

Pewne zagadnienia związane z podwyższoną zawartością cynku w klinkierze i w produkowanym z niego cemencie

Some issues concerning the high content of zinc in clinker and in cement

1. Wprowadzenie

Stosowanie przez przemysł cementowy paliw alternatywnych oraz surowcůw odpadowych wywołuje duże zmiany zawartości niektórych metali w klinkierze. Dotyczy to przede wszystkim cynku, ołowiu i niklu. Zawartość tych metali ciężkich wzrosła w ostatnich latach bardzo znacznie, a największy wzrost dotyczy cynku, którego ilość wnosi około 500 mg Zn/kg klinkieru, a zdarzają się niektóre klinkiery, w których udział Zn sięga około 3000 mg/kg, to znaczy 0,3% (1). Można przypomnieć, że przed rokiem 2000 zawartość ZnO nie przekraczała 50 mg, a więc była mniejsza od 0,005%. Udział innych metali jest mniejszy i znajduje się w następujących przedziałach: Ni - 14 ÷ 34 ppm, Cu - 7 ÷ 40 ppm, Pb - 10 ÷ 30 ppm (2). Szczególnie zawartość chromu utrzymuje się na niskim poziomie, przede wszystkim ze względu na zastąpienie stosowanych dawniej w piecach wyrobůw ogniotrwałych zawierających chromit, materiałami opartymi na spinelu MgO·Al₂O₃.

Duży wzrost cynku jest spowodowany stosowaniem zużytych opon jako paliwa oraz dodatkiem żelazonośnym w postaci pyłůw wielkopieczowych, z hutnictwa. Opony, ze względu na zawartość kordu, mają około 6000 ppm Zn [7500 ppm ZnO], a pyły wielkopieczowe mogą zawierać aż około 2% ZnO. Szczególnie pyły wielkopieczowe, stanowiące składnik zestawu surowcowego, mogą wnosić do klinkieru znaczne ilości cynku, sięgające nawet około 0,15% Zn.

Wzrost zawartości cynku w cemencie spowodował duże zainteresowanie możliwym wpływem tego metalu z jednej strony na proces klinkieryzacji, a drugiej, na właściwości cementu. Było to tym bardziej uzasadnione, że już w roku 1968, na Kongresie Chemii Cementu w Tokio, Lieber (3) przedstawił wyniki badań wykazujące opóźniające działanie ZnO na proces hydratacji alitu.

Ukazało się przede wszystkim wiele prac poświęconych wpływowi różnych rozpuszczalnych w wodzie soli cynkowych na proces wiązania cementu, potwierdzających ich opóźniające działanie (4-9). Trzeba jednak podkreślić, że dodatek Zn stosowany w tych doświadczeniach był znaczny i z reguły przekraczał 1% masowy. Jest to więc znacznie więcej niż można było oczekiwać, nawet w przypadku cementůw przemysłowych, o największej zawartości cynku.

1. Introduction

The use of alternative fuels and waste raw materials cause the significant changes of some metals content in the clinker. It concerns chiefly zinc, lead and nickel. The content of these heavy metals in the last years increased drastically and the highest increase concerns zinc, which content reached about 500 mg/kg of clinker. There are some clinkers in which Zn content is as high as 3000 mg/kg i.e. 0.3% (1). It can be reminded that before the year 2000 the content of Zn was under 50 mg/kg, thus it was lower than 0.005%. The content of other metals is lower and lies in the following range: Ni - 14 to 34 mg, Cu - 7 to 40 mg, Pb - 10 to 30 mg (2). Among others the content of Cr remained particularly low, because the refractory lining in the kilns, reach in chromite i the past was replaced by the materials based on MgO·Al₂O₃ spinel.

The high increase of zinc is caused principally by the application of used tyres and blastfurnace dust from metalurgical industry as iron component in the raw mix. The tyres, due to steel cord, have Zn content of about 6000 ppm and the blastfurnace dust can have about 2% of Zn. Particularly this blastfurnace dust, used as component of raw mix for clinker production, can introduce high zinc amount, reaching even about 0.15% of Zn.

The increase of zinc in cement caused the high interest of the influence of this metal on clinkering process and simultaneously on cement properties. It was the more so that Lieber (3) during 5th Congress of Cement Chemistry in Tokyo 1968 has shown the experimental results of ZnO retarding effect on alite hydrolisis. From that time many papers were devoted to the influence of different water soluble zinc salts on the setting of cement, confirming its retarding influence (4-9). However, it must be underlined that Zn addition, used in these experiments was high and as a rule exceeded 1 mass %. Thus it is much more than one can expect even in the case of industrial cements with the highest zinc content.

The second set of papers embraced the influence of zinc on clinkering process (10-16). The main importance for this group of works has the study of Bolio-Arceo and Glasser (17), regarding the system CaO-ZnO-Al₂O₃. The results of all these works can be

Druga grupa prac dotyczyła wpływu cynku na proces klinkierizacji (10-16). Podstawowe znaczenie dla tej drugiej grupy ma praca Bolio-Arceo i Glassera (17) dotycząca układu $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Wyniki tych wszystkich prac można podsumować następująco: Zn tworzy roztwory stałe ze wszystkimi fazami klinkierowymi, przy czym największa jego zawartość występuje w brownmillerycie, a następnie w alicie (16). Po przekroczeniu udziału Zn wynoszącego 0,7% tworzy on własną fazę o składzie $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$, w którym część cynku może być zastąpiona magnezem (17). Ilości Zn znalezione przez Gineys (16) w poszczególnych fazach wynosiły: w alicie 1,40%, a w belicie 0,11%, w C_3A 0,43% i w brownmillerycie 1,94%, przy czym klinkier zawierał 0,7% Zn (16). Kakai i in. (12) stwierdzili także powstawanie fazy $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ gdy zawartość ZnO przekracza 1,5%, jednak badania Bolio-Arceo i Glassera (17) nie potwierdziły obecności tego związku w klinkierze.

Faza $\text{C}_6\text{A}_2\text{Z}_3$ reaguje gwałtownie z wodą, z wydzieleniem znacznej ilości ciepła (16). Gineys (16) nie stwierdziła zakłóceń w procesie hydratacji i twardnienia cementu, aż do zawartości 0,7% Zn. Natomiast udział Zn wynoszący 3% spowodował znaczne opóźnienie hydratacji cementu i zmniejszenie wytrzymałości po 2 i 28 dniach (16)

Trzeba jeszcze powrócić do fazy $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$; otóż Barbanyagre i in. (18) uzyskali fazę $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$, która, jak wynika z podanego wzoru, ma bardzo zbliżony skład chemiczny do fazy pierwszej, a co jeszcze ważniejsze, bardzo zbliżoną strukturę w związku z czym jej rentgenogram jest także bardzo zbliżony. Różnica polega właściwie tylko na występowaniu słabego refleksu przy 2,35084 [intensywność 4,8%], którego brak na rentgenogramie fazy $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$, z kolei ta ostatnia daje stosunkowo intensywny refleks przy $d = 1.52130$ [intensywność 21%], którego z kolei brak w przypadku poprzedniej fazy. Z tego względu program komputerowy X'Pert HighScore Plus nie rozróżnia rentgenogramów tych faz i pozostawia wybór eksperymentatorowi.

