

**Joanna Pośłowska**

**Radosław Mróz**

**Artur Łagosz**

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

## **Niskogatunkowe gliny illitowo-wapienne jako alternatywny dodatek do cementu**

Low-grade illite-limestone clays as an alternative cement component

### **Streszczenie**

Wysoka emisyjność przemysłu cementowego oraz perspektywa ograniczonej dostępności żużli wielkopiecowych, a szczególnie popiołów lotnych krzemionkowych, wymusza konieczność poszukiwania alternatywnych dodatków do spoiw. Jednym z opracowywanych w wielu ośrodkach badawczych rozwiązań jest stosowanie wypalonych minerałów ilastych zawartych w glinach. W literaturze dostępne są badania tzw. cementów LC<sup>3</sup>, uwzględniające możliwość wykorzystania wysokogatunkowych złóż kaolinitowych, których dostępność w Polsce jest ograniczona, a ich cena nawet trzykrotnie wyższa niż cementu portlandzkiego. Stąd konieczność podjęcia prób aktywacji termicznej innych surowców ilastych w kontekście oceny wykorzystania ich jako pucolan wypalanej, mogącej pełnić rolę składnika głównego cementów powszechnego użytku. Zaproponowany do przedstawienia eksperyment obejmował badania dotyczące możliwości stosowania tańszych i lokalnie dostępnych niskogatunkowych glin illitowo-wapiennych. Wypał w temperaturze 600-800°C powoduje zaburzenie struktury minerałów ilastych, a w konsekwencji wzrost ich reaktywności w środowisku bogatym w jony wapnia. W pracy dokonano sprawdzenia różnych warunków wypału, nie przekraczających jednak temperatury rozkładu węglanu wapnia obecnego w glinie (23%). Badania przeprowadzono w oparciu o wykonane w laboratorium cementy zawierające w swoim składzie sumarycznie 0-30% wypalanej gliny i/lub popiołu lotnego oraz żużla wielkopiecowego jako składników głównych w spoiwach referencyjnych. Zbadano wpływ wypalanej gliny na właściwości cementów, z których sporządzono zaprawy normowe, jak również dokonano oceny wpływu tego materiału na proces hydratacji, w tym rodzaj powstających produktów i mikrostrukturę stwardniałej matrycy cementowej. W badaniach wykazano ograniczony negatywny wpływ prażonej gliny na reologię

zapraw cementowych zawierających ten materiał oraz efekt wydłużenia czasu wiązania porównywalny z efektem wywołanym dodatkiem tożsamej ilości popiołu lotnego. Obecność wypalanej gliny wpłynęła na uzyskanie ciepła hydratacji zbliżonego do ciepła charakterystycznego dla cementu zawierającego tożsamą ilość żużla wielkopieczowego. Uzyskane wyniki wykazały wyższą wodożądność cementów zawierających dodatek wypalanej gliny w odniesieniu do cementów zawierających inne składniki nieklinkierowe, natomiast próbki po 28 dniach dojrzewania cechowała wyższa o około 22% wytrzymałość na ściskanie niż próbki z analogiczną ilością popiołu lotnego krzemionkowego. W oparciu o wyniki badań składu mineralnego hydratyzujących zaczynów po różnych czasie, efekt ten powiązano z synergicznym działaniem zawartego w glinie węglanu wapnia oraz reaktywnej formy metakallitu, których reakcja doprowadziła do powstania karboglinianów. Właściwości użytkowe wszystkich przygotowanych do badań cementów zawierających wypaloną glinę spełniły kryteria normy EN 197-1 dla cementów powszechnego użytku.

## Abstract

The issue of high carbon dioxide emissions associated with cement production and limited availability of blast furnace slag and fly ash necessitates the search of alternative cement compounds. One of the already developed technologies is the use of calcined clay minerals, but in the current literature studies show the results of the use of mainly high-grade kaolinite deposits (LC<sub>3</sub> cements), the availability of which in Poland is limited and its price is up to three times higher than Portland cement. This has led to attempts at thermal activation of other clay raw materials to assess their use as calcined pozzolana that could be used as the main cement component. In this study, the proposed experiment includes research on the possibility of using cheaper, locally available low-grade illite-limestone clays. Calcination at 600-800°C alters the structure of clay minerals and, consequently, increases their reactivity in Ca<sup>2+</sup> rich systems. In this study, the calcination parameters were tested and selected for further study, keeping it below the decomposition temperature of calcium carbonate due to its high content in raw clay (23%). The study was carried out with laboratory prepared cements containing a total of 0-30% of calcined clay and/or fly ash and blast furnace slag in their composition to compare the influence of these components. The effect of calcined clay on mortar properties and hydration process was studied, as well as on the composition and microstructure of hardened cement matrix. The research showed a limited negative effect on rheology and an effect of prolonging the setting time comparable to binders with the addition of the same amount of fly ash. The presence of calcined clay affected the hydration heat of the binders in a manner similar to that observed for cement containing blast furnace slag. The tests showed an increase in the heat of hydration with the addition of calcined clay, while the samples after 28 days of curing had approximately 22% higher compressive strength than those with an equivalent amount of fly ash. On the basis of the mineral composition of the hydrated cement pastes after various curing times, this effect was linked to the synergistic effect of the calcium carbonate contained in the clay and the reactive form of metakallite, whose reaction led to the formation of carboaluminates. The performance properties and durability of all studied binders containing calcined clay met the criteria of the EN 197-1 standard for general use cements. The study showed that calcined low-grade illite-limestone clays are a potential alternative to the currently used cement components.

