów pozostałe złoża są niewielkie, jednak ważne gospodarczo dla przemysłu chemicznego.

Panuje przekonanie, że dobre cementy belitowe można uzyskać z margli o dużej zawartości krzemionki, czyli o dużym module krzemowym (3). Takimi surowcami są margle ze złóż Folwark – Opole oraz Rejowiec. Partie tego ostatniego surowca o dużej zawartości krzemionki mają M_K = 3,8. Zastosowanie kredy z Chełma i margli z Rejowca pozwalało na produkcję cementu o dużej wytrzymałości, w związku z dużym modelem krzemowym. Jednak złoże w Rejowcu zostanie zamienione w jezioro, decyzją władz lokalnych i nie będzie już eksploatowane. Według „Katalogu węglanowych złóż surowców wiążących” (7) złoże Rejowiec składało się z serii opok i margli pochodzących z okresu kredowego, serii Mastrycht Górnego i miało skład chemiczny podany w tablicy 1.

Złoże margli Opole-Folwark pochodzi także z okresu kredowego, serii Turon Górnego i Dolnego, przy czym dzieli się na margle górne i margle ilaste górne oraz na margle ilaste górne i dolne. Margle ilaste dolne mają w „Katalogu węglanowych złóż” skład zmienny,

In several countries, especially in France, Italy and Germany, there is an old tradition of producing pozzolanic cements containing natural pozzolans (3,6). There are two groups of these materials:
- rocks of volcanic origin,
- rocks of organic origin.

The first group includes pyroclastic formations, forming loose sediments or compacted rocks, formed as a result of diagenetic cementation. These rocks were formed as a result of magma eruptions and consist of sands, volcanic ashes and rock fragments that have been swept away from the volcanic crater. The best known are loose settlements from the vicinity of Naples and Rome-Lazio, the Santorini lands from the island of Santorini, and among the compacted rocks Neapolitan, Rhine and Bavarian tuffs, called routes. Only those pyroclastic rocks that are acidic and contain a lot of glass or minerals from the zeolite group have pozzolanic properties.

Rocks of organic origin are diatoms deposits, called diatomaceous earths or diatomites. The shells of radiolaria and sponges form radiolarites, gashes or spongiolites. These are pieces composed of sponge needles, cemented with an opal or chalcedony binder. In Poland, they occur in the Beskids in Chalk and in the Tatras, in the Lower Jurrasic. Diatomite deposits occur in Piotrowice and in Sub-Carpathian region. Tuffs occur in Filipowice near Krzeszowice. They contain a lot of potassium, usually around 8%. However, the industrial exploitation of the deposit encountered difficulties due to interbedding with clay minerals. With the exception of tuffs, the remaining deposits are small, but economically important for the chemical industry.

There is the conviction that the good belite cements can be obtained from the marls with high content of silica, thus of high silica modulus. Such raw materials are the marls from the deposits Folwark – Opole and Rejowiec. However the Rejowiec deposit will be changed into the lake, according the Local Power and will be not exploited.

According to the “Catalogue of carbonate deposits of binding raw materials” (7), the Rejowiec deposit consisted of a series of rocks and marls from the Cretaceous period, the Upper Mastrycht series, and had the chemical composition given in Table 1.

The Opole-Folwark marl deposit also comes from the Cretaceous period, the Upper and Lower Turon series, and is divided into upper marls and upper clayey marls, as well as upper and lower clayey marls. According to (7), the lower clayey marls have a varying composition as shown in Table 2. The chemical composition of the calcic marl from the Folwark deposit is given in Table 3.

2. Calcination of Folwark deposit marls

The very good opinion on the properties of these marls, from the point of view of the quality of Portland cement produced from these raw materials is linked undoubtedly with two factors: high silica

tak jak podano w tablicy 2. Skład chemiczny marglu wapnistego ze złoża Folwark, podano w tablicy 3.

2. Prażenie margli ze złoża Folwark

Bardzo dobra opinia na temat właściwości margli ze złoża Folwark, z punktu widzenia jakości otrzymywanej z niego klinkieru portlandzkiego, wiąże się niewątpliwie z dwoma czynnikami: dużym modelem krzemowym [rys. 1] oraz formy występowania krzemionki w marglach. Występuje ona głównie jako minerały ilaste, a więc w glinokrzemianach, o dużej reaktywności w stosunku do wapna.

Jak wiadomo zwiększenie modułu krzemowego w zestawie surowcowym przez dodatek gliny lub piasku mielonego, nie jest dobrym rozwiązaniem technologicznym. Pozostaje zawsze pewna zawartość grubych ziaren kwarcu, który ma małą reaktywność i powoduje powstawanie otoczek belitu wokół tych ziaren, a jądro wypływa jako stop [rys. 2]. Powstaje on jako eutektyka krystobalitu z wollastonitem, o temperaturze topnienia 1436°C, co wynika z układu dwuskładnikowego CaO-SiO₂ (8).

