

Czynniki decydujące o wpływie metali ciężkich na wiązanie cementu portlandzkiego

The factors governing the influence of heavy metals on the setting of Portland cement

Słowa kluczowe; metale ciężkie, ołów i wanad, wiązanie cementu, stężenie jonów siarczanowych, anhydryt II, faza ciekła w zaczynie

Key words: heavy metals, lead and vanadium, cement setting, concentration of sulphate ions, liquid phase in the paste

1. Wprowadzenie

W związku z tym, że cynk może występować w postaci zanieczyszczenia niektórych kruszyw, w Anglii odkryto jego wpływ na czas wiązania cementu (Neville 1995). Dodatki mineralne do betonu, które zawierają związki cynku i ołowiu powodują zakłócenia procesu twardnienia (Lea 1971). Podobny wpływ metali ciężkich potwierdzono doświadczalnie, a wyniki tych prac opublikowano stosunkowo wcześniej, już w roku 1958 (Midgley 1958). Lieber wysunął hipotezę, że opóźnienie czasu wiązania jest spowodowane przez warstewkę trudno rozpuszczalnego zasadowego cynkanu wapnia na powierzchni ziaren cementu (Lieber 1968). Lieber stwierdził, że opóźniający wpływ metali ciężkich dotyczy tylko alitu, a ich skuteczność jako opóźniaczy uszeregował następująco: Zn>Pb>Cu>Sn>Cd (Lieber 1973). Drugą hipotezę wysunęli Arligue i Grandet w 1985 r., którzy stwierdzili, że amorficzna, nieprzepuszczalna dla wody warstewka na kryształach alitu składa się z $Zn(OH)_2$. Za tą hipotezą przemawia mała rozpuszczalność wodorotlenków wszystkich tych metali, które są opóźniaczami, w zasadowym roztworze wodnym (Vollpracht, Brameshuber 2016). Dopiero krystalizacja wykrywalnego rentgenograficznie zasadowego cynkanu wapnia $Ca[Zn(OH)_3 \cdot H_2O]_2$, po reakcji amorficznej warstewki z jonami wapnia i jej rozpad początkują wiązanie. Cynk hamuje także powstawanie warstewki ettringitu na kryształach C_3A , przede wszystkim w przypadku małego stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej w zaczynie (Kurdowski i inni 2015).

Mechanizm wpływu ołowiu jest słabo poznany, jednakże wiadomo, że stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu ma decydujący wpływ na jego opóźniające działanie na proces wiązania (Nocuń-Wczelik, Łój 2006a, b).

W opublikowanych pracach wszystkie metale ciężkie, to znaczy cynk, ołów i wanad mają niekorzystny wpływ na właściwości cementu, przede wszystkim na wytrzymałość. Wpływ ten jest jednak zdecydowanie mniejszy, szczególnie po dłuższym okresie twardnienia, rozpoczynającym się po 28 dniach.

1. Introduction

The influence of zinc on the setting time of cement was discovered in England (Neville 1995), where it can be found as the pollutant of some aggregates. Mineral additives to concrete which contain the compounds of zinc and lead are causing the disruption of hardening (Lea 1971). The similar influence of the heavy metals was confirmed experimentally and these results were published relatively early in 1958 (Midgley 1958). Lieber presented the hypothesis that the delay of setting time is caused by the layer of poorly soluble basic calcium zincate on the cement grains (Lieber 1968). Lieber was stating that the retarding effect of heavy metals is concerning only alite and their effectiveness can be arranged in the following order: Zn>Pb>Cu>Sn>Cd (Lieber 1973). The second hypothesis were proposed by Arligue and Grandet 1985 which have suggested that the amorphous and non-permeable for water layer on alite crystals is composed of $Zn(OH)_2$. In favor of this hypothesis is the low solubility of the hydroxides of all these metals which are the retarders in the alkaline water solution (Vollpracht, Brameshuber 2016). Only the crystallization of XRD detectable basic calcium zincate $Ca[Zn(OH)_3 \cdot H_2O]_2$, after the reaction of amorphous layer with calcium ions and its disintegration, the setting is starting. Zinc is also hampering the film of ettringite on C_3A crystals, principally in the case of low concentration of sulphate ions in the paste liquid phase (Kurdowski et al. 2015).

The mechanism of retarding action of lead is poorly known, however, it is known that the sulphate ions concentration in the paste liquid phase has the governing effect on its retarding action (Nocuń-Wczelik, Łój 2006a, b).