## 1. Wstęp

W związku z ogólnosiwiatowym dążeniem do ograniczenia emisji dwutlenku węgla, przemysł cementowy, będąc jedną z gałęzi gospodarki o wysokim śladzie węglowym, od dekad poszukuje sposobów redukcji negatywnego wpływu swojej działalności na środowisko naturalne [1]. Jednym z głównych kierunków jest obniżanie zawartości klinkieru portlandzkiego w spoiwie, zastępując go dodatkami mineralnymi tzw. SCM (*ang. Supplementary Cementitious Materials*) [2–4], których stosowanie wiąże się z szeregiem korzyści ekologicznych, a także modyfikacją właściwości cementów, poszerzając tym samym ich możliwości aplikacyjne w wielu typach konstrukcji. Obecnie najpowszechniej stosowanymi w Polsce składnikami nieklinkierowymi spoiw cementowych są żużle wielkopiecowe oraz popioły lotne krzemionkowe, których dostępność stopniowo maleje, przez co ich stosowanie w najbliższych dekadach może zostać istotnie ograniczone [5]. W ostatnich latach znacząco rozwinięto badania nad otrzymywaniem reaktywnych pucolan poprzez wypał glin. Norma europejska PN-EN 197-1 przewiduje stosowanie naturalnych pucolan (P) oraz pucolan wypalanych (Q) do 35% masy składników głównych w masie cementów CEM II. Właściwości pucolanowe tych materiałów pozwalają, podobnie jak np. popioły lotne krzemionkowe, na uzyskiwanie przez zawierające je cementy właściwości specjalnych, tj. np. odporności na siarczany (HSR).

W szeroko dostępnych w literaturze wynikach badań skupiano się głównie na aktywacji termicznej przede wszystkim surowców kaolinitowych. Ich obecność w zaczynie cementowym prowadzi do powstawania fazy C-A-S-H a także karboglinianów jako produktu reakcji fazy glinokrzemianowej z węglanem wapnia w obecności wodorotlenku wapnia [6,7]. Synergiczne oddziaływanie tych składników skutkuje zagęszczeniem mikrostruktury dzięki krystalizacji karboglinianów wewnątrz porów w stwardniałym już zaczynie cementowym, a także poprzez efekt nukleacji oraz wypełniacza. Wypalone gliny stanowią alternatywę dla powszechnie stosowanych składników nieklinkierowych, jednak opłacalność ich użytkowania w Polsce może być ograniczona głównie ze względu na słabą dostępność odpowiednich złóż kaolinitowych, a także wysokie zapotrzebowanie innych gałęzi przemysłu na ten surowiec, m.in. przemysłu ceramicznego i papierniczego. Z tego względu istnieje potrzeba badania możliwości aktywacji termicznej lokalnie dostępnych niskogatunkowych złóż [8–13], zawierających w swoim składzie inne minerały ilaste, takie jak montmoryllonit, illit czy muskowit [14–17].

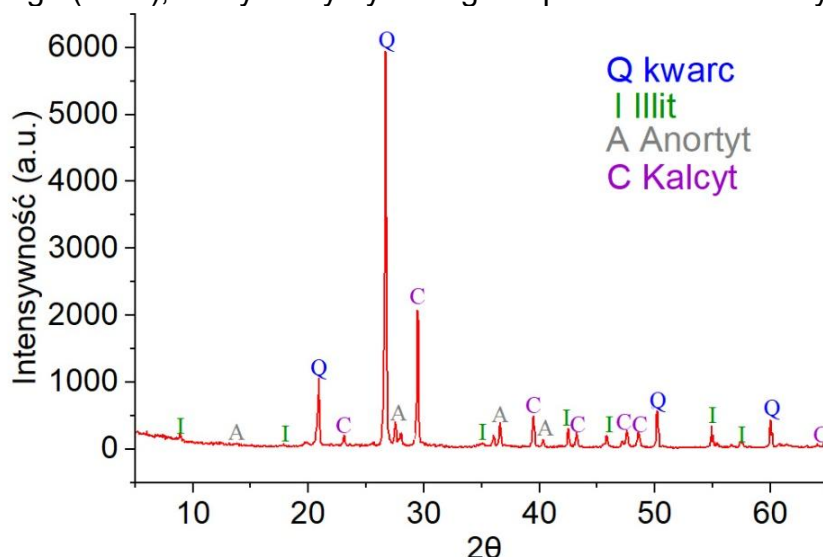
Minerały ilaste posiadają budowę pakietową, składającą się z naprzemiennie leżących warstw oktaedrycznych  $[AlO_6]$  oraz tetraedrycznych  $[SiO_4]^{4-}$ . Fakt ten powoduje, że pomiędzy warstwy wnikają cząsteczki wody, odpowiadając na wysoką wodożądność, a także obce jony (m.in.  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), które modyfikują właściwości użytkowe glin oraz warunki ich wypału. Obróbka termiczna minerałów ilastych przebiega czteroetapowo. Najpierw, w temperaturze poniżej  $400^{\circ}C$  dochodzi do dehydratacji, czyli usunięcia cząsteczek wody z przestrzeni międzypakietowej, a następnie do dehydroksylacji, której skutkiem jest zerwanie wiązań między pakietami i zaburzenie struktury warstwowej. W temperaturze  $600-800^{\circ}C$  następuje proces amorfizacji, czyli zaburzenia uporządkowania struktury bliskiego zasięgu. Jest to etap kluczowy podczas wypału, ponieważ prowadzi on do gwałtownego wzrostu reaktywności materiału. Temperatura amorfizacji różni się w zależności od typu

minerału ilastego zawartego w wypalonym surowcu [18]. Wypalanie minerałów ilastych powyżej temperatury amorfizacji powoduje rekrytalizację, a w konsekwencji osłabienie reaktywności [19].

