

## Znaczenie margli o dużym module krzemowym jako surowców do produkcji cementów belitowych

## The importance of marls with high silica modulus as raw materials for belite cements production

### 1. Wprowadzenie

Emisja CO<sub>2</sub> w gazach odlotowych z pieców do prażenia klinkieru pochodzi jak wiadomo z dwóch źródeł: z rozkładu wapienia oraz ze spalania paliwa. Niestety jeżeli chodzi o spalanie paliwa to praktycznie niewiele można już poprawić bowiem zużycie ciepła jest bardzo bliskie technicznych możliwości dzisiejszych pieców, a także chłodników. Szczególnie chłodniki rusztowe, które są powszechnie stosowane ze względu na łatwość poboru powietrza „trzeciego” mają małą sprawność cieplną. Z tego względu zachodzi konieczność zagospodarowania tego nadmiarowego powietrza, o temperaturze około 250°C. Trzeba wyraźnie rozróżnić emisję CO<sub>2</sub> z pieca od wykorzystania ciepła tych gazów, które są stosowane do suszenia surowców oraz węgla. Nie zmniejsza to jednak emisji CO<sub>2</sub> z pieca obrotowego, gdyż jest ono liczone na tonę klinkieru i obecnie wynosi nieco mniej od 0,8 t CO<sub>2</sub>/t klinkieru.

Natomiast pozostaje możliwość zmniejszenia drugiego źródła to znaczy ograniczenia modułu nasycenia zestawu surowcowego do produkcji klinkieru. Oznacza to zmniejszenie zawartości CaCO<sub>3</sub> w zestawie i produkowanie klinkieru o mniejszej zawartości alitu, a większej belitu. Wytwarzanie klinkierów „belitowych” nie jest zagadnieniem nowym. Wystarczy przypomnieć, że przed Drugą Wojną Światową produkowano wyłącznie klinkier o dużej zawartości belitu, których skład fazowy miał mniej więcej tyle samo belitu co alitu, a więc po około 40%, a w cementach żelazistych nawet mniej alitu. W ostatnich dziesięcioleciach przeważa jednak tendencja do wytwarzania betonów o coraz większej wytrzymałości po dwóch dniach, to znaczy stosowania cementów o dużej zawartości alitu, wynoszącej około 60%, a nawet większej.

Zagadnienie cementów belitowych pojawiało się na wielu konferencjach i w wielu publikacjach (1-7). Dotyczyły one przede wszystkim możliwości zwiększenia aktywności hydraulicznej belitu, który jak wiadomo ulega znacznie wolniej hydratacji i jego wpływ na wytrzymałość cementu zaznacza się dopiero po około 28 dniach [rysunek 1] (8).

### 1. Introduction

CO<sub>2</sub> emission with the exit gas from rotary kiln for clinker burning is coming from the two sources: from the decomposition of limestone and from the fuel combustion. However, as far as the fuel combustion is concerned the progress is rather limited, because the heat consumption of the kilns under exploitation are close to their technical possibilities. Particularly the grate coolers, which are commonly used due to their easily of tertiary air uptake, have relatively low thermal efficiency. For this reason there is a necessity of the excess air management at the temperature of about 250°C. It should be clearly distinguish the CO<sub>2</sub> emission from kiln exit gas from the utilisation of this gas which is applied for raw materials and carbon fuel drying. The heat losses are efficiently decreased, but the CO<sub>2</sub> emission from rotary kiln remain unchanged and it is calculated on one ton of clinker and currently is a little lower than 0.8 t of CO<sub>2</sub>/t of clinker.

However, there are possibilities for second source of CO<sub>2</sub> emission reduction by decrease of lime saturation factor limiting of raw meal for clinker production. It means the CaCO<sub>3</sub> content reduction in raw meal and clinker production with lower alite and higher belite content. The production of belite clinkers is not a new problem. It is enough to remind that before The Second World War the clinkers with high belite content was exclusively produced, in which phase composition was made up of the same content of belite and alite, thus of about 40% each and reach in ferrite clinker even less alite.

In the last decades the trend towards the concrete production with higher strength after two days is prevailing, which need the rapid hardening cements application, with high alite content, even higher than 60%.

The problem of belite cements was presented in several conferences and was appearing in many papers (1-7). They were concerning principally the possibility to increase the hydraulic activity of belite, which, as it is known, is hydrating much slower and its influence on cement strength is appearing after 28 days only [Fig. 1] (8).