3. Materiały

Do doświadczeń wybrano dwa margele ze złoża Folwark, które z uwagi na kolor nazwano brązowym i szarym. Składy chemiczne margli podano w tablicy 4. Dyfraktogramy margli zamieszczone na rysunkach 3 i 4. Zarówno margiel brązowy jak i szary poddano prażeniu przez 60 minut w temperaturach 900°C i 950°C. Na rys. 5-8 pokazano dyfraktogramy margli po prażeniu/kalcynacji w temperaturach 900°C i 950°C przez 60 minut. Wyprażone margele poddano badaniom na tzw. aktywność pucolanową i hydrauliczną.

4. Metody

Badania aktywności pucolanowej prażonych margli wykonano zgodnie z normą PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu --

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY MARGLI WAPNISTYCH ZE ZŁOŻA FOLWARK
CHEMICAL COMPOSITION OF CALCIC MARL, FROM THE DEPOSIT
FOLWARK

Składniki Components	Zawartość składników / Components content, %	
	Zakres Range of content, %	Średnia wartość Mean value, %
CaO	26.1 - 40.3	30.6
MgO	0.8–2,4	1.6
SiO ₂	22.3–35.7	24.1
Al ₂ O ₃	5.2-8.3	6.6
Fe ₂ O ₃	0.9-2.7	1.8
Na ₂ O	0.16	-
K ₂ O	0.87	-
M _K	2.9-3.4	3.1
M _G	2.4-4.1	2,9

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MARGLI SERII MASTRYCHT GÓRNY REJOWIEC
CHEMICAL COMPOSITION OF MARLS OF SERIES HIGH MASTRICHTIAN

Components Składniki	Component content, Zawartość składników, %	
	Range of content Zakres, %	Mean value Średnia wartość, %
CaO	19.5–43.8	36.9
MgO	0.3-1.4	0.9
SiO ₂	16.6–50.3	24.0
Al ₂ O ₃	3.0–8.9	4.7
Fe ₂ O ₃	0.4–2.1	1.2
SO ₃	0.1-1.2	0.6
M _K	2.9-6.8	3,8
M _G	3.1-11.4	3.8

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY MARGLI ILASTYCH DOLNYCH, FOLWARK
CHEMICAL COMPOSITION OF CLAYEY MARLS LOW, FOLWARK

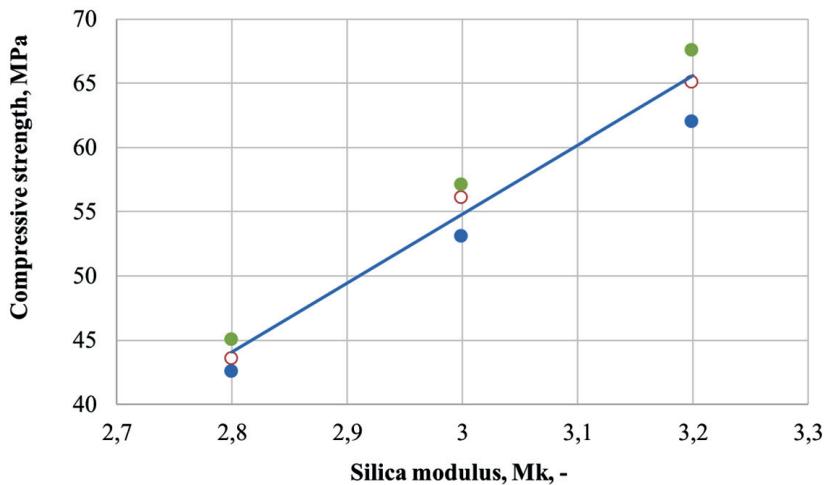
Składniki Components	Zawartość składników / Components content, %	
	Zakres Range of content, %	Średnia wartość Mean value, %
CaO	28.4-37.9	33.1
MgO	0.8–1.7	1.2
SiO ₂	20.6–39.2	29.1
Al ₂ O ₃	4.7-9.7	6.4
Fe ₂ O ₃	0.9-2.8	1.5
Na ₂ O	0.10	-
K ₂ O	0.96	-

modulus – Fig. 1, and the quality of silica occurring in the marls. It is principally present in the form of argillaceous minerals, thus as clay – silicate, with high reactivity with the lime.

As it is known, increasing the silica module in the raw material set by adding clay or ground sand is not a good technological solution. There is always some content of coarse quartz grains, which has low reactivity and causes the formation of belite shells around these grains, and the core flows out as a melt [Fig. 2]. It is formed as a eutectic of cristobalite with wollastonite, with a melting point of 1436°C, which exists in the two-component CaO-SiO₂ system (8).