Jednym z minerałów ilastych szeroko rozpowszechnionych w skorupie ziemskiej jest illit, którego temperatura amorfizacji rośnie wraz z zawartością jonów potasu w jego strukturze, wahając się w przedziale 700-850°C [20,21]. Mineral ten wykazuje umiarkowane zdolności do utraty krystaliczności, co skutkuje niższą reaktywnością niż w przypadku prażonego kaolinitu. W literaturze wpływ illitu najczęściej określany jest jako inertny [14], a wzrost wytrzymałości w przypadku spoiw z jego udziałem przypisany jest głównie efektowi wypełniacza i nukleacji produktów hydratacji na drobnych ziarnach tego minerału. W niniejszej pracy wykazano, że dobór odpowiednich warunków wypału pozwala na uzyskanie reaktywnej fazy metailitu, którego reakcja z węglanem wapnia doprowadziła do powstania karboglinianów.

## 2. Materiały badawcze, analiza i obróbka chemiczna surowców oraz składy badanych spoiw

Do badań użyto wyprodukowanego w warunkach przemysłowych cementu CEM I 42,5R, jako nośnika klinkieru cementowego, popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopiecowego oraz gliny w postaci urobku kopalnianego, którą poddano suszeniu w temperaturze 120°C, a następnie zmielono w młynie kulowym do powierzchni 5070 cm<sup>2</sup>/g wg Blaine'a. Skład chemiczny surowców określony zgodnie z normą PN-EN 196-2 przedstawiono w tabeli 1. Dla pozyskanej gliny wykonano analizę termiczną oraz analizę dyfraktograficzną promieniowania rentgenowskiego (XRD), a uzyskany dyfraktogram przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Dyfraktogram surowej gliny

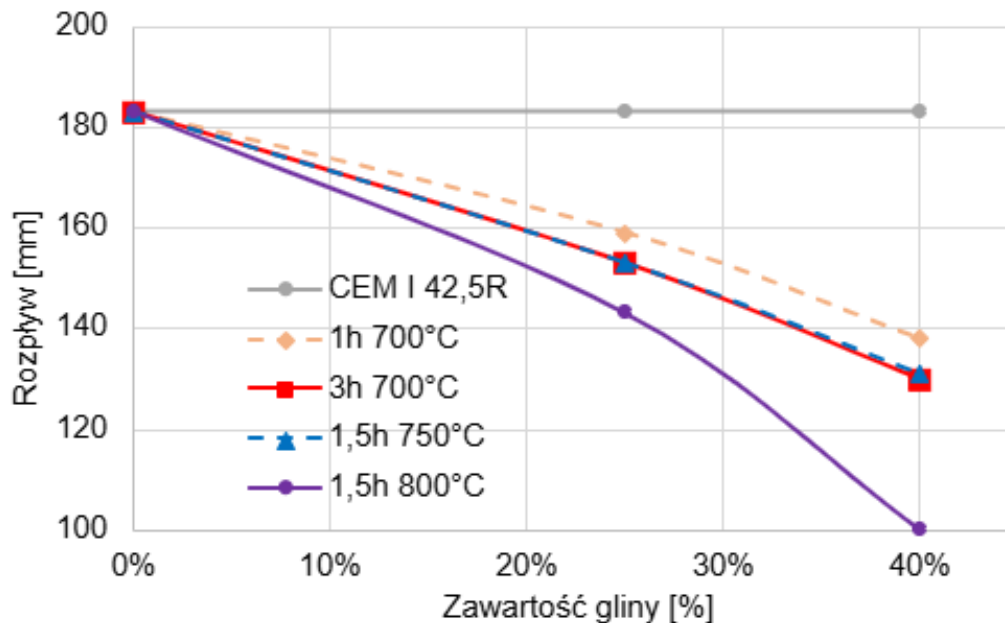
Tabela 1. Skład chemiczny surowców użytych do badań

| Materiał                     | Zawartość składnika [% masy] |                  |                                |                                |       |      |                 |
|------------------------------|------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|
|                              | Straty<br>prażenia           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> |
| CEM I 42,5R                  | 2,05                         | 19,37            | 5,57                           | 4,25                           | 62,90 | 1,07 | 3,60            |
| Gлина illitowo-<br>wapienna  | 13,01                        | 60,00            | 5,64                           | 3,37                           | 12,60 | 2,30 | 0,10            |
| Popiół lotny<br>krzemionkowy | 2,69                         | 51,31            | 30,44                          | 5,94                           | 3,59  | 1,14 | 0,29            |
| Żużel<br>wielkopieczowy      | -                            | 39,20            | 8,27                           | 0,87                           | 42,20 | 6,23 | 0,16            |

Analiza składu fazowego oraz chemicznego surowej gliny pokazała, że badany surowiec zawierał niską zawartość minerałów ilastych w postaci illitu (ok. 23%), wysoką zawartość krzemionki w postaci kwarcu (53%) oraz stosunkowo dużą ilość węglanu wapnia w glinie (23%), co ograniczyło warunki jej prażenia przy wstępnym założeniu uniknięcia rozkładu termicznego CaCO<sub>3</sub> w procesie obróbki termicznej. W związku z powyższym ostatecznie wykonano cztery próby prażenia gliny w zakresie temperatury 700-800°C. Warunki wypału surowca, jak również uzyskane wielkości aktywności pucolanowej oznaczonej zgodnie z normą PN-EN 450-1 (jak dla popiołów lotnych krzemionkowych przewidzianych jako dodatek do betonu) zanotowano w tabeli 2. Następnie przeprowadzono badanie konsystencji zapraw zawierających 25% i 40% wypalanej gliny w masie spoiwa przy pomocy stolika do badania rozplywu zgodnie z normą PN-EN1015-3, a wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Tabela 2. Wyniki aktywności pucolanowej gliny po procesie wypału w zadanych warunkach

| Oznaczenie<br>próbki | Czas<br>prażenia<br>[min] | Temperatura<br>prażenia [°C] | Wskaźnik aktywności pucolanowej [%] |              |
|----------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------|
|                      |                           |                              | Po 28 dniach                        | Po 90 dniach |
| 1h700°C              | 60                        | 700                          | 75,24                               | 73,25        |
| 3h700°C              | 180                       | 700                          | 78,24                               | 83,12        |
| 1,5h750°C            | 90                        | 750                          | 84,26                               | 83,56        |
| 1,5h800°C            | 90                        | 800                          | 89,38                               | 82,63        |