In the published papers all heavy metals, i.e. zinc, lead and vanadium have the disadvantageous influence on the cement properties, principally on strength. However, this property is decidedly lower, particularly after longer hardening time, starting after 28 days.

However, it was found that in some cases zinc can accelerate the cement setting (Kurdowski et al. 2015). These cases are linked

Stwierdzono jednak, że w pewnych przypadkach cynk może przyspieszać wiązanie cementu (Kurdowski i inni 2015). Przypadki te związane są z małym stężeniem jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu i odkryto je podczas badań przemysłowego cementu z anhydrytem, zastosowanym w roli regulatora czasu wiązania.

Celem pracy było wyjaśnienie czynników decydujących o wpływie metali ciężkich na opóźnienie, a także przyspieszenie wiązania cementu. W artykule opisano wpływ ołowiu, wanadu i cynku.

2. Materiały i metody

Jak już wspomniano, cynk przyspiesza wiązanie cementu, w przypadku zastosowania anhydrytu II jako regulatora czasu wiązania (Kurdowski i inni 2015). Słaba rozpuszczalność anhydrytu II była przyczyną małego stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu. Nie zbadano jednak wpływu ołowiu i wanadu w tych warunkach. Anhydryt II i gips zastosowano jako regulatory czasu wiązania dodane do cementu. Zbadano przemysłowy cement CEM I 52,5 N – SR 3NA z anhydrytem II oraz drugi przemysłowy cement CEM I 42,5 R, z dodatkiem gipsu. Skład fazowy tych cementów, oznaczony metodą Rietvelda podano w tablicy 1.

Zawartość SO_3 w tych cementach wynosiła: CEM I 52,5 N – SR 3/NA = 2,33%, CEM I 42,5 R = 3,07%. Metale ciężkie dodawano w postaci tlenków metali, czystych do analizy. Właściwości cementów zbadano stosując głównie metody normowe: czas wiązania oznaczono zgodnie z normą PN-EN 196-3, a skład chemiczny zgodnie z PN-EN 196-2.

Analizy termiczne przeprowadzono na aparaturze DTA/TG – NETZSCH STA 409 EP, a rentgenograficzne na X'pert PRO MPD PANanalytical. Zawartość metali ciężkich oznaczano za pomocą aparatu ICP – AES Plasma firmy Perkin Elmer.

3. Czasy wiązania cementów

Jak wynika z licznych badań czasu wiązania cementów CEM I, przeprowadzonych przez Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, początek wiązania wynosi około 3 godziny, a koniec wiązania około 4 godziny. Cementy zazwyczaj zawierają dodatek gipsu. Czasami stosuje się jednak anhydryt II, w celu uniknięcia dehydratacji gipsu w młynie, w trakcie mielenia cementu. Czasy wiązania badanych cementów przemysłowych były następujące:

with the low sulphate ions concentration in the paste liquid phase and was found in the case of cement with anhydrite used as the setting regulator.

The goal of this paper was to explain the factors which have the influence on the retardation as well as on the acceleration of heavy metals on the cement setting. Lead and vanadium were examined.

2. Materials and methods

As mentioned previously, zinc has shown an acceleration effect on cement setting, when anhydrite II was used as a setting regulator (Kurdowski et al. 2015). Slow solubility of anhydrite II was the cause of low sulphate ions in the paste liquid phase. However, lead and vanadium were not examined in this condition. Thus, anhydrite II and gypsum were used as the setting regulator added to cement. Industrial cement CEM I 52.5 N – SR 3/NA with anhydrite II and industrial cement CEM I 42.5 R with addition of gypsum were used. The phase composition of these cements, determined with Rietveld method, is given in Table 1.

The content of SO_3 in these cements were as follows: CEM I 52.5 N – SR 3/NA = 2.33, CEM I 42.5 R = 3.07. Heavy metals were added as metal oxides pure for analysis. In the experiments principally the standard methods for cements properties were used: setting time according to EN 196-3, chemical composition according to EN 196-2. For thermal researches the apparatus DTA/TG – NETZSCH STA 409 EP and for XRD the X'pert PRO MPD PANanalytical were used. Heavy metals were determined applying ICP – AES Plasma Perkin Elmer.