Badania Gineys (16) zostały przeprowadzone na bardzo małych ilościach klinkieru i cementu, uniemożliwiających wykonanie badań normowych spoiwa. Równocześnie autorzy nie spotkali w literaturze danych dotyczących stężenia cynku w fazie ciekłej zaczynu cementowego, a także oddawanie jonów Zn^{2+} do roztworu przez występujące w klinkierze fazy cynkowe. Z uwagi na możliwość produkcji znacznych ilości klinkieru, nawet wynoszących tony, w piecach obrotowych w Zakładzie Pilotowym Krakowskiego Oddziału Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, przeprowadzono takie badania w tym Oddziale. W małym piecu obrotowym wyprodukowano klinkier, o różnej zawartości cynku, które posłużyły do przeprowadzenia różnych doświadczeń. Niektóre wyniki tych badań są przedmiotem tego artykułu.

2. Materiały i metody

W jednej z cementowni w Polsce, w której występuje stosunkowo dużo cynku w klinkierze pobrano ten materiał i zbadano zawartość cynku i innych metali ciężkich oraz wykonano analizę rentgenograficzną i zbadano rozmieszczenie Zn w tym klinkierze.

summarised as follows: Zn is forming the solid state solutions with all clinker phases, but the highest content was found in brownmillerite and in the second place in alite (16). After exceeding the Zn content of 0.7% it forms the own phase in clinker, mainly $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$, in which part of zinc can be replaced by Mg (17). The amount of Zn found by Gineys (16) in the clinker phases was the following: in alite 1.40%, in belite 0.11%, in C_3A 0.43% and in brownmillerite 1.94%, when the total content of Zn in clinker was 0.7% (16). Kakai et al. (12) found also the phase $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$, when the content of ZnO overpassed 1.5%, but the studies of Bolio-Arceo and Glasser does not confirmed the presence of this compound in the clinker.

The phase $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3$ reacts violently with water, giving high heat of hydration (16). Gineys (16) did not find disturbances in the hydration and hardening of cement till the zinc content of 0.7%. However the content of Zn equal 3% caused the significant retarding effect on cement hydration with the decrease of strength after 2 and 28 days (16).

Some comments must be devoted to the phase $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$; Barbanyagre et al. (18) obtained the phase $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$, which, as it is seen from the stoichiometric equation, has a very close chemical composition to the first, and, which is even more important very similar structure, thus its X-ray pattern is also very similar. The main difference is chiefly limited to the small peak at $d = 2.35084$ [intensity 4.8%], which is lacking on the X-ray pattern of $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ and the last has relatively high peak at $d = 1.52130$ [intensity 21%], which is not present on the X-ray pattern of the previous phase. From this reason the computer program X'Pert High Score Plus does not differentiate these phases and leaves the choice to the experimenter.

The studies of Gineys (16) were conducted on very small clinker and cement samples, making impossible the use of the standard methods of binder examination. Simultaneously the authors did not find in the literature the data concerning the Zn^{2+} concentration in the liquid phase of zinc phases, after their mixing with water, as well as in the cement paste. Because in the rotary kilns in the Pilot Plant of the Institute of Ceramics and Building Materials, Kraków Department, huge quantity of clinkers can be produced, these experiments were undertaken in this Institute. Several clinkers with different zinc content were produced and examined. Some results from these studies are presented in this paper.

2. Materials and methods

In one cement plant in Poland, in which relatively high content of zinc in clinker is found, the sample of this material were taken and the Zn content were determined as well as others heavy metals, and the phase composition of this clinker and repartition of Zinc in it were examined.

Simultaneously in the small rotary kiln in the Pilot Plant of Institute several clinkers with different zinc content were produced. In the first series of tests clinker with 0.61% Zn was examined. Used raw materials were from the same cement plant in which the clinker

Równocześnie w małym piecu obrotowym w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu uzyskano klinkiery o różnej zawartości cynku, przy czym w pierwszej fazie doświadczeń szczegółowymi badaniami objęto materiał zawierający 0,61% Zn. Zastosowane surowce pochodziły z tej samej cementowni, w której pobrano klinkier, jednak skład fazowy uzyskanego klinkieru różnił się znacznie od przemysłowego [tablica 2]. Stosowany cynk był technicznym tlenkiem cynku.

W laboratoryjnym piecu superkanthalowym uzyskano trzy fazy cynkowe, a mianowicie $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ i tę fazę, w której część cynku zastąpiono magnezem, o składzie $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$, a także związek $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Tej ostatniej fazy nie stwierdzono wprawdzie w klinkierze (16,17), jednak jej powstawania nie można wykluczyć, w pewnych warunkach. Wykorzystując wyniki badań innych autorów syntezę tych faz przeprowadzono w temperaturze 1250 – 1340°C, a materiały do ich otrzymania składały się z tlenków cz.d.a. Czystość uzyskanych związków potwierdzono rentgenograficznie. Dwie fazy $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ oraz $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ zawierały śladowe ilości CaO i ZnO, jednak uznano, że nie wpłyną one na warunki reakcji tych związków z nasyconym roztworem wodnym $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Takie warunki hydratacji faz cynkowych wybrano w celu zapewnienia pH fazy ciekłej zbliżone do roztworu w zaczynie cementowym. Ponadto wiadomo, że cynk reaguje w tym roztworze z jonami wapniowymi (3) i z tego powodu zapewniono obecność, w mieszaninie faz cynkowych z wodą, także pewnego nadmiaru wodorotlenku wapnia. Pojemniki z tymi mieszaninami były zabezpieczone przed działaniem atmosferycznego CO_2 oraz mieszane za pomocą mieszadła magnetycznego. Zawartość jonów cynku w roztworach, o stosunku roztwór/faza cynkowa = 5, oznaczano zgodnie z normą PN-EN 11885:2009 - ICP-OES, wykorzystując emisyjny spektrometr plazmowy „Plasma 400” firmy Perkin Elmer.

Do badań klinkieru zastosowano rentgenografię oraz elektronową mikroskopię skaningową, wraz z mikroanalizatorem rentgenowskim. Natomiast właściwości cementu zbadano zgodnie z normą PN-EN 197-1, a ciepło twardnienia z normą PN-EN 196-9.

3. Wyniki doświadczeń

3.1. Badania klinkierów

Zawartość metali ciężkich w klinkierze przemysłowym podano w tablicy 1, a jego skład fazowy, oznaczony metodą Rietvelde, w tablicy 2. W tablicy 2 podano także skład fazowy klinkieru wytworzonego w zakładzie doświadczalnym Instytutu.

3.1.1. Badanie rozmieszczenia cynku w klinkierze przemysłowym 1)

Klinkier przemysłowy zawierał 0,0521% Zn (tablica 1). Nie udało się uzyskać ilościowej zawartości cynku w poszczególnych fazach klinkierowych. Natomiast stwierdzono, że cynk strąca się na powierzchni klinkieru w postaci nieregularnych cząstek, co pokazano na rysunku 1. Wskazuje na to oznaczony za pomocą mi-

sample was taken, however, the produced in small kiln clinker had different phase composition [table 2].

