

Znaczenie cynku w produkcji cementu portlandzkiego

Importance of zinc in Portland cement production

Wiesław Kurdowski^{1,*}, Paweł Zajd²

¹Cement Wapno Beton Foundation

²Górażdże Cement S.A.

*Corresponding Author: W. Kurdowski, e-mail: wieslaw.kurdowski@polskicement.pl

Streszczenie

W doświadczeniach laboratoryjnych stwierdzono nieoczekiwany wpływ dodatku cynku, który przyspieszył proces wiązania cementu portlandzkiego. Ten nietypowy wpływ cynku został spowodowany przez dodatek anhydrytu II, jako regulatora wiązania cementu, przez jego producenta. Anhydryt II rozpuszcza się bardzo powoli i stężenie jonów siarczanowych w zaczynie hydratyzującego cementu było bardzo małe. Natomiast cynk rozpuścił się bardzo szybko, a powstający wodorotlenek strącał się na powierzchni kryształów C_3A , utrudniając powstawanie ciągłej warstwy ettringitu. Ettringit powstawał w tych warunkach w wolnych przestrzeniach w roztworze, łącząc ziarna cementu, powodując szybkie wiązanie „ettringitowe”. Natomiast, kryształy alitu pozostają ciągle pokryte bezpostaciową warstewką $Zn(OH)_2$, i w tych warunkach okres indukcji reakcji z wodą tej fazy, pozostaje bez zmian. Przedłużenie tego okresu rośnie ze zwiększeniem dodatku cynku.

Słowa kluczowe: cement portlandzki, cynk, ettringit, hydratacja

Summary

In laboratory experiments, we found the unexpected influence of zinc addition, which was the acceleration of the Portland cement setting. This untypical cement behaviour was caused by the addition of anhydrite II as the setting time regulator, by its producer. Anhydrite II dissolves very slowly and the sulphate ions concentration in the paste of the hydrating cement, was very low. However, zinc was soluted very quickly and its hydroxide precipitated on the surface of C_3A crystals, limiting the formation of the continuous ettringite layer. Thus, ettringite is formed in the free areas in the solution, linking the cement grains, with the formation of the quick “ettringite” setting. Ettringite precipitated in the free areas within the solution, binds to the cement grains and causes the ‘quick’ setting of ettringite. However, the alite crystals remain continuously covered by the amorphous layer of $Zn(OH)_2$, and under this condition the induction period with water reaction of this phase remains hang-up. The elongation of this period is increasing with the increase in the addition of zinc.

Keywords: ettringite, hydration, Portland cement, zinc

1. Wprowadzenie

Zastosowanie alternatywnych paliw i różnych odpadów, między innymi pyłów z huty żelaza, w celu korekcji modułu glinowego w zestawie surowcowym, powoduje znaczne zwiększenie w klinkierze, i równocześnie w cemencie zawartości metali ciężkich. Wystarczy podać, że udział paliw alternatywnych zwiększył się w przemyśle cementowym w Polsce do około 65% i wykazuje dalszą tendencję wzrostową. W związku z tym prowadzi się na świecie liczne badania wpływu tych metali na proces produkcji klinkieru i właściwości cementu (1-15).

1. Introduction

The application of alternative fuels and different wastes, among others, of dusts from copperworks, in order of the correction of aluminium modulus in the raw materials set up, a great increase in clinker and simultaneously in cement of the heavy metals is causing. It is sufficient to state that the share of alternative fuels was increasing in the cement industry in Poland by about 65% and a further increasing tendency is visible. In connection with this situation, there are many research studies on the influence of these metals on clinker production and on the cement properties (1-15).

W cementach wytwarzanych w Polsce największy wzrost dotyczy cynku, którego zawartość zwiększyła się w stosunku do roku 2005 dziesięciokrotnie (16). Zdarza się, że zawartość cynku przekracza 0,3%, są to jednak przypadki wyjątkowe (17). Średnia zawartość cynku jest dziesięciokrotnie mniejsza i wynosi około 0,05% (17). W tablicy 1 podano występujące w klinkierach produkowanych w Polsce zawartości metali ciężkich, przy czym największy przyrost dotyczy cynku, ołowiu, miedzi i glinu. Duże wahania wykazuje także chrom, jednak jest on objęty szczególną kontrolą, ponieważ zawartość chromu(VI) nie może przekraczać w cemencie 5 ppm. Jego ilość jest zmniejszana do Cr(III), głównie przez dodatek siarczynu żelaza(II).

Zwiększenie zawartości cynku powoduje stosowanie, jako paliwa, zniszczonych opon samochodowych, a także pyłów z pieców hutniczych do produkcji miedzi, które są stosowane do korekcji modułu glinowego, w zestawie surowcowym. W oponach samochodowych, w których w związku z ich wzmocnieniem znajduje się kord, zawartość cynku wynosi około 6 000 ppm [0,6%]. W pyłe wielkopieczowy może wynosić nawet około 2% Zn. Szczególnie pył z wielkiego pieca hutniczego, jako składnik zestawu surowcowego, może znacznie zwiększyć zawartość cynku w klinkierze, nawet do 0,15%.

Zwiększenie zawartości cynku w cemencie spowodowało duże zainteresowanie w związku z jego wpływem na proces powstawania klinkieru z jednej strony, a z drugiej na właściwości cementu. Było to tym bardziej uzasadnione, że już w 1968 roku na Kongresie Chemii Cementu w Tokio, Lieber (18) przedstawił wyniki badań wpływu ZnO na proces hydrolizy alitu. Opóźniający mechanizm działania cynku polegał według Liebera (18) na powstawaniu uwodnionego cynkanu wapnia $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$, który tworzył warstewkę na ziarnach cementu i tym samym na kryształach alitu. Utrudniało to dostęp wody do ziaren cementu i opóźniało powstawanie fazy C-S-H. Początek wiązania cementu występował równocześnie z pojawieniem się refleksów tej fazy na rentgenogramie (18).

Inne wyjaśnienie, nieodpowiadające teorii Liebera (18), przedstawili Arliguie i in. (4, 19). W oparciu o przeprowadzone badania autorzy ci stwierdzili, że opóźnienie hydratacji, a więc i wiązania cementu, następuje w wyniku szybkiego powstawania bezpostaciowej warstewki $\text{Zn}(\text{OH})_2$, na kryształach alitu i C_3A . Powoduje to tylko niewielkie opóźnienie hydratacji glinianu wapnia, w związku z szybkim powstawaniem heksagonalnych hydratów glinianów wapnia. W związku z tym bezpostaciowy hydrat tlenku cynku nie może utworzyć ciągłej warstewki na powierzchni C_3A , gdyż występują na niej kryształki heksagonalnych glinianów wapnia. Natomiast kryształy alitu pozostają ciągle pokryte bezpostaciową warstewką $\text{Zn}(\text{OH})_2$, w związku z czym okres indukcji w reakcji z wodą tej fazy, ulega zahamowaniu. Wydłużenie tego okresu rośnie ze zwiększeniem dodatku cynku (4, 19). Również w przypadku klinkierów, w których cynk jest związany w fazach klinkierowych, ma on mniejszy wpływ na szybkość hydratacji cementów (20-22).

Opóźnienie hydratacji alitu ulega zakończeniu, gdy wodorotlenek cynku zaczyna reagować w zaczynie z jonami wapnia, których stężenie wzrasta i powoduje powstawanie uwodnionego cynka-

Tablica 1 / Table 1

ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W KLINKIERZE W LATACH 2000, 2005 I 2010

THE CONTENT OF CHOSEN HEAVY METALS IN THE CLINKER IN THE YEARS 2000, 2005 AND 2010

Metal	Content in particular years Zawartość w poszczególnych latach, ppm		
	2000	2005	2010
Cr	33	36	48
Cu	18	35	42
Ni	14	24	34
Pb	11	28	32
Zn	52	336	550*

*W ostatnich latach zdarzają się pojedyncze przypadki, w których zawartość Zn w próbkach klinkieru wynosi 1800, a nawet 3000 ppm

* In the last years the isolated accidents took place, in which the Zn content in the clinker samples are amounted 1800, or even 3000 ppm

In cements produced in Poland the highest increase is in zinc, the content of which was higher in relation to 2005 ten times (16). It happens that the zinc content is higher than 0.3%, however, there are unusual coincidences (17). The average zinc content is ten times lower and is equal to approximately 0.05% (17). In Table 1 the heavy metal content in the clinker produced in Poland, where the highest increase is regarding zinc, lead, cuprum, and aluminium. The high fluctuations also reveal chromium; however, it is taken under special control because the content of chromium (VI) cannot exceed in cement 5 ppm. Its content is lowered to Cr(III), chiefly by addition of iron(II).

The higher increase in zinc content is caused by application of worn tires as fuel and also the dusts from blast furnace for cuprum production, as the component used for aluminium modulus corrections, in the raw mix composition. In car tires, for their reinforcement the sword is used, the zinc content is about 6000 ppm – 0.6%. In the blast furnace dust, it can be even about 2% of Zn. Especially the metallurgical blast furnace dust, as a component of the raw mix for cement kilns, can significantly increase the zinc content in clinker, even to 0.15%.

Increasing the content of zinc in the cement has attracted a lot of interest due to its influence on the clinker formation process on the one hand, and on the properties of the cement on the other hand. It was all the more justified as already in 1968 at the Congress of Cement Chemistry in Tokyo, Lieber (18) presented the results of research on the influence of ZnO on the alite hydrolysis process. According to Lieber (18), the delaying mechanism of zinc action was based on the formation of hydrated calcium zincate $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$, which formed a layer on the cement grains and thus on the alite crystals. This hindered the access of water to the cement grains and delayed the formation of the C-S-H phase. The beginning of cement setting occurred simultaneously with the appearance of reflections of this phase on the X-ray image (18).

nu wapnia. Na rentgenogramie pojawiają się wówczas refleksy tej fazy, obok refleksów portlandytu (4, 19). Ważne znaczenie w wyjaśnieniu przebiegu tego okresu mają wyniki prac Arliguie i in. (4, 19), którzy wykazali, że szybki postęp hydratacji C₃A powoduje wzrost stężenia jonów wapnia, co jest równoznaczne ze zwiększeniem pH roztworu i przemianę bezpostaciowej warstewki Zn(OH)₂, w kryształy Ca[Zn(OH)₃]₂·2H₂O. Ułatwia to dostęp wody do alitu i kończy okres indukcji (4, 19).