3. Setting time of cements

According to the numerous tests of setting time of cements belonging to category CEM I performed in Institute of Ceramics and Building Materials the initial setting time is about 3h and the final setting time is about 4h. As a rule the cements have addition of gypsum. However, sometimes anhydrite II is used in order to avoid the dehydration of gypsum in cement mill. The setting time of examined industrial cements was as follows:

CEM I 52.5 N – SR 3/NA with gypsum – initial setting time 2h, final setting time 3h 10',

CEM I 52.5 N – SR 3/NA with anhydrite II – initial setting time 2h 54', final setting time 4h 24',

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD FAZOWY CEMENTÓW CEM I OZNACZONY METODĄ RIETVELDA

PHASE COMPOSITION OF CEMENTS CEM I DETERMINED BY RIETVELD METHOD

Cementy / Cements	Alit Alite, %	Belit Belite, %	C_3A , %	C_4AF , %
CEM I 52,5 N – SR 3/NA	63	8	reg.0,7; rom.1 [razem 1,7] reg.0,7; rhom.1 [total 1.7]	18
CEM I 42,5 R*	71	10	reg.4; rom. 6 [razem 10] / reg.4; rhom. 6 [total 10]	3

*Arkanit / arcanite K_2SO_4 1%, aftitalit / aftitalite $K_3Na[SO_4]_2$ 0,5%

CEM I 52,5R SR3/NA z gipsem: początek wiązania 2h, koniec wiązania 3h 10',

CEM I 52,5N SR3/NA z anhydrytem II: początek wiązania 2h 54', koniec wiązania 4h 24',

CEM I 42,5 R z gipsem: początek wiązania 3h 10', koniec wiązania 4h 50'.

4. Stężenie jonów siarczanowych

Dotychczas brakowało danych dotyczących stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu w przypadku dodatku anhydrytu II. W pracy oznaczono stężenie jonów siarczanowych dla cementu CEM I 52,5 N – SR 3/NA, a wyniki przedstawiono w tablicy 2.

Cement do oznaczenia stężenia jonów siarczanowych uzyskano poprzez zmielenie w młynku laboratoryjnym klinkieru stosowanego do produkcji CEM I 52,5N SR3/NA z dodatkiem anhydrytu II lub gipsu w takiej ilości, aby zawartość SO₃ wynosiła 2,36%. Cementy te mieszało z wodą za pomocą mieszadła magnetycznego w szczelnie zamkniętej kolbie. Stosunek w/c wynosił 0,5. Uzyskane wyniki wskazują na ponad dwudziestokrotnie mniejsze stężenie jonów siarczanowych w zaczynie z cementu z dodatkiem anhydrytu [tablica 2].

5. Wpływ dodatku PbO na proces wiązania cementu CEM I 52,5 N – SR 3NA z dodatkiem anhydrytu II i CEM I 42,5 R z dodatkiem gipsu

Jak wspomniano w punkcie 3, czas wiązania przemysłowego cementu CEM I 52,5 N – SR 3NA z dodatkiem anhydrytu II wynosił – początek wiązania 2 h 54', koniec wiązania 4 h 24'. Po dodaniu 1% PbO czas wiązania był następujący: początek wiązania 14', koniec wiązania 22'. Analiza pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazała powstawanie ettringitu jako przyczynę szybkiego wiązania; pręciki kryształów ettringitu przylegają do ziaren cementu [rysunek 1].

Dodatek gipsu półwodnego do cementu CEM I 52,5 N – SR 3/NA oraz 1% PbO spowodował wydłużenie początku wiązania do 1h 20' oraz ogromne wydłużenie końca wiązania do 22h. Alit nie reagował

Tablica 2 / Table 2

STĘŻENIE JONÓW SIARCZANOWYCH W ROZTWORZE W ZACZYNIU CEMENTU CEM I 52,5N SR3/NA Z WODĄ

CONCENTRATION OF SULPHATE IONS IN THE PASTE OF CEMENT CEM I 52,5 N – SR 3/NA IN WATER

Rodzaj siarczanu Kind of sulphate	Mieszanie 10 min Mixing 10 min	Mieszanie 20 min Mixing 20 min	Mieszanie 30 min Mixing 30 min
Gips / Gypsum*	0,97 g**/L	1,05 g/L	0,96 g/L
Anhydryt II Anhydrite II	0,041 g/L	0,041 g/L	0,038 g/L

*Gips z odsiarczania spalin / Gypsum from gases desulphurization,

**Wszystkie wyniki w g SO₃ / All results as g of SO₃.

CEM I 42.5 R with gypsum – initial setting time 3h 10', final setting time 4h 50'.

4. Concentration of sulphate ions

There is a lack of data of the concentration of sulphate ions in the paste liquid phase in the case of anhydrite II addition. This content was verified for cement CEM I 52.5 N – SR 3/NA and the results are given in Table 2.

