

Wykorzystanie porcelanitu z odpadów fosforanowych jako nowego składnika nieklinkierowego cementu

Using porcelanite from phosphate waste as novel supplementary cementitious material

Anis Zorgati^{1,*}, Ying Wang², Ali Bennour³, Wissem Gallala^{4,5}

¹Higher Institute of the Sciences and Techniques of Waters of Gabes (ISSTEG), 6072, Zrig Gabès, Tunisia

²Department of Civil and Architectural Engineering, University of Miami, Coral Gables, FL 33146, USA

³Institute of Arid Regions of Medenine, Medenine, Tunisia

⁴University of Sousse, Higer Institute of Fine Arts of Sousse; Tunisia

⁵Research Laboratory of Geo-systems, Geo-resources and Geo-environments (LR21ES05), Gabes, Tunisia

*corresponding author: A. Zorgati, e-mail: zorgati.aniss@gmail.com

Streszczenie

Częściowe zastąpienie cementu portlandzkiego dodatkami mineralnymi [SCM] może przyczynić się do ograniczenia emisji CO₂ związanej z produkcją betonu. W niniejszej pracy oceniono możliwość zastosowania porcelanitu jako materiału krzemionkowego do produkcji SCM. W celu scharakteryzowania porcelanitu przeprowadzono badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej, fluorescencji rentgenowskiej oraz analizy termogravimetrycznej. Po kalcynacji porcelanit wykazał wielokierunkowe właściwości: działał jako pucolana, a jego optymalny udział wynosił od 6 do 7% mas., zapewniając maksymalną efektywność. Cementy zawierające porcelanit wykazywały poprawę wytrzymałości na ściskanie o około 37% oraz wytrzymałości na zginanie o około 13%. Poprawa właściwości mechanicznych wynikała przede wszystkim z lepszego upakowania ziaren, związanym z obecnością drobno zmielonych ziaren, oraz z reaktywności pucolanowej, która prowadziła do zagęszczenia matrycy cementowej poprzez powstawanie fazy C–S–H, będącej głównym czynnikiem odpowiadającym za wzrost wytrzymałości. Dodatek porcelanitu znacząco poprawia stałość objętości cementu, a jednocześnie przyspiesza jego wiązanie. Porcelanit tunezyjski stanowi zatem bardzo perspektywiczny dodatek do cementu, pod warunkiem odpowiedniej kontroli jego zawartości [zwykle ≤10%], oferując realne i zrównoważone rozwiązanie dla przemysłu budowlanego.

Słowa kluczowe: porcelanit, cement, wytrzymałość mechaniczna, gospodarka zrównoważona

Summary

Partial substitution of Portland cement with supplementary cementitious materials [SCMs] can reduce the CO₂ emissions associated with concrete production. In this work, the use of a porcelanite as siliceous material, for the production of SCMs is evaluated. X-ray diffraction, x-ray fluorescence, and thermogravimetric analysis were carried out to characterize the porcelanite. After calcination, this porcelanite proved to be a material with multiple properties: it acted as pozzolan, with an optimal dosage between 6 % and 7 % by weight to maximize its performance. Cements incorporating this porcelanite demonstrated improvements in compressive strength of about 37 % and in flexural strength of about 13 %. These improvements were primarily due to the filling effect of finely ground grains and the pozzolanic reactivity, which allowed for densification of the cement matrix by generating C–S–H, the main contributor to strength. The addition of porcelanite significantly reduces cement soundness, while also accelerating setting. Tunisian porcelanite therefore represents a very promising SCM, provided its incorporation rate is well controlled [generally ≤10 %], offering a viable and sustainable solution for the construction industry.

Keywords: porcelanite, cement, mechanical strength, sustainable economy

1. Wprowadzenie

Przemysł cementowy odpowiada za emisję około 10% gazów cieplarnianych (1, 2), przy czym produkcja jednej tony cementu portlandzkiego wiąże się z emisją około jednej tony CO₂ (3), który stanowi jedno z najpoważniejszych zagrożeń dla ekosystemu. Liczne badania koncentrują się na efektywnym wykorzystaniu dodatków mineralnych do cementu i betonu [SCM], takich jak pucolany, kalcynowane iły, popioły lotne, pył krzemionkowy, mielony granulowany żużel wielkopiecowy czy popiół z łusek ryżowych, poprzez zastępowanie nimi klinkieru w celu ograniczenia emisji CO₂, zużycia energii i kosztów produkcji cementu, a także ochrony środowiska dzięki wykorzystaniu materiałów odpadowych (4–6).

Przemysł wydobywczy wytwarza kilka miliardów ton odpadów stałych rocznie (7, 8), które są składowane na hałdach lub w osadnikach poftlotacyjnych, zajmujących znaczne powierzchnie. Zagospodarowanie tych odpadów stanowi istotny przedmiot zainteresowania naukowców, którzy zaproponowali różne metody ich ponownego wykorzystania, m.in. do produkcji geopolimerów (9), ceramiki (10) oraz dodatków mineralnych do cementu i betonu [SCM] (8, 11).

W południowo-zachodniej Tunezji, w obrębie serii iprezyjskiej basenu Gafsa–Metlaoui, występują warstwy porcelanitu przewarstwione złożami fosforytów, których miąższość wynosi od 3,5 m w kamieniołomach Metlaoui do ponad 10 m w zachodniej części basenu (12). W trakcie eksploatacji złóż warstwy porcelanitu są wydobywane i odrzucane jako odpady, trafiające bezpośrednio do środowiska naturalnego.

Porcelanity stanowią fazę przejściową pomiędzy amorficzną krzemionką a kwarcem (13). Ich głównym składnikiem mineralnym jest krzemionka [SiO₂], występująca często w postaci mikrokryształicznego lub kryptokryształicznego kwarcu, chalcedonu, opalu-A lub opalu-CT. W porcelanicie opalowo-CT zawartość krzemionki wynosi 50–90% mas., natomiast w krzemieniu opalowo-CT przekracza 90% mas. (14). W Tunezji skały porcelanitowe wieku iprezyjskiego mają pochodzenie biogeniczne i powstały w środowiskach sedymentacyjnych bogatych w krzemionkę, w warunkach słabej diagenety. W skałach tych dominuje opal-CT, któremu towarzyszą hydroksyapatyt, kwarc, kalcyt, hematyt oraz niewielkie ilości minerałów ilastych [palygorskit, smektyt i sepiolit] (12).