Niezależnie od prac badawczych były już w Polsce przypadki znacznego opóźnienia wiązania cementu, spowodowane nieznacznym zanieczyszczeniem metalicznym cynkiem cementu w wagonach lub w samochodach – cysternach, przewożących to spoiwo luzem. Natomiast w laboratorium stwierdzono nietypowy przypadek znacznego przyspieszenia wiązania cementu, przy niewielkim dodatku metalicznego cynku. Podjęto badania wyjaśnienia przyczyn tego nietypowego wpływu cynku, w przypadku cementu przemysłowego, odpornego na siarczany.

2. Doświadczalne sprawdzenie wpływu cynku na proces wiązania cementu

Do przeprowadzenia doświadczeń wybrano przemysłowy cement, odporny na siarczany CEM I 52,5N SR3 NA. Cement ten miał ograniczoną zawartość sodu i potasu. W tym cemencie producent zastosował anhydryt II, jako regulatora procesu wiązania.

Innymi materiałami były: gips z odsiarczania spalin, anhydryt naturalny – anhydryt II, gips półwodny, uzyskany w warunkach przemysłowych, tlenek cynku ZnO, o stopniu czystości cz.d.a.

Skład chemiczny cementu podano w tabelicy 2. Ma on bardzo małą zawartość sodu i potasu, zgodnie z jego oznaczeniem – NA. W przeliczeniu na równoważnik sodowy ta zawartość wynosi: Na₂O + 0,658 K₂O = 0,23 + 0,145 = 0,375, po zaokrągleniu 0,38%.

3. Program badań

Przeprowadzono następujące badania:

- Pomiar stężenia jonów wapnia, cynku i siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu, zgodnie z metodą, zawartą w normie PN-EN 196-2: 2013-11.
- Oznaczenie składu fazowego przemysłowego cementu portlandzkiego CEM I 52,5N SR3/NA za pomocą rentgenografii, z wykorzystaniem metody Rietvelde.
- Badanie rentgenograficzne składu fazowego zaczynów, we wczesnym okresie hydratacji.
- Badanie zawartości rozpuszczalnego w wodzie potasu i sodu w cemencie, według normy ASTM C114.
- Analiza składu chemicznego cementów, według normy PN-EN 196-2.
- Badania wytrzymałości cementu zgodnie z normą PN-EN 196-1: 2016-07.
- Badania mikrokalorymetryczne zaczynów.

Arliguie et al. (4,19) presented another explanation, inconsistent with Lieber's theory (18). According to the experiments, these authors have stated that the delay of hydration, thus also of cement setting, occurs as a result of rapid amorphous layer of Zn(OH)₂ formation, in the crystals of alite and C₃A. It causes only little retardation of the calcium aluminate hydration because of the hexagonal hydrates of the calcium aluminate hydrates. Under these conditions, the continuous layer of the amorphous hydrate of zinc oxide on the surface of C₃A cannot be formed, because the crystals of the hexagonal calcium aluminate hydrates are crystallized on these surfaces. However, the alite crystals remain continuously covered by the amorphous layer of Zn(OH)₂, and under this condition the induction period with water reaction of this phase remains hang-up. The elongation of this period increases with increasing zinc addition (4,19). In addition, in the case of clinkers, in which zinc is linked to the clinker phases, it has a lower influence on the hydration rate (20-22).

The retardation of the alite hydration is finished, when the zinc hydroxide start to react in the cement paste with calcium ions, which concentration are increasing and are causing the formation of hydrated calcium zincate. On the XRD pattern, the peaks of this phase appear, beside the peaks of portlandite (4,19). The results of the work of Arliguie et al. (4, 19), who showed that the rapid progress of C₃A hydration causes an increase in the concentration of calcium ions, which is equivalent to an increase in the pH of the solution and the transformation of the amorphous Zn(OH)₂ layer into Ca[Zn(OH)₃]₂·2H₂O crystals. This facilitates the access of water to the alite and ends the induction period (4, 19).

Regardless of the research work, there have already been cases in Poland of a significant delay in cement setting, caused by slight contamination of cement with metallic zinc in wagons or tank cars, transporting this binder in bulk. On the other hand, in the laboratory, an unusual case of a significant acceleration of cement setting was found, with a small addition of metallic zinc. Investigations have

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU

CHEMICAL ANALYSIS OF CEMENT

Component / Składnik	Content / Zawartość
SiO ₂	19.88
Al ₂ O ₃	4.41
Fe ₂ O ₃	5.93
CaO	64.66
MgO	0.93
SO ₃	2.33
K ₂ O	0.22
Na ₂ O	0.23
P ₂ O ₅	0.16
TiO ₂	0.27
Mn ₂ O ₃	0.06
SrO	0.23
ZnO	0.05

4. Wyniki badań

4.1. Czas wiązania

Dodatek 1% ZnO do przemysłowego cementu portlandzkiego CEM I 52,5N SR3/NA, spowodował znaczne skrócenie czasu wiązania. Natomiast cement otrzymany w warunkach przemysłowych stanowił próbkę wzorcową.

Wyniki oznaczeń wodożądności i czasów wiązania przedstawiają się następująco:

1) Cement przemysłowy zawierający anhydryt II, jako regulator czasu wiązania:

- wodożądność 26,8 %,
- początek wiązania 2h 54 min,
- koniec wiązania 4h 24 min.

2) Ten sam cement przemysłowy z dodatkiem 1% ZnO:

1. wodożądność 27,2%,
2. początek wiązania 23 min,
3. koniec wiązania 1h 3 min.

3) Ten sam cement przemysłowy z dodatkiem 1% ZnO i 0,5% gipsu półwodnego:

- wodożądność 26,8%,
- początek wiązania 3h 18 min,
- koniec wiązania 4h 48 min.

4) Ten sam cement przemysłowy z dodatkiem 1% ZnO i 1,0% gipsu półwodnego:

- wodożądność 27,5%,
- początek wiązania około 25 h,
- koniec wiązania około 50 h.

Cement przemysłowy CEM I 52,5N SR3/NA – cement wzorcowy, zawiera anhydryt II, jako regulator czasu wiązania. Dla cementu wzorcowego początek czasu wiązania wyniósł około 3 godziny, a koniec czasu wiązania 4,5 godziny. Dodatek 1% tlenku cynku skraca te czasy odpowiednio do pół i jednej godziny. Dodanie 0,5% gipsu półwodnego zapobiega przyspieszającemu wpływowi ZnO na proces wiązania cementu i pozwala na uzyskanie czasów wiązania bardzo zbliżonych do wykazywanych przez cement, bez dodatku ZnO. Zwiększenie dodatku gipsu półwodnego do 1% spowodowało dalsze znaczne wydłużenie czasu wiązania, zbliżonego do cementów przemysłowych CEM I, z większą zawartością siarczanu potasu w klinkierze, przeważnie około 1% oraz dodatku gipsu jako regulatora wiązania. Potwierdziło to przypuszczenia, że nietypowy wpływ dodatku ZnO na czas wiązania cementu wiąże się z małym stężeniem jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu,

been carried out to explain the reasons for this unusual zinc effect, in the case of sulphate-resistant industrial cement.

2. The experimental verification of the zinc influence on the cement setting

For these experiments the industrial cement resistant to sulphates CEM I 52,5N SR3/NA was chosen. This cement has also the limited content of sodium and potassium. In this cement the producer used also anhydrite II, as the setting regulator.

The other materials were: gypsum from flue gases desulphurisation, natural anhydrite II, calcium sulphate hemihydrate, produced under industrial conditions, zinc oxide ZnO – pure per analysis.

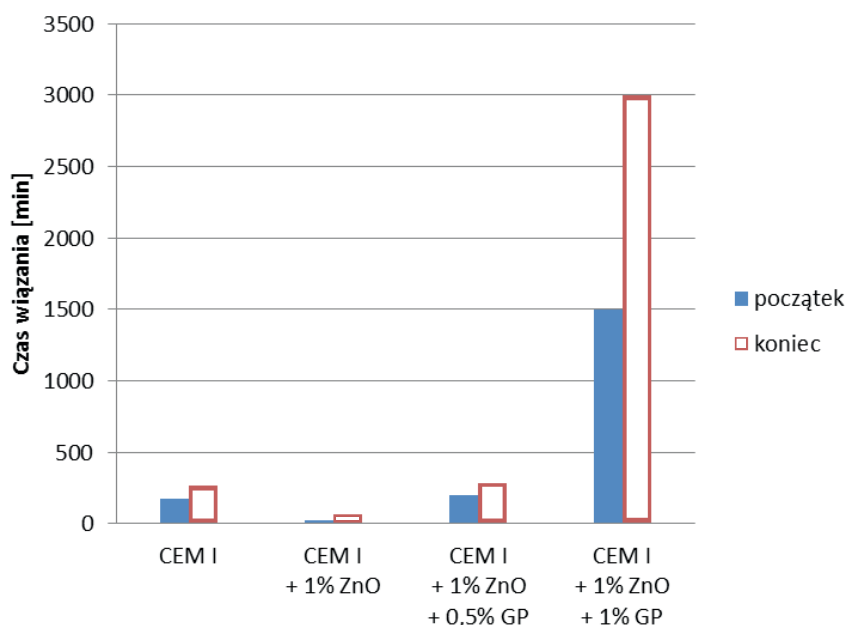
The chemical analysis of cement is given in Table 2. It has the very low content of sodium and potassium, according to its mark – NA. In count as sodium equivalent it is equal:

$$\text{Na}_2\text{O} + 0.658 \text{K}_2\text{O} = 0.23 + 0.145 = 0.375, \text{ after round up} - 0.38\%.$$

3. Experimental

The following studies were carried out:

- The determination of the concentration of calcium, zinc and sulphate ions in the cement paste liquid phase, according to the method given in the standard PN-EN 196-2: 2013-11.
- Determination of the phase composition of industrial Portland cement CEM I 52.5N SR3 NA, using XRD with Rietveld method.
- X-ray diffraction determination of the cement paste phase composition, in the hydration early period.