Cement for sulphate ions determination was obtained in a small laboratory mill by grinding the clinker for CEM I 52.5 N – SR 3/NA production with addition of anhydrite II or gypsum, in such quantity that SO₃ content was equal to 2.36%. These cements were mixed with water using magnetic mixer in tightly closed flask. The water to cement ratio was 0.5. The obtained results indicated over twenty times lower concentration of sulphate ions in the paste of cement with anhydrite [Table 2].

5. Influence of PbO addition on the setting of CEM I 52.5 N – SR 3/NA with anhydrite II and CEM I 42.5 R with gypsum

As was mentioned in paragraph 3 industrial cement CEM I 52.5 N – SR 3/NA with anhydrite II has the setting time – initial 2h 54' and final 4h 24'. After addition of 1% of PbO the setting time was: initial 14' final 22'. The analysis under SEM has shown that it is the ettringite setting; the rods of this crystals are joining the cement grains [Figure 1].

The addition of hemihydrate to cement CEM I 52.5 N – SR 3/NA with 1% PbO caused the increase of initial setting time to 1h 20' and huge increase of final setting time to 22h. Alite was not reacting with water and it was a lack of portlandite peak in the XRD pattern [Figure 2].

With increasing PbO addition the dimension of ettringite crystals was also increasing.

In order to obtain the comparative results for normal industrial cement CEM I 42.5 R with gypsum 1% of PbO was added to this cement too. As it could be expected the initial setting time was 23h and the final setting time was as much as 70h. In order to find the explanation about the mechanism of this setting the XRD examination was applied.

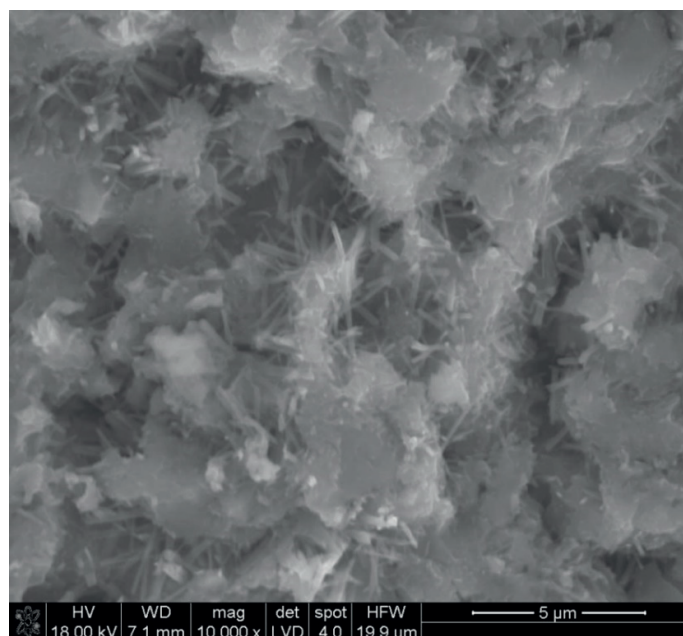
As it is seen from Figure 3 the initial setting is linked with ettringite, however, in the final setting both phases were participating: ettringite and C-S-H – very high peak of portlandite. As final conclusion it can be stated that the influence of lead on Portland cement with gypsum is classic.

z wodą, w związku z czym na dyfraktogramie nie zarejestrowano refleksów portlandytu [rysunek 2].

Wraz ze wzrostem dodatku PbO zaobserwowano wzrost wielkości kryształów ettringitu.

W celu uzyskania wyników porównawczych dla klasycznego cementu przemysłowego CEM I 42,5R z gipsem, dodano do niego 1% PbO. Jak można było oczekiwać początek wiązania nastąpił po 23h, a koniec wiązania aż po 70 godzinach. Aby wyjaśnić mechanizm opóźniający działania wykonano pomiary rentgenograficzne.

Jak pokazano na rysunku 3, początek wiązania jest spowodowany powstawaniem ettringitu, natomiast koniec wiązania wiąże się z obecnością dwóch faz: ettringitu oraz fazy C-S-H z hydrolizy alitu, o czym świadczy obecność refleksu portlandytu o bardzo dużej intensywności. Podsumowując, można stwierdzić, że ołów opóźnia wiązanie cementu portlandzkiego z dodatkiem gipsu w ten sposób, że blokuje jedynie reakcję alitu z wodą, a nie ma wpływu na hydratację C₃A.