Rys. 2. Wpływ warunków obróbki termicznej gliny oraz jej zawartości na rozptyw zaprawy normowej

Uzyskane wyniki badań składu fazowego, aktywności pucolanowej oraz konsystencji pozwoliły na wybór gliny wyprażonej w temperaturze 750°C w czasie 90 minut (1,5h750) jako tej o najkorzystniejszych właściwościach. Próbkę tą wykazywała najwyższy współczynnik aktywności pucolanowej w długim okresie dojrzewania (po 90 dniach), a także jej użycie nie powodowało znaczącego pogorszenia konsystencji zaprawy normowej. Dodatkowo, proces wypału w temperaturze 750°C nie spowodował rozkładu termicznego węgla wapnia, co było dodatkowym czynnikiem mającym wpływ na wielkość śladu węglowego spoiwa z tym dodatkiem. Na tej podstawie wykonano spoiwa zawierające wypaloną glinę 1,5h750 (G). Uzyskiwane właściwości odnoszono do kilku spoiw: cementu referencyjnego CEM I 42,5R, który posłużył do przygotowania spoiw zawierających wypaloną glinę 1,5h750, a przede wszystkim cementów zawierających popiół lotny krzemionkowy (P) lub zmielony granulowany żużel wielkopiecowy (Z). Spoiwa przygotowano poprzez współmielenie w młynie kulowym (przez 20 minut) składników (w postaci drobnoziarnistych proszków) zgodnie ze składem przedstawionym w tabeli 3.

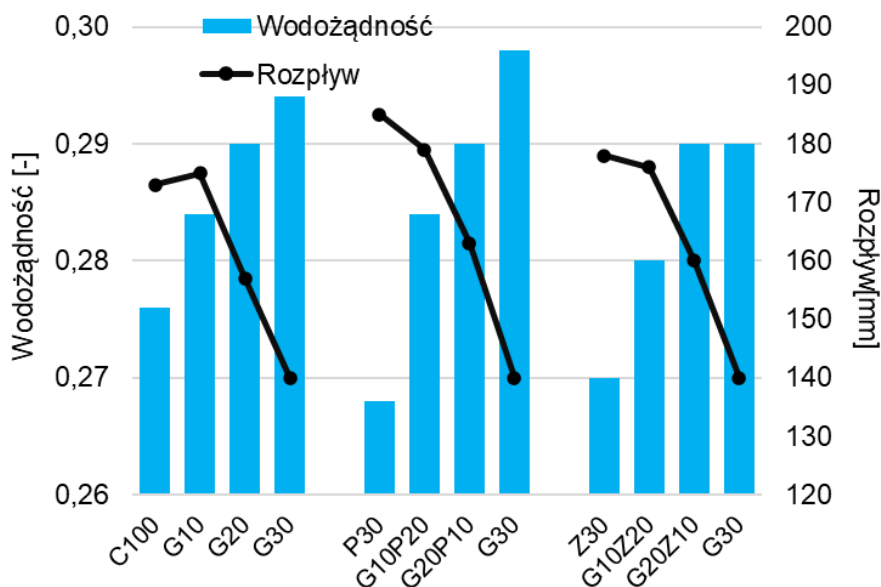
Tabela 3. Udziały poszczególnych składników w przygotowanych spoiwach cementowych

| Oznaczenie spoiwa | CEM I 42,5R [%] | Wypalona glina [%] | Popiół lotny krzemionkowy [%] | Żużel wielkopiecowy [%] |
|-------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------|
| C100              | 100%            | -                  | -                             | -                       |
| G10               | 90%             | 10%                | -                             | -                       |
| G20               | 80%             | 20%                | -                             | -                       |
| G30               | 70%             | 30%                | -                             | -                       |
| P10               | 90%             | -                  | 10%                           | -                       |
| P10               | 80%             | -                  | 20%                           | -                       |
| P30               | 70%             | -                  | 30%                           | -                       |
| G10P20            | 70%             | 10%                | 20%                           | -                       |
| G20P10            | 70%             | 20%                | 10%                           | -                       |
| Z30               | 70%             | -                  | -                             | 30%                     |
| G10Z20            | 70%             | 10%                | -                             | 20%                     |
| G20Z10            | 70%             | 20%                | -                             | 10%                     |

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Wodożądności spoiw i konsystencje cementowych zapraw normowych

Oznaczenie wodożądności cementów polegało na ustaleniu wielkość stosunku masy wody do masy badanego spoiwa dla uzyskania zaczynu o tzw. normowej konsystencji, wymaganej dla oceny czasu wiązania cementów wg EN 196-3. Konsystencje zapraw mierzono za pomocą stolika rozplýwu zgodnie z normą PN-EN 1015-3 bezpośrednio po zakończeniu mieszania składników. Wyniki obu tych badań zaprezentowano na rysunku 3.