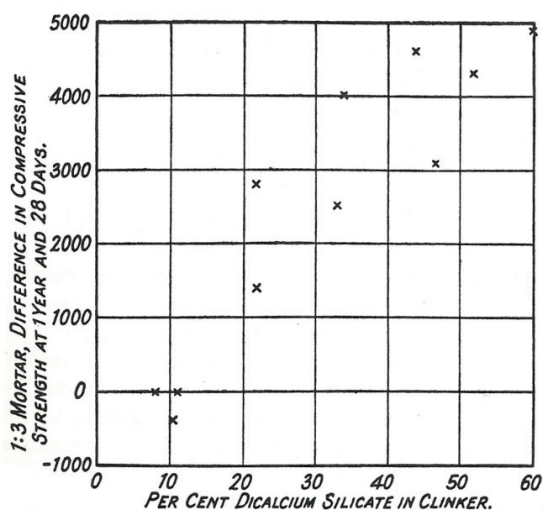


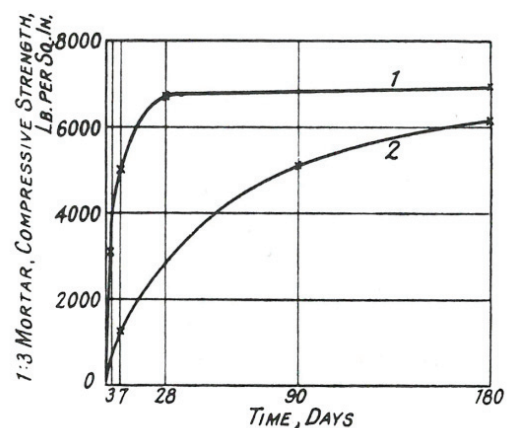
Fig. 1. The effect of dicalcium silicate on the strength of cement after 28 days and one year (8)

Rys. 1. Wpływ zawartości krzemianu dwuwapniowego na wytrzymałość cementu po 28 dniach i po 1 roku (8)

Lea (8) w swojej znakomitej Chemii Cementu i Betonu omawia szczegółowo wpływ belitu na wytrzymałość cementu oraz podaje kilka rysunków pokazujących te zależności. Na rysunku 1 pokazano wpływ tej fazy na wytrzymałość cementu po 28 dniach i po jednym roku; jest to bardzo znaczny wpływ na właściwości mechaniczne zaczynu cementowego. Natomiast zmniejszenie zawartości alitu do 30% i zastąpienie go belitem daje znaczne zmniejszenie wytrzymałości, szczególnie w okresie do 28 dni [rysunek 2] (8).

Jednym z kierunków zwiększenia wpływu krzemianu dwuwapniowego na wytrzymałość cementu jest stabilizacja polimorfów trwałych w wyższych temperaturach, to znaczy  $\alpha'$ , a nawet  $\alpha$ . Poszukiwano więc najlepszych stabilizatorów, których dodatek spowoduje zastąpienie belitu  $\beta$  tymi fazami. Stosowano oczywiście dodatek potasu, sodu i fosforu, a nawet siarczanów (9 – 11). Bojkova (9) badała roztwory stałe przede wszystkim Na i K stwierdzając, że fazy  $\alpha$  i  $\alpha'$  mają znacznie większą aktywność hydrauliczną od belitu. Do takich samych wniosków doszedł Suzuki (12), który do stabilizacji faz wysokotemperaturowych krzemianu dwuwapniowego stosował dodatki podwójne, między innymi  $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Dobrymi stabilizatorami podwójnymi okazały się także sód i fosfor, przy czym wystarczył ich niewielki dodatek (11). Tetraedry  $\text{SiO}_4^{4-}$  mogą być podstawiane przez  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ,  $[\text{FeO}_4]^{5-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$  i  $[\text{SO}_4]^{2-}$  (1). Naturalny minerał bredigit ma skład identyczny z fazą  $\alpha'$ :  $(\text{Ca}_{1,76}\text{Mg}_{0,26}\text{Na}_{0,01})[\text{Si}_{0,95}\text{S}_{0,02}\text{P}_{0,01}]$ , która jedynie sporadycznie występuje w klinkierach przemysłowych (13).

Stark i in. (14, 15) podają, że aktywacja chemiczna i termiczna belitu pozwala produkować cementy belitowe o wytrzymałości takiej samej jak cementy portlandzkie. Równocześnie zmniejszenie modułu nasycenia do 80 – 82 umożliwia zmniejszenie zużycia energii związanej z produkcją klinkieru o 10% do 14%, co między innymi jest spowodowane obniżeniem temperatury wypalania o około



Rys. 2. Typowe krzywe przyrostu wytrzymałości dwóch cementów o bardzo różniącym się składzie fazowym (8)

Fig. 2. Characteristic strength-age curves (Woods, Steinour and Starke)

1 – 70%  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ; 10%  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

2 – 30%  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ; 50%  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Lea (8) in his considerable book „Chemistry of Cement and Concrete” was discussing in details the influence of belite on the strength and was showing several Figs. supporting this opinion. On Fig. 1 the effect of this phase on cement strength after 28 days and one year is presented; it is a high influence on mechanical properties of cement paste. However, decreasing the alite content to 30% and replacing it with belite the drastic decrease of strength, particularly in the period of 28 days, is causing [Fig. 2] (8).

One of the possibilities of increase of dicalcium silicate effect on the cement strength is the stabilisation of the polymorphs stable at the higher temperature, i.e.  $\alpha'$  or even  $\alpha$ . The studies to find the best stabilizers, which addition will replacing belite  $\beta$  by this phases were numerous. The addition of potassium, sodium and phosphorous was examined and even sulphates (9 – 11). Bojkova (9) was studying the solid solution of Na and K and was found that the hydraulic activity of the  $\alpha$  and  $\alpha'$  phases are much higher than that of belite. The same conclusions was stated Suzuki (12), which for the high temperature phases of dicalcium silicate stabilisation the two constituents additive  $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$  was applying. The good stabilizers were sodium and phosphorous and a very low addition was sufficient. The  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedra can be substituted by  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ,  $[\text{FeO}_4]^{5-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$  and  $[\text{SO}_4]^{2-}$  (1). Natural mineral bredigit has the composition identical with the  $\alpha'$   $\text{C}_2\text{S}$ :  $(\text{Ca}_{1,76}\text{Mg}_{0,26}\text{Na}_{0,01})[\text{Si}_{0,95}\text{S}_{0,02}\text{P}_{0,01}]$ , which only sporadically is appearing in industrial clinkers (13).