Pomimo potencjału porcelanitu jako materiału pucolanowego, materiał ten był dotychczas przedmiotem ograniczonej liczby badań naukowych. Wyjątek stanowią nieliczne prace, takie jak badania Abraham et al. (15), w których wykazano wzrost wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach odpowiednio o 15% i 16% przy zastąpieniu cementu porcelanitem w ilości 10% i 20%. Stamatakis et al. (16) wykazali również, że wytrzymałość na ściskanie cementu otrzymanego przez częściowe zastąpienie cementu porcelanitem była wyższa niż wytrzymałość próbki referencyjnej zawierającej tuf wulkaniczny. Ponadto zauważalny jest niedobór badań porównawczych z innymi, dobrze poznanymi dodatkami mineralnymi do cementu [SCM], takimi jak popioły lotne, pył krzemionkowy czy iły

1. Introduction

The cement industry is responsible for the emission of about 10 % of greenhouse gas (1, 2), each ton of produced Portland cement release one ton of CO₂ gas (3), which is the most harmful to the ecosystem. Several studies are focusing on the efficient use of supplementary cementitious materials [SCMs], as pozzolans, calcined clay, fly ash, silica fume, ground granulated blast furnace slag, rice husk ash by replacing clinker to reduce CO₂ emissions, energy consumption, cement cost and preserve the environment due to their waste origin (4-6).

The mine industry produces a several billion of tons of solid waste (7, 8) which are stored in piles or mine tailings covering large areas. The management of these wastes is of major concern by researchers who have suggested several reutilization methods such as geopolymers (9), ceramics (10) and SCMs (8, 11).

In the Southwest of Tunisia, the Ypresian series of Gafsa-Metlaoui basin contains beds of porcelanite intercalated with phosphate layers with a thickness between 3.5m in Metlaoui quarries and more than 10m in the western part of the basin(12). During mining operations these porcelanite beds are extracted and rejected as waste in nature.

Porcelanites represent a transitional phase between amorphous silica and quartz (13). Their principal mineralogical component is silica [SiO₂], which commonly occurs as microcrystalline or cryptocrystalline quartz, chalcedony, opal-A, or opal-CT. In opal-CT porcelanite, the silica content ranges from 50 to 90 wt%, whereas in opal-CT chert it exceeds 90 wt% (14). In Tunisia, Ypresian porcelanite rocks has biogenic origin, developed in silica-rich depositional environments under low diagenetic conditions. Opal-CT predominates in these rocks, with hydroxylapatite, quartz, calcite, hematite, and minor clay minerals [palygorskite, smectite, and sepiolite] (12).

Despite its potential as pozzolanic material, porcelanite has received limited scientific attention, with the exception of a few studies such as Abraham et al. (15) **reported increases in compressive strength of 15 % and 16 %** at 28-days with the replacement of 10 % and 20 %, respectively. Also, Stamatakis et al.(16) revealed that the compressive strength of the cement produced by partial replacement of porcelanite was higher than the than that of the reference sample containing volcanic tuff. Furthermore, there is a notable lack of research in comparative studies with other well-known SCMs such as fly ash, silica fume, and calcined clays. Therefore, this promising research gap should be filled by exploring its properties and reactivity, as well as studying them in relation to low-carbon cement formulations, their hydration behavior and their mechanical properties.

The aim of this paper is to investigate the effect of replacing cement with porcelanite by-products from phosphate mines on the mineralogical and physico-mechanical behavior of the produced cements.

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY CEMENTÓW.

MIX PROPORTIONS OF CEMENT.

Próbka Sample	Klinkier Clinker	Wapień Limestone	Gips Gypsum	Kalcynowany porcelanit Calcined porcelainite
	%			
1	92	5	3	0
2	87	5	3	5
3	86	5	3	6
4	85	5	3	7
5	84	5	3	8
6	83	5	3	9
7	82	5	3	10

kalcynowane. Istniejącą lukę badawczą należy zatem uzupełnić poprzez szczegółowe określenie właściwości i reaktywności porcelanitu, a także zbadanie możliwości jego zastosowania w niskiemisyjnych układach cementowych, z uwzględnieniem przebiegu hydratacji oraz właściwości mechanicznych.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu zastąpienia cementu produktami ubocznymi powstającymi podczas eksploatacji złóż fosforytów, zawierającymi porcelanit, na właściwości mineralogiczne oraz fizyczno-mechaniczne otrzymanych cementów.

2. Materiały i metody

Próbkę porcelanitu pobrano z hałd odpadów powstałych po eksploatacji fosforytów w kamieniołomie Oum Khecheb w Metlaoui w Tunezji. Klinkier oraz pozostałe surowce stosowane do produkcji cementu dostarczyła firma Société des Ciments de Gabès. Po pobraniu próbki porcelanitu wysuszono, zmielono, a następnie poddano kalcynacji w elektrycznym piecu muflowym w temperaturze 700°C. Kalcynowany materiał ponownie zmielono wraz z pozostałymi składnikami cementu, stosując różne proporcje składników. Każdą próbkę mielono przez 30 min [tablica 1]. W celu oceny przydatności porcelanitu jako dodatku mineralnego [SCM] do cementu portlandzkiego przeprowadzono badania jego reaktywności, mialkości [pozostałość na sicie o wymiarze oczek 0,040 mm], zawartości pozostałości nierozpuszczalnej, czasu wiązania, stałości objętości, składu chemicznego i mineralogicznego oraz wytrzymałości na ściskanie i zginanie.

Metodę fluorescencji rentgenowskiej [XRF] zastosowano do określenia składu chemicznego surowców. Analizę tę uzupełniono oznaczeniem straty prażenia w temperaturze 500°C i 950°C w celu oszacowania zawartości składników węglanowych oraz lotnych. Fazy mineralne występujące w próbkach identyfikowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD]. Miałkość proszków oznaczano metodą przesiewania [pozostałość na sicie o wymiarze oczek 40 µm] zgodnie z normą NF EN 196-6 (17). Powierzchnię właściwą cementu [SSA] oznaczano metodą Blaine'a. Czas początku i końca wiązania oznaczano za pomocą aparatu Vicata. Badania czasu wiązania i stałości objętości przeprowadzono zgodnie z normą NF EN 196-3 (18). Wytrzymałość na ściskanie i zginanie ozna-

2. Materials and methods

A sample of porcelainite was collected from waste heaps following phosphate extraction at the Oum Khecheb quarry in Metlaoui, Tunisia. The clinker and other raw materials for cement are supplied by the "Société des Ciments de Gabès". After collecting, the porcelainite samples were dried, ground, and calcined in an electric muffle furnace at a temperature of 700 °C. The calcined material was then milled again together with other cement components at different proportions; each sample was milled for 30 min [Table. 1]. To evaluate the performance of this supplementary cementitious material [SCM] with Portland cement, several tests were conducted to assess reactivity, fineness [fraction retained on a 0.040 mm sieve], insoluble residue, setting time, soundness, chemical and mineralogical composition, as well as compressive and flexural strength.