In the laboratory three zinc phases were synthesized, namely $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ and this phase in which some part of zinc was replaced by magnesium according the formula: $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$, as well as the compound $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. The last phase was not found in clinker (16.17), however, its formation, in some cases, can not be excluded. Taking into account the results of others authors, in the synthesis of these phases the temperature range of 1250 to 1340°C were applied, and the used oxides were pure chemical reagents. The samples after synthesis were examined by X-ray and in two of them $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ and $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$, traces of CaO and ZnO were found. However, it was assumed that these compound in trace content will not influence the reaction of zinc phases with saturated water solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. This solution was chosen for zinc phases hydration to ensure the pH liquid phase similar to the solution of cement paste. Additionally, it is known that zinc is reacting with calcium (3) and it was the reason to have some lime excess in the mixture of zinc phases with water. The containers with these mixtures were closed to protect them from CO_2 influence, and mixed with the magnetic mixer. The zinc ions concentration was measured in solution with water to zinc phase ratio equal 5. The test method according to the standard PN-EN 11885: 2009-ICP-OB was used as well as plasma spectrometer “Plasma 400” of Perkin-Elmer. Cement properties were examined according to the standard PN-EN 197-1, and the heat of hydration according to the standard PN-EN 196-9.

3. Experimental results

3.1. Clinkers examination

Heavy metals content in industrial clinker is presented in table 1, and its phase composition in table 2. In table 2 also the phase composition of the clinker burned in the Pilot Plant, in Institute is given.

3.1.1. Repartition of zinc in industrial clinker 1)

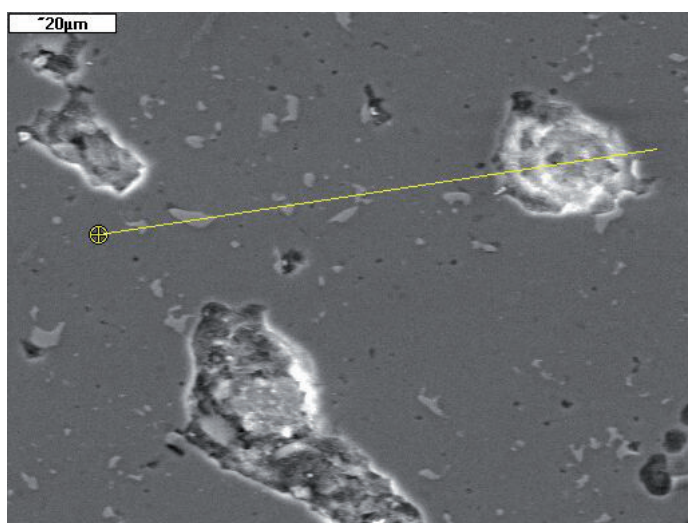
The industrial clinker contained 0.052% of Zn [table 1]. The content of zinc in clinker phases was not found. However, it was establish that zinc is condensed on the surface of clinker grains, in the form of irregular particles, which is shown on Fig. 1. It is evident from the line scan microanalysis of the composition of these particles, which is simultaneously linked with the decrease of calcium and aluminum content [Fig. 2].

The appearance on the clinker surface of these zinc particles gives the supposition that the zinc crystallization mechanism of this metal is the condensation from the gaseous phase. Such condensation, in the case of potassium, was observed by Mauder and Skalny (18) and Fundal (19), and the last found, among others, the precipitation of K_2O . In order to have more information the sample of raw meal entering the kiln from the last cyclone after the precalciner, was taken, during this clinker burning. The analysis of this raw meal has shown that it contains almost 2.2 g Zn in one kg of clinker.

Tablica 1 / Table 1

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W KLINKIERZE PRZEMYSŁOWYM 1)
HEAVY METALS CONTENT IN INDUSTRIAL CLINKER 1)

| Klinkier z lipca 2010 r. | | | |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Pierwiastek Element | Zawartość Content, mg/kg | Pierwiastek element | Zawartość Kontent, mg/kg |
| Cr | 42 | Co | 11 |
| Zn | 521 | Ni | 25 |
| Cd | 0,6 | Mn | 415 |
| Pb | 10 | Cu | 127 |
| Sr | 368 | Ba | 110 |
| Mo | <2 | V | 51 |



Rys. 1. Cząstki cynku na powierzchni ziarn klinkierowych

Fig. 1. Zn particles on the clinker grain surface

kroanalizy rentgenowskiej skład tych cząstek [rysunek 2], który równocześnie wiąże się ze spadkiem zawartości wapnia i glinu.

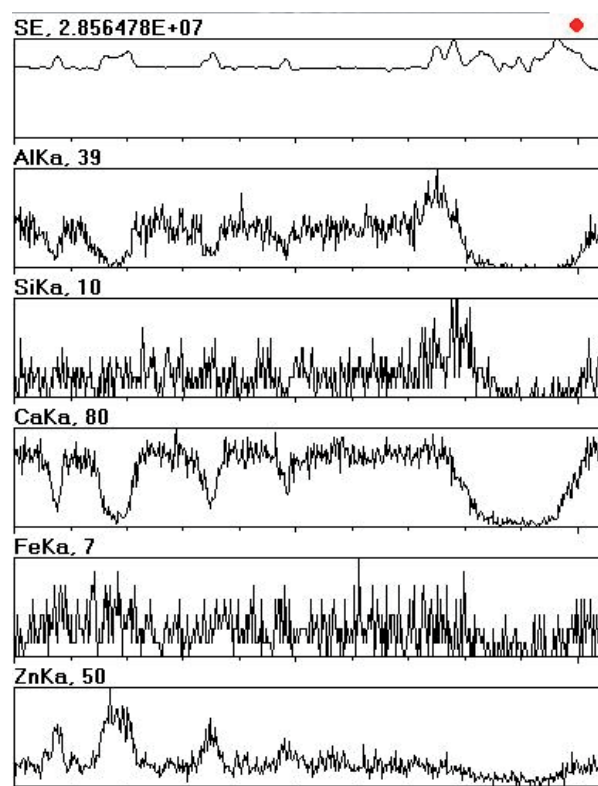
Występowanie na powierzchni klinkieru cząstek cynku nasuwało przypuszczenie, że krystalizacja tego metalu zachodzi z fazy gazowej. Takie zjawisko w przypadku potasu obserwowali Mauder i Skalny (18) oraz Fundal (19), przy czym ten ostatni stwierdził między innymi strącanie K_2O . W celu uzyskania na ten temat więcej informacji pobrano w trakcie produkcji tego klinkieru próbkę surowca wpadającego do pieca obrotowego, z ostatniego cyklonu po dekarbonatyzatorze. Analiza tego surowca [tablica 3] wykazała, że zawiera on bez mała 2,2 g Zn/kg. Stanowi to więc czterokrotny wzrost w stosunku do zawartości cynku w klinkierze opuszczającym piec. Jest to dowód na sublimację cynku w wysokich temperaturach w strefie spiekania i jego kondensację na ziarnach mąki, w wymienniku cyklonowym. Zawartość potasu wzrasta bez mała analogicznie do cynku, a tworzenie przez potas obiegów wewnętrznych w piecu z wymiennikiem cyklonowym jest dobrze znane. Cynk może więc analogicznie do potasu krystalizować z fazy gazowej, na powierzchni ziaren klinkieru.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY KLINKIERU PRZEMYSŁOWEGO 1) ORAZ WYPRODUKOWANEGO W MAŁYM PIECU OBROTOWYM W INSTYTUCIE 2), OZNACZONE METODĄ RIETVELDA

