

## Nowe spojrzenie na moduł nasycenia wapnem

### Lime saturation factor: new insight

#### 1. Wprowadzenie

Może być zaskakujące i w pewnym stopniu pretensjonalne, aby podjąć znowu dyskusję na temat zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego po dwóch wiekach istnienia i wobec dzisiejszego ogromnego wzrostu jego produkcji, stale się powiększającej. Niemniej jednak wydaje się, że są jeszcze w literaturze niejasne obszary, które powinny być wyjaśnione.

Głównym celem producenta cementu jest wytwarzanie produktu dobrej jakości (fizycznej, a także obejmującej użyteczność i trwałość) i równocześnie z dużym profesjonalizmem produkcyjnym (wypalanie, przemiał).

Najważniejszymi parametrami prowadzącymi do tego celu są następujące:

- a) moduł nasycenia wapnem określający stosunek  $C_3S/C_2S$ . Proponowano wiele metod pozwalających na obliczenie maksymalnej zawartości wapna (1–3). Wybraliśmy szeroko stosowany moduł nasycenia wapnem LSF.

$$LSF = 100 \times (\%CaO) / [(2,8 \times (\%SiO_2) + 1,65 \times (\%Al_2O_3) + 0,35 \times (\%Fe_2O_3))]$$

gdy  $Al_2O_3/Fe_2O_3 > 0,65$  i

$$LSF = 100 \times (\%CaO) / [(2,8 \times (\%SiO_2) + 1,18 \times (\%Al_2O_3) + 0,65 \times (\%Fe_2O_3))]$$

gdy  $Al_2O_3/Fe_2O_3 < 0,65$

Zastosowanie innego równania nie zmieni zasad przyjętych w obliczeniach, które zostaną przeprowadzone w dalszej części.

- b) moduł krzemowy  $SR = SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  decydujący o zdolności do klinkieryzacji,
- c) moduł glinowy  $AM = Al_2O_3/Fe_2O_3$  określający stosunek  $C_3A/C_4AF$  i mający wpływ na zdolność do klinkieryzacji i trwałość otrzymanego cementu oraz betonu.

Ilościowe zależności pomiędzy tymi parametrami kontrolnymi i czterema fazami klinkierowymi ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  i  $C_4AF$ ) zostały

#### 1. Introduction

It may be surprising and somewhat pretentious to discuss again the design of Portland cement clinker raw meal after two centuries of existence of this cement and a huge world production, still growing. Nevertheless, it seems that there still exist in the literature, areas of shadow that should be clarified.

The main target of the cement producer is to obtain a good quality product (mechanical performance, durability,...) with a high performance of manufacturing (burning, grinding).

The most useful parameters for this purpose are:

- a) the lime saturation factor to control the ratio  $C_3S/C_2S$ . Many methods have been proposed to calculate the maximum lime content (1, 2, 3). We have selected the widely used LSF (lime saturation factor).

$$LSF = 100 \times (\%CaO) / [(2,8 \times (\%SiO_2) + 1,65 \times (\%Al_2O_3) + 0,35 \times (\%Fe_2O_3))]$$

if  $Al_2O_3/Fe_2O_3 > 0,65$  and

$$LSF = 100 \times (\%CaO) / [(2,8 \times (\%SiO_2) + 1,18 \times (\%Al_2O_3) + 0,65 \times (\%Fe_2O_3))]$$

if  $Al_2O_3/Fe_2O_3 < 0,65$

The use of an other type of relations would not change the principles of calculation that follows.

- b) the silica ratio  $SR = SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  to control the burnability,
- c) the alumina modulus  $AM = Al_2O_3/Fe_2O_3$  to fix the ratio  $C_3A/C_4AF$  and impact on the burnability of the final cement and the durability of concrete.

Quantitative relation between chemical control parameter and four phases of clinker ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) have been determined (4) and setting up LSF, SR and AM allows the calculation of these four phases content. Unfortunately, the reactivity of the clinker and cement is mainly based on the quantity of  $C_3S$  and alite and not

ustalone (4) i przyjęcie LSF, SR i AM pozwala na obliczenie zawartości tych czterech faz. Niestety reaktywność klinkieru i cementu zależy głównie od zawartości alitu, a nie od LSF. Jest możliwe otrzymanie różnej zawartości  $C_3S$  dla tej samej wartości LSF i odwrotnie można zachować tę samą zawartość alitu przy zmiennej LSF (zmienne AM i SR). W tablicy 1 pokazano przykładowo zmiany  $C_3S$  przy stałym LSF.

Z kolei w tablicy 2 pokazano przykładowo zmiany LSF przy stałym  $C_3S$ .

Zestaw surowcowy do produkcji klinkieru zawiera dwa rodzaje składników: surowiec wprowadzający wapno (głównie wapienie) oraz wprowadzające krzemionkę tlenek glinu i żelaza (głównie glina). Przed dodaniem wapienia znamy tylko moduł krzemowy, to jest stosunek krzemionki do sumy tlenków glinu i żelaza oraz moduł glinowy, a więc stosunek  $Al_2O_3/Fe_2O_3$ . Te parametry są stałe w celu zapewnienia dobrej klinkierozacji i trwałości cementu ( $C_3A$ ).

LSF daje stosunek tych dwóch składników (wapienia i gliny) i określa skład chemiczny zestawu surowcowego. Kiedy ustalimy już skład chemiczny mamy możliwość obliczenia składu mineralnego (na przykład wzorami Bogue'a) i mamy wstępną ocenę reaktywności cementu (%  $C_3S$ ).