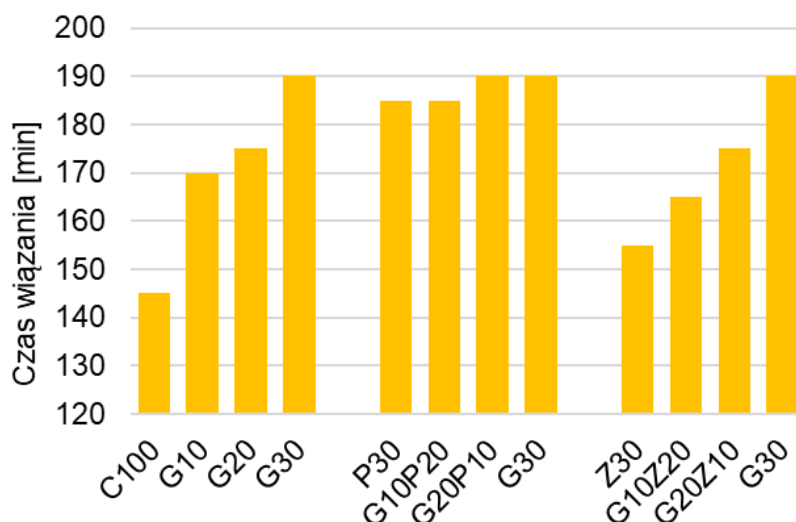


Rys. 3. Wpływ udziału składników spoiw na zapotrzebowanie na wodę oraz konsystencję zaprawy normowej

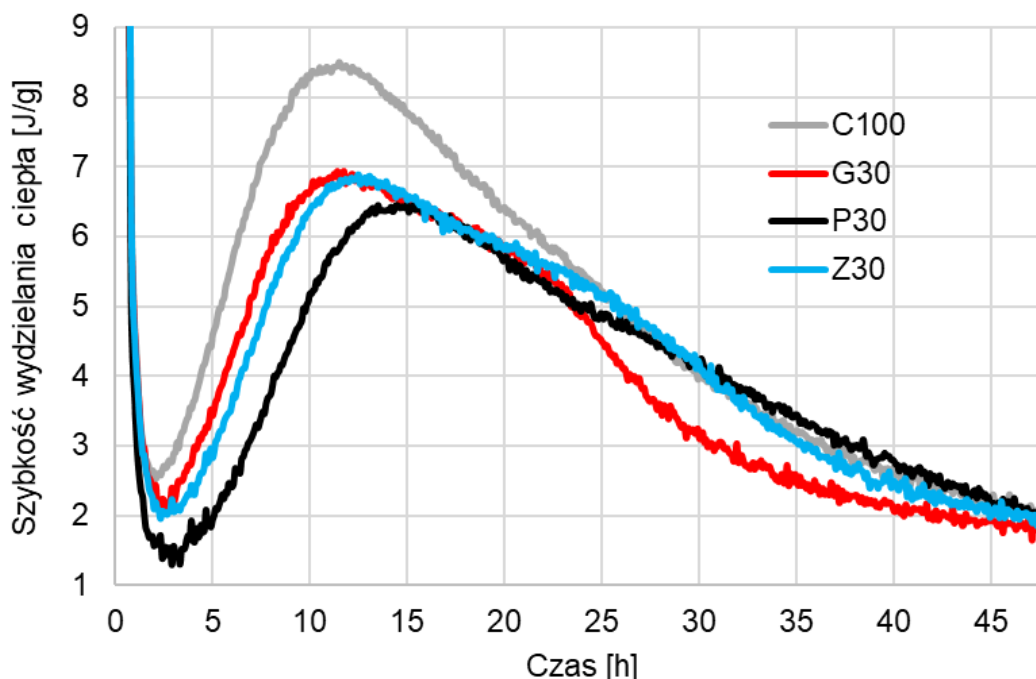
Zarówno zwiększone zapotrzebowanie na wodę, jak również ograniczenie rozptywu zapraw wraz ze wzrostem zawartości prażonej gliny w masie spoiwa wynika z wysokiej powierzchni właściwej gliny, co jest bezpośrednio związane w warstwową budową minerałów ilastych i występowaniem tzw. powierzchni wewnętrznej. Dodatkowo, efekt ten jest wzmożony dzięki wysokiej podatności składników gliny na mielenie, a zatem osiągnięcia drobniejszego rozkładu wielkości cząstek podczas współmielenia składników spoiwa. Wielkość wskaźnika w/c pomiędzy skrajnymi ilościami prażonej gliny w zakresie 0-30% zmienia się w dość ograniczonym zakresie z 0,276 do 0,294 (wzrost o 6,5%). W rozpatrywanym zakresie dozowania prażonej gliny jako składnika głównego cementów, obserwowane zmiany właściwości reologicznych (spadek rozptywu z 173mm do 140mm) nie eliminują możliwości praktycznego stosowania takich spoiw, choć mogą być mniej akceptowalne w wielu aplikacjach. Analiza wyników pokazuje, że do 10% zawartości prażonej gliny w masie spoiwa spadek konsystencji zaprawy nie jest obserwowany.

### 3.2. Szybkość hydratacji i czas wiązania cementów

Badanie początku czasu wiązania wykonanych cementów wykonano przy użyciu aparatu Vicata zgodnie z normą PN-EN 196-3+A1:2011, a wyniki zaprezentowano na rysunku 4. Oznaczenia wielkości ciepła hydratacji spoiw oraz szybkości jego wydzielania w pierwszych 72 godzinach wykonano z użyciem mikrokalorymetru semiadiabatycznego LIMES 2011. Próbkę stanowiły zaczyny cementowe o współczynniku w/c wynoszącym 0,5. Zestawienia wyników badań ciepła hydratacji zaprezentowano na rysunku 5.