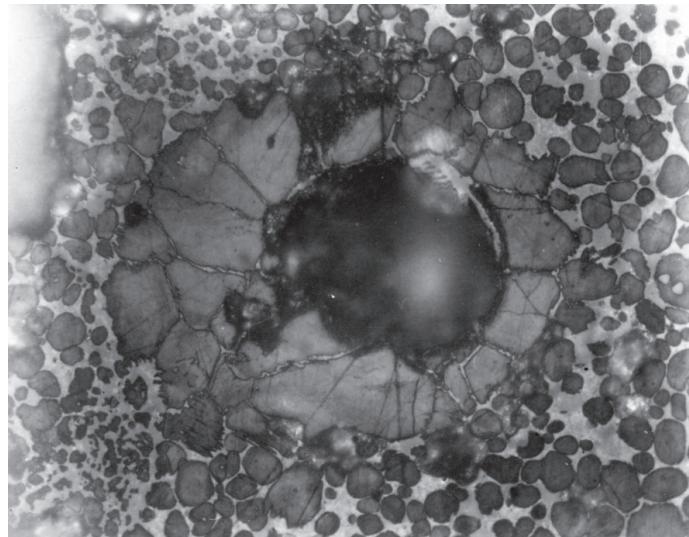
3. Materials

Two marls from the Folwark deposit were selected for the experiments, which were named brown and gray due to their color. The chemical compositions of the marls are given in Table 4. The XRD patterns of the marls are shown in Figs. 3 and 4. Both brown and gray marl were calcined for 60 minutes at temperatures of 900°C and 950°C. Figures 5-8 show the diffraction patterns of the marls after calcination/calcination at 900°C and 950°C for 60 minutes.



Rys. 1. Wpływ modułu krzemowego na wytrzymałość na ściskanie cementu po 28 dniach

Fig. 1. The influence of silica modulus on the compressive strength of cement after 28 days.



Rys. 2. Otoczka belitu powstała na ziarnie kwarcu i „dziura” po wypłynięciu stopu

Fig. 2. The belite border around the quartz grain and the hole after the flow of the melt

Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, tak jak dla popiołu lotnego krzemionkowego. Wykonano, zgodnie z normą PN-EN 196-1:2016-07 „Metody badania cementu. Część 1: Oznanianie wytrzymałości”, badania wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach zaprawy z tzw. czystego cementu CEM I i zaprawy z udziałem 25% badanej próbki margla i 75% cementu CEM I. Wskaźniki aktywności pucolanowej obliczono porównując wytrzymałość na ściskanie zaprawy z udziałem 25% badanego margla do wytrzymałości na ściskanie zaprawy z czystego cementu. Zgodnie z normą PN-EN 450-1 wskaźniki aktywności po 28 i 90 dniach nie powinny być mniejsze niż odpowiednio 75% i 85%.

Badania aktywności hydraulicznej prażonych margli wykonano zgodnie z normą PN-EN 15167 „Mielony granulowany żużel wielkopiecowy do stosowania w betonie, zaprawie i zaczynie – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, według której bada

The calcined marls were tested on the so-called pozzolanic and hydraulic activity.

4. Methods

Pozzolanic activity of calcined marls was tested in accordance with the PN-EN 450-1:2012 standard „Fly ash for concrete - Part 1: Definitions, specifications and compliance criteria”, as for silica fly ash. Made in accordance with the PN-EN 196-1:2016-07 standard „Cement test methods. Part 1: Determination of strength”, tests of compressive strength after 28 and 90 days of mortar with the so-called neat CEM I cement and mortar made of a binder containing 25% of the tested marl and 75% of CEM I cement. The pozzolanic activity indices were calculated by comparing the compressive strength of the mortar with 25% of the tested marl and the compressive strength of the neat cement mortar. According to the PN-EN 450-1 standard, activity indices after 28 and 90 days should not be lower than 75% and 85%, respectively.