Rys. 1. Czasy wiązania cementu przemysłowego CEM I 52,5N SR3/NA bez dodatku ZnO i z dodatkiem tlenku cynku oraz gipsu półwodnego [GP].

Fig. 1. Setting time of the industrial cement CEM I 52,5N SR3/NA without the addition of ZnO and with the addition of zinc oxide and hemihydrate gypsum [GH]

spowodowanym małą szybkością rozpuszczania się w wodzie anhydrytu naturalnego. Anhydryt naturalny składa się prawie w 100% z minerału anhydryt II, nazywanym „nierozpuszczalnym”, o małej szybkości rozpuszczania.

4.2. Oznaczenia stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynów.

W celu sprawdzenia zmian stężenia jonów SO_4^{2-} w fazie ciekłej zaczynu, wykonano odpowiednie oznaczenia w zaczynach z następujących cementów:

1. Cement 1 przemysłowy cementu portlandzki CEM I 52,5N SR3/NA, zawierający jako regulator czasu wiązania naturalny anhydryt w ilości odpowiadającej 2,36% SO_3 , stanowiący w pracy cement referencyjny,
2. Cement 2 przemysłowy, do którego dodano 0,5% gipsu półwodnego, co zwiększyło zawartość SO_3 w tym cemencie do 2,92% SO_3 ,
3. Cement 3 laboratoryjny otrzymany przez zmielenie klinkieru przemysłowego R z dodatkiem gipsu z odsiarczania spalin, w ilości odpowiadającej 2,36% SO_3 .

Do oznaczenia stężenia jonów siarczanowych stosowano stosunek w/c wynoszący 5, co ułatwia pobranie roztworu do analizy. Uzyskane wyniki pokazano w tablicy 3.

Wyniki podane w tablicy 3 pokazują bardzo duże różnice w stężeniach jonów siarczanowych, w przypadku zastosowania anhydrytu jako regulatora czasu wiązania. Są one ponad dwudziestokrotnie mniejsze niż w przypadku, stosowania gipsu. W przypadku gipsu już po 10 minutach mieszania stężenie jonów SO_4^{2-} wynosi około 10 mmol/l. Równocześnie, niewielki spadek stężenia jonów SO_4^{2-} po 30 minutach hydratacji pokazuje, że rozpoczyna się w tym czasie krystalizacja ettringitu, niezależnie od rodzaju zastosowanego siarczanu. W przypadku próbki, do której obok anhydrytu dodano 0,5% gipsu półwodnego [Cement 2], stężenia jonów siarczanowych są znacznie większe niż dla próbki z anhydrytem II.

Analogiczne badania przeprowadzono dla cementu 1 z dodatkiem 1% ZnO. W tym przypadku, oprócz stężenia jonów siarczanowych, oznaczono również stężenia jonów wapniowych i cynkowych, a pierwsze oznaczenia tych stężeń wykonywano już po 2 minutach

Tablica 3 / Table 3

ZMIANY STĘŻENIA JONÓW SIARCZANOWYCH, WYRAŻONYCH JAKO SO_3 , W TEMPERATURZE 20°C, W ZALEŻNOŚCI OD RODZAJU SIARCZANU WAPNIA W CEMENCIE

CHANGE IN SULPHATE IONS CONCENTRATION, EXPRESSED AS SO_3 , AT A TEMPERATURE OF 20°C, IN THE DEPENDENCE OF THE TYPE OF CALCIUM SULPHATE IN CEMENT

Kind of cement / Rodzaj cementu	Mixing / Mieszanie 10 min	Mixing / Mieszanie 20 min	Mixing / Mieszanie 30 min
	g/l wody / g/l of water		
Cement 1 with addition of anhydrite II Cement 1 z dodatkiem anhydrytu II	0.041	0.041	0.038
Cement II with anhydrite II and 0.5% of gypsum hemihydrate Cement 2 z dodatkiem anhydrytu II + 0,5% gipsu półwodnego	0.88	0.71	0.62
With the addition of gypsum from exhaust gas desulphurisation Cement 3 z dodatkiem gipsu z odsiarczania spalin	0.97	1.05	0.96

- The determination of the concentration of ions: calcium, zinc and sulphate in the liquid phase of cement paste, according to the standard PN-EN 196-2: 2013-11.
- Determination of the phase composition of industrial Portland cement CEM I 52.5N SR3 NA with XRD, applying the Rietveld's method.
- The XRD determination of cement pastes phase composition in the early period of hydration.
- Determination of the content of sodium and potassium soluble in water in cement, according to the ASTM C114 standard.
- Analysis of the chemical composition of cements, according to the standard PN-EN 196-2.
- The determination of the cement strength, according to the PN-EN 196-1:2016-07 standard.
- The microcalorimetric examination of cement paste.

4. The experimental results

4.1. Setting time

The addition of 1% of ZnO to the industrial Portland cement CEM I 52,5 N SR3/NA, caused a significant shortening of the setting time. However, cement produced in industrial condition was the reference sample.

The water demand and setting times determination gave the following results:

- 1) Industrial cement containing anhydrite II, as the setting time regulator:
 - water demand – 26.8 %,
 - initial setting time – 2h 54 min,
 - final setting time – 4h 24 min.
- 2) The same industrial cement with the addition of 1% ZnO:
 - water demand 27.2%,
 - initial setting time 23 min,
 - final setting time 1h 3 min.

Tablica 4 / Table 4

ZMIANY STĘŻENIA JONÓW SO_4^{2-} , Ca^{2+} I Zn^{2+} W TEMPERATURZE 20°C , WYRAŻONE JAKO SO_3 , CaO I Zn , W FAZIE CIEKŁEJ ZACZYNU Z CEMENTU 1, Z DODATKIEM 1% ZnO

CHANGE IN SO_4^{2-} , Ca^{2+} AND Zn^{2+} IONS CONCENTRATION AT A TEMPERATURE OF 20°C , EXPRESSED AS SO_3 , CaO AND Zn , IN THE LIQUID PHASE OF THE CEMENT 1 PASTE, WITH THE ADDITION OF 1% ZnO .

Mixing time / Czas mieszania	SO_3 , g/l	CaO , g/l	Zn , mg/l
2 min	0.03	0.36	0.07
5 min	0.02	0.51	0.14
10 min	0.03	0.53	0.28
15 min	0.04	0.64	0.39
20 min	0.03	0.80	0.24
30 min	0.03	0.95	0.22

mieszania cementu z wodą. Przedstawione w tablicy 4 wyniki tych oznaczeń pokazują w przypadku stężeń jonów siarczanowych dobrą zgodność z wynikami podanymi w tablicy 3 dla Cementu 1, bez dodatku cynku. Badania Cementu 1 z dodatkiem 1% ZnO , a więc dla cementu wykazującego przyspieszone wiązania, przeprowadzono przy większym, wynoszącym 10 stosunku w/c. Pozostałe warunki badań były takie same.

Wyniki pokazane w tablicy 4 potwierdzają bardzo małe stężenie jonów siarczanowych w roztworze, w przypadku dodatku anhydrytu. Podobnie jak w przypadku cementu bez dodatku cynku [tablica 4], po 20 minutach występuje niewielki spadek stężenia tych jonów, któremu towarzyszy spadek stężenia jonów cynku. To dobrze koreluje z początkiem wiązania Cementu 1 z dodatkiem 1% ZnO , który nastąpił po 23 minutach.

4.3. Badania składu fazowego zaczynów z dodatkiem cynku metodą rentgenograficzną.

W celu wyjaśnienia nietypowych właściwości cementu zawierającego jednocentowy dodatek tlenku cynku, wybrane zaczyny cementowe, poddano badaniom składu fazowego metodą rentgenograficzną, we wczesnym okresie hydratacji. Próbkę zaczynu przeznaczonych do badań, w celu przerwania hydratacji przemywano trzykrotnie acetonem, a następnie rozdrabniano w młynku do kamienia agatowym i przesiewano przez sito o boku oczka $63\ \mu\text{m}$.

Ocenę występowania faz na rentgenogramach oparto na klasycznym przebiegu zmian ich zawartości, podanym przez Lochera i in. (22) i zamieszczonym na rys. 2.

Dyfraktogramy zaczynu z Cementu 1 w procesie hydratacji, obrazują klasyczne zmiany zachodzące w zaczynie cementowym. Pierwszym produktem hydratacji, wykrywalnym rentgenograficznie już po 30 minutach jest ettringit. Jego zawartość zwiększa się bardzo szybko po 6 godzinach, o czym świadczą refleksy o większej intensywności na dyfraktogramie zaczynu.

Na rysunku 3 zamieszczono fragmenty dyfraktogramów próbek

3) The same industrial cement with the addition of 1% ZnO and 0.5% calcium sulphate hemihydrate:

- water demand 26.8%,
- initial setting time 3h 18 min,
- final setting time 4h 48 min.

4) The same industrial cement with the addition of 1% ZnO and 1.0% calcium sulphate hemihydrate:

- water demand 27.5%
- initial setting time about 25 h,
- final setting time about 50 h.

Reference cement - industrial cement CEM I 52,5N SR3/NA, contains anhydrite II, as the setting time regulator. For the reference cement, the initial setting time was approximately 3 hours and the final setting time was 4.5 h. The addition of 1% zinc oxide shortens this time by half and one hour. The addition of 0.5% hemihydrate prevents the accelerating influence of ZnO on the cement setting and allows the obtaining of a setting time value that is typical for cement, without the addition of ZnO . Increasing the addition of hemihydrate to 1% resulted in a further significant extension of the setting time, similar to industrial CEM I cements, with a higher potassium sulphate content in the clinker, usually approximately 1%, and gypsum as a setting time regulator. It confirmed the assumptions that the unusual effect of ZnO addition on the cement setting time is related to the low concentration of sulphate ions in the liquid phase of the paste, caused by the low dissolution rate of the natural anhydrite. Natural anhydrite consists almost 100% of the mineral anhydrite II, called "insoluble", with a slow dissolution rate.