Rys. 4. Czas początku wiązania spoiw w zależności od ich składu

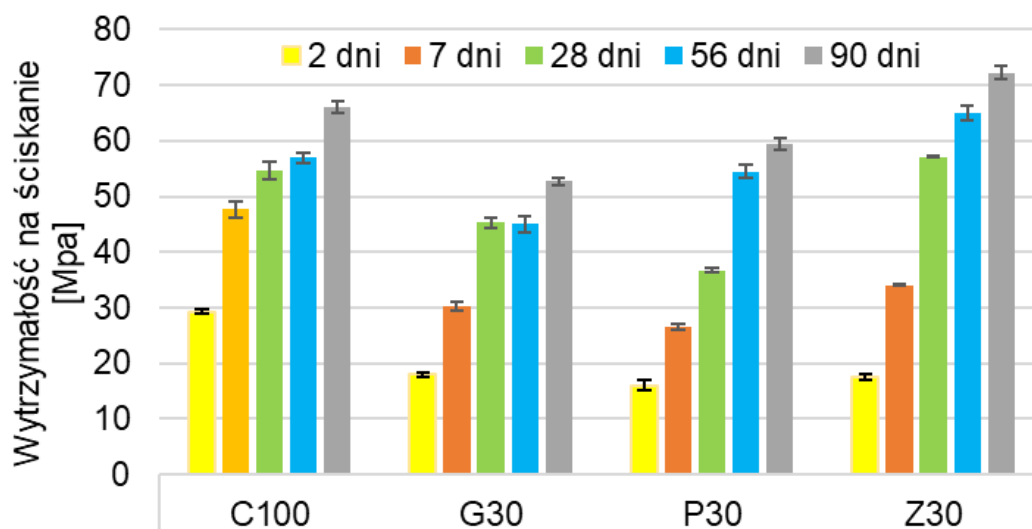


Rys. 5. Szybkość wydzielania ciepła w trakcie pierwszych 48 godzin hydratacji spoiw

Obecność wypalanej gliny w cemencie modyfikuje proces hydratacji spoiw. Powoduje wydłużenie czasu wiązania wraz ze wzrostem jej zawartości w masie spoiwa od 145 minut (C100 – cement referencyjny), do 190 minut w przypadku 30% udziału tego składnika. Efekt ten jest porównywalny do działania krzemionkowego popiołu lotnego. Pomimo tego, że spośród badanych dodatków to prażona glina w największym stopniu wpłynęła na opóźnienie czasu wiązania, szybkość wydzielania ciepła była największa, cechując się także najkrótszym czasem indukcji. Krzywa szybkości wydzielania ciepła spoiwa z dodatkiem wypalanej gliny w ciągu pierwszych 24 godzin hydratacji była zbliżona do krzywej reprezentującej taki sam dodatek żużla wielkopieczowego, natomiast w drugiej dobie hydratacji wydzielanie ciepła było najniższe spośród badanych spoiw.

### 3.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie wykonanych cementów określono zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 196-1:2016. Wyniki badania cementu referencyjnego CEM I 42,5R oraz spoiw z 30% udziałem dodatków po 2, 7, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania zaprezentowano na rysunku 6.

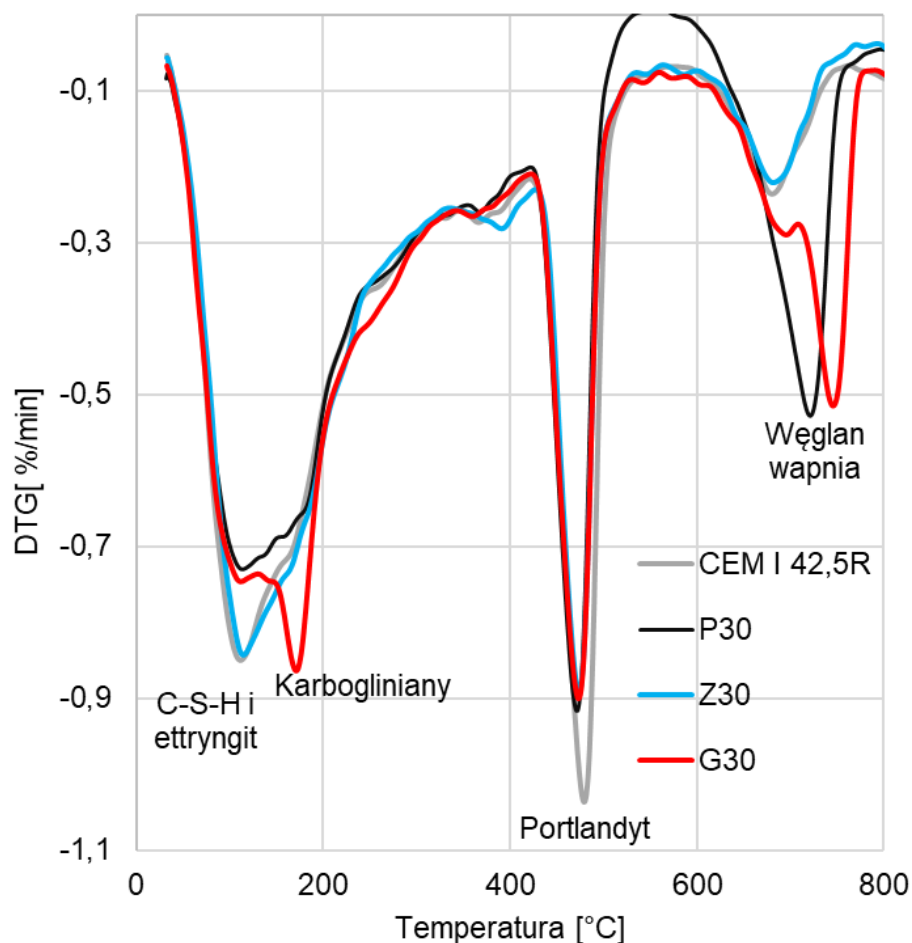


Rys. 6. Rozwój wytrzymałości na ściskanie cementu zawierającego 30% prażonej gliny na tle cementów referencyjnych zawierających tożsamy udział popiołu lotnego krzemionkowego lub żużla wielkopiecowego, jak również cementu wyjściowego.