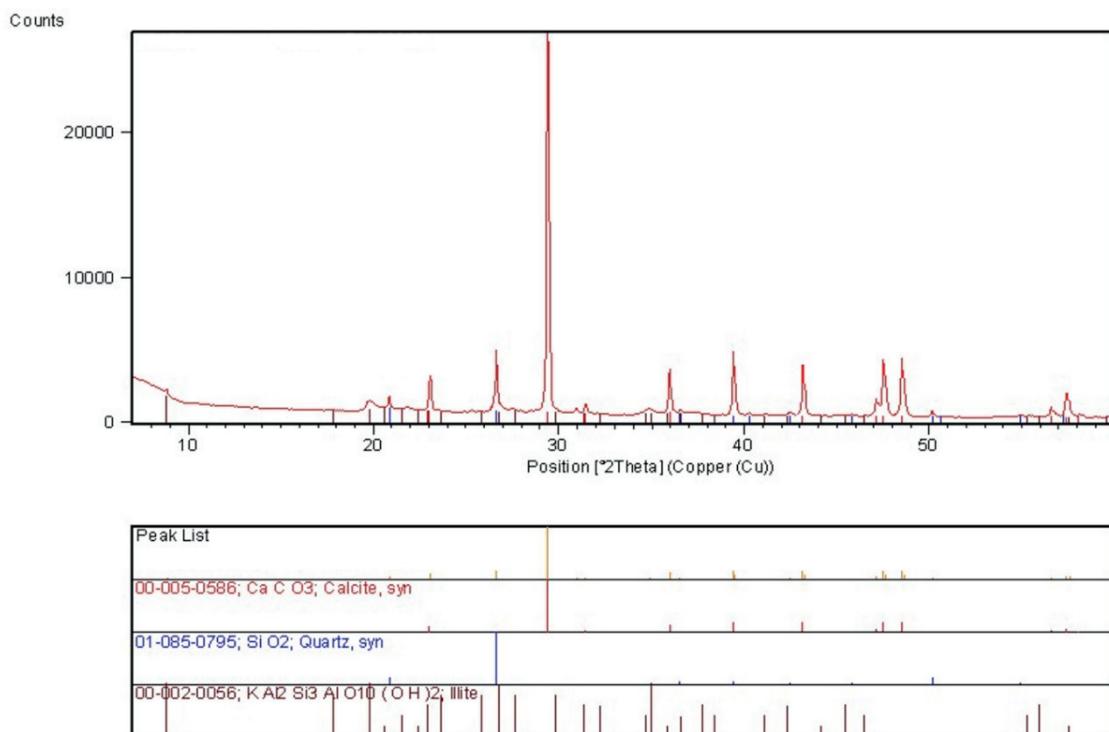
The hydraulic activity of calcined marls was tested in accordance with the PN-EN 15167 standard „Ground granulated blast furnace slag for use in concrete, mortar and grout - Part 1: Definitions, specifications and compliance criteria”, according to which the hydraulic activity of granulated blast furnace slags is tested. In this case, in accordance with the PN-EN 196-1 standard, compressive strength tests were performed after 7 and 28 days of mortar made of neat CEM I cement and mortar with 50% of the tested marl sample and 50% of CEM I cement. The hydraulic activity indices were calculated by comparing the compressive strength of the mortar

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY MARGLI ZE ZŁOŻA FOLWARK, %

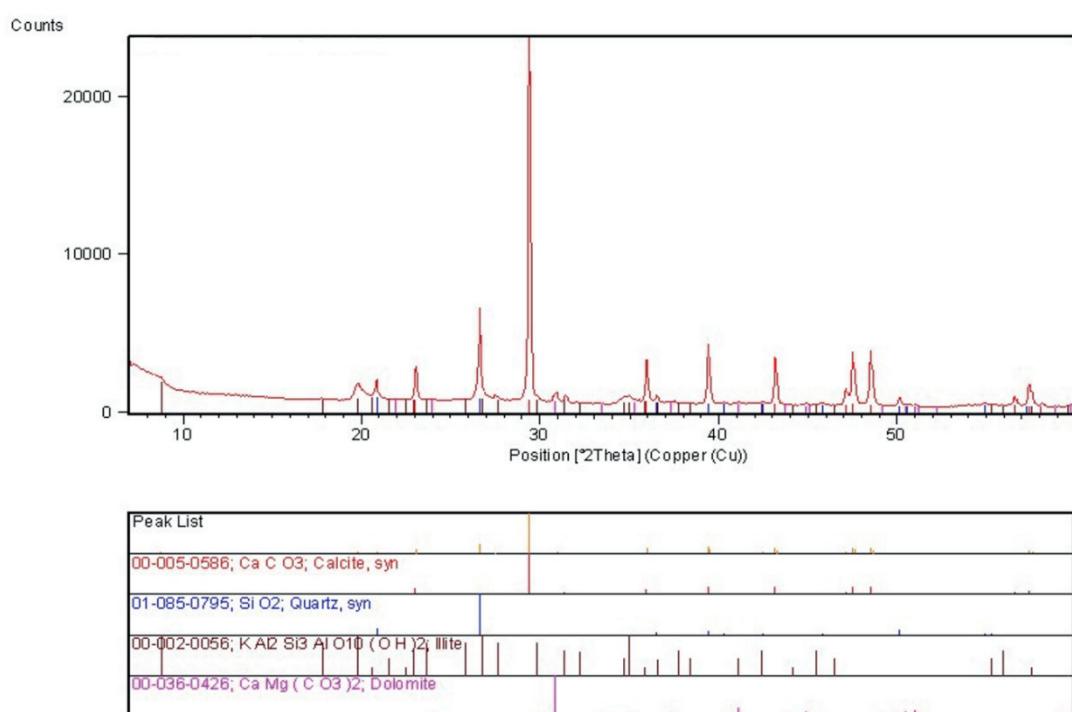
CHEMICAL COMPOSITION OF MARLS FROM FOLWARK DEPOSIT, %.