Rys. 1. Mikrostruktura zaczynu z dodatkiem 1% PbO po końcu wiązania

Fig. 1. Microstructure of the paste with 1% of PbO addition after final setting

6. Badania wpływu V₂O₅

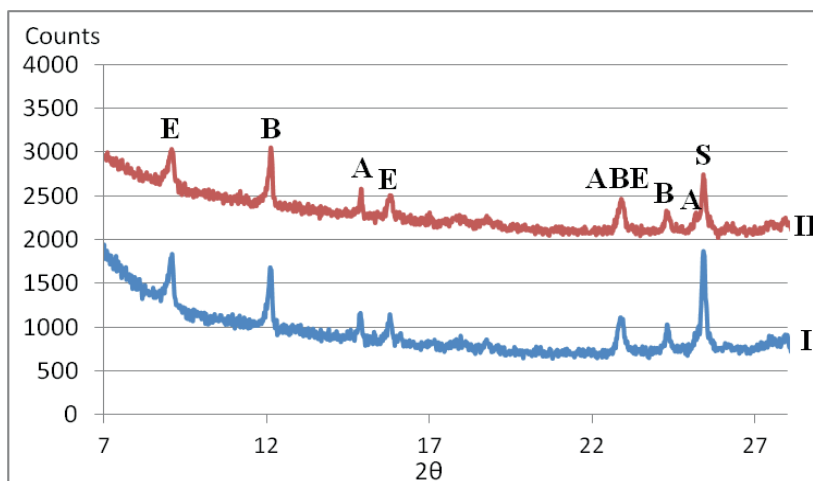
Początek wiązania cementu CEM I 52,5 N – SR 3/NA w dodatkiem 1% V₂O₅ nastąpił po 4 h 51' a koniec wiązania po 48 h. Nie nastąpiło zatem przyspieszenie wiązania.

7. Stężenie jonów siarczanowych i jonów metali ciężkich w fazie ciekłej zaczynu

Wyniki oznaczeń wykazały, że stężenie jonów siarczanowych jest bardzo małe, co można wyjaśnić niewielką szybkością rozpuszczania się anhydrytu. Dodatek PbO spowodował dalsze jego zmniejszenie do 0,127 g/L po 30 min, jednak nie stwierdzono żadnych zmian aż do 60 min. Natomiast w przypadku dodatku V₂O₅ stężenie jonów siarczanowych jest tylko niewiele większe niż w cemencie bez dodatku metali ciężkich [tablica 3]. Różnica między dodatkiem gipsu a anhydrytu jest znaczna.

Stężenia metali ciężkich w fazie ciekłej zaczynu podano w tablicy 4. Można zauważyć, że stężenie Pb wzrasta bardzo szybko i jest znacznie większe niż w przypadku wanadu. Po 10 minutach ulega zmniejszeniu i pozostaje na poziomie 7 mg/l aż do 60 min. Natomiast stężenie wanadu jest znacznie mniejsze i wzrasta bardzo wolno.

Wyniki przedstawione w tablicach 3 i 4 są bardzo interesujące i mogą wyjaśniać różnicę oddziaływaniu ołowiu i wanadu. Wanad nie może hamować tworzenia się warstewki ettringitu na kryształach C₃A, więc wiązanie ettringitowe jest utrudnione. W przypadku ołowiu sytuacja jest zgoła inna: na kryształach C₃A tworzy się siarczan ołowiu, który hamuje powstawanie warstewki ettringitu.



Rys. 2. Dyfraktogramy zaczynu z cementu CEM I 52,5 N – SR 3/NA z dodatkiem 1% PbO i 0,5% CaSO₄·0,5H₂O po początku wiązania (I) i po końcu wiązania (II); E – ettringit, B – brownmillerit, A – alit, B – belit, S – anhydryt

Fig. 2. XRD patterns of cement CEM I 52.5 N – SR 3/NA with addition of 1% of PbO and 0.5% of CaSO₄·0.5H₂O after the initial setting time (I) and after final setting time (II); E – ettringite, B – brownmillerite, A – alite, B – belite, S – anhydrite

6. Experiments with V₂O₅

Initial setting time of cement CEM I 52.5 N – SR 3/NA with 1% addition of V₂O₅ was 4h 51' and final setting time was 48h. Thus, it was no acceleration of setting.

7. Concentration of sulphate and heavy metal ions in the paste liquid phase

Determination of sulphate ions concentration indicated their low content what is explained by low rate of anhydrite dissolution.