XRF was used to determine the elemental composition of the raw materials which is completed by the loss on ignition, measured at 500°C and 950°C in order to evaluate the content of carbonated and volatile materials. The mineralogical phases present in the samples were identified by XRD. The fineness of the powders was determined by sieving [retained on a 40 µm sieve] according to the NF EN 196-6 standard (17), Specific surface area [SSA] of the cement was measured by the Blaine method. Setting times [initial and final] which were measured using the Vicat apparatus. The setting time and soundness were carried out according to the NF EN 196-3 standard (18). Finally, mechanical tests for compressive and flexural strength were conducted on 4×4×16 cm specimens in accordance with the NF EN 196-1 standard(19).

To conduct the reactivity, test a 3 to 1 mass ratio of Ca(OH)₂ and SCM were mixed with 0.5 M KOH solution [liquid to solid ratio 0.9]. Then, 40 g of material was mixed for 4 min and only 7 g was transferred to an isothermal calorimeter [TAM Air, TA instruments] (20, 21). The heat flow was recorded for 72 hours and estimated for 10 days.

3. Results and discussion

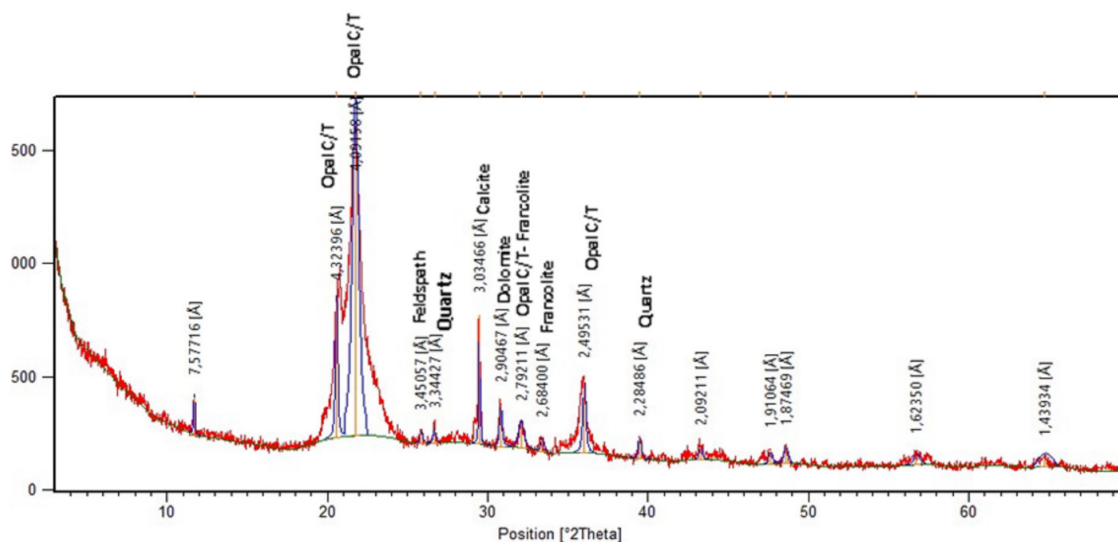
3.1. Material characterization

3.1.1. Mineralogical composition

X-ray diffraction [XRD] technique highlights the dominance of Opal C/T [Fig. 1], a microcrystalline variety of silica typical of porcelainite (12, 22, 23). Quartz peaks are also identified, as well as feldspar, calcite and dolomite. The identification of francolite gives a particularity to the mineralogy of this sample, which is located between the phosphate strata.

3.1.2. Chemical composition

X-ray fluorescence [XRF] analysis highlights the chemical composition of porcelainite [Table.2]. A high silica content of 69.5 % was determined, which is characteristic of siliceous rocks. The



Rys. 1. Dyfraktogram porcelanitu.

Fig. 1. X-ray diffraction of porcelainite.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY SKŁADNIKÓW CEMENTU [% MASOWY].

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTITIOUS MATERIALS [% BY MASS].

	LOI 950 °C	LOI 500 °C	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Cl	Total
Klinkier / Clinker	0.2	0.1	65.99	21.71	4.66	3.05	2.09	0.45	1.06	0.1	0.025	99.43
Gips / Gypsum	2.33	0.82	40.83	0.72	0.38	0.12	52.14	0.01	0.15	0.1	0.013	97.61
Wapień / Lime-stone	41.94	0.57	53.41	2.34	0.35	0.19	1.37	0.06	0.17	0.03	0.029	100.46
Porcelanit / Raw porcelainite	6.16	3.54	3.65	69.5	6.51	4.81	0.27	0.28	2.51	0.56	0.043	97.83
Kalcynowany porcelanit / Calcined porcelainite	3.68	0	9.77	76.33	4.36	2.51	0.45	0.34	2.29	0.87	0.026	100.63

czano na próbkach o wymiarach 4 × 4 × 16 cm zgodnie z normą NF EN 196-1 (19).

W celu przeprowadzenia badania reaktywności mieszaninę Ca(OH)₂ oraz SCM w stosunku masowym 3:1 mieszano z roztworem KOH o stężeniu 0,5 M [stosunek cieczy do substancji stałej wynosił 0,9]. Następnie 40 g materiału mieszano przez 4 min, po czym 7 g mieszaniny umieszczono w kalorymtrze izotermicznym [TAM Air, TA Instruments] (20, 21). Strumień ciepła rejestrowano przez 72 h, a jego przebieg oszacowano dla okresu 10 dni.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka materiałów

3.1.1. Skład mineralogiczny

Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykazała dominujący udział opalu C/T [rys. 1], będącego mikrokryształiczną odmianą krzemionki, typową dla porcelanitu (12, 22, 23). Zidentyfikowano również refleksy dyfrakcyjne kwarcu, a także skaleni, kalcytu i dolomitu. Obecność francolitu nadaje szczególny charakter składowi

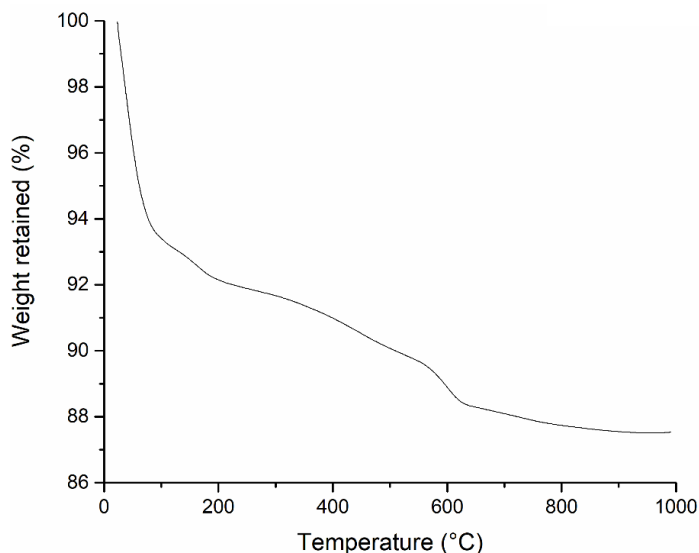
existence of clay minerals and feldspar is confirmed by the Al₂O₃ content of 6.51 %. The presence of carbonate minerals and/or magnesium-rich clays is attributed to the presence of CaO at 3.65 % and MgO at 2.51 % as well as the LOI content of the order of 6 %. The other chemical compositions of cementitious materials were analyzed and the results are also listed in Table.2.