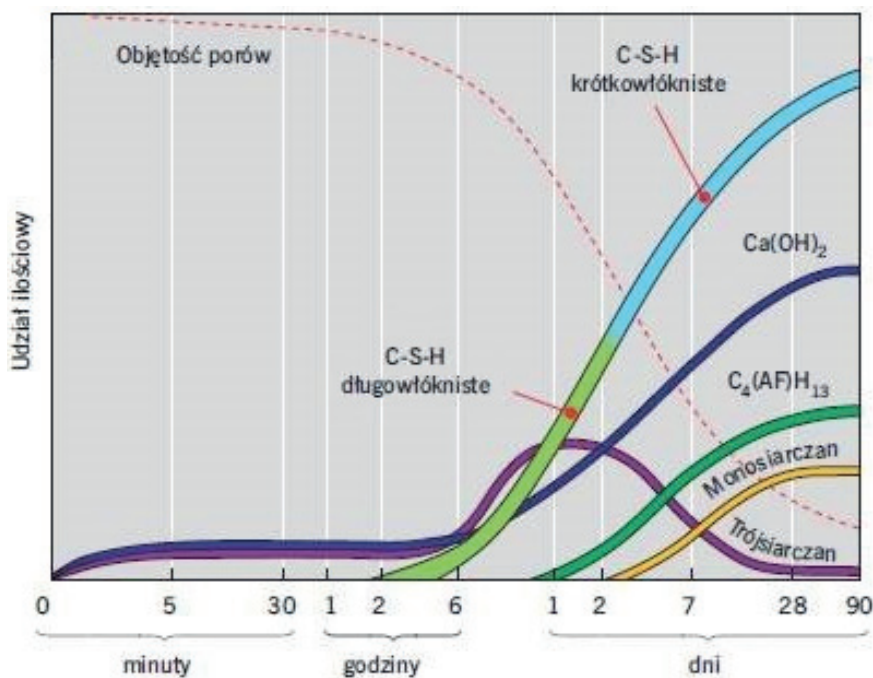
4.2. The concentration of sulphate ions in the liquid phase of the pastes

In order to check the changes in the concentration of SO_4^{2-} ions in the liquid phase of the paste, appropriate determinations were made in slurries made of the following cements:

- Industrial Cement 1 Portland cement CEM I 52,5 N SR3/NA, containing natural anhydrite as the setting time regulator, in the quantity complying with 2.36% SO_3 , will be the reference cement in the present paper.
- Industrial Cement 2, to which 0.5% of calcium sulphate hemihydrate was added, which caused the SO_3 content to increase to 2.92% SO_3 ,
- Cement 3 obtained in laboratory by grinding industrial clinker R, with the addition of gypsum from the flue gases desulphurization, in the quantity complying with the 2.36% SO_3 .

The w/c ratio of 5 was used to determine the concentration of sulphate ions, which facilitates the extraction of the solution for analysis. The obtained results are shown in Table 3.

The results in Table 3 show very large differences in sulphate ions concentrations, when anhydrite is used as a setting time regulator. They are more than twenty times smaller than when using gypsum.



Rys. 2. Zmiany składu fazowego zaczynu w funkcji czasu hydratacji według Lochera (22).

Fig. 2. The changes of the paste phase composition in the function of hydration time, according to Locher (22).

zaczynu z cementu 1 po 3 godzinach hydratacji – początek wiązania i po 4,5 godzinach hydratacji – koniec wiązania. Oprócz faz typowych dla cementu, w zaczynach po 30 i 90 minutach hydratacji, wyraźnie zaznacza się refleks pochodzący od portlandytu. Jak widać na przedstawionych wycinkach rentgenogramów, zawartość portlandytu znacznie wzrasta, wraz z postępem hydratacji. Pojawienie się wodorotlenku wapnia w układzie jest dowodem hydrolizy alitu, głównej fazy klinkieru portlandzkiego, powodującej powstawanie fazy C-S-H, co jest równoznaczne z początkiem wiązania. Jest to klasyczne wiązanie cementu, znane np. z badań Lochera i in. (22). Na rysunku tych autorów – rys. 2, obrazującym zmiany składu fazowego zaczynu w procesie hydratacji, występuje duży przyrost fazy C-S-H, która decyduje o wzroście wytrzymałości zaczynu.

Natomiast dodatek 1% ZnO powoduje radykalną zmianę składu głównych hydratów towarzyszących początkowi wiązania [rys. 4]. Na dyfraktogramie zaczynu, w którym wystąpił koniec wiązania, pozostaje tylko refleks ettringitu, a całkowicie brak refleksu portlandytu. Ponieważ brak innych hydratów więc proces wiązania można przypisać tylko ettringitowi. Cynk powoduje całkowite zablokowanie hydratacji alitu, co potwierdza ustalenia Arliguie (4, 19).

Gdy do cementu przemysłowego dodano 0,5% półwodzianu to w tych warunkach dodatek 1% ZnO nie wpłynął na przyspieszenie wiązania, a uzyskane czasy wiązania były zbliżone do zaczynu nie zawierającego tego dodatku: początek 3h 18 min, koniec 4h 48 min. Na rysunku 5 pokazano wycinek tego rentgenogramu; występujące na nim refleksy są identyczne jak na rysunku 4, lecz oprócz nich występuje refleks portlandytu, o dużej intensywności. Ponadto intensywność tego refleksu ulega znacznemu zwiększeniu na końcu wiązania. Jest to dowód znacznej hydrolizy alitu, z utworzeniem fazy C-S-H, która powoduje wiązanie zaczynu. Faza ta

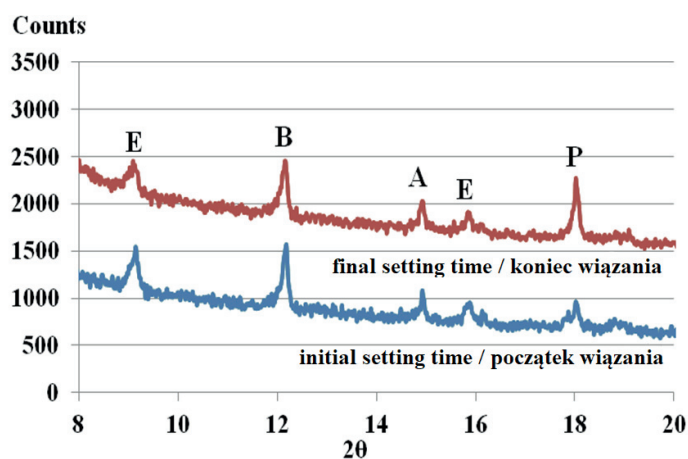
In the case of gypsum, after 10 minutes of mixing, the concentration of SO_4^{2-} ions is approximately 10 mmol/l. At the same time, a slight decrease in SO_4^{2-} ions after 30 minutes of hydration shows that crystallization of ettringite begins at this time, regardless of the type of sulphate used. Sulphates are much greater than for the sample with anhydrite II.

Similar tests were carried out for Cement 1, with the addition of 1% ZnO. In this case, in addition to the concentration of sulphate ions, the concentrations of calcium and zinc ions were also determined, and the first determinations of these concentrations were made after only 2 minutes of mixing cement with water. The results of these determinations are presented in Table 4 are in good agreement with the results shown in Table 8 for Cement 1 for the sulphate ions concentrations, without the addition of zinc. The tests of Cement 1 with the addition of 1% ZnO, i.e. for the cement showing accelerated bonds, were carried out at a higher w/c ratio of 10. The other test conditions were the same.

The results shown in Table 4 confirm the very low concentration of sulphate ions in the solution, when anhydrite was added. As in the case of cement without the addition of zinc [Table 4], after 20 minutes there is a slight decrease in the concentration of these ions, accompanied by a decrease in the concentration of zinc ions. This correlates well with the initial setting time of Cement 1 with the addition of 1% ZnO, which occurred after 23 minutes.

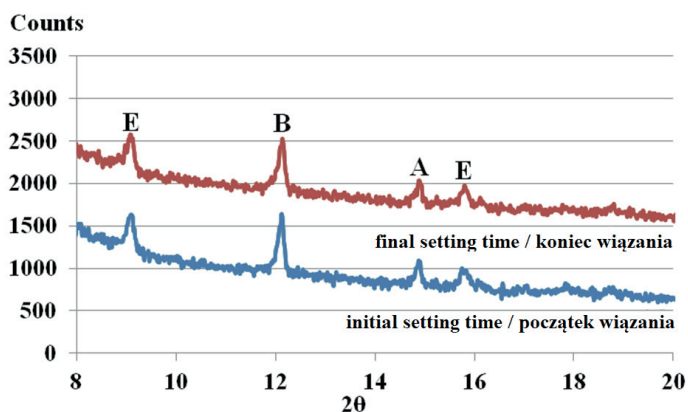
4.3. The study of the paste phase composition with the zinc addition, using XRD method

To explain the unusual properties of cement containing a 1% addition of zinc oxide, selected cement slurries were tested for phase



Rys. 3. Wycinki dyfraktogramów zaczynów z Cementu 1 na początku i końcu wiązania. E – ettringit, B – brownmillerit, A – alit, P – portlandyt

Fig. 3. XRD pattern of Cement 1 paste, at the initial setting time and at the final setting time; E – ettringite, B – brownmillerite, A – alite, P – portlandite



Rys. 4. Cement 1 + 1% ZnO; E – ettringit, B – brownmilleryt, A – alit

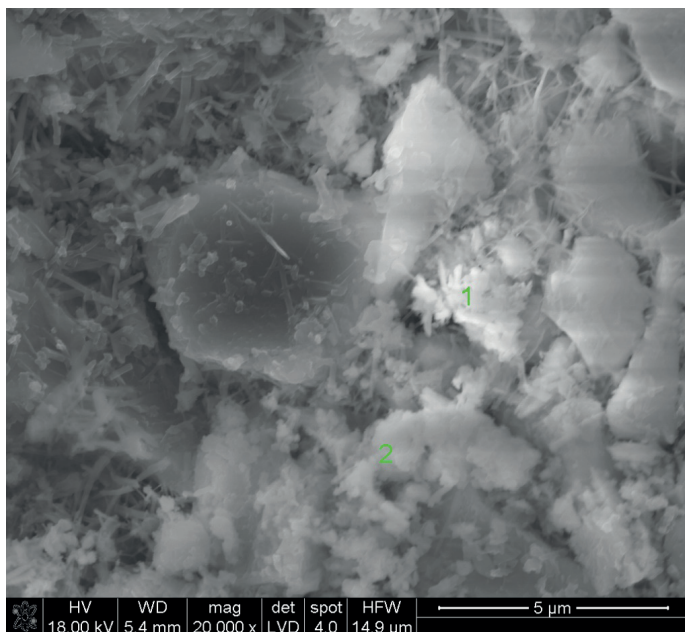
Fig. 4. Cement 1 + 1% ZnO; E – ettringite, B – brownmillerite, A – alite

jest, jak wiadomo amorficzna, lub złożona z maleńkich krystalitów, i trudna do wykrywania rentgenograficznego.