Stark et al. (14, 15) are stating that the chemical and thermal activation of belite is giving the possibility of producing belite cement having the same strength as Portland cement. Simultaneously the reduction of lime saturation factor to 80 – 82 is giving the possibility to decrease the energy consumption for clinker production of about 10% to 14%, which among others is caused by the lowering of clinker burning of about  $100^\circ\text{C}$ . The experiments of these authors (15) have shown that the clinker cooling conditions are the main factor determining the cement hydraulic activity. The rapid cooling at the

100°C. Przeprowadzone przez tych autorów (15) doświadczenia wykazały, że warunki chłodzenia klinkieru są najważniejszym czynnikiem określającym aktywność hydrauliczną cementu. Gwałtowne chłodzenie w zakresie temperatur 1300°C do 900°C z szybkością 1000°/min pozwala na produkcję cementu belitowego o szybkim twardnieniu, a więc o dobrej wytrzymałości po 2 dniach, a także po 28 dniach. Ponadto zalecają stosowanie anhydrytu do kontroli wiązania tego cementu zamiast gipsu, gdyż zapewnia to większą wytrzymałość cementu (15). Tak szybko chłodzony klinkier ma większą zawartość alitu i  $\alpha'$  C<sub>2</sub>S niż chłodzony tradycyjnie. Pokazano to w tablicy 1 (15). Zalecają także dodatek wapnienia, który zapewnia lepszą urabialność mieszanki betonowej oraz większą wytrzymałość wczesną.

Cement wyprodukowany z tego klinkieru o stopniu rozdrobnienia 320 m<sup>2</sup>/kg miał wytrzymałość 16-22 MPa po 3 dniach i 50-60 MPa po 28 dniach. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia zapewniało wytrzymałość wynoszącą 30 MPa po 3 dniach.

Garbacik i in. (16) uzyskali podobną wytrzymałość cementu belitowego o składzie fazowym: alit – 20%, belit – 55%, C<sub>3</sub>A – 3%, C<sub>4</sub>AF – 15% i SO<sub>3</sub> – 3%, co odpowiadało zawartości anhydrytu około 5%. Moduł nasycenia wapnem wynosił 80. Chłodzenie klinkieru było wolne, bowiem mały obrotowy piec doświadczalny nie miał chłodnika. Trzeba podkreślić, że zamiast wapnienia stosowano hydrat Ca(OH)<sub>2</sub>. Miało to niewątpliwie wpływ na szybsze powstawanie belitu, przebiegające w niższej temperaturze. Wyjaśnienie czy można uzyskać belit o podobnej aktywności hydraulicznej z wapnienia wymaga sprawdzenia doświadczalnego.

Przeprowadzono także wiele badań dotyczących otrzymywania różnych odmian krzemianu dwuwapniowego w niskich temperaturach stosując specjalne związki jako surowce. Struillou i Arnould (9) stosowali azotan wapnia jako źródło wapnia, bowiem związek ten topi się w 561°C, co znacznie ułatwia reakcję otrzymywanego CaO z krzemionką. Jako temperaturę syntezy wybrali ci autorzy (9) 750°C, jednak uzyskany belit miał małą aktywność hydrauliczną. Wprowadzono więc dodatek 6% gipsu do mieszaniny reakcyjnej uzyskując bardzo aktywny belit. Okazało się, że belit ten zawiera siarkę, która postawia krzem: Ca<sub>2-x</sub>Si<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, przy czym x < 0,10. Stosowano także otrzymywanie krzemianu dwuwapniowego w niskiej temperaturze wychodząc z fazy C-S-H. Wszystkie te badania, bardzo interesujące z naukowego punktu widzenia nie mają jednak znaczenia praktycznego.

Panuje przekonanie, że dobre cementy belitowe można uzyskać z margli o dużej zawartości krzemionki, czyli o dużym module krzemowym. Takimi surowcami są margle ze złóż Folwark – Opole oraz Rejowiec. Partie tego ostatniego surowca o dużej zawartości krzemionki mają M<sub>k</sub> = 3,8. Zastosowanie kredy z Chelma i marglu z Rejowca pozwala na produkcję cementu o dużej wytrzymałości w związku z dużym modulem krzemowym. Podobny skład i właściwości ma margiel ze złoża Folwark, eksploatowanego przez cementownię Góraźdże.

Według „Katalogu węglanowych złóż surowców wiążących” (17) złożo Rejowiec składa się z serii opok i margli pochodzących

Tablica 1 / Table 1

Skład fazowy klinkieru chłodzonego z różną szybkością; moduł nasycenia wapnem = 80,5; M<sub>k</sub> = 2,4; M<sub>G</sub> = 2,4 (15).

The phase composition of clinker cooled with different rate; lime saturation factor = 80.5, M<sub>s</sub> = 2.4, M<sub>A</sub> = 2.4 (15).