3.1.3. TGA

Thermogravimetric analysis [TGA] reveals the thermal decomposition stages of the sample [Fig.2]. An initial mass loss [from room temperature to approximately 200 °C], representing 8 % of the total weight, is mainly attributed to the evaporation of adsorbed water. This is followed by a progressive loss of 3 %, linked to the dehydroxylation of clay minerals. Finally, a third mass loss of 2.6 % [between 500 °C and 900 °C] corresponds to the decomposition of carbonate minerals, such as calcite, dolomite, and francolite.

3.1.4. Reactivity

The cumulative heat release curve shows a rapid rise in the first 20 hours, reaching approximately 230 J/g SCM, followed by a gradual slowdown and stabilization around 302 J/g SCM after 60



Rys. 2. Krzywa termograwimetryczna porcelanitu.

Fig. 2. Thermogravimetric analysis of porcelanite.

mineralogicznemu badanej próbki, która występuje pomiędzy warstwami fosforanowymi.

3.1.2. Skład chemiczny

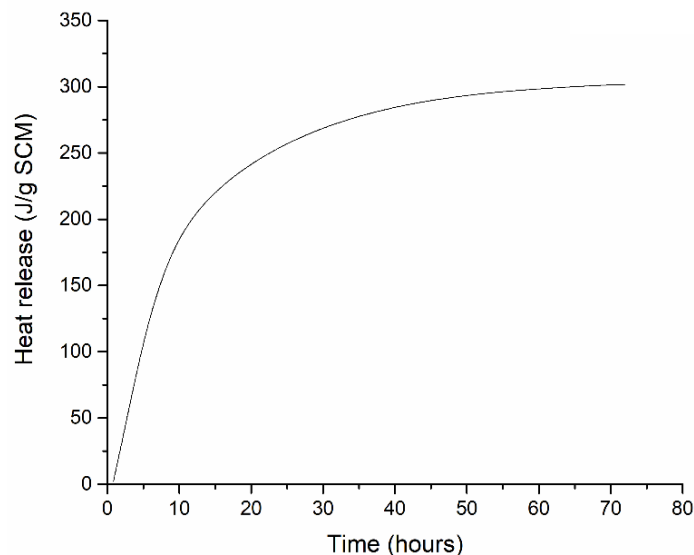
Analiza metodą fluorescencji rentgenowskiej [XRF] pozwoliła określić skład chemiczny porcelanitu [tablica 2]. Stwierdzono znaczną zawartość krzemionki, wynoszącą 69,5%, typową dla skał krzemionkowych. Obecność minerałów ilastych i skaleni potwierdza zawartość Al_2O_3 wynoszącą 6,51%. Występowanie minerałów węglanowych i/lub ilów bogatych w magnez wiąże się z zawartością CaO na poziomie 3,65% i MgO na poziomie 2,51%, a także ze stratą prażenia wynoszącą około 6%. Skład chemiczny pozostałych materiałów cementowych również poddano analizie, a uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 2.

3.1.3. TGA

Analiza termogravimetryczna (TGA) pozwala określić etapy rozkładu termicznego badanej próbki [rys. 2]. Początkowy ubytek masy, od temperatury pokojowej do około 200°C, stanowiący 8% całkowitej masy próbki, przypisuje się przede wszystkim odparowaniu wody zaadsorbowanej. Następnie obserwuje się stopniowy ubytek masy o 3%, związany z dehydroksylacją minerałów ilastych. Trzeci ubytek masy, wynoszący 2,6% i występujący w zakresie temperatur od 500 do 900°C, odpowiada rozkładowi minerałów węglanowych, takich jak kalcyt, dolomit i francolit.

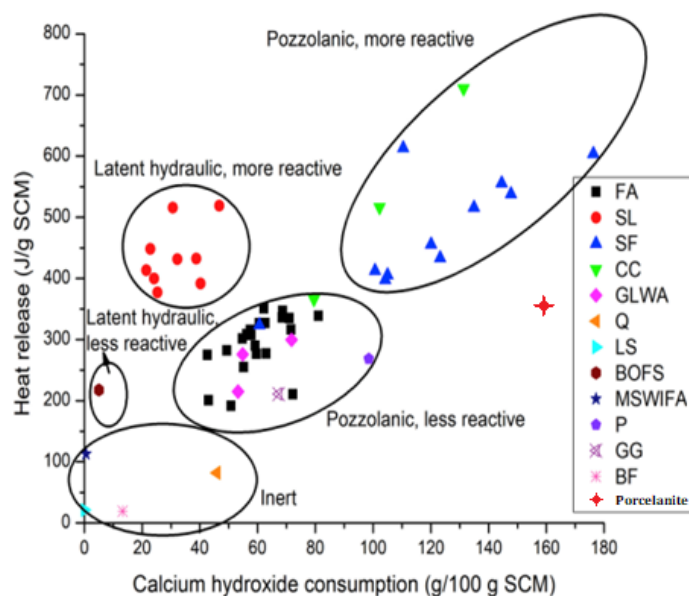
3.1.4. Reaktywność

Krzywa całkowitego wydzielania ciepła wykazuje szybki wzrost w ciągu pierwszych 20 godzin, osiągając wartość około 230 J/g SCM, a następnie stopniowe spowolnienie i stabilizację na poziomie około 302 J/g SCM po 60–70 godzinach [rys. 3]. Szacowane wydzielanie ciepła po 10 dniach wynosi około 360 J/g SCM. Zachowanie to wskazuje na znaczną aktywność oraz dużą szybkość reakcji w pierwszych godzinach, co stanowi pożądaną właściwość w zastosowaniach materiałów cementowych.



Rys. 3. Reaktywność porcelanitu.