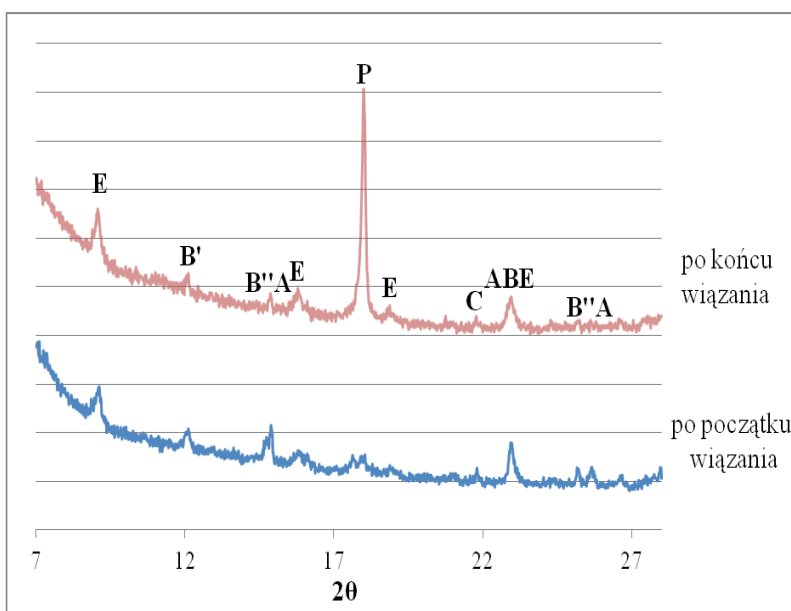
W tych warunkach ettringit może powstawać w całej objętości zajmowanej przez roztwór w zaczynie, powodując wiązanie ettringitowe.

Uzyskane wyniki badań wykazały, że trzy główne parametry decydują o wpływie metali ciężkich na wiązanie cementu: stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu cementowego, szybkość rozpuszczania się metali ciężkich i ich rozpuszczalność w wodzie.

8. Model oddziaływania metali ciężkich na fazy cementowe

Biorąc pod uwagę czynniki decydujące o wpływie metali ciężkich na czas wiązania można zaproponować następujący model. W przypadku ołowiu, kryształy $PbSO_4$ tworzą się szybko na powierzchni C_3A , blokując powstawanie nieprzepuszczalnej warstewki ettringitu. Zatem pręciki ettringitu mogą krystalizować w całej objętości zaczynu zajmowanej przez roztwór, powodując wiązanie ettringitowe [rysunek 4].

Uwodnione gliniany wapnia także reagują z jonami SO_4^{2-} zwiększając zawartość ettringitu. Jest to wią-



Rys. 3. Dyfraktogramy: po początku wiązania – dolny, po końcu wiązania – górny; E – ettringit, B' – brownmillerit, B'' – bassanit, A – alit, P – portlandyt, C – glinian trójwapniowy, B – belit

Fig. 3. XRD patterns after: initial setting time – bottom, final setting time – top; E – ettringite, B' – brownmillerite, B'' – bassanite, A – alite, P – portlandite, C – tricalcium aluminate, B – belite

Tablica 3 / Table 3

STĘŻENIE JONÓW SIARCZANOWYCH W FAZIE CIEKŁEJ PRÓBEK

CONCENTRATION OF SULPHATE IONS IN SAMPLES LIQUID PHASE

Zawartość siarczanów jako SO_3 / Content of sulphate as SO_3								
Czas mieszania / Mixing time	10 min		20 min		30 min		60 min	
CEM I 52,5 N – SR 3/NA	0,288	%	0,251	%	0,228	%	0,225	%
	0,576	g/L	0,501	g/L	0,456	g/L	0,449	g/L
CEM I 52,5 N – SR 3/NA + 1% PbO	0,147	%	0,093	%	0,064	%	0,064	%
	0,294	g/L	0,186	g/L	0,127	g/L	0,127	g/L
CEM I 52,5 N – SR 3/NA + 1% V_2O_5	0,385	%	0,326	%	0,294	%	0,247	%
	0,769	g/L	0,652	g/L	0,588	g/L	0,495	g/L
CEM I 52,5 N – SR 3/NA + 1% $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	0,929	%	0,813	%	0,723	%	0,662	%
	1,857	g/L	1,627	g/L	1,446	g/L	1,323	g/L