Składnik Component	Margiel brązowy Brown marl	Margiel szary gray marl
Strata prażenia / LOI	29.46	26.46
SiO ₂	26.27	31.04
Al ₂ O ₃	6.05	7.51
Fe ₂ O ₃	2.26	2.29
CaO	32.64	28.16
MgO	1.33	1.86
SO ₃	0.05	0.44
K ₂ O	1.41	1.68
Na ₂ O	0.04	0.06
P ₂ O ₅	0.08	0.08
TiO ₂	0.27	0.33
Mn ₂ O ₃	0.05	0.03
SrO	0.09	0.07
ZnO	0.01	0.01



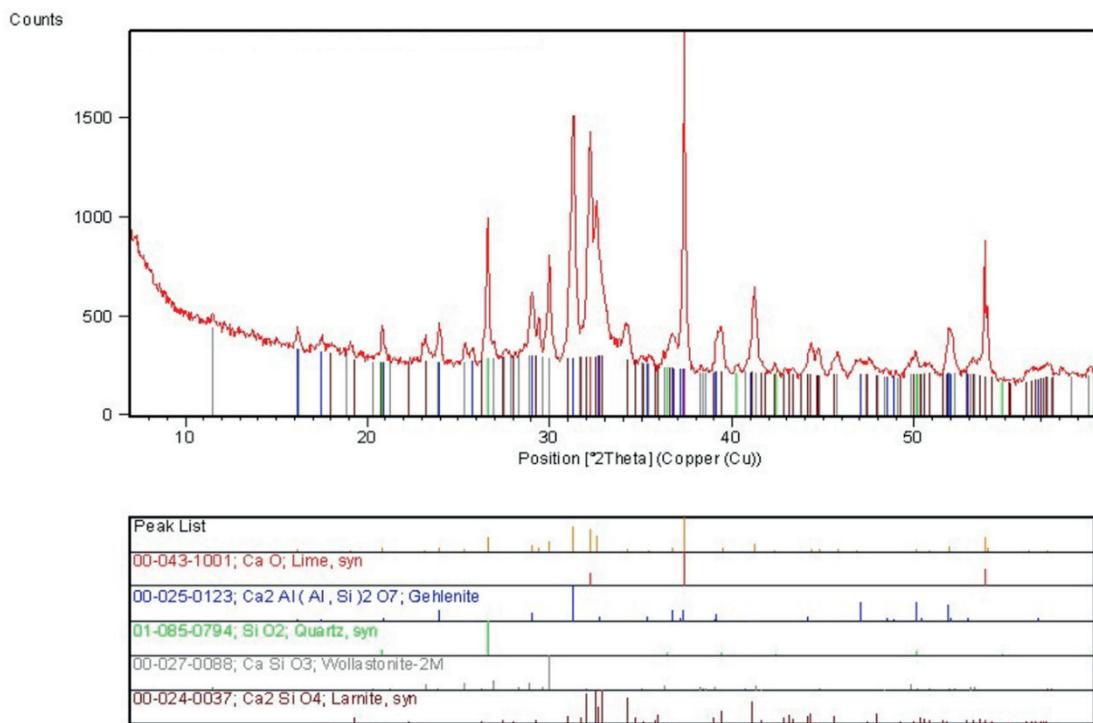
Rys. 3. Dyfraktogramy próbki margla brązowego. Głównymi fazami krystalicznymi identyfikowanymi w próbce są: kalcyt i kwarc. Pozostałe fazy występują w małych ilościach [małe intensywności refleksów]

Fig. 3. XRD patterns of a brown marl sample. The main crystalline phases identified in the sample are: calcite and quartz. Other phases are present in small amounts [low intensities of peaks]



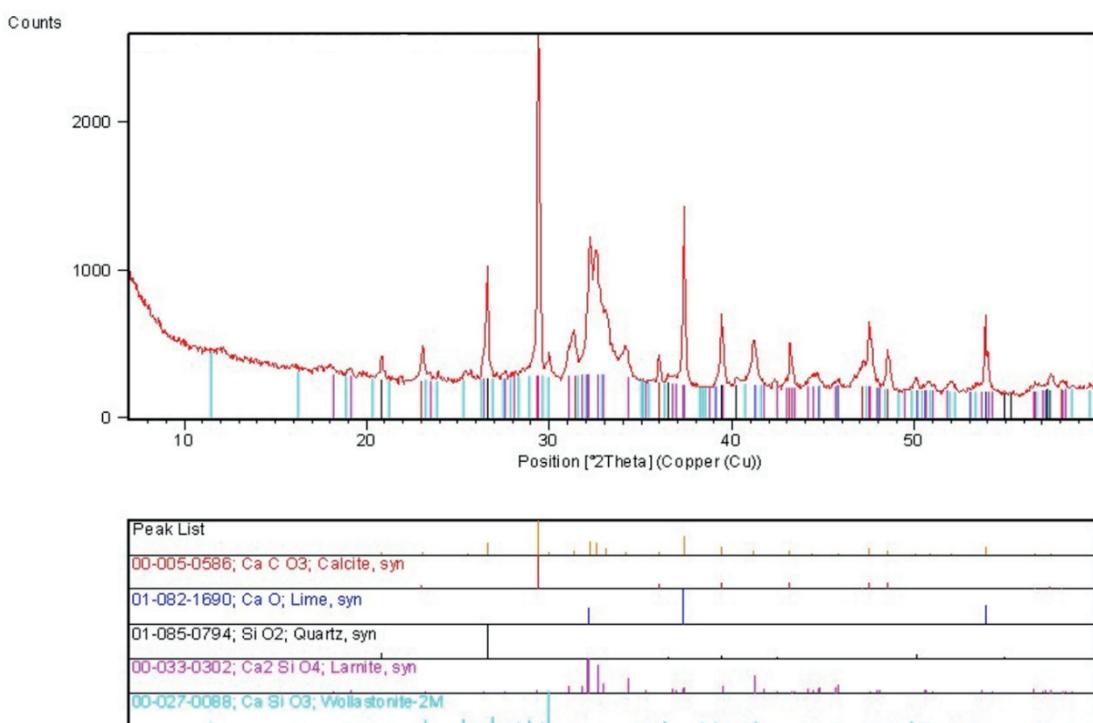
Rys. 4. Dyfraktogramy próbki margla szarego. Głównymi fazami krystalicznymi identyfikowanymi w próbce są: kalcyt i kwarc. Pozostałe fazy występują w małych ilościach [małe intensywności refleksów].