Zwykle stosujemy taką metodę, że najpierw ustalamy LSF, AM i SR i obliczamy skład chemiczny oraz mineralny. W niniejszym podejściu sugerujemy; najpierw ustalić zawartość  $C_3S$  czyli alitu, a następnie określić skład chemiczny i LSF. Wymaga to ustalenia zależności pomiędzy LSF i  $C_3S$ . Trzy parametry, a mianowicie:  $C_3S$ , AM i SR definiują układ zamiast LSF, AM i SR. W tym artykule omawiamy wspólny wpływ tych trzech parametrów na reaktywność klinkieru (%  $C_3S$ ) wyłączając wpływ domieszek. Rozważamy następujące zależności:

- LSF w zależności od %  $C_3S$ ,
- LSF w zależności od SR przy stałym %  $C_3S$  i AM,
- LSF w zależności od AM przy stałym %  $C_3S$  i SR,
- %  $C_3S$  w zależności od LSF przy stałym AM i SR,
- %  $C_3S$  w zależności od SR przy stałym LSF i AM,
- %  $C_3S$  w zależności od AM przy stałym LSF i SR,
- Czyste składniki czy roztwory stałe?

## 2. Wyniki i dyskusja

### a) LSF w zależności od % $C_3S$

Z literatury (materiały z ICMA, ICCI i innych konferencji) znamy skład chemiczny klinkierów (laboratoryjnych i przemysłowych). Z analizy chemicznej obliczamy LSF i %  $C_3S$  stosując równania Bogue'a. Jeżeli wykreślimy zmiany LSF w zależności od %  $C_3S$  otrzymujemy krzywą pokazaną na rysunku 1. Można znaleźć w literaturze (5) zależność pomiędzy LSF i składem mineralogicznym obliczonym metodą Bogue'a. Liniową zależność można wyrazić jako  $Y = 0,3764 X + 69,197$  ze współczynnikiem  $R^2 = 0,933$ .

on LSF. It is possible to obtain different %  $C_3S$  with the same LSF and vice versa, to keep the same  $C_3S$  with different LSF value (modification of AM and SR). The Table 1 shows an example of variation of  $C_3S$  at constant LSF.

Tablica 1 / Table 1

ZMIENNE ZAWARTOŚĆ  $C_3S$  PRZY STAŁYM LSF

VARIATION OF %  $C_3S$  FOR A CONSTANT LSF

LSF	95	95	95	95	95	95	95	95
AM	1,6	1,6	1,6	1,6	2,2	2,2	2,2	2,2
SR	2,2	2,5	2,8	3,0	2,2	2,5	2,8	3,0
$C_3S$	67,7	69,6	71,2	72,2	66,7	68,8	70,5	71,5

The Table 2 shows an example of variation of LSF at constant  $C_3S$ .

Tablica 2 / Table 2

ZMIANY LSF DLA DANEJ ZAWARTOŚCI  $C_3S$

VARIATION OF LSF FOR A GIVEN %  $C_3S$

$C_3S$	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0
AM	1,6	1,6	1,6	1,6	2,2	2,2	2,2	2,2
SR	2,2	2,5	2,8	3,0	2,2	2,5	2,8	3,0
LSF	94,0	93,1	92,5	92,1	94,3	93,4	92,7	92,4

The raw meal for clinker making, basically contains two types of compounds: calcium bearing compounds (mainly limestone), and alumina, silica, iron oxide bearing compounds (mainly clay). Before the addition of limestone, we only know the ratio of silica, over alumina and iron oxides (silica ratio) and the ratio alumina over iron oxide (alumina modulus). These parameters are fixed to insure the quality of the burning, and the durability of the cement ( $C_3A$ ).

LSF gives the proportion of these two compounds (limestone and clay) and defines the chemical composition of the raw meal. Once the chemical composition is defined, it is possible to calculate the mineralogical composition (Bogue formula for example) and to have an idea of the reactivity of cement (%  $C_3S$ ).

In an usual approach, LSF is first fixed with AM and SR and chemistry and mineralogy are calculated. In the present approach, we suggest to fix at first the proportion of  $C_3S$  or alite and to determine chemical composition and LSF. This involves a relation between LSF and  $C_3S$ . Three parameters i.e.  $C_3S$ , AM and SR control the system instead of LSF, AM and SR. In this paper, we discuss the reciprocal influence of these three parameters on the reactivity of the clinker (%  $C_3S$ ) excluding the influence of minor elements. We study:

- LSF versus %  $C_3S$ ,
- LSF versus SR at constant %  $C_3S$  and AM,
- LSF versus AM at constant %  $C_3S$  and SR,
- %  $C_3S$  versus LSF at constant AM and SR,

Niezależnie od dobrej zgodności tego wzoru jest za duży zakres zmienności  $C_3S$  dla danego LSF, który uniemożliwia dobre przewidywanie reaktywności cementu. Bardzo łatwo możemy wyznaczyć numerycznie tę krzywą jeżeli znamy skład chemiczny zestawu surowcowego, jednak ten przypadek nie zachodzi gdy zaczynamy projektować zestaw surowcowy, gdyż wówczas znamy tylko AM i SR, a nie pełny skład chemiczny. Można wyprowadzić dokładny wzór opisujący zależność LSF od zawartości  $C_3S$ . Wykorzystując równania Bogue'a i wzory dla LSF, AM oraz SR otrzymujemy następującą zależność LSF od  $C_3S$ :

$$LSF = 100 \times [(A + B \times C_3S)/(C + D \times C_3S)] \quad [1]$$

Współczynniki wynoszą:

$$A = 7,602 \times SR \times (AM + 1) + 6,718 \times AM + 1,429$$

$$B = (AM + 1) \times (SR + 1) \times 0,01$$

$$C = [2,8 \times (AM + 1) \times SR + 1,65 \times AM + 0,35] \times 4,071$$

$$D = - [2,8 \times (AM + 1) \times SR + 1,65 \times AM + 0,35] \times 0,01$$

Rysunek 2 przedstawia całą krzywą:

$$Y = 100 \times [(A + B \times X)/(C + D \times X)]$$

Zależność ma kształt hiperboli, lecz jeżeli zmniejszamy zakres X i Y od 0 do 100% (w środku koła) może ona być przedstawiona w postaci linii prostej. Jest to powód liniowości tej krzywej na rysunku 1.