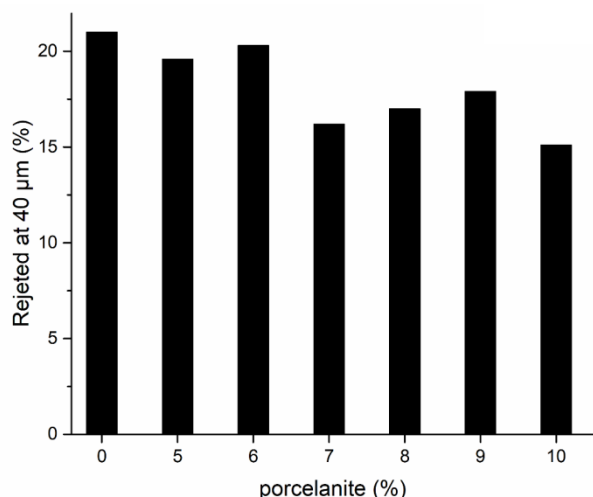
Fig. 3. Porcelanite reactivity.



Rys. 4. Porcelanit na wykresie klasyfikacji aktywności dodatków mineralnych, sporządzonym na podstawie zależności wydzielania ciepła od zużycia $Ca(OH)_2$ (24) [FA = popiół lotny klasy C i F; SL = mielony granulowany żużel wielkopiecowy; SF = pył krzemionkowy; CC = kalcynowana glina; GLWA = mielone lekkie kruszywo; Q = kwarc; LS = mielony wapień; BOFS = żużel z konwertora tlenowego; MSWIFA = popiół lotny ze spalania stałych odpadów komunalnych; P = mielony pumek; GG = mielone szkło; BF = frakcja drobna bazaltu].

Fig. 4. Porcelanite in the chart of classification of SCMs by plotting the heat release against $Ca(OH)_2$ consumption (24) [FA= Class C and Class F fly ash; SL = ground granulated blast furnace slags; SF = silica fume; CC = calcined clay; GLWA = ground lightweight aggregate; Q = quartz; LS = ground limestone; BOFS = basic oxygen furnace slag; MSWIFA = municipal solid waste incineration fly ash; P = ground pumice; GG = ground glass; BF = basalt fines].

to 70 hours [Fig. 3], with an estimated heat release at 10 days about 360 J/g SCM. This behavior indicates significant activity with efficient reaction kinetics in the first hours, which is a highly sought-after property in cementitious applications. In comparison with the results of the study conducted by Suraneni et al.(20),



Rys. 5. Wpływ dodatku porcelanitu na uziarnienie cementu.

Fig. 5. Effect of porcelainite replacement level on cement fineness.

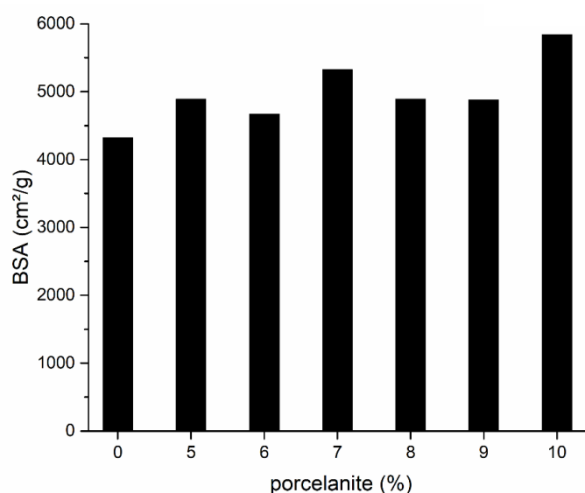
W porównaniu z wynikami badań przeprowadzonych przez Suraneni i in. (20), próbka porcelanitu lokuje się w prawym górnym obszarze wykresu [rys. 4], w bezpośrednim sąsiedztwie grupy bardziej reaktywnych pucolan [duże zużycie wodorotlenku wapnia >150 g/100 g SCM oraz duża ilość wydzielonego ciepła >600 J/g SCM]. Świadczy to o bardzo dobrej reaktywności pucolanowej porcelanitu. Materiał ten zużywa znaczne ilości wodorotlenku wapnia i jednocześnie wydziela duże ilości ciepła w trakcie reakcji. Właściwości te są pożądane z punktu widzenia poprawy własności użytkowych betonu.

3.2. Wpływ częściowego zastąpienia cementu porcelanitem na właściwości cementu

3.2.1. Rozdrobnienie cementu

Rozdrobnienie cementu oznaczano dwiema metodami: na podstawie zawartości pozostałości na sicie o wymiarze oczek 40 µm oraz poprzez pomiar jego powierzchni właściwej metodą Blaine'a. Wyniki wykazały bardzo wyraźny wpływ wprowadzenia porcelanitu na mialkość cementu. Mialkość cementu oznaczona metodą przesiewania przez sito o wymiarze oczek 40 µm ulega znaczącej poprawie wraz z zastosowaniem tego produktu ubocznego [rys. 5]. Zawartość pozostałości na sicie zmniejsza się z 21% dla cementu kontrolnego do 15% dla cementu zawierającego 10% porcelanitu, co wskazuje na zmniejszenie udziału najgrubszej frakcji ziaren.

Ponadto powierzchnia właściwa cementu z dodatkiem porcelanitu zwiększa się z 4320 cm²/g [cement kontrolny] do 5840 cm²/g [cement zawierający 10% porcelanitu] [rys. 6], co również potwierdza stałą poprawę mialkości cementu wraz z zastosowaniem tego produktu ubocznego. Wyniki te wskazują na możliwość wykorzystania porcelanitu, szczególnie po kalcynacji, do poprawy mialkości cementu (25). Proces rozdrabniania klinkieru może być bowiem usprawniony bez powodowania nadmiernego zużycia urządzeń mielących, ze względu na dużą kruchość i porowatość tych materiałów, szczególnie po kalcynacji.



Rys. 6. Wpływ dodatku porcelanitu na powierzchnię właściwą cementu wyznaczoną metodą Blaine'a.

Fig. 6. Effect of porcelainite replacement level on the Blaine specific surface area [BSA] of cement.

the porcelainite sample is plotted in the upper right area [Fig.4], precisely near the Pozzolanic more reactive group [high calcium hydroxide consumption >150 g/100 g SCM and high heat release >600 J/g SCM]. It has excellent pozzolanic reactivity; In fact, it consumes a lot of calcium hydroxide and releases a lot of heat during the reaction. These qualities are sought after to improve the performance of concrete.