A więc proces wiązania przebiega w klasyczny sposób i jest spowodowany powstawaniem fazy C-S-H. Natomiast można przypuszczać, że cynk został związany przez fazę C-S-H, w przestrzeniach między warstwami, co stwierdzono w trakcie badań zaczynu za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego [rys. 6 i 7].

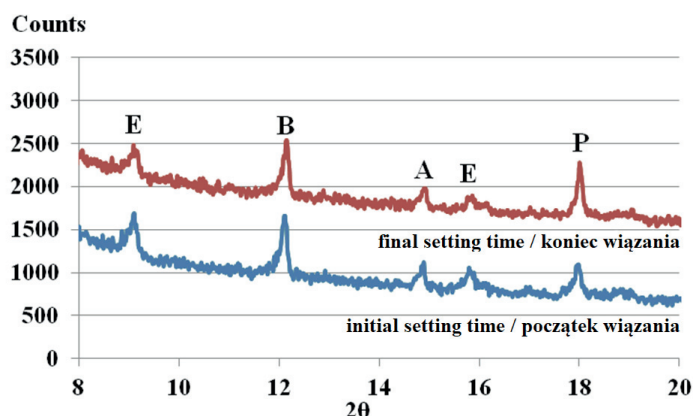
5. Omówienie wyników

Przedstawione w pracy badania miały na celu wyjaśnienie przyczyn szybkiego wiązania cementu CEM I 52,5N SR3/NA, spowodowanego dodatkiem cynku. Należy zaznaczyć, że cement CEM I 52,5N SR3/NA to cement portlandzki specjalny odporny na



Rys. 6. Zaczyn wykonany z Cementu 1 z dodatkiem 1% ZnO; obraz zaczynu po jego przyspieszonym wiązaniu „ettringitowym”; widoczne pręciki ettringitu.

Fig. 6. The paste of Cement 1 with the addition of 1% ZnO; the paste after it rapid “ettringite setting”; the rods of ettringite are visible.



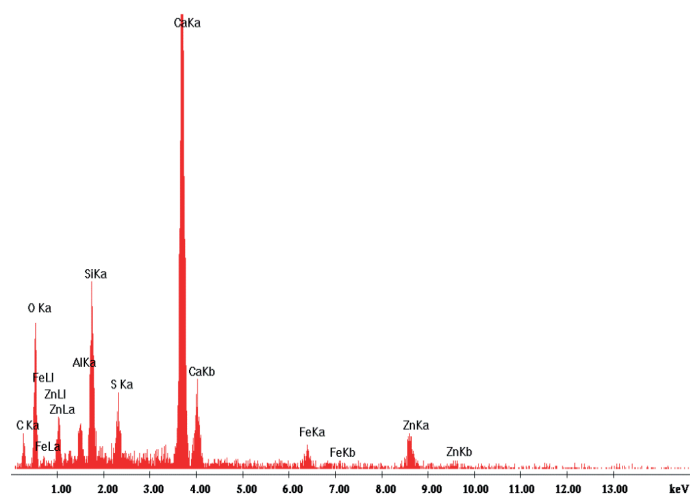
Rys. 5. Cement 1 + 0,5% półwodzianu: E – ettringit, B – brownmilleryt, A – alit, P – portlandyt

Fig. 5. Cement 1 + 0.5% of gypsum hemihydrate: E – ettringite, B – brownmillerite, P – portlandite

composition using the X-ray method, in the early hydration period. To arrest the hydration, samples of the slurries to be tested were washed three times with acetone, then ground in an agate mortar and sieved through a sieve, with a mesh size of 63 μm.

The assessment of the occurrence of phases on XRD patterns was based on the classical course of changes in their content, given by Locher et al. (22) and presented in Fig. 2.

The diffraction patterns of the cement paste of Cement 1 show the typical changes, that occur in the cement paste. The first hydration product, detectable in the XRD pattern already after 30 min, is ettringite. Its content increases very quickly after 6 hours, which is proven by the peaks of higher intensity on the diffraction pattern of the paste.



Rys. 7. Mikroanaliza rentgenowska przełamania zaczynu wykonanego z Cementu 1 z dodatkiem 1% ZnO; typowa analiza C-S-H, zawierająca monosulfian, co wykrył Taylor (23).

Fig. 7. The X-ray analysis of the paste of Cement 1, with the addition of ZnO; typical C-S-H analysis of C-S-H, containing monosulphate, which was described by Taylor (23).

siarczany, dzięki małej zawartości glinianu trójwapniowego. Zgodnie z wymaganiami normy PN-B-19707 zawartość C_3A w cemencie odpornym na siarczany, nie może przekraczać 3%. W przypadku cementu użytego do badań, a pochodzącego z produkcji przemysłowej, który jest odporny na siarczany, zawartość C_3A wynosi 1,7%. Dodanie do cementu CEM I 52,5N SR3/NA, określanego w pracy jako Cement 1, 1% ZnO spowodował bardzo duże skrócenie początku i końca czasu wiązania. Wartości oznaczone dla tego cementu wynoszące odpowiednio: 3 godziny początek czasu wiązania i 4,5 godziny koniec czasu wiązania, zostały skrócone następująco: początek wiązania pół godziny, a koniec wiązania jedną godzinę. Te czasy wiązania praktycznie eliminują ten cement z dodatkiem cynku, do jego stosowania w produkcji betonu.

Znaczne skrócenie czasu wiązania cementu odpornego na siarczany po dodaniu 1% ZnO, stanowiło efekt w pełni nieoczekiwany. Powszechnie uważano, że dodanie do cementu, jednego z metali ciężkich, które są znanymi opóźniaczami hydratacji, spowoduje wydłużenie czasu wiązania. Stąd też, podjęcie w prezentowanej pracy próby wyjaśnienia zjawiska sprzecznego z dotychczasowymi hipotezami, na temat oddziaływania dodatku ZnO na przebieg hydratacji cementu. Należy jednak zaznaczyć, że przedstawiony przyspieszający wpływ dodatku cynku na czas wiązania, stwierdzono wyłącznie dla cementu portlandzkiego CEM I 52,5N SR3/NA, z anhydrytem jako regulatora czasu wiązania

Nieoczekiwany wpływ dodatku cynku na własności cementu portlandzkiego CEM I 52,5N SR3/NA, wyjaśniono analizując różnice pomiędzy tym cementem, a normalnymi cementami portlandzkimi, w przypadku których dodatek cynku powoduje opóźnienie wiązania. Stwierdzono, że są dwie najważniejsze różnice wpływające na wpływ dodatku ZnO na przebieg hydratacji i czas wiązania cementu. Są one następujące:

- zastosowanie jako regulatora czasu wiązania w cemencie odpornym na siarczany naturalnego anhydrytu; nie znaleziono cementu CEM I z dodatkiem cynku, który wyprodukowano z dodatkiem gipsu dwuwodnego [naturalnego lub REA-gipsu], jako regulatora czasu wiązania. Dodatek anhydrytu II powoduje powolny wzrost stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu. Jest to równocześnie związane ze stosunkowo długim okresem, do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności ettringitu.
- Dla potwierdzenia słuszności znaczenia rodzaju regulatora czasu wiązania na przebieg hydratacji cementu z dodatkiem cynku, dodano do cementu o przyspieszonym wiązaniu, a więc cementu wzorcowego z dodatkiem 1 % ZnO, niewielką ilość gipsu półwodnego. Dodatek 0,5% gipsu półwodnego wydłużył początek i koniec wiązania, do poziomu porównywalnego z przeciętnym cementem portlandzkim. Dodanie 1% dodatku gipsu półwodnego spowodowało znaczne wydłużenie czasów wiązania: do około 1 doby początku wiązania i około 50 godzin końca wiązania. Wynika stąd wniosek, że szybkie wiązanie cementów zawierających cynk, jest spowodowane małym stężeniem jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu cementowego. Oznaczenia stężenia jonów siarczanowych w fazie

Figure 3 presents fragments of XRD patterns of Cement 1 paste samples after 3 hours of hydration – at the beginning of setting and after 4.5 hours of hydration – at the end of setting. In addition to the phases typical for cement, the peaks originating from portlandite are clearly visible in the slurries after 30 and 90 minutes of hydration. As can be seen in the presented patterns, the content of portlandite increases significantly, with the progress of hydration. The presence of calcium hydroxide in the system is evidence of the hydrolysis of alite, the main phase of Portland clinker, causing the formation of the C-S-H phase, which is synonymous with the initiation of the setting. It is a classic cement setting, known e.g. from the studies by Locher et al. (22). In the drawing of these authors - Fig. 2, showing changes in the phase composition of the paste in the hydration process, there is a large increase in the C-S-H phase content, which determines the increase in the strength of the paste.

On the other hand, the addition of 1% ZnO causes a radical change in the composition of the main hydrates accompanying the setting initiation [Fig. 4]. Only the ettringite peak remains on the diffractogram of the grout where the setting end occurred, and no portlandite peaks at all. As there are no other hydrates, the setting process can only be ascribed to ettringite. Zinc completely blocks alite hydration, which confirms the findings of Arliguie (4, 19).

When 0.5% of the hemihydrate was added to the industrial cement, the addition of 1% ZnO did not accelerate the setting under these conditions, and the obtained setting times were similar to the paste without this additive: initial 3h 18 min, final 4h 48 min. Figure 5 shows a fragment of this XRD pattern. The peaks on it are the same as in Fig. 4, but in addition to them, there is a portlandite peak of high intensity. Moreover, the intensity of this peak is significantly increased, at the end of the setting. This is evidence of significant alite hydrolysis to form a C-S-H phase which causes the setting of the paste. This phase is known to be amorphous or composed of tiny crystallites and difficult to detect by X-ray diffraction.