Szybkość chłodzenia, Cooling rate, °/min	1000	20
Alite	0	24
$\alpha'$ C <sub>2</sub> S	48	7
belite $\beta$	0	44
C <sub>3</sub> A	10	15
C <sub>2</sub> (A,F)	9	6
MgO	3	4

temperature range from 1300°C to 900°C with the rate of 1000°/min assure the rapid hardening belite cement production, thus with good strength after 2 days and also after 28 days. Additionally they recommend the use of anhydrite for setting control instead of gypsum, because this is assuring higher strength of cement (15). This quickly cooled clinker had a higher content of alite and  $\alpha'$  C<sub>2</sub>S than the traditionally cooled one. It is shown in Table 1 (15). They recommend also the limestone addition, which is assuring better workability of concrete mixture and higher early strength.

The compressive strength of cement produced from this clinker with the Blaine' specific surface area equal 320 m<sup>2</sup>/kg was 16-22 MPa after 3 days and 50-60 MPa after 28 days. In the case of cement fineness increase the strength was also higher equal 30 MPa after 3 days.

The similar strength of belite cement of the phase composition: alite – 20%, belite – 55%, C<sub>3</sub>A – 3%, C<sub>4</sub>AF – 15% and SO<sub>3</sub> – 3% which was equal to 5% of anhydrite addition, was obtained by Garbacik et al. (16). The lime saturation factor of this cement was 80. The clinker was produced in a small kiln of 0,5m diameter and 7 m long and clinker cooling was slow because this kiln is without cooler. It should be underlined that instead of limestone the calcium hydroxide was used as lime component of raw meal. It certainly influenced on higher rate of belite synthesis at lower temperature. The confirmation it is possible to produce belite of similar hydraulic activity from limestone need experimental confirmation.

Many experiments concerning different polymorphic phases of dicalcium silicate synthesis at low temperature were also undertaken and several components were used. Struillou and Arnould (9) the calcium nitrate as calcium source was used, because this compound is melting at 561°C, which has very positive impact on the reaction of CaO with silica. These authors, as a synthesis temperature 750°C were chosen, however produced belite has low hydraulic activity. The addition of 6% of gypsum to the heated mixture was added and very active belite was obtained. It was established that this belite contains sulphur which is substituting silicon: Ca<sub>2-x</sub>Si<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, x < 0.10 (9). The C-S-H was also used for synthesis of dicalcium silicate at low temperature. All these studies, very interesting from the scientific point of view, have, however, low practical importance.

Tablica 2 / Table 2

## SKŁAD MARGLI SERII MASTRYCHT GÓRNY

## THE COMPOSITION OF MARLS OF SERIES HIGH MAASTRICHTIAN

Compounds Składniki	Zawartość składników / Components content, %	
	Zakres Range of content, %	Średnia wartość Mean value, %
CaO	19,52–43,83	38,87
MgO	0,27 1,33	0,92
SiO <sub>2</sub>	16,64–50,31	24,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,99–8,93	4,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40–2,12	1,21
SO <sub>3</sub>	0,10-1,23	0,57
M <sub>K</sub>	2,91-6,81	4,09
M <sub>G</sub>	3,11-11,40	3,82

z okresu Kredowego, serii Mastrycht Górny i mają skład chemiczny podany w tablicy 2.

Złoże margli Opole-Folwark pochodzi także z okresu Kredowego, serii Turon Górny i Dolny, 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 zmieniający się tak jak podano w tablicy 3.

Skład chemiczny marglu wapnistego ze złoża Folwark, podano w tablicy 4.

Bardzo dobra opinia na temat wartości tych margli z punktu widzenia jakości otrzymywanego cementu portlandzkiego z tych surowców wiąże się niewątpliwie z dwoma czynnikami: dużym modulem krzemowym [rysunek 3] oraz formy występowania krzemionki w marglach (18, 19). Występuje ona głównie jako minerały ilaste, a więc w glinokrzemianach, o dużej reaktywności w stosunku do wapna (19). 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 [rysunek 4] (18). Powstaje on jako eutektyka cristobalitu z wollastonitem o temperaturze topnienia 1436°C, co wynika z układu dwuskładnikowego CaO-SiO<sub>2</sub>.

W pierwszej serii doświadczeń podjęto produkcję cementu belitowego z margli ze złoża Folwark, którą przeprowadzono w Zakładzie Doświadczalnym Oddziału Szklania i Materiałów Budowlanych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

## 2. Stosowane materiały

Do doświadczeń wybrano dwa margle ze złoża Folwark, o różnej zawartości krzemionki, których skład podano w tablicy 5. Ich moduły nasycenia i krzemowe wynoszą odpowiednio: w przypadku marglu – M<sub>N</sub> = 40 ; M<sub>K</sub> = 4; natomiast marglu wapnistego – M<sub>N</sub> = 97; M<sub>K</sub> = 3,5.