Wykorzystując wzór 1 możemy zdefiniować wszystkie punkty. Każdy z nich przedstawia specyficzny klinkier w formie części krzywej, wyznaczonej przez zbiór wartości SR i AM. Na rysunku 3 pokazano krzywą z rysunku 1, jednak linia prosta (wartość średnia) została podzielona na szereg krzywych posiadających pewną wartość stosunku SR/AM. Aby rysunek 1 był bardziej zrozumiały pokazaliśmy go w powiększeniu na rysunku 3.

### b) Zależność LSF od SR przy stałej zawartości $C_3S$ i AM

Ustalono zależność tego samego rodzaju co poprzednia

$$LSF = (A_{sr} + B_{sr} SR)/(C_{sr} + D_{sr} SR) \quad [2]$$

$$A_{sr} = 6,718 \times AM + (AM + 1) \times 0,01 \times C_3S + 1,429$$

$$B_{sr} = (AM + 1) (7,602 + 0,01 \times C_3S)$$

$$C_{sr} = (1,65 \times AM + 0,35) \times (4,071 - C_3S \times 0,01)$$

$$D_{sr} = (AM + 1) 2,8[4,071 - C_3S \times 0,01]$$

Na rysunku 4 pokazano zależność LSF od modułu krzemowego przy stałych udziałach  $C_3S$  i zmiennego AM.

Ten rodzaj krzywych można znaleźć w literaturze (6). Wynika nich,

e) %  $C_3S$  versus SR at constant LSF and AM,

f) %  $C_3S$  versus AM at constant LSF and SR,

g) Pure compounds or solid solutions?

## 2. Results and discussion

### a) LSF versus % $C_3S$

We have collected from literature (proceedings of ICMA, ICCI conferences..) chemical analysis of clinkers. (laboratory and industrials). From the chemical analysis, LSF and %  $C_3S$  according to Bogue's equations have been calculated. If we plot LSF versus %  $C_3S$ , we obtain the curve shown in Figure 1. It is possible to find, in the literature ( 5) such a relation between LSF and the mineralogical composition calculated by Bogue's equations. The linear relation is given as:

$$Y = 0,3764 X + 69,197 \text{ with a coefficient } R^2 = 0,933.$$

In spite of the good quality of the correlation we see that the range of variation of  $C_3S$  for a given LSF is too wide to predict correctly the reactivity of the cement. It is quite easy to calculate numerically this curve if we know the chemical composition of the raw meal, but this is not the case when we begin to design the raw meal because we only know AM and SR and not the chemical composition. It is possible to assess a literal formula giving LSF versus % of  $C_3S$ . By using Bogue's equations and the definition of LSF, AM and SR, we obtain the following relation giving LSF versus  $C_3S$ .

$$LSF = 100 \times [(A + B \times C_3S)/(C + D \times C_3S)] \quad [1]$$

With the coefficients:

$$A = 7,602 \times SR \times (AM+1) + 6,718 \times AM + 1,429$$

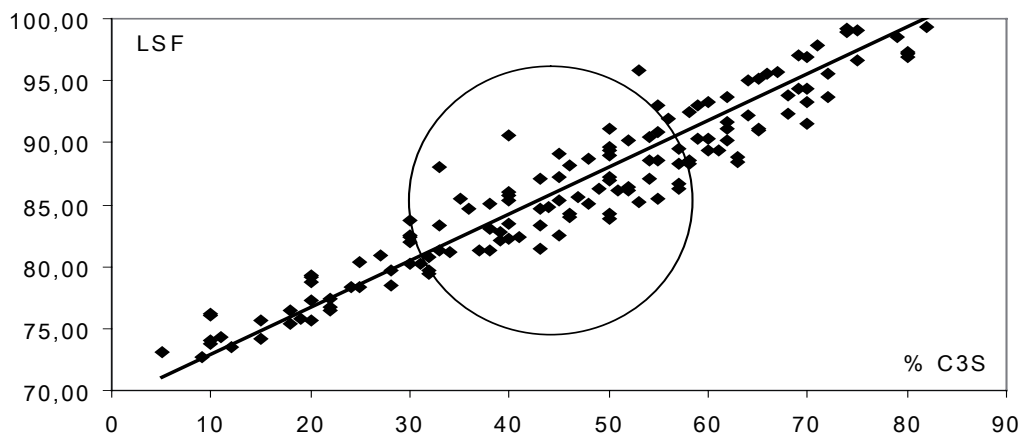
$$B = (AM+1) \times (SR+1) \times 0,01$$

$$C = [2,8 \times (AM+1) \times SR + 1,65 \times AM + 0,35] \times 4,071$$

$$D = - [2,8 \times (AM+1) \times SR + 1,65 \times AM + 0,35] \times 0,01$$

Figure 2 represents the total curve:

$$Y = 100 \times [(A + B \times X)/(C + D \times X)]$$



Rys. 1. Zależność LSF od %  $C_3S$  obliczona ze wzorów Bogue'a. Zmiana skali jest pokazana na rysunku 3

Fig. 1. Relation between LSF and %  $C_3S$  calculated by Bogue's equation zoom inside the circle is shown Figure 3

że duże wartości LSF i modułu krzemowego nie są korzystne dla zdolności do klinkieryzacji, a odwrotny wpływ mają małe LSF i SR.