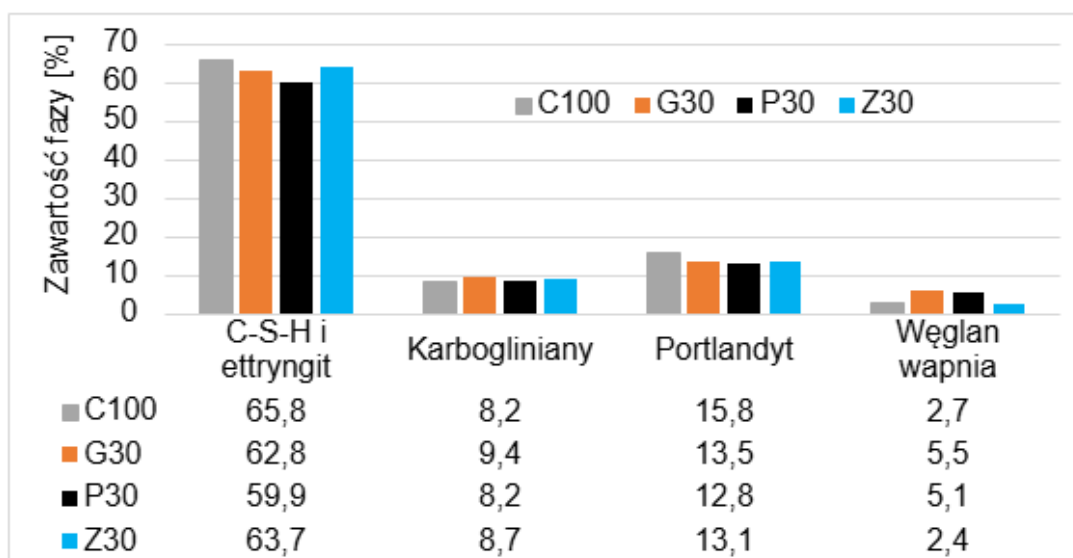
Obecność wypalanej gliny w cemencie spowodowała obniżenie jego wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z cementem referencyjnym CEM I 42,5R w każdym okresie dojrzewania. Równocześnie, cement ten wykazał wyższą wytrzymałość wczesną, tj. po 2 i 7 dniach, niż cementy zawierające tożsamą ilość popiołu lotnego lub żużla wielkopiecowego. Po dłuższych czasach dojrzewania szybkość narastania wytrzymałości cementu zawierającego wypaloną glinę okazała się jednak mniejsza niż w przypadku cementów zawierających pozostałe wymienione składniki. Należy jednak podkreślić, że po 28 dniach dojrzewania zaprawy z 30% zawartością wypalanej gliny osiągnęły o 23,4% wyższą tzw. wytrzymałość normową na ściskanie niż zaprawa z taką samą ilością popiołu lotnego krzemionkowego.

### 3.4. Charakterystyka stwardniałej matrycy cementowej

Składy stwardniałych matryc cementowych (rysunek 8) oszacowano na podstawie wielkości ubytków masy uzyskanych podczas analizy termicznej DTA/TG zaczynów po 28 dniach dojrzewania. Zestawienie krzywych DTG pokazujących w sposób pośredni różnice składu produktów hydratacji cementów przedstawia rysunek 7. Próbkę poddane analizie uzyskano na drodze zatrzymania procesów hydratacyjnych przy pomocy pompy próżniowej.



Rys. 7. Analiza termiczna DTG stwardniałych zaczynów po 28 dniach dojrzewania



Rys. 8. Zawartość faz w stwardniałych zaczynach cementowych po 28 dniach dojrzewania [22]

Analiza termiczna DTA/TG wykazała, że ubytek masy w temperaturze 160-190°C odpowiadający rozkładowi termicznemu karboglinianów, w przypadku stosowania wypalanej gliny był najwyższy, co świadczy, że część tej fazy jest efektem reakcji węglanu wapnia z fazą glinokrzemianową pochodzącą z gliny. Nie mniejszy udział fazy C-S-H i ettringitu w porównaniu z cementem zawierającym pucolanę w postaci popiołu lotnego krzemionkowego potwierdza również, że obecność wypalanej gliny sprzyja tworzeniu się tych faz w stopniu nie mniejszym niż powszechnie stosowanego popiołu lotnego. Pozwala to stwierdzić, że zawarty w użytej do badań glinie illit uległ aktywacji termicznej. Poziom zawartości portlandytu (480°C) w stwardniałym cemencie zawierającym wypaloną glinę okazał się być zbliżony do udziału w zaczynach cementowych zawierających krzemionkowy popiół lotny lub żużel wielkopiecowy. Dodatkowo, zawartość gliny wiązała się ze wzrostem udziału nieprzereagowanego węglanu wapnia (700-800°C), którego źródłem była wprowadzona do spoiwa glina zawierająca aż 23% CaCO<sub>3</sub>. Jednak udział tego składnika był mniejszy niż wynika to z ilości wprowadzonej wraz z prażoną gliną, co świadczy o jego częściowym przereagowaniu z fazą glinokrzemianową.