Fig. 4. XRD pattern of a gray marl sample. The main crystalline phases identified in the sample are: calcite and quartz. The remaining phases are present in small amounts [low intensities of peaks].



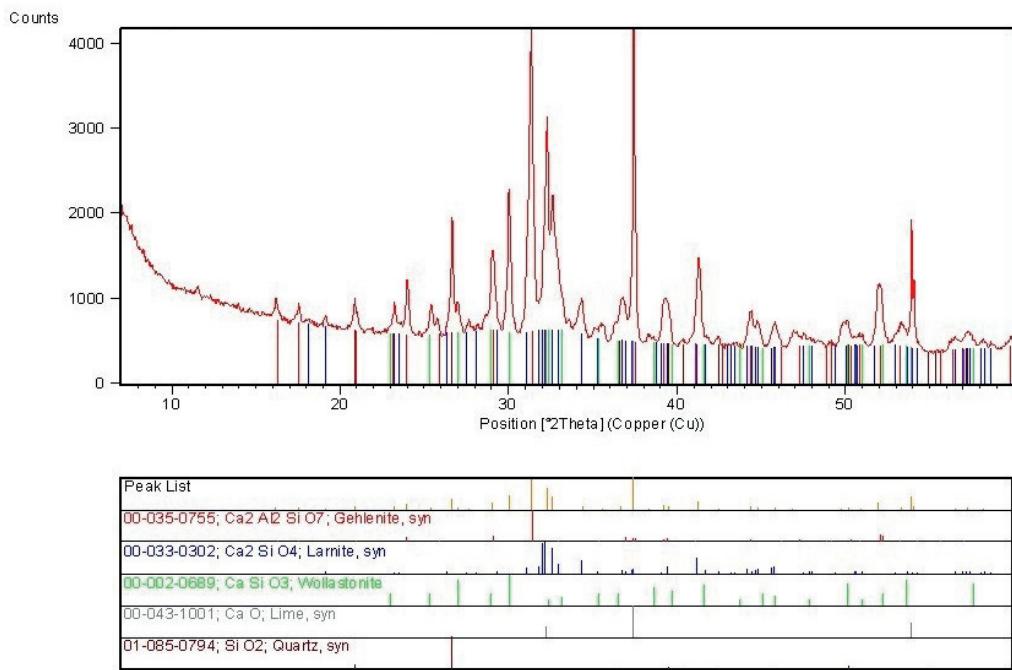
Rys. 5. Dyfraktogramy próbki margla brązowego prażonego 1 godzinę w temperaturze 900°C. Głównymi fazami krystalicznymi identyfikowanymi w próbce są: wolne wapno, gelenit, kwarc, belit [larnit] i wollastonit.

Fig. 5. XRD patterns of a brown marl sample calcined for 1 hour at 900°C. The main crystalline phases identified in the sample are: free lime, gelenite, quartz, belite [larnite] and wollastonite.