W uzupełnieniu do wcześniejszych publikacji widać tutaj:

- a) wpływ AM i SR przy stałym % C<sub>3</sub>S,
- b) że każdy punkt przedstawiający zestaw surowcowy lub klinkier należy do charakterystycznego zbioru AM/SR i LSF.

**c) zależność LSF od AM przy stałych C<sub>3</sub>S i SR**

Ustalono zależność tego samego rodzaju co [1] i [2]. Różne są tylko współczynniki.

$$LSF = (A_{AM} + B_{AM} \times AM) / (C_{AM} + D_{AM} \times AM) \quad [3]$$

$$A_{AM} = 7,602 \times SR + 1,429 + (SR + 1) \times 0,01 \times C_3S$$

$$B_{AM} = [7,602 \times SR + 6,718 + (SR + 1) \times 0,01 \times C_3S]$$

$$C_{AM} = (2,8 \times SR + 0,35) \times (4,071 - C_3S \times 0,01)$$

$$D_{AM} = (2,8 \times SR + 1,65) \times (4,071 - C_3S \times 0,01)$$

Na rysunku 5 pokazano zależność pomiędzy LSF a modulem glinowym przy różnych SR

**d) zależność zawartości C<sub>3</sub>S od LSF przy stałych AM i SR**

W tym przypadku rodzaj zależności i współczynniki A, B, C, D są takie same jak w równaniu 1.

$$C_3S = -A + C \times (LSF/100) / (B - D \times (LSF/100)) \quad [4]$$

**e) zawartość C<sub>3</sub>S w zależności od SR przy stałych LSF i AM**

Rodzaj równania jest taki sam jak w poprzednim punkcie.

$$C_3S = 100 \times (E_{SR} + F_{SR} \times SR) / (G_{SR} + H_{SR} \times SR) \quad [5]$$

$$F_{SR} = (AM + 1) \times [11,398 \times LSF - 7,602]$$

$$E_{SR} = (6,7187 \times AM + 1,4297) \times (LSF - 1)$$

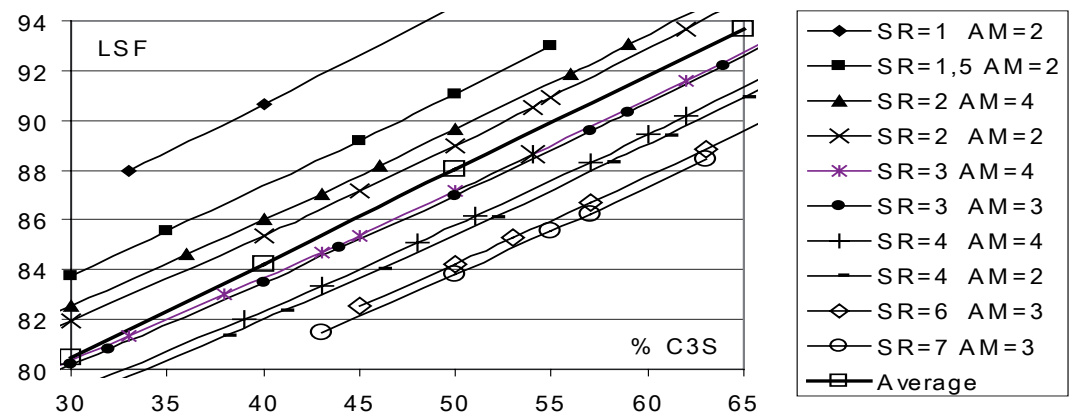
$$H_{SR} = (AM + 1) \times (1 + 2,8 \times LSF)$$

$$G_{SR} = (AM + 1) + LSF \times (1,65 \times AM + 0,35)$$

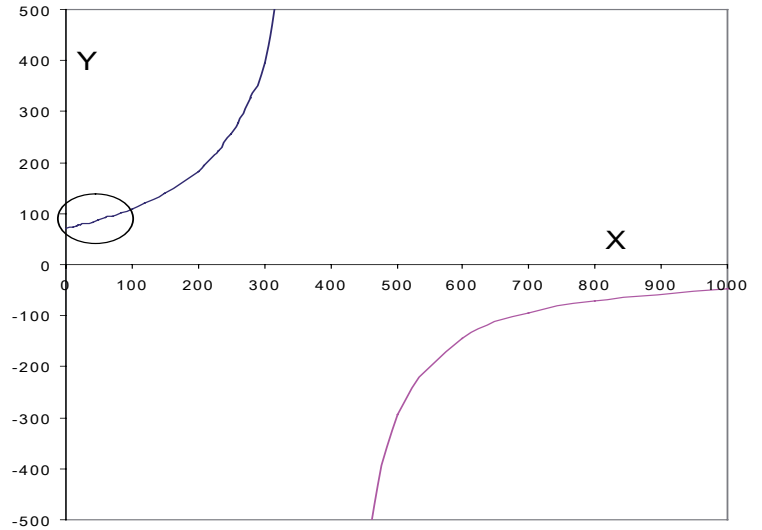
W tym przypadku utrzymujemy stałą wartość LSF, tak jak przeważnie postępuje się w trakcie obliczeń i analizujemy zmiany zawartości C<sub>3</sub>S od SR (rysunek 6). Wiadomo (7), że wzrost SR wymaga zwiększenia zawartości SiO<sub>2</sub>, co powoduje spadek zawartości C<sub>3</sub>S.