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone badania spoiw zawierających wypaloną glinę miały na celu weryfikację możliwości stosowania niskogatunkowych złóż glin jako alternatywnych składników cementów powszechnego użytku. Analiza przedstawionych wyników pozwala na sformułowanie poniższych wniosków:

- ☐ niskogatunkowe złoża zawierające stosunkowo niską zawartość minerału ilastego jakim jest illit wykazują zdolność do termicznej aktywacji, skutkującej uzyskaniem aktywności pucolanowej składnika ilastego w spoiwach cementowych; przeprowadzone badania potwierdziły, że składnik ten wchodzi w reakcję z węglanem wapnia tworząc między innymi karbogliniany, a tym samym modyfikując skład i mikrostrukturę stwardniałej matrycy cementowej;
- ☐ obecność wypalanej gliny illitowej w cemencie sprzyja wyższej wodożądności, a w konsekwencji także mniej korzystnym właściwościom reologicznym zapraw normowych; wpływ prażonych glin na wydłużenie czasu wiązania jest porównywalny z efektem wywołanym stosowaniem popiołów lotnych krzemionkowych. Przebieg krzywej wydzielania ciepła spoiwa z dodatkiem wypalanej gliny podczas reakcji z wodą jest zbliżony do krzywej reprezentującej spoiwo z dodatkiem żużla wielkopiecowego, cechując się jedynie krótszym czasem indukcji; krzywa wydzielania ciepła odzwierciedla także tempo narastania wytrzymałości, gdyż cementy z tym dodatkiem osiągają wyższą wytrzymałość wczesną w porównaniu z cementem zawierającym popiół lotny krzemionkowy lub żużel wielkopiecowy, jednak po 28 dniach dojrzewania szybkość narastania wytrzymałości jest niższa;
- ☐ wszystkie badane cementy z dodatkiem niskogatunkowej gliny illitowo-wapiennej spełniły wymagania przewidziane w normie PN-EN 197 dla cementów

powszechnego użytku; pozwala to stwierdzić, że materiał ten stanowi alternatywę dla popiołów lotnych krzemionkowych, wpływając na utrzymanie ograniczonego śladu węglowego spoiw, a także możliwość wykorzystywania lokalnych surowców jako reaktywnych pucolan.

Prace związane z realizacją badań i przygotowaniem artykułu były finansowane z subwencji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie – Projekt nr 16.16.160.557.

## 5. Literatura

- [1] A. Marmier, Decarbonisation Options for the Cement Industry., 2023. <https://doi.org/10.2760/174037>.
- [2] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, S. Maity, Calcined clay limestone cements (LC3), Cem Concr Res 114 (2018) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>.
- [3] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, Cem Concr Res 42 (2012) 1579–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>.
- [4] H. Wang, P. Hou, Q. Li, S. Adu-Amankwah, H. Chen, N. Xie, P. Zhao, Y. Huang, S. Wang, X. Cheng, Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement, Constr Build Mater 282 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122648>.
- [5] G.A. Blengini, C.E.L. Latunussa, U. Eynard, C. Torres de Matos, D. Wittmer, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, D. Blagoeva, F. Mathieux, D. Pennington, Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report, 2020. <https://doi.org/10.2873/904613>.
- [6] G. Argin, B. Uzal, Enhancement of pozzolanic activity of calcined clays by limestone powder addition, Constr Build Mater 284 (2021) 122789. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.122789>.
- [7] T.R. Muzenda, P. Hou, S. Kawashima, T. Sui, X. Cheng, The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3, Cem Concr Compos 107 (2020) 103516. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2020.103516>.
- [8] N. Blouch, K. Rashid, I. Zafar, M. Ltifi, M. Ju, Prioritization of low-grade kaolinite and mixed clays for performance evaluation of Limestone Calcined Clay Cement (LC3): Multi-criteria assessment, Appl Clay Sci 243 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107080>.
- [9] A.H. Ahmed, S. Nune, M. Liebscher, T. Köberle, A. Willomitzer, I. Noack, M. Butler, V. Mechtcherine, Exploring the role of dilutive effects on microstructural development and hydration kinetics of limestone calcined clay cement (LC3) made of low-grade raw materials, J Clean Prod 428 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139438>.
- [10] D. Zhao, R. Khoshnazar, Microstructure of cement paste incorporating high volume of low-grade metakaolin, Cem Concr Compos 106 (2020) 103453. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103453>.
- [11] D. Zheng, X. Liang, H. Cui, W. Tang, W. Liu, D. Zhou, Study of performances and microstructures of mortar with calcined low-grade clay, Constr Build Mater 327 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126963>.

- [12] N. Blouch, K. Rashid, M. Ju, Exploring low-grade clay minerals diving into limestone calcined clay cement (LC3). Characterization-hydration-performance, *J Clean Prod* 426 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139065>.
- [13] A. Zolfagharnasab, A.A. Ramezaniapour, F. Bahman-Zadeh, Investigating the potential of low-grade calcined clays to produce durable LC3 binders against chloride ions attack, *Constr Build Mater* 303 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124541>.
- [14] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cem Concr Res* 41 (2011) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>.
- [15] S. Hollanders, R. Adriaens, J. Skibsted, Ö. Cizer, J. Elsen, Pozzolanic reactivity of pure calcined clays, *Appl Clay Sci* 132–133 (2016) 552–560. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>.
- [16] A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays, *Cem Concr Compos* 37 (2013) 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>.
- [17] C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects, *Cem Concr Res* 25 (1995) 1691–1702. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00165-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00165-4).
- [18] A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K.L. Scrivener, F. Martirena, Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration, *Appl Clay Sci* 108 (2015) 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028>.
- [19] F. Zunino, K. Scrivener, Reactivity of kaolinitic clays calcined in the 650 °C–1050 °C temperature range: Towards a robust assessment of overcalcination, *Cem Concr Compos* 146 (2024) 105380. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105380>.
- [20] C. He, E. Makovicky, B. Øsbæck, Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite, *Appl Clay Sci* 9 (1995) 337–354. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00033-M](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00033-M).
- [21] V.L. Bonavetti, C.C. Castellano, E.F. Irassar, Designing general use cement with calcined illite and limestone filler, *Appl Clay Sci* 230 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106700>.
- [22] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, CRC Press (2016), ISBN: 9781498738651