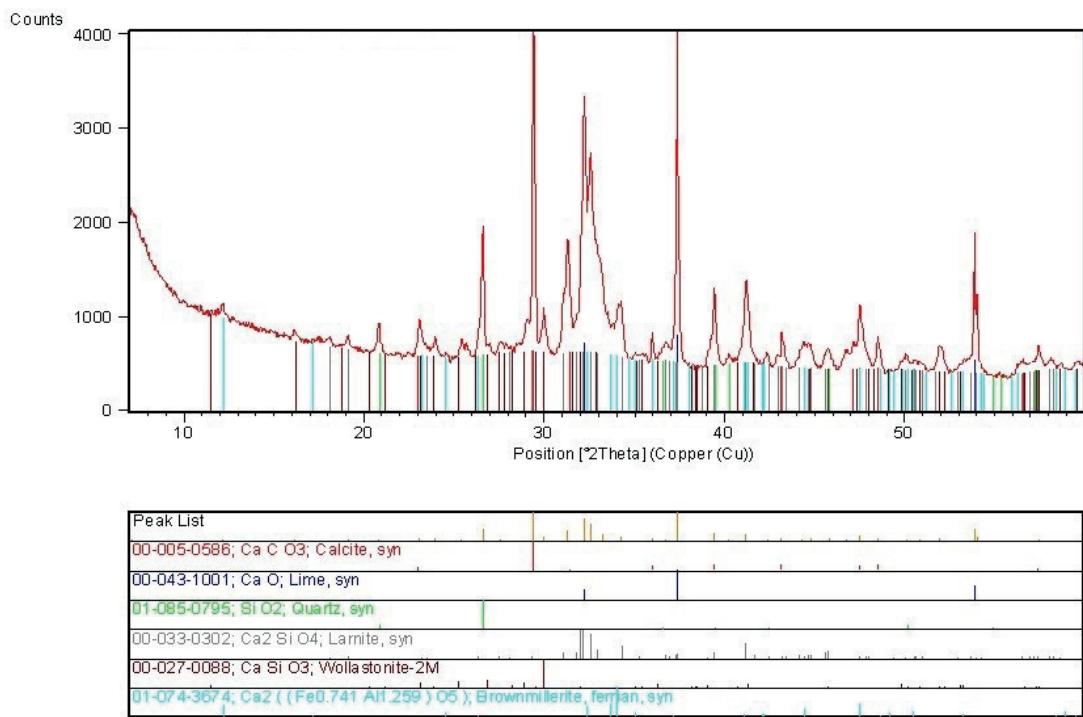
Rys. 6. Dyfraktogramy próbki margla szarego prażonego 1 godzinę w temperaturze 900°C. Głównymi fazami krystalicznymi identyfikowanymi w próbce są: kalcyt, wolne wapno, kwarc, belit [larnit] i wollastonit.

Fig. 6. XRD patterns of a gray marl sample calcined for 1 hour at 900°C. The main crystalline phases identified in the sample are: calcite, free lime, quartz, belite [larnite] and wollastonite.



Rys. 7. Dyfraktogramy próbki margla brązowego prażonego 1 godzinę w temperaturze 950°C. Głównymi fazami krystalicznymi identyfikowanymi w próbce są: gelenit, belit [larnit] wollastonit, wolne wapno i kwarc.

Fig. 7. XRD patterns of a brown marl sample calcined for 1 hour at 950°C. The main crystalline phases identified in the sample are: gelenite, belite [larnite], wollastonite, free lime and quartz.



Rys. 8. Dyfraktogramy próbki margla szarego prażonego 1 godzinę w temperaturze 950°C. Głównymi fazami krystalicznymi identyfikowanymi w próbce są: kalcyt, wolne wapno, kwarc, belit [larnit], wollastonit i brownmillerite.

Fig. 8. XRD patterns of a gray marl sample calcined for 1 hour at 950°C. The main crystalline phases identified in the sample are: calcite, free lime, quartz, belite [larnite], wollastonite and brownmillerite.

Tablica 5 / Table 5

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI HYDRAULICZNEJ MARGLI PRAŻONYCH

HYDRAULIC ACTIVITY INDEX OF CALCINED MARLS

Opis próbki / Sample denotation	Zawartość margla, % masy Marl content, % by mass	Zawartość cementu CEM I, % masy Cement content, % by mass	Wskaźnik aktywności hydraulicznej, % Hydraulic activity index, %			
			7 dni / 7 days		28 dni / 28 days	
			Wynik Result	Wymaganie wg PN-EN 15167-1 PN-EN 15167-1 requirements	Wynik Result	Wymaganie wg PN-EN 15167-1 PN-EN 15167-1 requirements
Próbka odniesienia „O” / Reference sample „O”	0 Margiel brązowy 900°C / Brown marl 900°C Margiel szary 900°C / Grey marl 900°C Margiel brązowy 950°C / Brown marl 950°C Margiel szary 950°C / Grey marl 950°C	100 50 50 52.9 63.9 52.4 45.1	100	≥ 45%	100	≥ 70%
Margiel brązowy 900°C / Brown marl 900°C			52.9		67.0	
Margiel szary 900°C / Grey marl 900°C			63.9		70.6	
Margiel brązowy 950°C / Brown marl 950°C			52.4		59.2	
Margiel szary 950°C / Grey marl 950°C			45.1		51.3	

Tablica 6 / Table 6

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI PUCOLANOWEJ MARGLI PRAŻONYCH