Tablica 3 / Table 3

## SKŁAD MARGLI ILASTYCH DOLNYCH

## COMPOSITION OF CLAYEY MARLS LOW

Compounds Składniki	Components content, Zawartość składników, %	
	Range of content Zakres, %	Mean value, Średnia wartość, %
CaO	28,45-37,9	32,96
MgO	0,85–1,65	1,24
SiO <sub>2</sub>	20,6–3,23	29,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,72-9,72	6,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87-2,76	1,46
Na <sub>2</sub> O	0,10	-
K <sub>2</sub> O	0,96	-
M <sub>K</sub>	2,39-5,78	3,76
M <sub>G</sub>	2,99-6,24	4,31

There is an conviction that the good cement with low LSF can be produced from marls with high silica content, thus with high silica modulus. There are such marls deposits in “Folwark- -Opole” and in “Rejowiec”. The bath of the last marl rich in silica has the M<sub>K</sub> = 3.8. The use of chalk from Chełm and marl from Rejowiec as raw meal for clinker burning and cement production assure the high strength of this binder, because of high silica modulus. The similar composition and properties has the marl from Folwark deposit, which is used as raw material of Górażdże plant.

According to the data in the catalogue (17) the Rejowiec deposit is composed of bedrocks and marls from Chalk period, series High Maastrichtian and their composition are in the range given in Table 2.

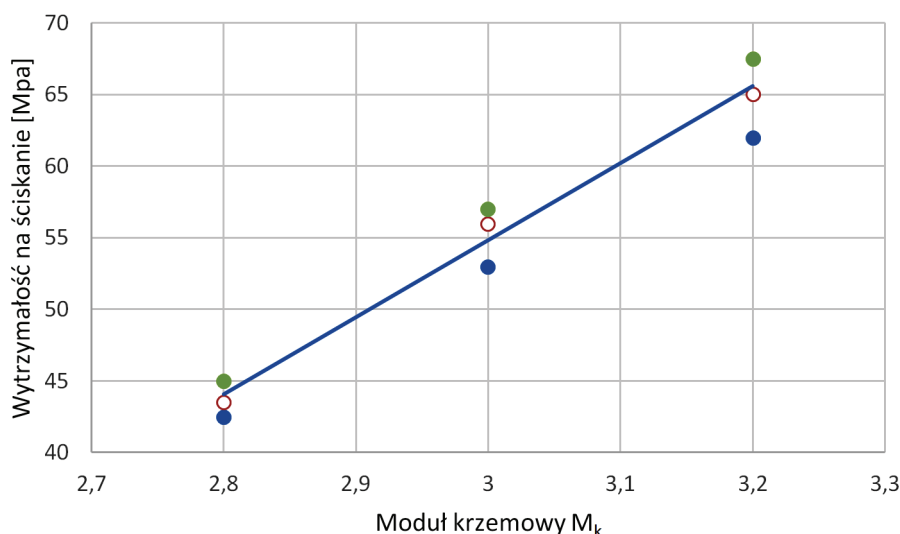
The Folwark-Opole deposit of marls is from the Chalk period, series High and Low Turonian, whereas the marls are divided to

Tablica 4 / Table 4

## SKŁAD CHEMICZNY MARGLI WAPNISTYCH

## CHEMICAL COMPOSITION OF CALCIC MARL

Compounds Składniki	Components content, Zawartość składników, %	
	Range of content Zakres, %	Mean value, Średnia wartość, %
CaO	32,15-44,3	39,61
MgO	0,85–1,65	1,14
SiO <sub>2</sub>	12,33–26,71	19,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,24-8,33	5,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87-2,76	1,46
Na <sub>2</sub> O	0,16	-
K <sub>2</sub> O	0,87	-
M <sub>K</sub>	1,91-3,40	5,51
M <sub>G</sub>	2,47- 6,03	4,25



Rys. 3. Wpływ modułu krzemowego na wytrzymałość na ściskanie cementu po 28 dniach

Fig. 3. The influence of silica modulus on the compressive strength of cement after 28 days

Do wytwarzania klinkieru zastosowano następujące zestawy: margiel wapnisty bez dodatków [1], którego analiza podana jest w tabelicy 5 oraz pozostałe dwa zestawy: drugi [2] złożony z 88% margla wapnisteo + 12% margla i trzeci [3] zawierający 85% margla wapnisteo + 12% margla + 3%  $Fe_2O_3$ . Mają one składy podane w tabelicy 6.

Zestawy surowcowe otrzymano przez mielenie w okresowym młynku kulowym, a następnie granulowano na talerzu i suszono w suszarce. Prażenie klinkierów odbywało się w małym piecu obrotowym, o długości 7 m i średnicy 0,6 m w strefie spiekania o długości 2 m i w pozostałej części pieca o średnicy 0,5 m. Ponieważ piec ten nie ma chłodnika więc chłodzenie klinkieru odbywało się stosunkowo powoli, w powietrzu.

Tablica 5 / Table 5

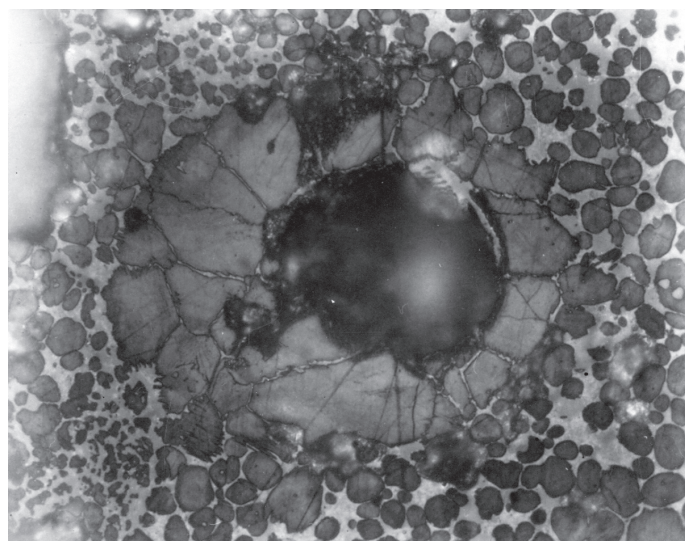
SKŁAD CHEMICZNY MARGLI ZE ZŁOŻA FOLWARK, %

CHEMICAL COMPOSITION OF MARLS FROM FOLWARK DEPOSIT, %.