Na rysunku 6 widzimy odwrotny wpływ, to znaczy zawartość C<sub>3</sub>S wzrasta ze wzrostem SR.

Można to łatwo wyjaśnić zmianami LSF. W tablicy 3 LSF zmienia się od 95 do 90 podczas, gdy jest on stały w przypadku wszystkich krzywych.



Rys. 3. Rysunek 1 w większej skali  
Fig. 3. Zoom of the Figure 1



Rys. 2.  $Y = 100 \times (A + B \times X) / (C + D \times X)$ . Wewnątrz koła LSF w zależności od % C<sub>3</sub>S  
Fig. 2.  $Y = 100 \times (A + B \times X) / (C + D \times X)$ . Inside the circle LSF versus % C<sub>3</sub>S

The relation is hyperbolic, but if we reduce the range of X and Y from 0 to 100% b (inside the circle), it can be assimilated to a straight line. It is the reason of the linearity of the curve shown in the Figure 1.

By using the formula 1, we are able to classify all the points. Each one represents a specified clinker into a part of curve, defined by a set of SR and AM. Figure 3 represents the curve shown in the Figure 1, but the straight line (average) has been splitted into many curves having a given couple SR/AM. For the clarity of the figure, we have represented a zoom of the Figure 1 on the Figure 3.

**b) LSF versus SR at constant % C<sub>3</sub>S and AM**

A relation of the same type as the preceding has been established.

$$LSF = (A_{sr} + B_{sr} \times SR) / (C_{sr} + D_{sr} \times SR) \quad [2]$$

$$A_{sr} = 6,718 \times AM + (AM + 1) \times 0,01 \times C_3S + 1,429$$

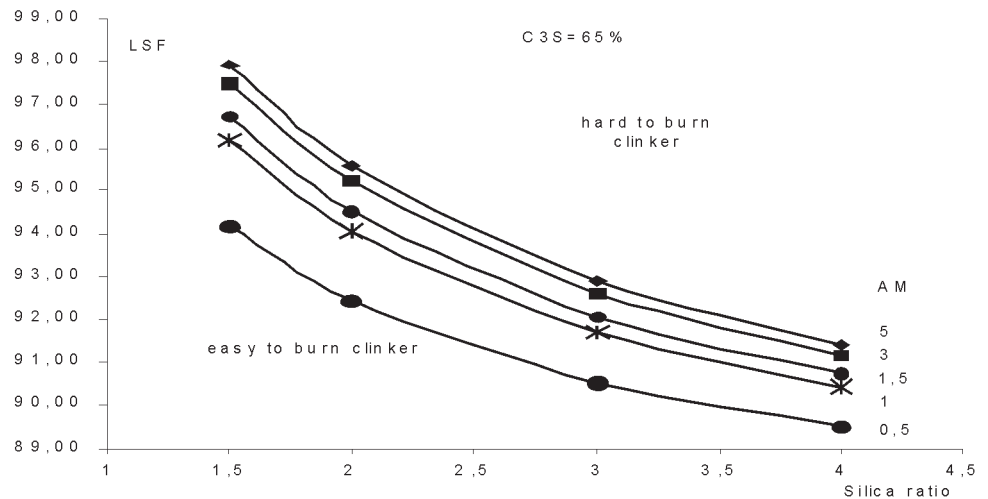
$$B_{sr} = (AM + 1) \times (7,602 + 0,01 \times C_3S)$$

$$C_{sr} = (1,65 \times AM + 0,35) \times (4,071 - C_3S \times 0,01)$$



Jeżeli utrzymujemy stałą wartość LSF (tablica 4), to otrzymujemy wzrost zawartości  $C_3S$ .

Ten wzrost zawartości  $C_3S$  jest mały i powinien być umiarkowany ze względu na pogorszenie zdolności do klinieryzacji zestawu surowcowego ze zwiększeniem SR. Trzeba znaleźć kompromis pomiędzy zwiększeniem reaktywności, a zmniejszeniem zdolności do klinieryzacji. Rysunek 6 pokazany dla LSF = 90% może być wykonany dla dowolnej innej wartości LSF.



Rys. 4. Zależność LSF od SR przy 65%  $C_3S$

Fig. 4. LSF versus SR for %  $C_3S=65\%$

### f) Zależność zawartości $C_3S$ od AM przy stałych LSF i SR

Zależność zawartości  $C_3S$  od AM jest dana następującym równaniem, takim samym jak poprzednie:

$$C_3S = 100 \times (E_{AM} + F_{AM} AM) / (G_{AM} + H_{AM} AM) \quad [6]$$

$$E_{AM} = LSF \times 4,071 (2,8 \times SR + 0,35) - 7,602 \times SR - 1,4297$$

$$F_{AM} = [LSF \times 4,071 (2,8 \times SR + 1,65) - 7,602 \times SR - 6,7187]$$

$$G_{AM} = (SR + 1) + LSF \times (2,8 \times SR + 0,35) \times 0,01$$

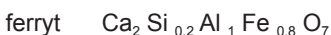
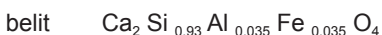
$$H_{AM} = [(SR+1) + LSF \times (2,8 \times SR + 1,65)] \times 0,01$$

Widzimy spadek zawartości  $C_3S$  ze wzrostem AM (%  $C_3A$  wzrasta).

### g) Czyste związki czy roztwory stałe?

Poprzednie obliczenia przeprowadzono dla czystych związków:  $Ca_3SiO_5$ ,  $Ca_2SiO_4$ ,  $Ca_3Al_2O_6$ ,  $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ , z zastosowaniem wzorów Bogue'a. Te same obliczenia można przeprowadzić dla roztworów stałych alitu, belitu, glinianu i ferrytu. Jako przykład bierzemy roztwory stałe czterech związków uproszczonego układu  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ .

Te związki można napisać następująco (uproszczenie wzorów podanych w (10)):



W tym przypadku wzory Bogue'a przyjmą postać:

$$\text{Alit} = 4,358 \times CaO - 8,509 \times SiO_2 - 7,815 \times Al_2O_3 + 0,197 \times Fe_2O_3$$

$$\text{Belit} = -3,493 \times CaO + 9,935 \times SiO_2 + 5,973 \times Al_2O_3 - 0,513 \times Fe_2O_3$$

$$\text{Glinian} = -0,025 \times CaO + 0,082 \times SiO_2 + 3,952 \times Al_2O_3 - 3,139 \times Fe_2O_3$$

$$D_{sr} = (AM + 1) 2,8[4,071 - C_3S \times 0,01]$$

Figure 4 gives the relation between LSF and the silica ratio for a fixed %  $C_3S$  and different AM.

This type of curve can be found in the literature (6). It shows that a high LSF and silica ratio are not favourable to the burnability as opposite as a low LSF and silica ratio.

In addition to the previous publications, we see here:

- the respective influence of AM and SR at constant %  $C_3S$ ,
- that each point representing a raw meal or a clinker belongs to a specific set of AM/SR and LSF.

### c) LSF versus AM at constant % $C_3S$ and SR

A relation of the same type as [1] and [2] has been established. Only the coefficients are modified.

$$LSF = (A_{AM} + B_{AM} \times AM) / (C_{AM} + D_{AM} \times AM) \quad [3]$$

$$A_{AM} = 7,602 \times SR + 1,429 + (SR+1) \times 0,01 \times C_3S$$

$$B_{AM} = [7,602 \times SR + 6,718 + (SR+1) \times 0,01 \times C_3S]$$

$$C_{AM} = (2,8 \times SR + 0,35) \times (4,071 - C_3S \times 0,01)$$

$$D_{AM} = (2,8 \times SR + 1,65) \times (4,071 - C_3S \times 0,01)$$

Figure 5 gives the relation between LSF and the alumina ratio for a fixed %  $C_3S$  and different SR.

### d) % $C_3S$ versus LSF at constant AM and SR

In this case the type of relation and the coefficients A, B, C, D are the same as in the relation 1.

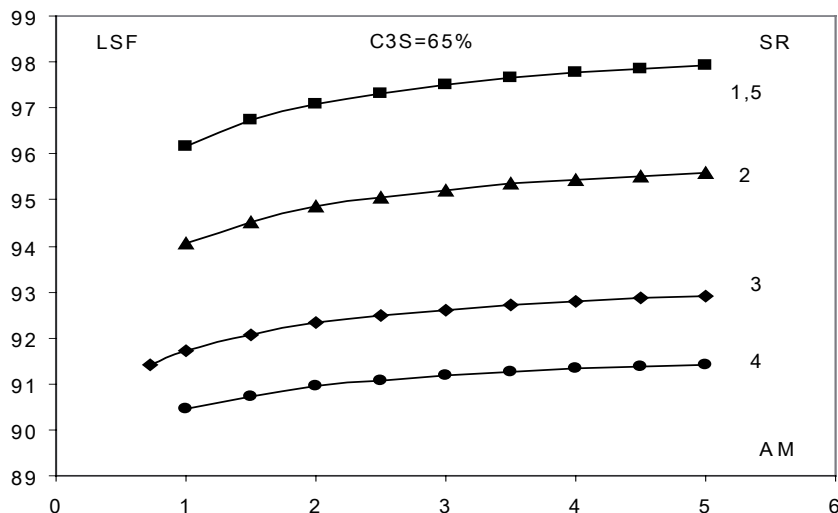
$$C_3S = -A + C \times (LSF/100) / (B - D \times (LSF/100)) \quad [4]$$

### e) % $C_3S$ versus SR at constant LSF and AM

The type of equation is the same as in the previous paragraphs.

$$C_3S = 100 \times (E_{SR} + F_{SR} \times SR) / (G_{SR} + H_{SR} \times SR) \quad [5]$$

$$F_{SR} = (AM+1) \times [11,398 \times LSF - 7,602]$$



Rys. 5. Zależność LSF od AM przy stałej zawartości C<sub>3</sub>S = 65%

Fig. 5. LSF versus AM for % C<sub>3</sub>S = 65%

Tablica 3 / Table 3

Zmiany zawartości C<sub>3</sub>S w zależności od SR

Variation of % C<sub>3</sub>S versus SR

AM	SR	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% C <sub>3</sub> S	LSF
2	3	2,55	5,09	22,91	69,46	70,89	95
2	4	2,06	4,12	24,73	69,09	62,71	90

Tablica 4 / Table 4

ZMIANY ZAWARTOŚCI C<sub>3</sub>S W ZALEŻNOŚCI OD SR PRZY STAŁYM LSF

VARIATION OF % C<sub>3</sub>S VERSUS SR AT CONSTANT LSF

AM	SR	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% C <sub>3</sub> S	LSF
2	3	2,63	5,27	23,71	68,39	59,13	90
2	4	2,06	4,12	24,73	69,09	62,71	90

$$\text{Ferryt} = 0,160 \times \text{CaO} - 0,508 \times \text{SiO}_2 - 1,110 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 4,455 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Ten rodzaj wzorów można znaleźć w literaturze z różnymi współczynnikami (8, 9, 10).