3.2. Effect of partial porcelainite replacement on cement performance

3.2.1. Fineness of cement

Cement fineness was measured by two methods: the percentage of oversize at 40 µm and by measuring its Blaine specific surface area [BSA]. The results showed a very marked effect of the incorporation of porcelainite on the cement fineness. Indeed, cement fineness by sieving at the 40 µm improves significantly with the use of this by-product [Fig.5]. The rejection rate decreases from 21 % for the control cement to 15 % for the cement formulated with 10 % porcelainite, which reflects a decrease in the coarsest fraction of particles. In addition, the BSA of the substituted cement increases from 4320 cm²/g [control cement] to 5840 cm²/g [cement formulated with 10 % porcelainite] [Fig.6], which also shows a constant improvement in the cement fineness with the use of this by-product. These results reveal the role that porcelainite can play, particularly after calcination, in improving cement fineness (25). Indeed, the clinker fragmentation process could be improved without causing excessive wear on grinding equipment due to the high friability and porosity of these materials, particularly after calcination. On the other hand, silica, present in the form of microcrystalline quartz or opal-C/T, which is softer than crystallized quartz, acts as a mild abrasive. This grinding-enhancing action promotes a homogeneous particle size distribution, which leads to better cement reactivity after hydration (26).

Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE I ZGINANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH PO 2 I 28 DNIACH.
COMPRESSION AND FLEXURAL STRENGTHS OF CEMENT MORTAR AT 2 DAYS AND 28 DAYS.

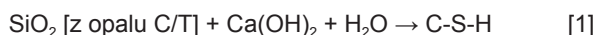
Porcelanit Porcelanite, %	2 dni / 2 days		28 dni / 28 days	
	Ściskanie Compression, MPa	Zginanie Flexure, MPa	Ściskanie Compression, MPa	Zginanie Flexure, MPa
0	28.2	4.5	45.4	6.9
5	30.6	5.3	51.3	7.1
6	32.3	5.6	62	7.1
7	32.3	5.6	60.7	7.8
8	31.4	5.1	58.7	7.2
9	32.5	5.2	56.5	7.6
10	31.3	6	58	7.8

Z drugiej strony krzemionka, występująca w postaci mikrokrystalicznego kwarcu lub opalu CT, który jest bardziej miękki niż kwarc krystaliczny, działa jako łagodny materiał ścierny. Oddziaływanie to, sprzyjające procesowi mielenia, prowadzi do uzyskania bardziej jednorodnego rozkładu wielkości ziaren, co skutkuje większą reaktywnością cementu po hydratacji (26).

Wprowadzenie 6% porcelanitu powoduje nieznaczne wydłużenie czasu początku wiązania do 125 min w porównaniu z cementem referencyjnym [120 min]. Natomiast większe udziały porcelanitu [8% i 10%] prowadzą do istotnego skrócenia czasu początku wiązania, odpowiednio do 110 i 100 min. W przypadku końca wiązania dla cementu referencyjnego odnotowano wartość 215 min, podczas gdy dodatek 6% i 8% porcelanitu wydłuża ten czas do 225 min. Niemniej zastosowanie 10% porcelanitu powoduje ustalenie czasu końca wiązania na poziomie 215 min, podobnie jak w przypadku cementu odniesienia.

Wreszcie, stałość objętości cementu jest wyraźnie zależna od zawartości porcelanitu. Cement bez dodatku wykazuje ekspansję wynoszącą 1,1 mm. Przy zawartości porcelanitu 6% ekspansja zmniejsza się znacząco do 0,4 mm. Podobne zachowanie zanotowano dla zawartości 8% i 10%, dla których stałości objętości wynosiły odpowiednio 0,5 i 0,3 mm.

Porcelanit wykazuje stosunkowo wysoką aktywność pucolanową, dzięki której może reagować z portlandytem zgodnie z następującą reakcją [1]:



W wyniku tej reakcji powstają uwodnione krzemiany wapnia [faza C-S-H], będące związkami nieekspansywnymi, które poprawiają spójność matrycy oraz zmniejszają ilość dostępnego portlandytu i wolnej wody (27), ograniczając tym samym uboczne reakcje ekspansywne, a w konsekwencji wpływając na skrócenie czasu wiązania (28). Ponadto zastąpienie części klinkieru porcelanitem ogranicza powstawanie faz odpowiedzialnych za brak stałości objętości cementu.

The incorporation of 6 % porcelanite results in a slight prolongation of the setting time [125 min] relative to the reference cement [120 min]. While higher incorporations [8 % and 10 %] lead to a significant reduction at 110 min and 100 min respectively. The final setting time of the reference cement was 215 min. The addition of 6 % and 8 % porcelanite prolonged the final setting time to 225 min. Nevertheless, a dosage of 10 % stabilizes at 215 minutes like the reference sample. Finally, the soundness of the cement is strongly affected by porcelanite addition rate: the cement

without addition presents an expansion of 1.1 mm. With 6 %, this expansion is reduced significantly to 0.4 mm, the same behavior is observed with 8 % and 10 % by recording respectively 0.5 and 0.3 mm. Indeed, porcelanite has a relatively high pozzolanic activity that allows it to react with portlandite according to the following reaction [1]:



This reaction leads to the formation of hydrated calcium silicates [C-S-H], which are non-expansive compounds that improve the cohesion of the matrix and reduce the amount of available Portlandite and free water (27) by limiting expansive side reactions and consequently reducing the setting time (28). Furthermore, by replacing part of the clinker, the production of the phases responsible for Soundness is reduced.

3.2.2. Mechanical strength

The addition of porcelanite to the cement matrix significantly improves the mechanical strengths, both in the short and long term. In the short term [2 days] [Table.3], the compressive strength increases from 28.9 MPa [reference cement] to a maximum of 32.5 MPa with 9 % porcelanite, while the flexural strength increases from 4.5 MPa to 6.0 MPa with 10 % porcelanite. This improvement is mainly due to physical effects: on the one hand, the effect of filling the intergranular voids by the fine micrometric particles of porcelanite which makes the microstructure denser (29), and on the other hand, the beginning of the nucleation effect after hydration which allows the precipitation of C-S-H phase on the surfaces of porcelanite. At this stage, the hydration of alite plays a crucial role, while belite hydration proceeds more slowly. The compressive and flexural strengths will be even more marked in the long term [28 days] [Table 3]: the cement with 6 % addition reaches 62.0 MPa in compression against 45.4 MPa for that of the reference and 7.8 MPa in flexion for 7 to 10 % addition against 6.9 MPa for the control sample. The pozzolanic reaction between silica [in the form of C/T opal] and Ca(OH)_2 during hydration is responsible for this improvement. In fact, this reaction forms additional C-S-H, which strengthens the cement matrix, reduces porosity, densify the interfacial transition zone [ITZ] and increases durability (30-33). By