Składnik / Component	Margiel / Marl	Margiel wapnisty Calcic marl
Strata prażenia/ Loi	29,21	35,92
$SiO_2$	27,069	14,360
$Al_2O_3$	4,922	3,043
$Fe_2O_3$	1,755	1,044
CaO	33,547	43,409
MgO	1,413	0,926
$SO_3$	0,353	0,296
$K_2O$	1,223	0,574
$Na_2O$	0,060	0,059
$P_2O_5$	0,084	0,097
$TiO_2$	0,269	0,149
$Mn_2O_3$	0,033	0,029
SrO	0,088	0,088
ZnO	0,005	0,005

marls high and clayey marls high and low. The clayey marls low have in the catalogue (17) the composition which is changing in the range given in Table 3.

A very good opinion on the very good properties of these marls from the cement quality produced of these raw materials are linked without doubt with two factors: high silica modulus [Fig. 3] and the mineralogical form of silica in these marls (18, 19). Silica in these marls is principally present as clay minerals, thus is in aluminosilicates with high reactivity to calcium (19). As it is well known the increase of silica modulus in the raw composition adding clay or ground sand is not a proper technological method (18). Always it remains some quantity of coarse quartz crystals which have very low reactivity; belite shell around the „hole” as a pseudo-morphose after such large quartz crystal is shown in Fig. 4.



Rys. 4. Otoczka belitu powstała na ziarnie piasku i „dziura” po wypłynięciu stopu (18)

Fig. 4. Belite shell around the „hole”. Pseudo-morphose after the large quartz crystal (18)

The melt is formed as an eutectic of cristobalite with wollastonite at the temperature of 1436°C and is flow out of the shell, leaving the “hole” (18). The eutectic of cristobalite with wollastonite can be found in the two components system  $CaO-SiO_2$ .

In the first series of experiments the belite cement was produced of the marls of the Folwark deposit, which was undertaken in the Pilot Plant in the Institute of Ceramics and Building Materials.

## 2. Materials

For the experiments two marls from Folwark-Opole deposit, with different silica content, were selected which composition is shown in Table 5. Their lime saturation factor and silica modulus were ac-

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD CHEMICZNY ZESTAWÓW SUROWCOWYCH [2] I [3], %  
CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MATERIALS [2] AND [3], %

Składnik Component	Zestaw Composition [2]	Zestaw Composition [3]
Strata prażenia/Loi	35,35	34,42
SiO <sub>2</sub>	15,373	15,347
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,366	3,352
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,133	3,616
CaO	42,530	40,831
MgO	0,948	0,945
SO <sub>3</sub>	0,334	0,345
K <sub>2</sub> O	0,586	0,576
Na <sub>2</sub> O	0,026	0,039
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,100	0,100
TiO <sub>2</sub>	0,154	0,283
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,024	0,074
SrO	0,078	0,071
ZnO	0,002	0,000

W związku z tym, że do opalania pieca stosuje się olej skład fazowy klinkieru odpowiadał praktycznie wyliczonemu wzorami Bogue'a ze składów zestawów surowcowych [tablice 5 i 6].

### 3. Metody

W doświadczeniach zastosowano wyłącznie metody normowe, przede wszystkim PN-EN 196-3 oznaczając czas wiązania, wodzożadność i wytrzymałość.

### 4. Wyniki i wnioski

Klinkiery zmielono z dodatkiem gipsu, takim aby w cemencie było 3% SO<sub>3</sub>, jako regulatora wiązania, przy czym utrzymano stosunkowo mały stopień rozdrobnienia nie przekraczający 280 m<sup>2</sup>/kg według Blaine'a. Zbadanie wytrzymałości uzyskanych cementów [tablica 8], wykazało, że ma one dobre wytrzymałości, odpowiadające klasom: cement 1 42,5R, a cement 2 42,5N. Tylko cement 3, o małym module krzemowym nie spełniał wymagań klasy 32,5N.

Uzyskane wyniki należy traktować jako pierwszy etap doświadczeń mających na celu potwierdzenie przypuszczeń, że stosowanie jako surowca do produkcji klinkieru margli o dużym module krzemowym pozwala na uzyskanie cementów także o dużym module krzemowym i bardzo korzystnych właściwościach. Cementy takie mogą mieć mały moduł nasycenia około 80, a więc znaczną zawartość belitu, a jednak będą wyróżniać się dobrą wytrzymałością.