PHASE COMPOSITION OF INDUSTRIAL CLINKER 1) AND PRODUCED IN SMALL ROTARY KILN, IN INSTITUTE 2)

| Klinkier Linker | Zawartość fazy, % Phase kontent, % | | | |
|--------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|
| | C_3S | b- C_2S | C_3A | C_4AF |
| 1 | 71,9 | 13,2 | 5,9 | 4,3 |
| 2 | 59,6 | 23,8 | 6,1 | 9,7 |
| | Peryklaz Periclase | Portlandytu Portlandite | Kalcyt calcite | Kwarc Quartz |
| 1 | 0,4 | 2,5 | 0,4 | 1,3 |
| 2 | 0,03 | 0,4 | 0,3 | 0,01 |



Rys.2. Liniowa mikroanaliza rentgenowska pokazująca zawartości podstawowych pierwiastków i cynku na powierzchni klinkieru

Fig. 2. Microanalysis showing the main clinker elements and Zn on the clinker surface, along the line scan

It is the four time increase of zinc in comparison of its content in the clinker, leaving the kiln. It is the proof of zinc sublimation in the high temperature and condensation on raw material particles in cyclone preheater. The potassium content is increasing almost in the same degree and the formation by this element the inner circulation in the kiln with cyclone preheater is well known. Thus zinc can also, as potassium, condensate from the gaseous phase on clinker grains in the kiln.

3.1.2. Rozmieszczenie cynku w klinkierze 2)

Pomiary ilości cynku w formie roztworów stałych w fazach klinkierowych, w którym ogólna zawartość tego metalu wynosiła 0,61%, pozwoliły na ustalenie następujących zawartości: w alicie 0,90%, w belicie 0,16%, w C_3A 0,28% i w brownmillerycie 1,52%. Zawartość cynku była bardzo zmienna i w wielu osobnikach alitu i belitu poniżej możliwości pomiarowych. Równocześnie występowały obie fazy: $Ca_6Al_4Zn_3O_{15}$ i $Ca_6Zn_{2,8}Mg_{0,2}Al_4O_{15}$. Ponadto znaleziono bardzo małe cząstki $2CaO \cdot ZnO \cdot SiO_2$ [pkt 4 na rys. 3], o składzie bardzo bliskim temu wzorowi, lecz także zawierające obok tych trzech pierwiastków znaczną zawartość glinu i żelaza III. W związku z tym, że wielkość cząstek tej fazy była bardzo mała zachodzi możliwość wzbudzenia tych atomów w otaczającym tę fazę brownmillerycie. Ponadto dokładność pomiarów była jednak mała. Nie ulega jednak wątpliwości, że faza krzemianu wapniowo-glinowego występuje w tym klinkierze.

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH ORAZ POTASU W SUROWCU SPADAJĄCYM DO PIECA PO DEKARBONATYZATORZE

CONTENT OF HEAVY METALS AND POTASSIUM IN THE MEAL ENTERING INTO THE KILN AFTER THE PRECALCINER

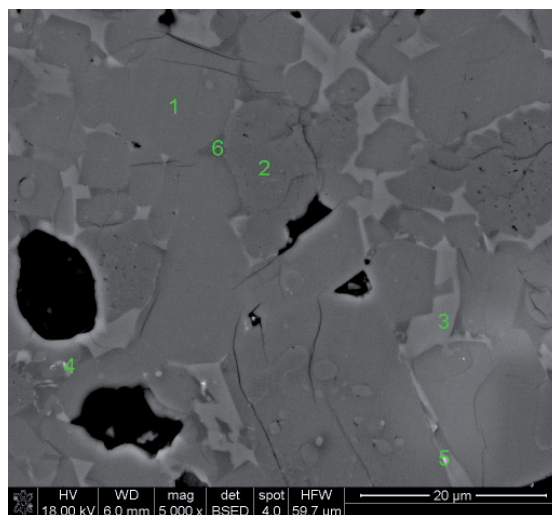
| Pierwiastek Element | Zawartość Content mg/kg | Pierwiastek Element | Zawartość Content mg/kg |
|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| K | 41000 | Mn | 389 |
| Cr | 57 | V | 36 |
| Zn | 2150 | Cu | 321 |
| Pb | 660 | Sr | 764 |
| Ni | 27 | Ba | 169 |

3.1.3. Czas wiązania i wytrzymałość cementu z klinkieru 2), który zawierał 0,61% Zn

Badaniom poddano cement przygotowany z klinkieru, oznaczonego jako 2), wytworzonego w małym piecu obrotowym. Do surowców do produkcji klinkieru dodano techniczny tlenek cynku w takiej ilości aby klinkier 2) zawierał około 0,6% Zn. Rzeczywista zawartość cynku wynosiła 0,61% Zn. Klinkier zmielono do powierzchni 320 m²/kg, z dodatkiem 6% gipsu, z odsiarczania spalin. Wyniki badań cementu podano w tablicy 4.

3.2. Badania stężenia jonów cynku w fazie ciekłej

W dotychczasowych pracach badano hydratację faz cynkowych (15 -17) oraz ich wpływ na właściwości cementu, jednak nie objęto tymi badaniami stężenia jonów cynkowych w fazie ciekłej, w zaczynie cementowym. Z tego względu przeprowadzono serię doświadczeń oznaczając zawartość jonów cynku w fazie ciekłej zaczynu z cementu 2) oraz trzech faz cynkowych, które występują w klinkierze.



Rys. 3. Rozmieszczenie faz w klinkierze 2) i punkty, w których wykonywano mikroanalizy

Fig. 3. Distribution of phase in linker 2) and point sof microanalysis

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU Z KLINKIERU 2)

PROPERTIES OF CEMENT PRODUCED OF CLINKER 2)

| Czas wiązania, minuty Setting time, minutes | Początek Initial | Koniec Final |
|--|-----------------------------|-------------------------------|
| | 215 | 420 |
| Wytrzymałość, MPa Strength, MPa | po 2 dniach after 2 days | po 28 dniach after 28 days |
| Na ściskanie/Compressive | 17,7 | 55,1 |
| Na zginanie/Bending | 3,6 | 7,3 |

3.1.2. Zinc repartition in clinker 2)

The measurements of zinc present in the solid solution in clinker phases, in which the total content of this metal was 0.61%, have shown the following content: in alite 0.90%, in belite 0.16%, in C_3A 0.28% and in brownmillerite 1.52%. However the zinc content was very changeable and in some alite and belite crystals under the measurement accuracy. Simultaneously the two zinc phases were present, namely $Ca_6Al_4Zn_3O_{15}$ and $Ca_6Zn_{2,8}Mg_{0,2}Al_4O_{15}$. Additionally the small particles of $2CaO \cdot ZnO \cdot SiO_2$ [point 4 on Fig. 3], with the composition close to this formula, but also containing Al and Fe (III),. Because these particles were very small it was logic that other atoms, from the surrounding brownmillerite. were also exited. Additionally the accuracy of the measurements was in this case poor. However, without doubt, this phase was present in this clinker.