PUCOLAN ACTIVITY INDEX OF CALCINED MARLS

Opis próbki / Sample denotation	Zawartość margla, % masy Marl content, % by mass	Zawartość cementu CEM I, % masy Cement content, % by mass	Wskaźnik aktywności hydraulicznej, % Hydraulic activity index, %			
			7 dni / 7 days		28 dni / 28 days	
			Wynik Result	Wymaganie wg PN-EN 450-1 PN-EN 450-1 requirements	Wynik Result	Wymaganie wg PN-EN 450-1 PN-EN 450-1 requirements
Próbka odniesienia „O” / Reference sample „O”	0 Margiel brązowy 900°C / Brown marl 900°C Margiel szary 900°C / Grey marl 900°C Margiel brązowy 950°C / Brown marl 950°C Margiel szary 950°C / Grey marl 950°C	100 25 75 85.8 87.7 80.6 83.6	100	≥ 75%	100	≥ 85%
Margiel brązowy 900°C / Brown marl 900°C			85.8		100.3	
Margiel szary 900°C / Grey marl 900°C			87.7		91.1	
Margiel brązowy 950°C / Brown marl 950°C			80.6		85.7	
Margiel szary 950°C / Grey marl 950°C			83.6		85.9	

się aktywność hydrauliczną granulowanych żużli wielkopiecowych. W tym przypadku wykonano, zgodnie z normą PN-EN 196-1, badania wytrzymałości na ściskanie po 7 i 28 dniach zaprawy z tzw. czystego cementu CEM I i zaprawy z udziałem 50% badanej próbki margla i 50% cementu CEM I. Wskaźniki aktywności hydraulicznej obliczono porównując wytrzymałość na ściskanie zaprawy z udziałem 50% badanego margla do wytrzymałości na ściskanie zaprawy z czystego cementu. Zgodnie z normą PN-EN 15167, wskaźniki aktywności hydraulicznej po 7 i 28 dniach nie powinny być mniejsze niż odpowiednio 40% i 75%.

5. Wyniki

Wyniki badań i obliczenia wskaźników aktywności hydraulicznej i pucolanowej prażonych margli przedstawiono w tablicach 5 i 6.

with 50% of the tested marl and the compressive strength of the neat cement mortar. According to the PN-EN 15167 standard, the hydraulic activity indices after 7 and 28 days should not be lower than 40% and 75%, respectively.

5. Results

The results of the tests and calculations of hydraulic and pozzolanic activity indices of calcined marls are presented in Tables 5 and 6.

6. Conclusions

The obtained test results show that the calcination of marls from the Folwark deposit allows obtaining the main component of cement with pozzolanic-hydraulic properties. They can replace both granulated blast furnace slag and silica fly ash in the cement composition.

6. Wnioski

Uzyskane wyniki badań wykazują, że prażenie margli ze złożą Folwark pozwala na uzyskanie składnika głównego cementu o właściwościach pucolanowo-hydraulicznych. Mogą one zastąpić w składzie cementu zarówno granulowany żużel wielkopiecowy jak i popiół lotny krzemionkowy.

Margle, prażone zarówno w temperaturze 900°C jak i 950°C wprowadzone do cementu w ilości 25% wykazują dobre właściwości, spełniając wszystkie wymagania normowe [tablica 6].

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że badane margele posiadają zbyt małą aktywność, aby mogły zastępować klinkier portlandzki w ilości 50%. Tylko margiel szary prażony w temperaturze 900°C spełnia wymaganie dotyczące wskaźnika aktywności hydraulicznej po 28 dniach twardnienia [tablica 5].

Zdecydowanie lepsze właściwości hydrauliczne jak i pucolanowe mają margle prażone w temperaturze 900°C.

Marls calcined both at 900°C and 950°C, introduced into cement in the amount of 25%, show good properties, meeting all standard requirements [Table 6].

The conducted experiments showed that the tested marls have too little activity to be able to replace Portland clinker in the amount of 50%. Only gray marl calcined at 900°C meets the requirement for the hydraulic activity index after 28 days of hardening [Table 5].

Marls calcined at 900°C definitely possess better hydraulic and pozzolanic properties, comparing to marls calcined at 950°C.

Literatura / References

1. H.F.W. Taylor, Cement Chemistry. Academic Press, London 1990.
2. F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete. Third Ed. Chemical Publ. Comp. New York 1971.
3. W. Kurdowski, C.M. George, F.P. Sorrentino, Special cements. 8th ICCC Rio de Janeiro, vol. I, 292, Rio de Janeiro 1986.
4. P.C. Aïtcin, Beton Haute Performance. Eyrolles, Paris 2000.
5. M. Kaszyńska, Właściwości BWW w początkowym okresie dojrzewania. Procc. Dni Betonu 2002, 49, Polski Cement, Szczyrk 2002.
6. F.W. Locher, Cement principles of production and use. Verlag Bau + Technik, Düsseldorf 2006.
7. S. Kozłowski (ed.), Katalog węglanowych złóż surowców wiążących w Polsce. Wyd. Geologiczne, 1981.
8. W. Kurdowski, Chemia cementu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.