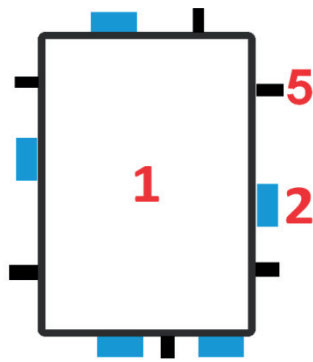
Uwaga 1: stosunek w/c zawiesiny wynosił 0,5; Uwaga 2: zawiesinę cały czas mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego / Remark 1: w/c ratio of suspension was 0.5; Remark 2: suspension was mixed continuously with the magnetic mixer

Tablica 4 / Table 4

STĘŻENIE Pb i V W FAZIE CIEKŁEJ ZACZYNU

CONCENTRATION OF Pb AND V IN THE LIQUID PHASE

Stężenie Pb i V w fazie ciekłej zaczynu w mg/l Concentration of Pb and V in the liquid phase in mg/L				
Czas mieszania / Mixing time	10 min	20 min	30 min	60 min
CEM I 52,5 N – SR 3/NA + 1% PbO	50,720	27,135	7,730	6,819
CEM I 52,5 N – SR 3/NA + 1% V_2O_5	0,047	0,079	0,218	0,838



Rys. 4. Kryształ C_3A (1), ze skupiskami $PbSO_4$ (2) i uwodnionych glinianów wapnia, przede wszystkim C_2AH_8 (5)

Fig. 4. Crystal of C_3A (1), with agglomerations of $PbSO_4$ (2) and hydrated calcium aluminate, principally C_2AH_8 (5)

zanie ettringitowe, a mikrostrukturę takiego zaczynu pokazano na rysunku 1.

Kryształy alitu otacza ciągła warstewka $PbSO_4$ i praktycznie nie uczestniczą one w procesie wiązania.

Po pewnym czasie, zwykle dłuższym niż 20 h, warstewka $PbSO_4$ rozpada się i hydroliza alitu przebiega normalnie. Na dyfraktogramie pojawiają się refleksy portlandytu.

9. Wnioski

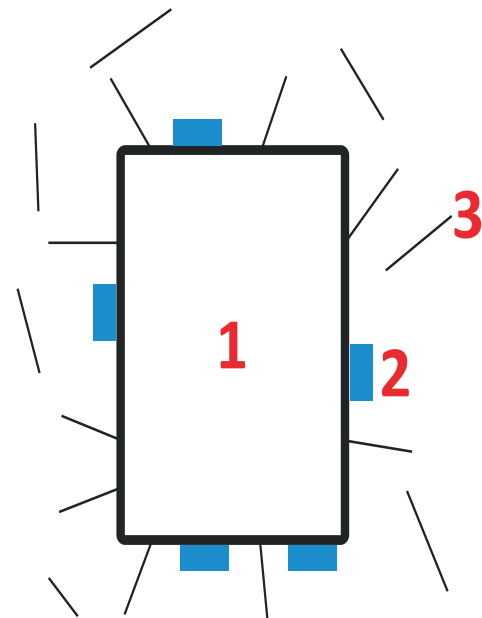
Tlenki metali ciężkich mają wpływ na zmiany procesu wiązania cementu – przyspieszenie, opóźnienie, i powstawanie ettringitu. W przypadku PbO mechanizm przyspieszający jest związany z brakiem nieprzepuszczalnej warstewki ettringitu powstającej na kryształach C_3A oraz tworzeniem się trudno rozpuszczalnej otoczki $PbSO_4$ na kryształach alitu. Natomiast w przypadku V_2O_5 mechanizm ten związany jest z jego małą rozpuszczalnością, prawdopodobnie w tych warunkach powstaje warstewka ettringitu na kryształach C_3A .

O wpływie metali ciężkich na wiązanie cementu decydują następujące czynniki:

- stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu cementowego,
- zawartość C_3A w cemencie,
- szybkość rozpuszczania się tlenków metali ciężkich,
- rozpuszczalność tlenków metali ciężkich.

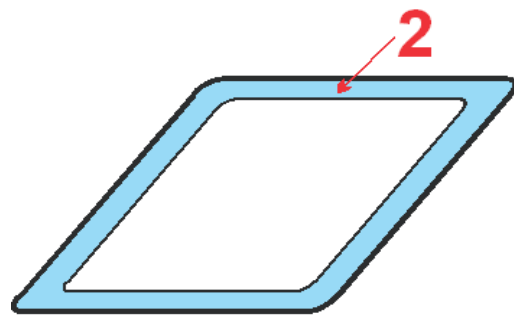
Literatura / References

- Arliguié G., Grandet J. (1985). *Etude par calorimetrie de l'hydratation du ciment Portland en presence de zinc*. Cement and Concrete Research, Volume 15, 1985, pp 825-832.
- Kurdowski W, Bochenek A, Szelaąg H (2015). *The influence of zinc on the properties of Portland Cement*. Proceedings of 15th ICCI in Beijing, China, 2015.