3.1.3. Setting time and strength of cement produced from clinker 2)

Cement produced from clinker 2), from small rotary kiln, was examined. Clinker, containing 0.61% Zn was ground, with 6% of gypsum from gas desulfurization, to the specific surface 320 m²/kg. The results are given in table 4.

Stężenie cynku z cementu 2) badano w roztworze występującym w zaczynie o w/c równym 5. Natomiast faz cynkowych w roztworze nasyconym w stosunku do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o czym napisano w punkcie 2. Wyniki badań cementu sporządzonego z klinkieru 2), o zawartości Zn wynoszącej 0,61% podano w tablicy 5.

W tablicy 6 podano stężenia jonów cynku w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wyniku reakcji glinianów wapniowo-cynkowych $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$.

Tablica 5 / Table 5

ZAWARTOŚĆ JONÓW CYNKU W ROZTWORZE W ZACZYNIU Z CEMENTU 2), w/c = 5,0

ZINC IONS IN THE SOLUTION OF CEMENT 2) PASTE, w/c = 0.5

| | Czas/ time | | | | |
|----|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 5 min | 10 min | 20 min | 30 min | 60 min |
| | Zawartość cynku/ zinc content, mg/kg | | | | |
| Zn | 0,05 | 0,07 | 0,10 | 0,17 | 0,30 |

Tablica 6 / Table 6

STĘŻENIE JONÓW Zn W WYNIKU REAKCJI $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ W NASYCONYM ROZTWORZE WODNYM $\text{Ca}(\text{OH})_2$, w/s = 5,0

THE CONCENTRATION OF Zn^{2+} IONS IN THE SATURATED WATER SOLUTION OF $\text{Ca}(\text{OH})_2$, DUE TO ITS REACTION WITH CALCIUM-ZINC ALUMINATES

| Faza/phase | Czas/ time | | | |
|---|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| | 10 minut | 20 minut | 30 minut | 60 minut |
| | Zawartość cynku/ zinc content, mg/kg | | | |
| $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ | 13,71 | 6,71 | 5,08 | 4,15 |
| $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ | 14,63 | 13,20 | 11,48 | 10,36 |
| $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ | 24,61 | 17,89 | 12,55 | 12,34 |

3.3. Mikrokolorymetria cementu 2) oraz faz glinianocynkanów wapniowych

Wyniki pomiarów mikrokolorymetrycznych cementu 2) pokazano na rysunku 4 oraz w tablicy 7.

Dwie fazy glinianocynkanów wapniowych $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ różniły się znacznie szybkością wydzielania ciepła [rysunki 5 i 6]. Faza pierwsza wykazuje szybkość wydzielania ciepła hydratacji zbliżoną do cementu portlandzkiego, natomiast druga do wapna palonego. Sumaryczna ilość wydzielonego ciepła jest jednak dla obu faz taka sama już po 16 godzinach, a po 48 h różnice są bardzo małe [tablica 7]. Natomiast znacznie większe ciepło hydratacji ma faza $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$, przy czym ilość ciepła rośnie do 36 godziny.

W celu zbadania jakie fazy powstają w wyniku hydratacji glinianocynkanów wapniowych wykonano analizy rentgenograficzne próbek po badaniach mikrokolorymetrycznych, to jest po 48 godzinach. W fazach $\text{C}_6\text{Z}_3\text{A}_2$ i $\text{C}_6\text{Z}_{2,8}\text{M}_{0,2}\text{A}_2$ znaleziono znaczne ilości

3.2. The measurements of zinc ions concentration in the solution

In the previous papers the zinc compound hydration was examined and its influence on cement hydration (15-17), however, in these papers no results concerning the concentration of zinc ions in the solution of cement paste, were presented. It was the goal of our experiments and the series of measurements, embracing the zinc concentration in paste of cement from clinker 2), and, separately, of three zinc phases were executed. The concentration of zinc in the solution of cement was measured in the case when the w/c was equal 5. In the case of zinc compounds this ratio of these phases to the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution was also 2, and the details are given in the point 2. The results for cement from clinker 2) are presented in table 5 and in table 6 the concentration of zinc in the solution in the case of zinc compounds.

3.3. Microcalorimetry of cement 2) and of zinc phases

The results of microcalorimetric measurements of cement 2) are shown in Fig. 4 and in table 7.

Two zinc phases $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ and $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ had quite different rate of hydration heat release [Figs 5 and 6]. First presented the curve of heat of hydration similar to Portland cement, but the second similar to quick lime. However, the total heat release is the same already after 16 hours of hydration, and after 48 h the differences are very small [table 7]. The phase $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ had the much higher heat of hydration, and the heat quantity was increasing till 36 hours.

To find which hydrates were formed, as the result of zinc compounds reaction with the solution of lime, the X-ray examination, after microcalorimetric measurements i.e. after 48 h were executed. In the case of the phase $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ and $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ the high content of calcium zincate hydrate was found with the hydrated calcium aluminate: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ [Fig. 7]. The last both phases will not be formed in cement paste, in which sulphate ions are present, and probably it will be ettringite. In the case of the phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ calcium zincate was not formed, but only the calcium aluminate were in hydrated sample. The formation of hydrated calcium aluminates is an important information. However, in order to have the full explanation of hydrates formed the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-H}_2\text{O}$ should be studied.

4. Discussion

The research of industrial clinker, which contained 521 mg of Zn/kg of clinker has shown that the inner circulation is formed in the rotary kiln, because the raw meal after the precalciner has six fold higher content of this element. In connection of the relatively high vapour pressure of zinc, which is formed in the kiln gases, Zn is condensed on the surface of clinker grains.

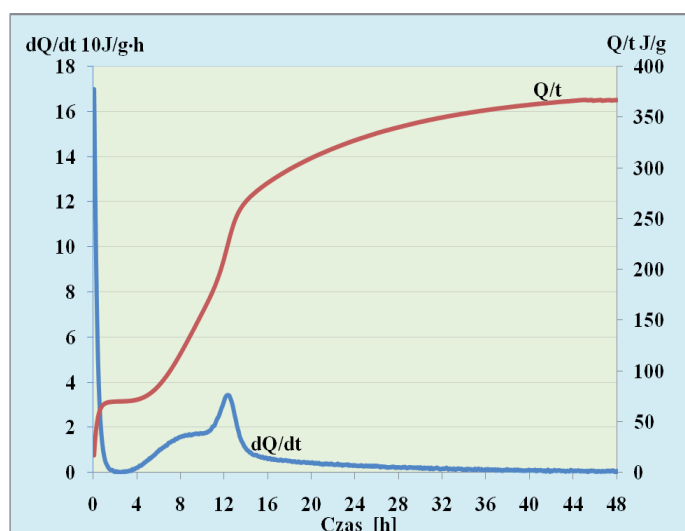
Clinker produced in the small rotary kiln in the Pilot Plant of Institute had much higher zinc content, namely 0.615 and zinc, in

uwodnionego cynkanu wapniowego, a także uwodnione gliniany wapniowe: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ [rysunek 7]. Niewątpliwie te ostatnie fazy nie powstaną w zaczynie cementowym, w którym występują jony siarczanowe, lecz należy przypuszczać, że będzie to ettringit. Faza C_3ZA_2 nie dawała cynkanu wapniowego, a powstawały jedynie uwodnione gliniany wapniowe. Fakt krystalizacji uwodnionych glinianów wapniowych stanowi ważną informację. Ostateczne wyjaśnienie składu hydratów wymaga jednak przeprowadzenia badań układu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-H}_2\text{O}$.

4. Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania klinkieru przemysłowego, który zawierał 521 mg Zn/kg wykazały, że występuje obieg wewnętrzny cynku w piecu obrotowym, gdyż surowiec po dekarbonatyzatorze ma sześciokrotnie większą zawartość tego pierwiastka. W związku z dużą prężnością parcyjną, jaką prawdopodobnie ma cynk w gazach piecowych, na powierzchni ziaren klinkierowych krystalizuje Zn.

Klinkier wytworzony w małym piecu obrotowym w Zakładzie Doświadczalnym miał znacznie większą zawartość cynku, w związku z czym, zgodnie z badaniami innych autorów (16,17), cynk utworzył własne fazy: $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ oraz $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$. Z klinkieru z zawartością cynku wynoszącą 0,61% uzyskano cement, który po zmieleniu z 6% dodatkiem gipsu do średniej powierzchni wynoszącej 320 m²/kg, wykazał bardzo dobrą wytrzymałość wynoszącą 55,1 MPa, po 28 dniach twardnienia. Zbyt mała wytrzymałość po 2 dniach, niższa od 20 MPa, powoduje że cement ten trzeba zaliczyć do klasy 42,5N. Należy przypuszczać, że jest to spowodowane opóźniającym działaniem cynku, co przejawia się także w przedłużonym końcu wiązania.

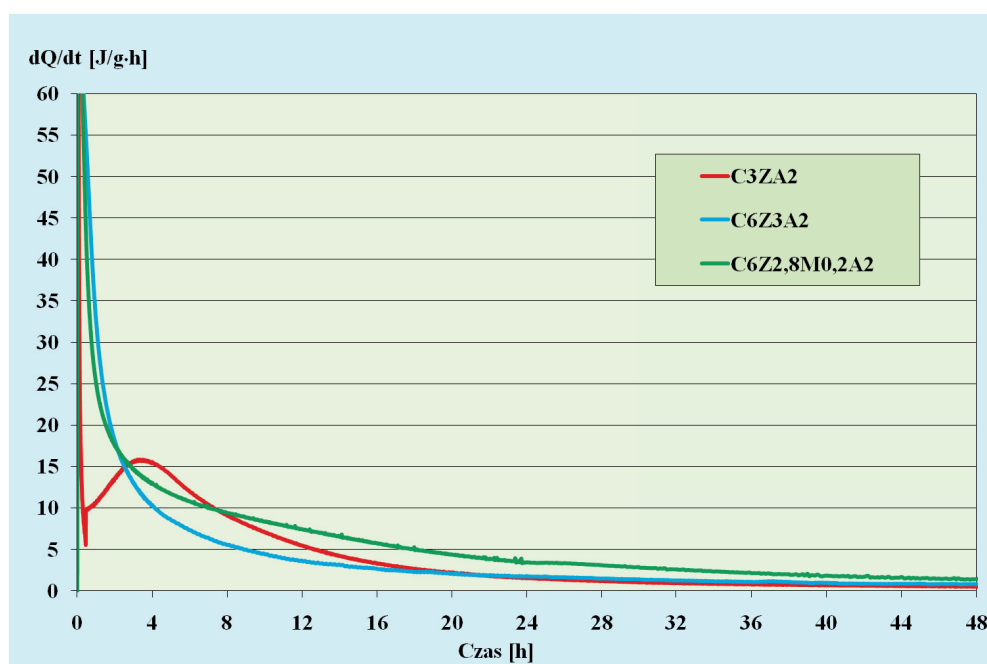


Rys. 4. Cement 2); krzywe szybkości wydzielania oraz narastającej ilości ciepła

Fig. 4. Microcalorimetric curves of cement 2)

agreement with other authors (16,17) formed its own compounds: $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ and $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$, but also $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$. From this clinker cement was produced, which ground with gypsum to the surface of 320 m²/kg had relatively high compressive strength of 55.1 MPa after 28 days of hardening. Relatively low strength after 2 days, lower than 20 MPa, is the cause that this cement can be classified as 42.5N. Then it can be rather admitted that the strength lower than 20 MPa is linked with low specific surface of cement, which for the class 52.5 is higher than 400 m²/kg.

The experiments have shown that the zinc phases are hydrating quickly and two of them $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ the process is similar to CaO reaction with water thus without dormant period. However, the curve of the phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ is



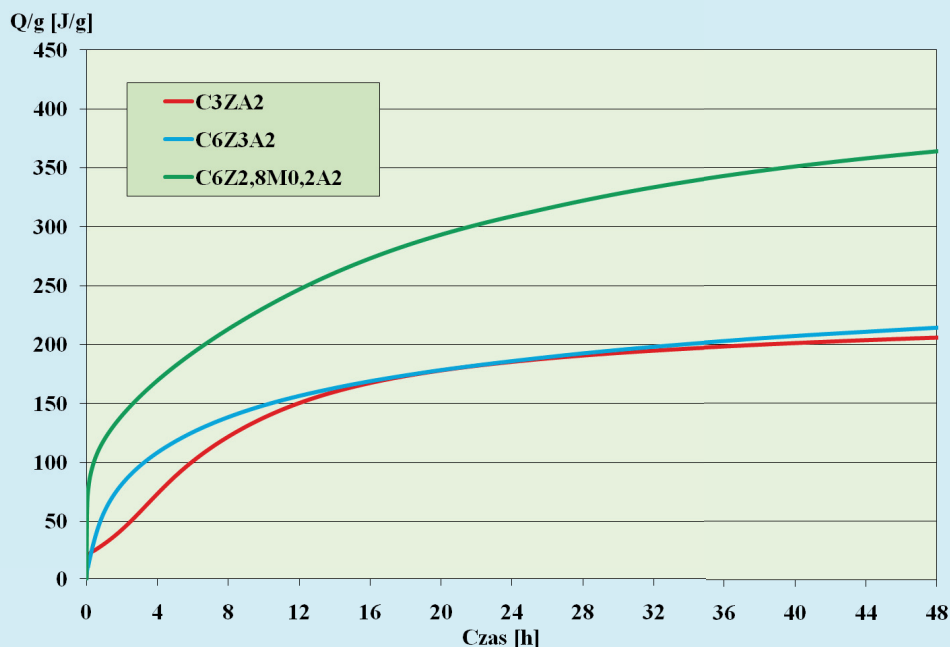
Rys. 5. Krzywe mikrokcalorymetryczne wydzielania ciepła gliniano-cynkanów wapniowych $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$

Fig. 5. Heat of hydration versus time of the phases $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$

W celu wyjaśnienia tego zagadnienia zbadano stężenie jonów cynkowych w roztworze w zaczynie z tego cementu oraz faz cynkowych, tych ostatnich w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Uzyskane wyniki pokazują, że zawartość cynku w roztworze w zaczynie jest niewielka i po godzinie osiągnęła tylko 0,30 mg/kg cementu. Można więc raczej przyjąć, że wytrzymałość niższa od 20 MPa jest spowodowana małą powierzchnią właściwą cementu, która dla klasy 52,5 przekracza zwykle 400 m²/kg.