Therefore, the setting process is classical and is due to the formation of the C-S-H phase. However, it can be assumed that zinc was bound by the C-S-H phase in the spaces between the layers, which was found during the examination of the hydrated paste with a scanning electron microscope [Fig. 6 and 7].

5. Discussion

The research presented in this paper was aimed at explaining the reasons for the quick setting of CEM I 52.5N SR3/NA cement, caused by the addition of zinc. It should be noted that CEM I 52.5N SR3/NA cement is a special, sulphate-resistant Portland cement, thanks to the low content of tricalcium aluminate. In accordance with the requirements of the PN-B-19707 standard, the content of C_3A in the sulfate-resistant cement may not exceed 3%. In the case of an industrially produced test cement which is resistant to sulphates, the C_3A content is 1.7%. The addition of 1% ZnO to the CEM I 52.5N SR3 / NA cement, referred to in the work as Cement 1,

cieklej zaczynów, potwierdziły ponad dwudziestokrotnie wyższe stężenie jonów SO_4^{2-} , w przypadku zastosowania gipsu zamiast anhydrytu [tablica 3]. Zależność ta utrzymywała się w ciągu pierwszych 30 minut hydratacji. Zastosowanie jako dodatku do cementu wzorcowego mieszaniny anhydrytu z 0,5% dodatkiem gipsu półwodnego spowodowało wzrost stężenia jonów SO_4^{2-} do wartości porównywalnych z tymi, które otrzymuje się przy zastosowaniu dodatku gipsu jako regulatora wiązania.

- W przypadku cementu wzorcowego [Cement 1] proces hydratacji przebiega w sposób klasyczny: C_3A reaguje z siarczanami tworząc ettringit. Anhydryt rozpuszczając się powoli powoduje powolny przyrost i małe stężenie jonów siarczanowych, jednak ich ilość jest wystarczająca, ponieważ zawartość C_3A w cemencie wynosi jedynie 1,7%. Alit przez pierwsze godziny hydratacji ulega powolnej hydrolizie, co potwierdzają wyniki badań rentgenograficznych. Na rentgenogramach wyraźniejsze refleksy portlandytu pojawiają się dopiero po około 3 godzinach hydratacji i odpowiadają początkowi wiązania cementu.
- Zawartość jonów Zn^{2+} w fazie ciekłej zaczynu powoduje zmianę przebiegu hydratacji. Ettringit, ze względu na mały iloczyn rozpuszczalności, również tworzy się od pierwszych minut hydratacji, jednak w nieco mniejszej ilości, niż w przypadku cementu referencyjnego. Zgodnie z hipotezą Arliguie i innych (4, 19) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tworzy otoczkę na powierzchni ziaren alitu, blokując na dłuższy czas jego hydratację, co potwierdza brak fazy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – portlandytu, na dyfraktogramach.

W zaczynie zawierającym oprócz jonów cynku zwiększoną zawartość jonów siarczanowych, pochodzących z dodatku gipsu półwodnego, hydratacja fazy C_3A przebiega podobnie jak w przypadku cementu wzorcowego. Potwierdzają to wyniki analiz rentgenograficznych, a także zbliżone czasy początku i końca wiązania. Na dyfraktogramach zaczynów pojawiają się wyraźne refleksy ettringitu.

Podstawowym celem badań było wyjaśnienie przyczyn nieoczekiwanego oddziaływania cynku na przebieg twardnienia cementu portlandzkiego CEM I 52,5N SR3/NA. Jak już zaznaczono, dodatek 1 % ZnO do tego cementu, zamiast opóźnić wiązanie, znacznie go przyspiesza – początek z 2 godz. 54 min. skraca do 23 min., zaś koniec z 4 godz. 24 min. do 1 godz. 03 min.

W związku z tymi zaskakującymi wynikami, przeprowadzone w pracy badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- proces wiązania cementu CEM I 52,5N SR3/NA z dodatkiem 1 % ZnO różni się znacznie od klasycznego procesu, zachodzącego bez dodatku cynku; model takiego wiązania przedstawiono w punkcie 6,
- przyspieszone wiązania cementu CEM I 52,5N SR3/NA spowodowane dodatkiem 1% ZnO , jest spowodowane zastosowaniem anhydrytu jako regulatora czasu wiązania, powoli uwalniającego jony siarczanowe do roztworu.

significantly shortened the initial and final setting time.. The values determined for this cement, respectively: 3 hours initial setting time and 4.5 hours final setting time, have been shortened as follows: setting start after half an hour, and finished after one hour. These setting times virtually eliminate this zinc-added cement, for its use in concrete production.

The significant reduction in the setting time of the sulphate-resistant cement after adding 1% ZnO , was a completely unexpected effect. It was commonly believed that adding one of the heavy metals known to delay hydration to cement, would result in an extended setting time. Hence, in the presented work an attempt to explain the phenomenon that is inconsistent with the existing hypotheses on the influence of ZnO additive, on the course of cement hydration. It should be noted, however, that the presented accelerating effect of zinc addition on the setting time was found only for CEM I 52.5N SR3/NA Portland cement, with anhydrite as the setting time regulator.

The unexpected influence of zinc addition on the properties of CEM I 52.5N SR3/NA Portland cement was explained by analyzing the differences between this cement and normal Portland cements, for which the addition of zinc causes a setting delay. It was found that there are two most important differences influencing the impact of ZnO addition on the course of hydration and setting time of the cement. They are as follows:

- use as a setting time regulator in natural anhydrite sulphate-resistant cement; CEM I cement with zinc was not found, which was produced with the addition of gypsum [natural or REA-gypsum] as setting time regulator. The addition of anhydrite II causes a slow increase in the concentration of sulphate ions in the liquid phase of the paste. It is also related to the relatively long period until the ettringite solubility product is exceeded.
- In order to confirm the correctness of the importance of the type of setting time regulator on the hydration of cement with zinc, a small amount of hemihydrate was added to the cement with accelerated setting, i.e. the reference cement with the addition of 1% ZnO . The addition of 0.5% hemihydrate extended the start and end of setting to a level comparable to the average Portland cement. The addition of 1% of hemihydrate resulted in a significant extension of setting times: up to about 1 day for initial and about 50 hours for final setting time. The conclusion is that the fast setting of zinc-containing cements is due to the low concentration of sulphate ions in the liquid phase of the cement paste. The determination of the concentration of sulphate ions in the liquid phase of the slurries, confirmed over twenty times higher concentration of SO_4^{2-} ions in the case of using gypsum instead of anhydrite [Table 3]. This relationship was maintained during the first 30 minutes of hydration. The use of anhydrite mixture with 0.5% hemihydrate gypsum as an additive to the reference cement, resulted in an increase in the concentration of SO_4^{2-} ions to the values comparable to those obtained with the addition of gypsum as a setting regulator.
- In the case of the reference cement [Cement 1], the hydration process is classical: C_3A reacts with sulphates to form ettringite.

6. Wnioski z doświadczeń i model procesu przyspieszającego wiązanie przez ZnO

Przeprowadzone doświadczenia prowadzą do następującego wniosku: małe stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu i zbyt wolny ich przyrost, utrudnia utworzenia ciągłej warstewki ettringitu na kryształach C_3A – rysunek 8. Natomiast jony cynku przechodzą szybko do roztworu [tablica 4], a powstający bezpostaciowy wodorotlenek cynku tworzy na powierzchni kryształów alitu ciągłą warstewkę, stanowiąc zaporę dla dostępu wody. W związku z tym hamuje hydrolizę tej fazy, co przejawia się brakiem portlandytu w zaczynie. Jest to zgodne z hipotezą Arliguie (4, 19). Równocześnie na powierzchni kryształów C_3A krystalizują hydraty glinianów wapniowych, które nie tworzą warstewki ciągłej [rys. 8]. Szybkie powstawanie tych hydratów heksagonalnych wynika z badań Jaweda i in. (24).

6.1. Model procesu przyspieszającego wiązanie cementu przez dodatek Zn

Wyjaśnienie szybkiego wiązania cementu portlandzkiego CEM I 52,5 N SR3/NA z dodatkiem ZnO oparto na założeniu, że powolny wzrost stężenia jonów siarczanowych oraz szybkie strącanie się wodorotlenku cynku na kryształach C_3A , uniemożliwia utworzenie ciągłej warstewki ettringitu na kryształach glinianu trójwapniowego. Podobnie jak w przypadku cementu bez dodatku cynku, po około 20 minutach występuje niewielki spadek stężenia jonów SO_4^{2-} , któremu towarzyszy zmniejszenie stężenia jonów cynku w roztworze. Dobrze to koreluje z początkiem wiązania, który nastąpił po 23 minutach.

Przeprowadzone doświadczenia prowadzą do następującego wniosku: małe stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu i zbyt wolny jej przyrost, nie może spowodować utworzenia ciągłej warstewki ettringitu na kryształach C_3A . Natomiast tlenek cynku przechodzi w wodorotlenek i tworząc warstewkę na powierzchniach kryształów alitu hamuje ich hydrolizę, co przejawia się brakiem fazy $Ca(OH)_2$ w zaczynie. W związku z tym powstają heksagonalne hydraty glinianów wapniowych, które jednak nie tworzą warstewki ciągłej na powierzchni kryształów [rys. 8]. Powstawanie hydratów heksagonalnych wynika z badań Jaweda i in. (24). Równocześnie z przechodzeniem do roztworu jonów wapnia, a także jonów cynku powstaje jego wodorotlenek, który ulega także strąceniu na powierzchni kryształów C_3A [rys 8]. Taki przebieg procesu pokazano w formie modelu na rysunkach 8 – 11.

Dopiero po około 30 minutach hydratacji stopniowy wzrost stężenia jonów siarczanowych prowadzi do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności ettringitu i zaczynają one reagować z jonami $Al(OH)_4^-$; z utworzeniem tej fazy [rys. 9]. W wyniku tej reakcji ulegają także przemianie hydraty heksagonalne w ettringit. Ettringit krystalizuje w wolnych obszarach w roztworze – rysunek 9, łącząc ziarna cementu, co powoduje proces wiązania „ettringitowego” [rys. 6]. W procesie tworzenia fazy ettringitowej biorą również udział powstałe w początkowym okresie hydratacji uwodnione gliny wapniowe C_2AH_8 i C_4AH_{13} .