3.2.2. Wytrzymałość mechaniczna

Dodatek porcelanitu do matrycy cementowej znacząco poprawia wytrzymałość mechaniczną zarówno w krótkim, jak i długim okresie dojrzewania. W krótkim okresie [2 dni] [tablica 3] wytrzymałość na ściskanie zwiększa się z 28,2 MPa dla cementu referencyjnego do maksymalnie 32,5 MPa przy zawartości 9% porcelanitu, natomiast wytrzymałość na zginanie wzrasta z 4,5 MPa do 6,0 MPa przy zawartości 10% porcelanitu. Poprawa ta wynika przede wszystkim z efektów fizycznych: z jednej strony z efektu wypełniania przestrzeni międzyziarnowych przez drobne, mikrometryczne cząstki porcelanitu, prowadzącego do zagęszczenia mikrostruktury (29), a z drugiej - z zapoczątkowania efektu nukleacji po hydratacji, który umożliwia wytrącanie fazy C-S-H na powierzchni cząstek porcelanitu. Na tym etapie kluczową rolę odgrywa hydratacja alitu, podczas gdy hydratacja belitu przebiega wolniej.

W dłuższym okresie dojrzewania [28 dni] [tablica 3] wzrost wytrzymałości na ściskanie i zginanie jest jeszcze wyraźniejszy. Cement z dodatkiem 6% porcelanitu osiąga wytrzymałość na ściskanie 62,0 MPa, w porównaniu z 45,4 MPa dla cementu referencyjnego, natomiast wytrzymałość na zginanie wynosi 7,8 MPa przy zawartości porcelanitu 7–10%, w porównaniu z 6,9 MPa dla próbki referencyjnej. Za tę poprawę odpowiada reakcja pucolanowa zachodząca podczas hydratacji pomiędzy krzemionką, występującą w postaci opalu CT, a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W wyniku tej reakcji powstaje dodatkowa ilość fazy C-S-H, która wzmacnia matrycę cementową, zmniejsza jej porowatość, zagęszcza strefę kontaktową kruszywo-zaczyn [ITZ] oraz zwiększa trwałość materiału (30–33). Zużywanie portlandytu w wyniku reakcji pucolanowej ogranicza również podatność cementu na działanie czynników agresji chemicznej (28).

Niemniej nadmierny dodatek porcelanitu może prowadzić do efektu rozcieńczenia aktywnego składnika cementu portlandzkiego, przede wszystkim alitu, lub ograniczać dostępność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ niezbędnego do przebiegu reakcji pucolanowej. Może to wyjaśniać stabilizację lub nieznaczne zmniejszenie wytrzymałości przy zawartości porcelanitu przekraczającej 7%.

4. Wnioski

W obliczu postępującej urbanizacji oraz nadmiernej eksploatacji surowców naturalnych w celu zaspokojenia rosnącego zapotrzebowania na spoiwa cementowe wykorzystanie produktów ubocznych przemysłu stanowi efektywną i przyjazną dla środowiska alternatywę dla tradycyjnych cementów, a także źródło składników głównych cementu o właściwościach pucolanowych [SCM]. Porcelanit jest niekonwencjonalnym, a zarazem bardzo perspektywicznym składnikiem SCM, budzącym duże zainteresowanie ze względu na to, że jest materiałem odpadowym o potencjale zastosowania jako składnik wtórny spoiw cementowych. Jego wykorzystanie może przyczynić się do zmniejszenia udziału cementu portlandzkiego w składzie spoiw, a tym samym do ograniczenia emisji CO_2 i wspierania gospodarki o obiegu zamkniętym.

consuming portlandite, it also reduces vulnerability to chemical attacks (28). However, an excess addition of porcelanite can lead to a dilution effect of the active Portland cement, mainly alite, or limit the availability of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for the pozzolanic reaction, explaining the stagnation or slight decrease in resistance for additions above 7 %.

4. Conclusions

In the face of rapid urbanization and the excessive exploitation of raw materials to meet the demand for cement binders, the use of industrial by-products presents an efficient and eco-friendly alternative to conventional cements and constitutes a source of SCMs. Porcelanite is an unconventional SCM, very promising, of great interest, as it is a waste material with the potential to be used as a secondary cementitious component. Its possible application could reduce the amount of Portland cement in formulations, thereby lowering CO_2 emissions and promoting a circular economy.

Indeed, the incorporation of porcelanite increases Blaine fineness for the same grinding duration, potentially reducing mill energy consumption and enhancing the homogeneity of fine particles, which can boost initial reactivity. Also, it modifies the setting kinetics of the cement, significantly accelerating them at dosages of 8–10 %. Simultaneously, the addition of porcelanite markedly reduces cement expansion, thereby improving its dimensional stability.

The flexural strength increased by to 33 % and 13 % with a 10 % porcelanite content after 2 days and 28 days, respectively, compared to the reference cement. In terms of compressive strength, an improvement of 37 % and 29 % were observed with 6 % and 10 % porcelanite content, respectively. These enhancements are mainly attributed to the pozzolanic reaction of opal [CT] with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, leading to the formation of additional C-S-H gel and densification of the microstructure.

Acknowledgments

The authors would like to thank Prannoy Suraneni, Assistant Professor at the University of Miami, for his constructive criticism.

Statements and declarations

This research received no specific grant from any funding agency in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Wprowadzenie porcelanitu zwiększa bowiem powierzchnię właściwą cementu oznaczaną metodą Blaine'a przy takim samym czasie mielenia, co potencjalnie pozwala ograniczyć zużycie energii w procesie mielenia oraz zwiększyć jednorodność rozkładu drobnych cząstek, co może sprzyjać zwiększeniu początkowej reaktywności. Ponadto porcelanit wpływa na kinetykę wiązania cementu, znacząco ją przyspieszając przy zawartości 8–10%. Jednocześnie dodatek porcelanitu wyraźnie ogranicza ekspansję zaczynu, przyczyniając się tym samym do poprawy jego stabilności wymiarowej.

Wytrzymałość na zginanie wzrosła odpowiednio o 33% i 13% przy zawartości 10% porcelanitu, po 2 i 28 dniach, w porównaniu z cementem referencyjnym. W przypadku wytrzymałości na ściskanie odnotowano wzrost odpowiednio o 37% i 29% przy zawartości porcelanitu wynoszącej 6% i 10%. Poprawa tych właściwości wynika przede wszystkim z reakcji pucolanowej opalu (CT) z Ca(OH)_2 , prowadzącej do powstawania dodatkowej ilości fazy C-S-H oraz zagęszczenia mikrostruktury.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania Prannoyowi Suraneniemu, adiunktowi na Uniwersytecie w Miami, za konstruktywne uwagi.