Stąd LSF można zapisać następująco:

$$\text{LSF} = 100 \times (\% \text{CaO}) / (2,846 \times (\% \text{SiO}_2) + 1,711 \times (\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 0,146 \times (\% \text{Fe}_2\text{O}_3))$$

Można także dojść do tego samego rodzaju równań jak [1]

$$\text{LSF} = 100 \times [(A_{ss} + B_{ss} \times C_3S) / (C_{ss} + D_{ss} \times C_3S)] \quad [7]$$

Ze współczynnikami:

$$A_{ss} = 8,509 \times \text{SR} \times (\text{AM} + 1) + 7,875 \times \text{AM} + 1,429$$

$$B_{ss} = (\text{AM} + 1) \times (\text{SR} + 1) \times 0,01$$

$$C_{ss} = [2,846 \times (\text{AM} + 1) \times \text{SR} + 1,711 \times \text{AM} - 0,146] \times 4,358$$

$$D_{ss} = - [2,846 \times (\text{AM} + 1) \times \text{SR} + 1,711 \times \text{AM} - 0,146] \times 0,01$$

Ten sam rodzaj zależności pozostaje dla a, b, c, d, e, f. Jest także możliwe ekstrapolować te wyniki w przypadku bardziej złożonych

$$E_{SR} = (6,7187 \times \text{AM} + 1,4297) \times (\text{LSF} - 1)$$

$$H_{SR} = (\text{AM} + 1) (1 + 2,8 \times \text{LSF})$$

$$G_{SR} = (\text{AM} + 1) + \text{LSF} \times (1,65 \times \text{AM} + 0,35)$$

In this case, we fix LSF, as it is done in the usual calculation and we study the variation of the % C<sub>3</sub>S versus SR (Figure 6). It is known (7) that an increase of SR leads to an increase of % SiO<sub>2</sub> and a decrease of % C<sub>3</sub>S.

In the Figure 6, we see the opposite behaviour i.e. the % of C<sub>3</sub>S increases when SR increases.

It can be easily explained by the variation of LSF. In the Table 3, LSF changes from 95% to 90%, while LSF is constant in the Figure 6. If we keep constant LSF (Table 4) we obtain an increase of the % C<sub>3</sub>S.

This gain in % C<sub>3</sub>S is small and must be moderated by the decreases of the burnability of the raw meal that decreases when SR increases. An equilibrium must be found between a gain of reactivity and a loss of burnability. The Figure 6 drawn for LSF = 90% could be drawn for any other LSF.

#### f) % C<sub>3</sub>S versus AM at constant LSF and constant SR

The relation between % C<sub>3</sub>S and AM is given by the following equation (same as in the previous paragraphs).

$$C_3S = 100 \times (E_{AM} + F_{AM} \text{AM}) / (G_{AM} + H_{AM} \text{AM}) \quad [6]$$

$$E_{AM} = \text{LSF} \times 4,071 (2,8 \times \text{SR} + 0,35) - 7,602 \times \text{SR} - 1,4297$$

$$F_{AM} = [\text{LSF} \times 4,071 (2,8 \times \text{SR} + 1,65) - 7,602 \times \text{SR} - 6,7187]$$

$$G_{AM} = (\text{SR} + 1) + \text{LSF} \times (2,8 \times \text{SR} + 0,35) \times 0,01$$

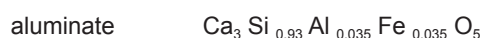
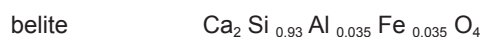
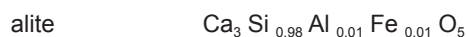
$$H_{AM} = [(\text{SR} + 1) + \text{LSF} \times (2,8 \times \text{SR} + 1,65)] \times 0,01$$

We see a decrease of the % of C<sub>3</sub>S when AM increases (% C<sub>3</sub>A increases).

#### g) Pure compounds or solid solutions?

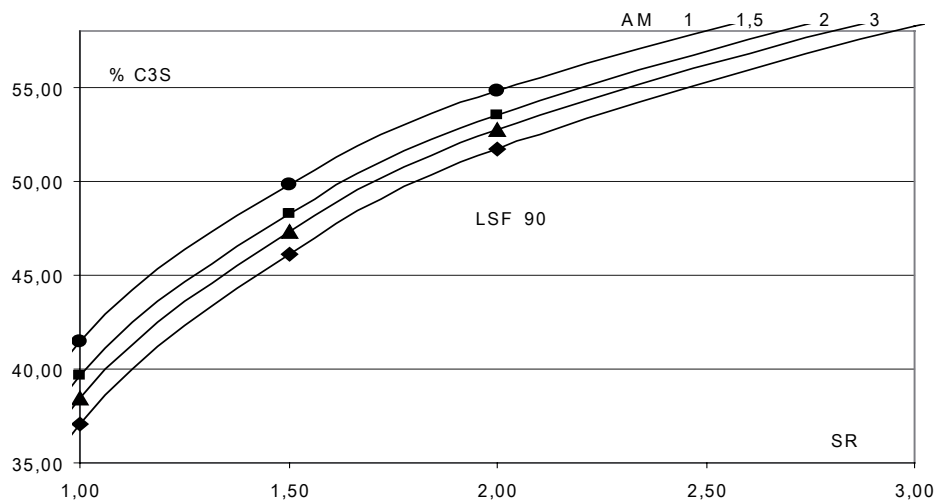
The previous calculations have been done with pure compounds. Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub> and the application of Bogue's equation. The same calculation can be done with solid solution, alite, belite, aluminate, and ferrite. As an example we take the solid solution of the four compounds in the simplified system CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The compounds can be written (simplification of the composition given in (10)):



In this case, Bogue's equations become:

$$\text{Alite} = 4,358 \times \text{CaO} - 8,509 \times \text{SiO}_2 - 7,815 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,197 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$$



Rys. 6. Wpływ SR na zawartość C<sub>3</sub>S przy stałym LSF = 90%

Fig. 6. % C<sub>3</sub>S versus SR for at constant LSF = 90%

układów zawierających inne tlenki jak na przykład MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....