Doświadczenia wykazały, że fazy cynkowe ulegają szybkiej hydratacji, przy czym w przypadku dwóch $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ przebieg procesu jest podobny do hydratacji CaO , a więc przebiega bez okresu indukcji. Natomiast faza $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ daje krzywą podobną do cementu portlandzkiego, jednak z bardzo krótkim okresem indukcji. Ciepło hydratacji dla dwóch faz: $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ jest znaczne i po 12 godzinach przekracza 150 J/g, a po 24 h wzrasta do 186 J/g. Dalszy wzrost jest niewielki. Faza $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ ma największe ciepło hydratacji, wynoszące 247 J/g już po 12 godzinach i wzrastające do 343 J/g po 36 godzinach. Dalszy przyrost jest niewielki.

Równocześnie fazy te uwalniają do roztworu znaczne ilości jonów cynku, już po 10 minutach około 14 mg/kg, a faza zawierająca magnez nawet 24 mg/kg. Stężenia te maleją znacznie, w przypadku fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ już do połowy po 20 minutach, a w przypadku fazy $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ po 30 minutach, przy czym najmniejszy spadek daje faza $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$. Zachodzi równocześnie strącanie zasadowego cynkanu wapnia, który jak to wykazał Lieber (3) powoduje spowolnienie hydrolizy alitu. Cynkanu nie wykryto rentgenograficznie jedynie w przypadku fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Wszystkie trzy fazy dają w wyniku reakcji z wodnym roztworem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uwodnione gliniany wapniowe. Większa zawartość gliniano-cynkanów wapniowych w klinkierze będzie więc powodowała opóźnienie twardnienia cementu i zmniejszenie wytrzymałości po 2 dniach, jak to wykazała Gineys (16). Obecnie przemysł znajduje się bardzo daleko od tej niebezpiecznej zawartości cynku, bowiem jak wykazało badanie cementu uzyskanego w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu, cement który miał 0,61% Zn, a więc dwukrotnie więcej od maksymalnej ilości spotykanej dzisiaj w przemyśle osiągnął bardzo dobrą wytrzymałość. Maksymalna dopuszczalna ilość cynku zostanie ustalona w wyniku prowadzonych w Instytucie doświadczeń. Można przypuszczać, że będzie ona odpowiadała zawartości cynku w klinkierze bliskiej 2%,.



Rys. 6. Krzywe mikrokalorymetryczne przedstawiające sumaryczną ilość ciepła w funkcji czasu trzech faz: $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$

Fig. 6. Cumulated heat of hydration of the phases $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$

Tablica 7 / Table 7

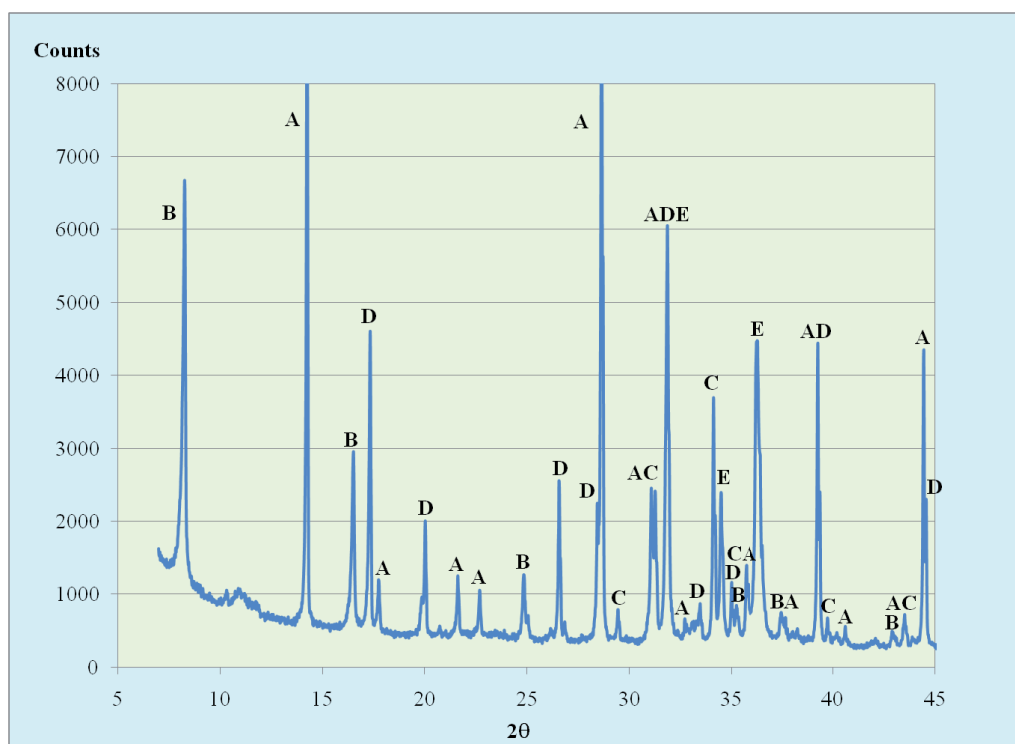
CIEPŁO TWARDNIENIA FAZ C_3ZA_2 , $\text{C}_6\text{Z}_3\text{A}_2$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ W J/g, OZNACZONE WG NORMY PN-EN 196-9

HEAT OF HYDRATION OF CALCIUM ALUMINOZINCATES IN J/g

| Faza/phase | Czas, h/ time, h | | | | |
|--|------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 12 | 24 | 36 | 41 | 48 |
| C_3ZA_2 | 151 | 186 | 199 | 202 | 206 |
| $\text{C}_6\text{Z}_3\text{A}_2$ | 156 | 186 | 203 | 208 | 214 |
| $\text{C}_6\text{Z}_{2,8}\text{M}_{0,2}\text{A}_2$ | 247 | 309 | 343 | 353 | 364 |

similar to Portland cement, but with the extremely short induction period. For two phases: $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ the heat of hydration is high and after 12 hours higher than 150 J/g and after 24 h almost reach 190 J/g. Farther increase is low. The phase $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ has the highest heat of hydration, equal 247 J/g already after 12 h and increasing to 343 J/g after 36 h.