W celu uzyskania takiego cementu zastosowano jako surowiec do produkcji klinkieru margle ze złoża Folwark uzyskując klinkier i cement o dużym module krzemowym. Równocześnie cement ten miał mały moduł nasycenia wynoszący 76. Taki moduł nasycenia pociągnął za sobą dużą zawartość belitu wynoszącą 66%

Tablica 7 / Table 7

SKŁAD FAZOWY KLINKIERÓW OBLICZONY METODĄ BOGUE'A, % I MODUŁY

PHASE COMPOSITION OF CLINKERS ACCORDING BOGUE, % AND MODULUS

Klinkier / Clinker	1	2	3
Alite	70	15	32
Belite	10	66	42
C <sub>3</sub> A	10	11	4
Brownmillerite	5	5	17
M <sub>N</sub> /LSF	97	76	82
M <sub>K</sub> /M <sub>S</sub>	3,5	4	2
M <sub>G</sub> /M <sub>A</sub>	3	3	1

ordingly: in the case of marl – Lime Saturation Factor = 40, M<sub>K</sub> = 4.05; in the case of calcic marl – LSF = 97, M<sub>K</sub> = 3.5.

For clinker burning the following kiln feed were applied: calcic marl without addition [1], which chemical composition was given in Table 5 and two remaining raw compositions: second [2] composed of calcic marl + 12% of marl and third [3] including 85% of calcic marl + 12% of marl + 3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Their composition are given in Table 6.

The raw compositions were produced by grinding in periodic ball mill, and then granulated on the dished disc and drying in the dryer. Clinker was burned in a small rotary kiln with the length of 7 m and diameter of 0.6 m in sintering zone of the length of 2m and 0.5 m in the remaining part of kiln. The kiln is without cooler then the clinker cooling is slow in the air.

As the fuel for kiln heating the oil is used the clinker composition is practically the same as the composition of raw mixes [Tables 5 and 6]. The phase composition and the LSF as well as the silica and alumina moduli of cements are given in Table 7.

### 3. Methods

In the experiments the methods given by the standards were applied, chiefly PN-EN 193-3 for determination of water demand, setting time and strength.

### 4. Results and conclusions

The produced clinkers were ground with gypsum as setting regulator, to have 3% of SO<sub>3</sub> in cement, whereas the fineness of cements were in a low level, not exceeding Blaine's surface area of 280 m<sup>2</sup>/kg. The determined strength of these cements [Table 8] have shown that they are on the good level fulfilling the classes: 42.5R – cement 1, 42.5N – cement 2 and only cement 3, with low silica modulus has medium strength, a little under class 32.5N.

The results of experiments are the first stage of studies which goal was to confirm the presumption that the use as raw material for clinker production of marls with high silica modulus is allowing

Table 8 / Tablica 8

## PHYSICAL PROPERTIES OF BELITE CEMENTS

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW BELITOWYCH

Cementy	Powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> /kg	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	Czas wiązania, min		Wodozadržność %	Wytrzymałość na zginanie po dniach, MPa			Wytrzymałość na ściskanie po dniach, MPa		
			początek	koniec		2	7	28	2	7	28
Cement 1	280	3,04	174	264	30	3,8	6,9	9,6	20,0	41,5	62,1
Cement 2	275	3,06	210	305	30	3,2	5,6	8,1	12,7	24,7	44,1
Cement3	270	3,17	285	565	29	2,3	3,3	6,8	8,5	13,7	31,1

i małą alitu – 15%. Utrzymywanie  $M_k$  na poziomie 4 pozwoliło na uzyskanie z tego klinkieru cementu 2 o wytrzymałości spełniającej wymagania normowe dla klasy 42 N, pomimo małego stopnia rozdrobnienia, mniejszego od 280 m<sup>2</sup>/kg według Blaine'a [tablica 8]. Natomiast zmniejszenie modułu krzemowego do 2, w związku z dodaniem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do zestawu surowcowego, spowodowało bardzo duży spadek wytrzymałości cementu 3, który, przy praktycznie tym samym stopniu rozdrobnienia, nie spełnia wymagań normowych nawet dla cementu klasy 32,5.

Tak więc stosowanie, jako surowiec niski, margli ze złoża Folwark o dużym module krzemowym daje potencjalną możliwość wytwarzania cementów belitowych o dużym module krzemowym i bardzo dobrych właściwościach. Równocześnie cement ten ma bardzo mały moduł nasycenia wapnem, na przykład w przypadku cementu 2 wynosi on 76 [tablica 7]. Ten mały moduł nasycenia powoduje duże zwiększenie zawartości belitu a zmniejszenie alitu; w przypadku cementu 2 udział belitu wynosi 66%, a alitu tylko 15%. Utrzymywanie modułu krzemowego na poziomie 4 stwarza możliwość wytwarzania z takiego klinkieru cementu 2, który osiąga wytrzymałość klasy 42,5 N pomimo małej miążkości, mniejszej od 280 m<sup>2</sup>/kg według Blaine'a [tablica 8].

Tak więc stosowanie, jako surowiec niski, margli ze złoża Folwark do produkcji klinkieru, daje możliwość wytwarzania cementów o dużym module krzemowy. Równocześnie cementy te mogą mieć mały moduł nasycenia wapnem, na przykład w przypadku cementu 2 ten moduł wynosi tylko 76 [tablica 7]. Taki moduł odpowiada dużej zawartości belitu i małej alitu w klinkierze, na takim poziomie jak w cemencie 2, belit 66%, a alit 15%. Utrzymywanie  $M_k$  na poziomie 4 daje możliwość uzyskiwania wytrzymałości analogicznych do cementu 2, a więc odpowiadającej klasie 42,5 N.