Rys. 5. Kryształ C_3A (1), ze skupiskami $PbSO_4$ (2) i kryształami ettringitu (3)

Fig. 5. C_3A crystal (1) with $PbSO_4$ agglomerations (2) and ettringite crystals (3)



Rys. 6. Nieprzepuszczalna warstewka $PbSO_4$ (2)

Fig. 6. Impermeable layer of $PbSO_4$ (2) on alite crystal

With PbO addition further decrease up to 0.127 g/L after 30 min is observed, but without changes till 60 min. However, in the case of V_2O_5 the concentration is only a little higher than without heavy metals [Table 3]. The difference of the addition of gypsum and anhydrite to cement is clearly noticeable.

Heavy metals concentration in the liquid phase is given in Table 4. It is seen that the Pb concentration is increasing very quickly and is much higher than in the case of vanadium. It is starting to decrease after 10 min and remains at the level of about 7 mg/L till 60 min. The vanadium concentration is much lower and is increasing very slowly.

The results given in Tables 3 and 4 are very interesting and can be the explanation to the different behaviour of lead and vanadium. Vanadium cannot stop formation of ettringite layer on the C_3A crystals and the ettringite setting is hampered. In the case of lead the situation is quite different: the lead sulphate is formed on these crystals and the ettringite layer cannot be formed. In this condition

3. Lea, FM (1971). *The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd edition*. Chemical Publishing Company, London, 1971.
4. Lieber, W (1968). *The influence of lead and zinc compounds on the hydration of Portland cement*. Proceedings of 5th ICCO in Tokyo, Japan, 1968, Volume II, pp. 444-453.
5. Lieber, W (1973). *Wirkung anorganischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement*. Zement Kalk Gips, Volume 26, 1973, p 75.
6. Midgley, HG (1958). *The staining of concrete by pyrite*. Magazine of Concrete Research, Volume 10, 1958, p 75.
7. Neville, AM (1995). *Properties of Concrete, 4th edition*. Pearson Education Limited, 1995.
8. Nocuń-Wczelik W, Łój G (2006a). *Effect of PbO on setting and hardening of Portland cement*. Cement Wapno Beton, Volume 73, 2006, pp 285-290.
9. Nocuń-Wczelik W, Łój G (2006b). *Effect of lead compounds on alite hydration*. Cement Wapno Beton, Volume 73, 2006, pp 343-350.
10. Vollpracht A, Brameshuber W (2016). *Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, Volume 46, 2016, pp 76-92.

the ettringite can be formed in the whole free volumes in the paste and the ettringite setting is occurring.

The obtained results of experiments have indicated that three principal parameters are influencing the effect of heavy metals on cement setting: concentration of sulphate ions in cement paste liquid phase, the rate of heavy metals dissolution and their solubility.

8. Model of heavy metals interaction with cement phases

Taking into account the parameters governing the setting time by heavy metals the following model can be proposed. In the case of lead the $PbSO_4$ crystals are quickly formed on the surface of C_3A and ettringite impermeable layer cannot be formed. Thus, ettringite rods can be crystallizing anywhere in the paste and the ettringite setting can occur [Figure 4].

Hydrated calcium aluminate also was reacting with SO_4^{2-} ions and increased the content of ettringite. It is the ettringite setting and the microstructure of this paste is shown in Figure 1.

The alite crystals are surrounded with $PbSO_4$ impermeable layer and practically do not participate in the setting process.

After some time, usually longer than 20 h, $PbSO_4$ became disintegrated and the alite hydrolysis is occurring normally. Portlandite peaks are appearing in the XRD pattern.

9. Conclusions

Heavy metals oxides influence on the course of cement setting process [acceleration, retardation] and formation of ettringite. In the case of PbO acceleration effect is related to lack of ettringite continuous layer formation on C_3A crystals and formation of low soluble $PbSO_4$ layer on alite crystals, while lack of acceleration in the case of V_2O_5 is related to its low dissolution and most probably formation of ettringite layer on C_3A crystals.

The following factors are mainly governing the heavy metals influence on the cement setting process:

- a) the concentration of sulphate ions in the cement paste liquid phase,
- b) C_3A content in cement,
- c) the rate of dissolution of heavy metals oxides,
- d) solubility of heavy metals oxides.