Anhydrite dissolving slowly and causes a slow growth and a low concentration of sulphate ions, but their amount is sufficient because the content of C_3A in the cement is only 1.7%. Alite in the first hours of hydration slowly hydrolyzes, which is confirmed by the results of X-ray examinations. On XRD patterns, clearer peaks of portlandite appear only after about 3 hours of hydration and correspond to the beginning of cement setting.

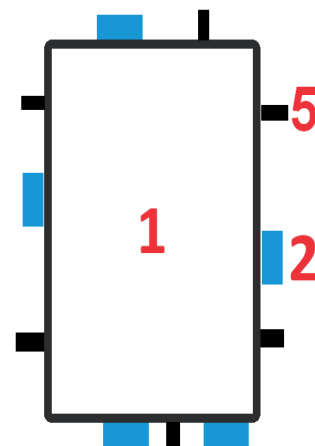
- The content of Zn^{2+} ions in the liquid phase of the slurry, changes the course of hydration. Ettringite, due to a small solubility product, is also formed from the first minutes of hydration, but in a slightly smaller amount than in the case of the reference cement. According to the hypothesis of Arliguie et al. (4, 19), $Zn(OH)_2$ forms a shell on the surface of the alite grains, blocking its hydration for a longer time, which is confirmed by the lack of the $Ca(OH)_2$ - portlandite phase in the diffraction patterns.

In the paste containing, apart from zinc ions, an increased content of sulphate ions from the addition of hemihydrate, the hydration of the C_3A is similar to that of the reference cement. This is confirmed by the results of X-ray analysis, as well as the similar initial and final setting times. Clear ettringite peaks appear on the diffraction patterns of the pastes.

The basic aim of the research was to explain the reasons for the unexpected influence of zinc on the course of hardening of CEM I 52.5N SR3/NA Portland cement. As already mentioned, the addition of 1% ZnO to this cement, instead of delaying the setting, significantly accelerates it - starting from 2 hours 54 min is reduced to 23 minutes, and ends with 4 hours. 24 min. up to 1 hour 03 min.

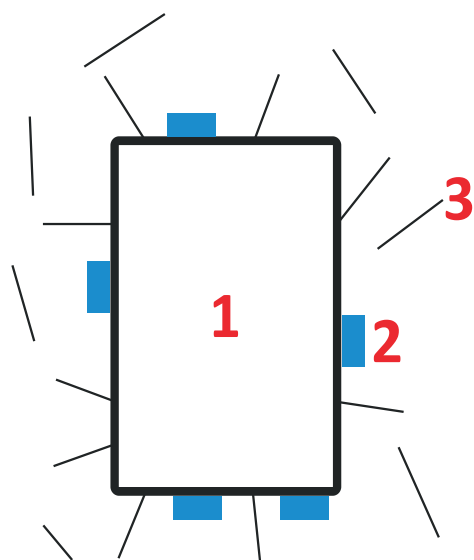
Due to these surprising results, the research carried out in the work allowed for the following conclusions:

- the setting process of CEM I 52.5N SR3/NA cement with the addition of 1% ZnO differs significantly from the classic process that takes place without the addition of zinc; the model of such binding is presented in section 6,
- accelerated setting of CEM I 52.5N SR3/NA cement caused



Rys. 8. Kryształ C_3A – 1 ; na jego powierzchni: 2 – $Zn(OH)_2$, 5 – uwodnione gliny wapniowe C_2AH_8 i C_4AH_{13} .

Fig. 8. C_3A crystal – 1 ; on its surface: 2 – $Zn(OH)_2$, 5 – hydrated calcium aluminates C_2AH_8 and C_4AH_{13} .



Rys. 9. Powstawanie pręcikowatych kryształów ettringitu w wolnych obszarach zaczynu – 3 i amorficzny $Zn(OH)_2$ – 2.

Fig. 9. Formation of rod-shaped ettringite crystals in the free area of the paste – 3 and amorphous $Zn(OH)_2$ – 2.

Jest to równoznaczne z wystąpieniem początku wiązania zaczynu, a w przypadku dalszego wzrostu stężenia jonów siarczanowych ulegają szybkiemu zwiększeniu kryształy ettringitu co jest równoznaczne z tężeniem zaczynu, a więc z zakończeniem wiązania. Wynika to z rentgenogramów, pokazanych na rysunku 4. Nawiasem mówiąc Locher (22) był zwolennikiem takiego procesu w przypadku normalnie przebiegającego wiązania. Jego opinia jest jednak wyjątkowa i niepotwierdzona doświadczalnie.

Natomiast na powierzchni kryształów alitu powstaje ciągła warstwa zaporowa $Zn(OH)_2$ i hydroliza tej fazy ulega bardzo znacznemu opóźnieniu [rys. 10]. Dowodem na zahamowanie hydrolizy alitu jest rentgenogram zaczynu po zakończeniu wiązania, który jest pokazany na rysunku 4. Po tym okresie wodorotlenek cynku przechodzi w zasadowy cynkan wapnia i jego krystalizacja niszczy ciągłość warstewki [rys. 11]. Następuje hydroliza alitu i powstawanie fazy C-S-H oraz $Ca(OH)_2$. Wynika to także z rentgenogramów pokazanych na rysunku 5.

Jak widać z badań rentgenograficznych do zaproponowanego modelu wykorzystano hipotezę Arliguie i Grandet (19), która daje bardziej realistyczny opis mechanizmu procesu zahamowania hydrolizy alitu.

Jak już wspomniano, dodatek cynku do cementu CEM I 52,5N SR3/NA nie tylko hamuje utworzenie ciągłej warstewki ettringitu na kryształach C_3A , ale również, przez tworzenie ciągłej warstewki zaporowej $Zn(OH)_2$ na ziarnach alitu [rys. 10], opóźnia jego hydrolizę. Po dłuższym okresie wodorotlenek cynku przechodzi w zasadowy cynkan wapnia i jego krystalizacja niszczy ciągłość warstewki otaczającej ziarna alitu [rys. 11]. Następuje hydroliza alitu i powstawanie fazy C-S-H oraz $Ca(OH)_2$; dalszy proces hydratacji przebiega bez zakłóceń.

by the addition of 1% ZnO, is caused by the use of anhydrite as a setting time regulator, slowly releasing sulphate ions into the solution.

6. Conclusions from experiments and model of the process in which ZnO addition accelerates the setting

The experiments lead to the following conclusion: a low concentration of sulphate ions in the liquid phase of the paste and its too slow increase, hinder the formation of a continuous layer of ettringite on C_3A crystals - Fig. 8. On the other hand, zinc ions pass quickly into the solution [Table 4], and the amorphous zinc hydroxide formed, creating a continuous film on the surface of alite crystals, acting as a barrier to water access. Therefore, it inhibits the hydrolysis of this phase, which is manifested by the lack of portlandite in the hydrating paste. This is consistent with the hypothesis of Arliguie (4, 19). At the same time, calcium aluminate hydrates crystallize on the surface of C_3A crystals, which do not form a continuous layer [Fig. 8]. The rapid formation of these hexagonal hydrates is apparent from the studies of Jawed et al. (24).

6.1. The model of the process of the cement setting acceleration, by the addition of Zn

The explanation of the Portland cement CEM I 52,5N SR3/NA setting acceleration with the addition of ZnO, was based on the assumption that the slow concentration increase of the sulphate ions and quick formation of zinc hydroxide layer on the C_3A crystals, prevents the formation of continuous layer of ettringite on these crystals. Similarly as in the case of cement without zinc addition, after about 20 min, a slight decrease of the SO_4^{2-} ions concentration occurs, which is accompanied the decrease of zinc ions concentration in solution. It is well correlated with the initial setting time, which was 23 min.

The conducted experiments lead to the following conclusion: a low concentration of sulphate ions in the liquid phase of the paste and its too slow growth, cannot result in the formation of a continuous ettringite film on C_3A crystals. On the other hand, zinc oxide transforms into hydroxide and by forming of a layer on the surfaces of alite crystals, it inhibits their hydrolysis, which is manifested by the lack of the $Ca(OH)_2$, in the hydrating paste. As a result, hexagonal hydrates of calcium aluminates are formed, which, however, do not form a continuous layer on the surface of the crystals [Fig. 8]. The formation of hexagonal hydrates results from the research of Jawed et al (24). Simultaneously with the transfer of calcium ions and zinc ions into the solution, its hydroxide is formed, which is also precipitated on the surface of C_3A crystals [Fig. 8]. This course of the process is shown in the form of a model in Figures 8-11.

Only after about 30 minutes of hydration, a gradual increase in the concentration of sulphate ions leads to the ettringite solubility product being exceeded and they begin to react with $Al(OH)_4^-$ ions, with the formation of this phase [Fig. 9]. As a result of this reaction, also hexagonal hydrates are transformed into ettringite.