Oświadczenia

Badania nie były finansowane z żadnego dedykowanego grantu przyznanego przez instytucje sektora publicznego, komercyjnego ani organizacje sektora non-profit.

Literatura / References

1. T.D. Garrett, H.E. Cardenas, J.G. Lynam, Sugarcane bagasse and rice husk ash pozzolans: Cement strength and corrosion effects when using saltwater. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **1-2**, 7-13 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.003>
2. J.A. Becerra-Duitama, D. Rojas-Avellaneda, Pozzolans: A review. *Eng. Appl. Sci. Res.* **49**(4), 495-504 (2022).
3. Z. Ahmadi et al., Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite. *Sustain. Mater. Technol.* **16**, 47-53 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.05.001>
4. I. Janotka et al., Natural and calcined clayey diatomite as cement replacement materials: microstructure and pore structure study. *Int. J. Res. Eng. Technol.* **3**(13), 20-26 (2014). <https://doi.org/10.15623/ijret.2014.0325004>
5. G. Habert et al., Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries. *Nat. Rev. Earth Environ.* **1**(11), 559-573 (2020). <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0093-3>
6. V. Behl et al., Characterization of physico-chemical and functional properties of fly ash concrete mix. *Mater. Today Proc.* **50**, 941-945 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.353>
7. S. Hassan et al., Revitalizing contaminated lands: A state-of-the-art review on the remediation of mine-tailings using phytoremediation and genomic approaches. *Chemosphere* **356**, 141889 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141889>
8. F. Shabani et al., Mechanical activation of sulfidic mine tailings for use as supplementary cementitious materials. *Mater. Struct.* **58**(6), 209 (2025). <https://doi.org/10.1617/s11527-025-02730-w>
9. X. Ning et al., A novel electromagnetic wave absorption geopolymer originated from iron tailings and blast furnace slag. *Mater. Struct.* **58**(1), 18 (2025). <https://doi.org/10.1617/s11527-024-02547-z>
10. F. Shabani et al., Evaluation of fracture properties in ceramics made of sulfidic mine tailings. *Rock Mech. Rock Eng.* **59**, 5705–5723 (2026). <https://doi.org/10.1007/s00603-024-04058-3>
11. M. Gou, L. Zhou, N.W.Y. Then, Utilization of tailings in cement and concrete: A review. *Sci. Eng. Compos. Mater.* **26**(1), 449-464 (2019). <https://doi.org/10.1515/secm-2019-0029>
12. A. Tlili et al., Mineralogical study and properties of natural and flux calcined porcelanite from Gafsa-Metlaoui basin compared to diatomaceous filtration aids. *Appl. Clay Sci.* **62**, 47-57 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.012>
13. J.H. Oehler, Origin and distribution of silica lepispheres in porcelanite from the Monterey Formation of California. *J. Sediment. Res.* **45**(1), 252-257 (1975). <https://doi.org/10.1306/212F6D25-2B24-11D7-8648000102C1865D>
14. S. Cady, H. Wenk, K. Downing, HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelanite from the Monterey Formation, California. *Am. Mineral.* **81**(11-12), 1380-1395 (1996). <https://doi.org/10.2138/am-1996-11-1211>
15. A.A. Abraham, Z.K. Abbas, Resistance of manufactured blended Portland-porcelanite cement to internal sulfate attack. *J. Eng. Sci. Technol.* **15**(5), 3344-3354 (2020).
16. M. Stamatakis et al., The opaline silica-rich sedimentary rocks of Milos Island, Greece and their behaviour as pozzolanas in the manufacture of cement. *Adv. Cem. Res.* **22**(3), 171-183 (2010). <https://doi.org/10.1680/adcr.2010.22.3.171>
17. AFNOR, NF EN 196-6. Methods of testing cement – Determination of fineness. AFNOR, 2012.
18. AFNOR, NF EN 196-3. Methods of testing cement – Part 3: Determination of setting time and soundness. AFNOR, 2012.
19. Comité Européen de Normalisation (CEN), NF EN 196-1: Méthodes d'essais des ciments – Partie 1: Détermination des résistances mécaniques. CEN, Paris, France, 2006.
20. P. Suraneni et al., New insights from reactivity testing of supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Compos.* **103**, 331-338 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.05.017>
21. P. Suraneni, J. Weiss, Examining the pozzolanicity of supplementary cementitious materials using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. *Cem. Concr. Compos.* **83**, 273-278 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.009>
22. R. Saidi, A. Tlili, F. Jamoussi, The effect of heating on mineral composition and grain size distribution of flux calcined porcelanites from the Gafsa-Metlaoui basin, southwestern Tunisia. *J. Afr. Earth Sci.* **124**, 189-198 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.09.022>
23. J. Essid et al., Characterization, nomenclature and factors controlling the stability of quartz and opal-CT of Burdigalian and Ypresian siliceous rocks from Tunisia. *J. Afr. Earth Sci.* **155**, 151-160 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2019.04.018>
24. S. Ramanathan et al., Combining reactivity test, isothermal calorimetry, and compressive strength measurements to study conventional and alternative supplementary cementitious materials. In: *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete: ICSPCC 2019*, Springer, 2019.

25. B. Yılmaz, N. Ediz, The use of raw and calcined diatomite in cement production. *Cem. Concr. Compos.* **30**(3), 202-211 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.08.003>
26. D. Nie et al., Effects of fineness and morphology of quartz in siliceous limestone on the calcination process and quality of cement clinker. *Materials* **17**(14), 3601 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17143601>
27. K. Baltakys et al., Influence of modification of SiO₂ on the formation of calcium silicate hydrate. *Mater. Sci.* **25**(3), 663-670 (2007).
28. D. Kastis et al., Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. *Cem. Concr. Res.* **36**(10), 1821-1826 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.005>
29. M. Sarıdemir, S. Çelikten, A. Yıldırım, Mechanical and microstructural properties of calcined diatomite powder modified high strength mortars at ambient and high temperatures. *Adv. Powder Technol.* **31**(7), 3004-3017 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.05.024>
30. C. Li et al., The effects of diatomite as an additive on the macroscopic properties and microstructure of concrete. *Materials* **16**(5), 1833 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16051833>
31. S. Liao et al., Strength formation mechanism and microstructural evolution of low-grade diatomite-based cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* **431**, 136588 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136588>
32. J. Liu, P. Shao, S. Wang, The Influence of diatomite on the strength and microstructure of Portland cement. In: *MATEC Web of Conferences*, EDP Sciences, 2016.
33. A. Macedo et al., Study of the effect of diatomite on physico-mechanical properties of concrete. *Cerâmica* **66**(377), 50-55 (2019). <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663772561>