Simultaneously from these phases significant quantity of zinc ions are liberated to the solution, after 10 minutes about 14 mg/kg, and the compound containing magnesium even 24 mg/kg. These concentrations decrease considerably, in the case of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ already by half after 20 minutes and of $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ after 30 minutes, however the smallest decrease is giving the phase $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$. Simultaneously, the precipitation of basic calcium zincate takes place, which as Lieber (3) has shown, causes the retarding of alite hydrolysis. Zincate was not found by X-ray only in the case of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. In the reaction of all three phases with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution the hydrated calcium aluminates are formed. The content of calcium-zinc aluminates in clinker will cause the



Rys. 7. Rentgenogram fazy $C_6Z_3A_2$ po mikrokalorymetrii: A – $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$, B – $Ca_2Al_2O_3 \cdot 8H_2O$, C – $Ca_{14}Al_{10}Zn_6O_{35}$, D – $Ca_3Al_2(OH)_{12}$, E – ZnO

Fig. 7. X-ray pattern of $C_6Z_3A_2$ after microcalorimetric test: A – $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$, B – $Ca_2Al_2O_3 \cdot 8H_2O$, C – $Ca_{14}Al_{10}Zn_6O_{35}$, D – $Ca_3Al_2(OH)_{12}$, E – ZnO

5. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Cynk może kondensować z fazy gazowej na powierzchni ziaren klinkierowych, co wskazuje na tworzenie obiegów wewnętrznych w piecu obrotowym przez ten pierwiastek.
2. Klinkier o zawartości 0,61% Zn daje cement dobrej klasy, przy stopniu rozdrobnienia wynoszącym $320 \text{ m}^2/\text{kg}$, według Blaine'a.
3. Przy zawartości 0,61% Zn w klinkierze powstają dwie fazy gliniano-cynkanów wapniowych: $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ i $Ca_6Zn_{2,8}Mg_{0,2}Al_4O_{15}$ oraz faza $2CaO \cdot ZnO \cdot SiO_2$.
4. Gliniano-cynkany wapniowe reagują szybko w wodnym roztworze $Ca(OH)_2$, uwalniając do fazy ciekłej znaczne ilości cynku, przy czym największą aktywność wykazuje faza zawierająca magnez.
5. Ciepło hydratacji gliniano-cynkanów wapniowych jest znaczne i po 12 h przekracza 150 J/g , a po 24 h wynosi 186 J/g , a w przypadku $Ca_6Zn_{2,8}Mg_{0,2}Al_4O_{15}$ nawet 247 J/g , a po 36 h 343 J/g .
6. Jony cynkowe tworzą w tych warunkach zasadowy cynkan wapniowy, nie występuje on tylko w przypadku fazy $Ca_3ZnAl_4O_{10}$. Równocześnie w przypadku wszystkich faz powstają znaczne ilości dwóch uwodnionych glinianów wapnia C_3AH_6 i C_2AH_8 .
7. Niebezpieczna dla jakości cementu zawartość cynku w klinkierze przekracza wyraźnie 0,6%.

retarding of cement hardening and 2 days strength lowering, as it was shown by Gineys (16). Cement industry is now far from this dangerous zinc content, because, as it was shown from cement produced in Pilot Plant in Institute examination, with 0.61% of Zn had a very good strength.

Zinc content of this cement had two fold higher zinc content than industrial two-days cements the maximal admitted content of zinc in clinker will be the results of the experiments series in the Institute. It can be supposed that this threshold value will be close to 2% of Zn in clinker.

5. Conclusions

From the results of experiments the following conclusions can be drawn:

1. Zinc can crystallize from the kiln gases on the surface of clinker grains, which is the result of inner circuit of this metal in rotary kiln.
2. From the clinker containing 0.6% of Zn good quality cement can be produced when it is ground to the fineness higher than $300 \text{ m}^2/\text{kg}$, according to Blaine.
3. In the case of 0.61% of Zn content in clinker two phases of calcium aluminozincates $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ and $Ca_6Zn_{2,8}Mg_{0,2}Al_4O_{15}$ and compound $2CaO \cdot ZnO \cdot SiO_2$ are formed.
4. Calcium aluminozincates react quickly with $Ca(OH)_2$ water solution, liberating high quantity of zinc ions into liquid phase,

Niniejszy artykuł jest częścią badań wykonanych w ramach Grantu nr NN 507 479739.

Literatura / References

1. D. Kalarus, Chemiczna identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości pierwiastków śladowych, rozprawa doktorska, AGH, Kraków 2007.
2. D. Kalarus, W. Nocuń-Wczelik, „Identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości składników akcesorycznych”, *Cement Wapno Beton*, **2**, 75, (2008).
3. W. Lieber, 5th ICCG Tokyo, t. II, s. 444, Tokyo 1968.
4. N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts, *Cem. Concr. Compos.*, **32**, 563, (2010).
5. V. Alunno Rossetti, F. Medici, Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1147, (1995).
6. G. Arliguie, J. Grandet, Etude par calorimetrie de l'hydratation du ciment Portland en presence de zinc, *Cem. Concr. Res.*, **15**, 825, (1985).
7. W. Nocuń-Wczelik, J. Małolepszy - Application of calorimetry in the studies of heavy metals immobilization in cementitious materials” - *Thermochimica Acta* 269/270, 613, (1995).
8. C. Weeks, R. J. Hand, J. H. Sharp, *Cem. Concr. Compos.*, **30**, 970, (2008).
9. 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).
10. 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).
11. F.R.D. Andrade, V. Maringolo, Y. Kihara, Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 63, (2003).
12. G. Kakali, Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland cement clinker, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 79, (1995).
13. K. Kolovos, S. Barafaka, G. Kakali, S. Tsvivilis, CuO and ZnO addition in the cement raw mix: effet on clinkering process and cement hydration and properties, *Ceramics*, **49**, 205, (2005).
14. R. Barbarulo, F. Sorrentino, C. Sing, Impact of ZnO on Clinker Composition and Reactivity — Coupling with MgO, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada, 2007.
15. N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot, *Cem. Concr. Res.*, **41**, 1177, (2011).
16. N. Gineys, Influence de la teneur en elements métalliques du clinker sur les propriétés techniques et environnementales du ciment Portland – thèse, Université Lille Nord de France, (2011).
17. 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).
18. V. D. Barbanyagre, T. I. Timoshenko, A. M. Ilyinets, Shamshurov, *Powder Diffraction*, **12**, 22, (1997).
19. J. E. Mauder, J. Skalny, *Ceram. Bull.*, **56**, 987, (1977).
20. E. Fundal, 8th ICCG Rio de Janeiro, t. II, s. 139, Rio de Janeiro 1986.

but the highest rate of reaction presents the phase containing magnesium.

5. The heat of hydration of calcium aluminozincates is significant and after 12 h overpass 150 J/kg and after 24 h is close to 190 J/g. In the case of Ca₆Zn_{2,8}Mg_{0,2}Al₄O₁₅ is 247 J/g after 12 h and 343 J/g after 36 h.
6. From C₆Zn₃A₄ and C₆(Zn,Mg)A₄ basic calcium zincate is formed but C₃ZA₄ is an exception. Simultaneously in the case of all zinc aluminates the phases C₃AH₆ and C₂AH₈ are formed.
7. The dangerous content of zinc in clinker is higher than 0.6%.

This paper presents the part of studies under the Project NN 507 479738.