### 3. Wnioski

Opierając się na znanych, uproszczonych układach (czyste związki i 4 składniki), wykazaliśmy możliwość projektowania zestawu surowcowego uwzględniającą zdolność do klinkieryzacji (SR), reaktywność klinkieru (% C<sub>3</sub>S) i trwałość betonu (AM). Główną zaletą takiej strategii projektowania jest możliwość jej ekstrapolacji na układy bardziej złożone, obejmujące roztwory stałe.

### Literatura / References

1. W. H. Duda "Cement data book 2ed Bauverlag GmbH, Wiesbaden and Berlin, p. 14, (1977).
2. L. Forsen 2d ICC Stockholm, p. 132 (1938).
3. Z. Pucar "Calculations of raw mixes in the manufacture of Portland cement" Rock Products 56, 12, pp. 126-32, (1953).
4. C. W. Moore "Chemical control of Portland cement clinker" J.A.C.S vol. 61, N°4, pp. 511-514, (1982).
5. G. Jeon et al "Quantitative analysis of quality control factors related with compressive strength and cement fineness" from Cement technology ed by E. Gartner and H. Uchikawa pp. 43-51, (1994).
6. A. K. Chatterjee "Burnability and clinkerisation of cement raw mix "Advances in cement technology S. N. Gosh, Pergamon Press, p. 52, (1982).
7. S. P. Gosh "Raw material-Geological characteristics" Advances in cement technology S. N Gosh Pergamon Press, p. 27, (1982).
8. K. E. Fletcher "The composition of the C3A and ferrite phases in P.C. Clinker by use of an electron probe micro analysis " Magazine of Concrete Research, 21, 66, pp. 3-4, (1969).
9. H. F. W. Taylor "Modification of the Bogue calculation", Advances in Cement Research, 2, 3, pp. 73-77 (1989).
10. H. F. W. Taylor "Cement Chemistry", Academic Press Ltd, p.10, (1990).

$$\text{Belite} = -3,493 \times \text{CaO} + 9,935 \times \text{SiO}_2 + 5,973 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,513 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{Aluminate} = -0,025 \times \text{CaO} + 0,082 \times \text{SiO}_2 + 3,952 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 3,139 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{Ferrite} = 0,160 \times \text{CaO} - 0,508 \times \text{SiO}_2 - 1,110 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 4,455 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$$

This type of equation can be found in the literature, with different coefficients (8, 9,10).

And LSF can be written:

$$\text{LSF} = 100 \times (\% \text{CaO}) / (2,846 \times (\% \text{SiO}_2) + 1,711 \times (\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 0,146 \times (\% \text{Fe}_2\text{O}_3))$$

It is possible to asses the same type of equations as [1]

$$\text{LSF} = 100 \times [(A_{ss} + B_{ss} \times C_3S) / (C_{ss} + D_{ss} \times C_3S)] \quad [7]$$

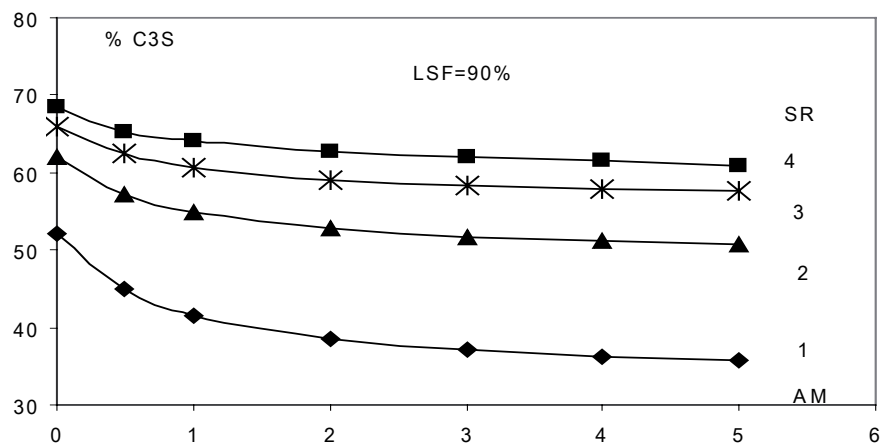
With the coefficients:

$$A_{ss} = 8,509 \times \text{SR} \times (\text{AM}+1) + 7,875 \times \text{AM} + 1,429$$

$$B_{ss} = (\text{AM}+1) \times (\text{SR}+1) \times 0,01$$

$$C_{ss} = [2,846 \times (\text{AM}+1) \times \text{SR} + 1,711 \times \text{AM} - 0,146] \times 4,358$$

$$D_{ss} = - [2,846 \times (\text{AM}+1) \times \text{SR} + 1,711 \times \text{AM} - 0,146] \times 0,01$$



Rys. 7. Zawartość C<sub>3</sub>S w zależności od AM przy LSF = 90%

Fig. 7. % C<sub>3</sub>S versus AM for LSF = 90%

The same results remain as in a, b, c, d, e, f. It is also possible to extrapolate these results to more complicated system containing other oxides such as MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3. Conclusions

Based on an understanding of a simplified system (pure compounds and 4 constituents), we have shown the possibility to design a raw meal to take into account the conditions of burning (SR), the reactivity of the clinker (% C<sub>3</sub>S) and the durability of concrete (AM). The main advantage of this strategy of design is the possibility of extrapolation to more complex system covering also solid solution.