Tak więc stosowanie margli o dużym module krzemowym jako surowca do produkcji klinkieru daje możliwość produkcji cementów belitowych o bardzo dobrych właściwościach. Po przeprowadzeniu dalszych badań będzie można dokładniej określić skład fazowy takich cementów, przede wszystkim zawartość C<sub>3</sub>A i C<sub>4</sub>AF, która nie powinna przekraczać 14%.

Przypuszczalny skład fazowy cementów belitowych byłby następujący: alit 10% - 15%, belite 65% - 70%, C<sub>3</sub>A 6% - 7% i C<sub>4</sub>AF podobnie 6% do 7%. Stwarza to możliwość zmniejszenia zawartości węglanu wapnia w zestawie surowcowym o około 20% i emisji

to produce cements with high silica modulus also and very good properties. These cements can have low LSF about 80, thus important content of belite, however, they will have good strength.

In order to produce such cement as a raw material for clinker burning the marls of Folwark deposit were used, which give the possibility for clinker and cement production with high silica modulus. Simultaneously, this cement can have low LSF, for example cement 2 have this factor equal 76 [Table 7]. This LSF high belite and low alite content was causing; in cement 2 belite is 66% and alite – 15%. Maintaining  $M_s$  equal 4 was giving the possibility to produce from this clinker cement 2 achieving the strength of the class 42.5N, despite of low fineness, under Blaine's specific surface area of 280 m<sup>2</sup>/kg [Table 8].

However, lowering the silica modulus to 2 by the addition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to raw mix, caused the drastic decrease of strength of cement 3, which at the same fineness practically does not fulfil the standard demand of the class 32.5N.

Thus the use of marls with high silica modulus as raw material for clinker production give the possibility of belite cements fabrication with very good properties. The formulation additional conclusions after increasing of the experiments range, principally the cement fineness and decreasing the C<sub>3</sub>A content, but without exceeding by tricalcium aluminate and brownmillerite together the total content of 16% will be possible. The phase composition of belite cements should be maintained in the following range: alite 10% – 15%, belite 65% – 70%, C<sub>3</sub>A 6% – 7%, C<sub>4</sub>AF 6% – 7%. It gives the possibility to diminish the calcium carbonate [limestone] content in raw mix of about 20% and CO<sub>2</sub> emission of about 0.3 nm<sup>3</sup>/kg of clinker. The confirmation of these assumptions need the industrial trials of belite cement production.

CO<sub>2</sub> o około 0,3 nm<sup>3</sup>/kg klinkieru. Potwierdzenie tych przypuszczeń wymaga jednak przeprowadzenie prób przemysłowych produkcji cementu belitowego.

## Literatura / References

1. R. W. Nurse, 3th ICCI London, s. 56, London 1955.
2. N. Yannaquis, A. Guinier, 4<sup>th</sup> ICCI Washington, t. I, s. 21, Washington 1960.
3. J. M. Pritts, K. E. Daugherty, Cem. Concr. Res., **6**, 783 (1976).
4. Y. Ono, S. Kawamura, Y. Soda, 5th ICCI Tokyo, t. I, s. 275, Tokyo 1968.
5. K. Suzuki, S. Ito, N. Fugii, *ibid.*, t. II, s. 11-47.
6. P. R. Shrestka, 8th ICCI Rio de Janeiro, t. III, s. 148, Rio de Janeiro 1986.
7. S. Shibata, K. Kishi, K. Asaga, M. Daimon, Cem. Concr. Res., **14**, 323 (1984).
8. F. M. Lea, „The Chemistry of Cement and Concrete”, wyd. 3, Chemical Publishing Company, New York 1971.
9. A. Boikova, 7th ICCI Paris, t. II, s. 1–7, Paris 1980.
10. K. Suzuki, G. Yamaguchi, 5 th ICCI Tokyo, t. I, s. 67, Tokyo 1968.
11. J. Forest, Silicates Ind., **32**, 373, 427 (1967).
12. K. Suzuki, 7th ICCI Paris, t. II, s. 11–47, Paris 1980.
13. H. G. Midgley, M. Bennet, Cem. Concr. Res., **1**, 413 (1971).
14. J. Stark, A. Müller, R. Schrader, K. Rümpler, Zement –Kalk-Gips, **34**, 476 (1981).
15. J. Stark, A. Müller, R. Seydel, K. Jost, 8<sup>th</sup> ICCI, Rio de Janeiro v. II, p. 306, Rio de Janeiro 1986.
16. A. Garbacik, T. Baran, M. Ostrowski, „Energy saving low emission belite cements”, 13th ICCI Madrid, vol. III, p. 22, Madrid 2011.
17. „Katalog węglanowych złóż surowców wiążących w Polsce”, Wydawnictwa Geologiczne, red. Stefan Kozłowski, Warszawa 1981.
18. W. Kurdowski, „Poradnik Technologa Przemysłu Cementowego”, Arkady, Warszawa 1981.
19. B. Korczyńska-Oszacka, „Badania mineralogiczne skał marglistych przy zastosowaniu kompleksonu III”, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1969.