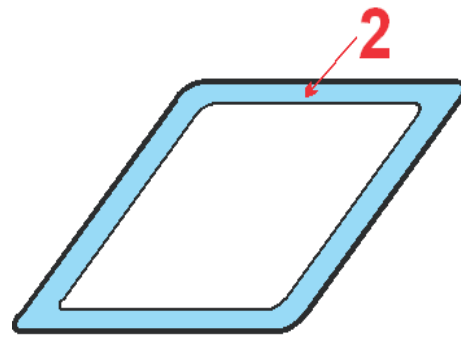
7. Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków końcowych:

1. Nieoczekiwany wpływ dodatku cynku, polegający na przyspieszeniu wiązania cementu portlandzkiego odpornego na siarczan CEM I 52,5N SR3/NA, jest przypadkiem szczególnym. Na nietypowy przebieg procesu hydratacji tego cementu z dodatkiem 1% ZnO wpływa przede wszystkim zastosowanie przez jego producenta naturalnego anhydrytu II, jako regulatora czasu wiązania. Anhydryt, w przeciwieństwie do gipsu dwuwodnego, rozpuszcza się bardzo wolno i stężenie jonów siarczanowych w zaczynie hydratyzującego cementu jest około 20 razy mniejsze niż w przypadku zaczynów wykonanych z cementów z dodatkiem gipsu dwuwodnego,
2. Tlenek cynku przechodzi bardzo szybko do roztworu, a powstający wodorotlenek strąca się na powierzchni kryształów C_3A i uniemożliwia powstawanie ciągłej warstewki ettringitu, hamującej hydratację tej fazy. Ettringit powstaje więc w wolnych obszarach w roztworze i łącząc ziarna cementu powoduje szybkie wiązanie „ettringitowe”.
3. Jak już wspomniano tlenek cynku, a także cynk w formie metalicznej, przechodzi bardzo szybko do roztworu, a powstający wodorotlenek tworzy ciągłą warstewkę $Zn(OH)_2$ na ziarnach cementu, a więc na kryształach alitu, uniemożliwiając jego hydrolizę.
4. Niewielki, półprocentowy dodatek gipsu półwodnego do cementu CEM I 52,5N SR3/NA, z równoczesnym dodatkiem 1% ZnO, zwiększa stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu i powoduje „klasyczne”, opóźniające oddziaływanie cynku na czas wiązania zaczynu. Opóźnienie czasu wiązania rośnie ze zwiększeniem dodatku gipsu półwodnego, a więc ze zwiększeniem stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu cementowego.
5. Wykorzystując wyniki doświadczeń zaproponowano model wyjaśniający wpływ ZnO na proces wiązania cementu. Jest on zgodny z hipotezą Arliguie i zakłada powstanie ciągłej warstewki wodorotlenku cynku na alicie. Powoduje to znaczne opóźnienie hydrolizy tej fazy co wykazano rentgenograficznie.

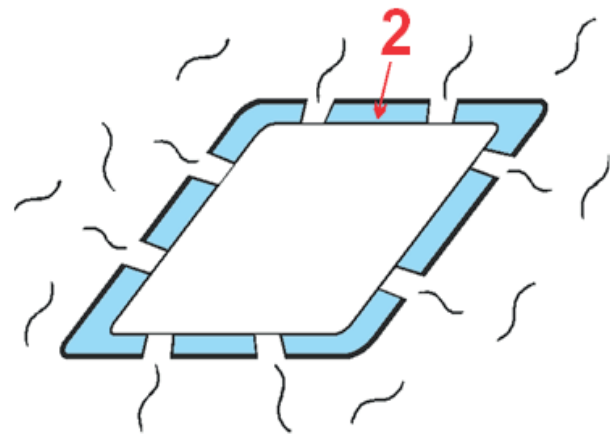
Literatura / References

1. G. Kakali, Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, **25**, 79, (1995).
2. R. Barbarulo, F. Sorrentino, C. Sing, Impact of ZnO on Clinker Composition and Reactivity — Coupling with MgO, 12th ICCI, Montréal, Canada, 2007.
3. N. Gineys, Influence de la teneur en elements métalliques du clinker sur les propriétés techniques et environnementales du ciment Portland — these. Université Lille Nord de France, (2011).
4. G. Arliguie, J. Grandet, Etude par calorimétrie de l'hydratation du ciment Portland en présence de zinc. *Cem. Concr. Res.*, **15**, 825, (1985).



Rys. 10. Ciągła warstewka $Zn(OH)_2$ na kryształach alitu.

Fig. 10. The continuous layer of $Zn(OH)_2$ on alite crystals



Rys. 11. Powstawanie zasadowego cynkanu wapnia i zniszczenie ciągłości warstewki, co umożliwia hydrolizę alitu

Fig. 11. The formation of basic calcium zincate and breakage of the film continuity, which permits the hydrolysis of the alite.

Ettringite crystallizes in free areas in the solution – Fig. 9, joining the cement grains, which causes the “ettringite” bonding process [Fig. 6]. The formation of the ettringite phase also involves the hydrated calcium aluminates C_2AH_8 and C_4AH_{13} , formed in the initial period of hydration.

It is equivalent to the beginning of the setting of the paste, and in the case of a further increase in the concentration of sulphate ions, the ettringite crystals rapidly increase, which is equivalent to the hardening of the paste, and thus the termination of the setting. It is confirmed by the XRD patterns shown in Fig. 4. By the way, Locher (22) was a supporter of such a process in the case of normally proceeding setting. However, his opinion is unique and not confirmed experimentally.

However, on the surface of the alite crystals, the continuous layers of $Zn(OH)_2$ are stable and the hydrolysis of this phase is delayed to a great extent [Fig. 10]. The proof of inhibition of alite hydrolysis is the XRD pattern of the paste after the setting is finished, which is shown in Fig. 4. After this period, the zinc hydroxide is transformed into hydrated alkaline calcium zincate and the crystallization destroys the continuity of this layer [Fig. 11]. Hydrolysis of alite and formation of the phase C-S-H and $Ca(OH)_2$ take place. This is confirmed by the XRD pattern shown in Fig. 5.

5. I. Fernandez Olmo, E. Chacon, A. Irabien, Influence of Lead, Zinc, Iron (III) and Chromium (III) Oxides on Setting Time and Strength Development of Portland Cement. *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1213, (2001).
6. D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, R. Härdtl, High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker: Part I. Influence on burning process and formation of phases. *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1949, (1999).
7. K. Kolovos, S. Barafaka, G. Kakali, S. Tsvilis, CuO and ZnO addition in the cement raw mix: effet on clinkering process and cement hydration and properties. *Ceramics* **49**, 205, (2005).
8. H. Bolio-Arcero, F. P. Glasser, Zinc oxide in cement clinkering: part 1 systems CaO–ZnO–Al₂O₃ and CaO–ZnO–Fe₂O₃. *Adv. Cem. Res.* **10**, 25, (1998).
9. N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot, Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. *Cem. Concr. Res.* **41**, 1177, (2011).
10. M. Gawlicki, D. Czamarska, Effect of ZnO on the hydration of Portland Cement. *J. Therm. Anal.* **38**, 2157, (1992).
11. A. Matusiewicz, A. Bochenek, H. Szelaąg, W. Kurdowski, Some issues concerning the high content of zinc in clinker and in cement. *Cem. Wapno Beton*, **16**, 332, (2011).
12. A. Matusiewicz, Influence of zinc oxide on the process of Portland clinker formation and cement properties. PhD. Thesis, AGH UST, Kraków 2015 (in Polish).
13. A. Bochenek, Influence of selected zinc phases on the properties of cements. PhD. Thesis, AGH UST, Kraków 2015 (in Polish).
14. A. Bochenek, W. Kurdowski, Influence of zinc phase on the properties of Portland cement. *Cem. Wapno Beton*, **18**, 52 (2013).
15. Bochenek A. Properties of zinc phase and its influence on hardening of calcium aluminate cement. *Cem. Wapno Beton*, **18**, 370 (2013).
16. D. Kalarus, W. Nocuń–Wczelik, Identification of Portland cements produced in Poland based upon the minor components content. *Cem. Wapno Beton*, **13**, 75, (2008).
17. A. Bochenek, unpublished data.
18. W. Lieber, 5th ICCS Tokyo, vol. II, 444, Tokyo 1968.
19. G. Arliguie, J. Grandet, R. Duval, Etude du contact zinc –Pate de ciment Portland. 7th ICCS Paris, v. III, VII-22, (1980).
20. C. Weeks, R. J. Hand, J. H. Sharp, Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cem. Concr. Compos.*, **30**, 970, (2008).
21. K.L. Scrivener, P. Juilland, P.M. Monteiro, Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cem. Concr. Res.*, **78**, 38-56 (2015).
22. F.W. Locher, Cement principles of production and use. Verlag Bau + Technik, GmbH, Dusseldorf, 2006.
23. H.F.W. Taylor, Chemistry of cement hydration, 8th ICCS, Rio de Janeiro, vol. I, p. 82, 1986
24. E.M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed, Hydration of Portland cement Structure and Performance of Cements. (ed. P. Barnes), p. 57, Appl. Science Publ., London 1983.

As it is shown in the XRD studies, in the model the hypothesis of Arliguie and Grandet (19) is used, which gives the more realistic description of the mechanism of the process of alite hydrolysis.

As mentioned already, the addition of zinc to CEM I 52.5N SR3/NA cement not only inhibits the formation of a continuous ettringite film on C₃A crystals, but also, by creating a continuous Zn(OH)₂ barrier film on alite grains [Fig. 10], delays its hydrolysis. After a longer period of time, zinc hydroxide turns into basic calcium zincate, and its crystallization destroys the continuity of the layer surrounding the alite grains [Fig. 11]. There is a hydrolysis of alite and the formation of the C-S-H and Ca(OH)₂ phases; the further hydration process proceeds without disruption.

7. The final conclusions

The conducted experiments give the possibility to put the following final conclusions:

1. The unexpected effect of the addition of zinc to accelerate the setting of CEM I 52.5N SR3/NA sulfate-resistant Portland cement, is a special case. The unusual course of the hydration process of this cement with the addition of 1% ZnO is primarily influenced by the use of natural anhydrite II, as a setting time regulator. Anhydrite, unlike gypsum, dissolves very slowly and the concentration of sulphate ions in the paste of hydrating cement is about 20 times lower than in the case of cement pastes, with the addition of gypsum.
2. Zinc oxide dissolves very quickly and the hydroxide formed precipitates on the surface of the C₃A crystals and prevents the formation of a continuous ettringite film, which inhibits the hydration of this phase. Ettringite is therefore formed in free areas in the solution and by joining the cement grains it causes a rapid “ettringite” setting.
3. As already mentioned, zinc oxide, as well as zinc in a metallic form, passes very quickly into the solution, and the resulting hydroxide forms a continuous layer of Zn(OH)₂ on the cement grains, i.e. on the alite crystals, preventing its hydrolysis.
4. A small, half-percent addition of hemihydrate to the cement CEM I 52.5N SR3/NA, with the simultaneous addition of 1% ZnO, increases the concentration of sulphate ions in the liquid phase of the grout and causes the “classic”, delaying effect of zinc, on the setting time of cement. The delay in setting increases with the increase in the addition of hemihydrate, and thus with the increase in the concentration of sulphate ions in the liquid phase, of the cement paste.
5. Using the experimental results, a model has been proposed that explains the influence of ZnO on the cement setting process. It is consistent with the Arliguie hypothesis and assumes the formation of a continuous layer of zinc hydroxide on the alite. This causes a significant delay in the hydrolysis of this phase as shown by X-ray diffraction.