

Wpływ reduktorów chromu(VI) na hydratację zaczynu cementowego

The effect of chromium(VI) reducers on the hydration process of portland cement paste

Słowa kluczowe: reduktory Cr(VI); hydratacja; cement; alit; ciepło hydratacji, skurcz chemiczny; reologia; wytrzymałość na ściskanie

Keywords: Cr reducers; iron(II), tin(II), manganese(II) sulfates; cement; hydration; heat of hydration, chemical shrinkage; compressive strength; rheology

1. Wprowadzenie

Konieczność redukcji chromu sześciowartościowego do trójwartościowego w cemencie wynika z Dyrektywy Unii Europejskiej (1), w której określono granicę stężenia Cr(VI) w ekstrakcie na 2 ppm. Redukcję Cr(VI) do Cr(III) osiąga się przeważnie poprzez dodatek około 0,3% do 0,7% siarczanu żelaza(II) do cementu (2 - 4). Proces ten można przeprowadzić również za pomocą siarczanów cyny(II), antymonu(III) czy manganu(II). Opatentowano wiele siarczanowych reduktorów chromu, spośród których najczęściej stosowane są domieszki z udziałem siarczanu żelaza jako składnika podstawowego, najbardziej dostępne i najtańsze (5, 6). Jednakże siarczan żelaza(II) odznacza się nieznacznie mniejszą skutecznością, w porównaniu z innymi reduktorami (2, 3). Bardzo higroskopijny FeSO_4 , dodawany w nadmiarze, jest często nierównomiernie rozproszony w cemencie. W następstwie tego na powierzchni prefabrykowanych elementów betonowych, na przykład płyt elewacyjnych lub kostki brukowej, mogą pojawić się rdzawo – brunatne plamy (7).

Problem reduktorów chromu jest dyskutowany przeważnie z punktu widzenia skuteczności redukcji Cr(VI), kosztów i metod mieszania reduktora z cementem (2, 6). Reduktory, pomimo małego dodatku do cementu, mają wpływ na jego właściwości. Proces wiązania i twardnienia może ulegać zmianom wskutek dodatku jonów metali i jonu siarczanowego, nawet przy niewielkiej ich zawartości. Niekorzystne zjawiska mogą zachodzić podczas hydratacji cementu z nadmiarem reduktora, dodawanym w większej ilości aby zapewnić całkowitą redukcję Cr(VI) jak to ma miejsce w praktyce przemysłowej, albo gdy reduktor nie jest równomiernie zmieszany, a ponadto jest higroskopijny, co jest omawiane w bogatej literaturze przedmiotu (8 - 10). Można się spodziewać, że siarczany metali o właściwościach amfoterycznych będą ulegać hydrolizie i w zasadowym środowisku zaczynu cementowego utworzą zasadowe

1. Introduction

According to the EC Directive (1), the reduction of Cr(VI) to Cr(III) in cement is required in order to limit the chromium(VI) content in the leachate below 2 ppm. This can be achieved by the addition of approximately 0.3 to 0.7% iron(II) sulfate (2 - 4). The reduction of Cr(VI) can be also assured using tin, antimony or manganese(II) sulfates as well. There are many sulfate-based Cr(VI) reducing agents patented (5, 6); among them the iron sulfate based is the most popular, available and economical. However, the iron sulfate reveals lower effectiveness as compared to the other reducers (2, 3). A highly hygroscopic FeSO_4 , added in an excess, reveals very often an inhomogeneity of distribution. Then, the brown stains can appear on the surface of concrete elements, such as pavement blocks or decorative elevation plates, while the other admixtures have no coloring effect (7).

The problem of Cr reducers is discussed mainly from the point of view of the effectiveness, economy and mixing methods with cement (2, 6). However, the reducers used have an impact on the properties of hydrating cement, despite of their low content. Setting and hardening process can be somewhat altered due to the presence of heavy metals and sulfate ions, even when they are present at low percentage, because of the interaction with hydrating paste. The phenomena occurring during cement hydration in water solution of reducer, added in excess to assure the total reduction of Cr(VI) (as it is in industrial practice), or when the reducer is not homogeneously distributed in cement, can be the increase of dormant period and, what is much more important, the decrease of early strength. Therefore they can be discussed based on the relevant reports (e.g. (8 - 10)). Additions of more or less amphoteric metals containing salts are expected to hydrolyze and form, in highly basic environment, some new basic salts or

sole lub wodorotlenki (8, 11). Badali to między innymi Hill i in. (11), na przykładzie związków cyny.

Badania prezentowane w pracy podjęto w związku z wyjaśnianiem pochodzenia brunatnych plam na powierzchni dekoracyjnych betonowych elementów prefabrykowanych (7). Skoncentrowano się na określeniu wpływu powszechnie stosowanego siarczanu Fe(II), jak również siarczanów Mn(II) i Sn(II) na proces hydratacji cementu i „modelowych” mieszanin faz klinkierowych.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Cement CEM I otrzymano poprzez zmielenie przemysłowego klinkieru z gipsem w młynku laboratoryjnym do powierzchni właściwej około 350 m²/kg według Blaine'a. Nie zastosowano cementu przemysłowego z uwagi na dodawanie reduktora Cr(VI), w cementowniach. Skład chemiczny i fazowy klinkieru [Bogue] podano w tablicy 1. Do cementu dodawano, w ilości 1% jego masy, siarczany: żelaza(II), cyny(II) i manganu(II), w postaci odczynników o analitycznej czystości. Przeprowadzono też analizy na zawartość Cr(VI) w ekstraktach z zawiesin sporządzonych bez reduktora Cr(VI) i z reduktorami (tablica 2).

Alit otrzymano przez spiekanie w temperaturze 1500°C mieszaniny węgla wapnia i krzemionki z dodatkiem 0,8% MgO i 1% Al₂O₃, zmniejszając odpowiednio CaO i SiO₂. Wszystkie te składniki były cz.d.a. Spiekanie powtarzano trzykrotnie z dwukrotnym ucieraniem próbek, aż do zaniku refleksów innych faz na rentgenogramach. Analogicznie postępowano przy syntezie C₃A, jednak nie dodawano innych składników. Próbki wyjmowano z pieca w temperaturze prażenia i chłodzono szybko, w powietrzu.

2.2. Metody

Ciepło twardnienia mierzono w różnicowym kalorymtrze niezotermiczno-nieadiabacycznym, wyposażonym w komputerowy układ rejestracji i obróbki danych; badano zaczyny z cementu zarabianych roztworami poszczególnych siarczanów, przy w/c = 0,5. Pomiary rozpoczynano w temperaturze 25°C.

Skurcz chemiczny mierzono według normy ASTM C 1608-1607. Pomiar polega na określaniu ubytku wody w kapilarze umieszczonej pionowo ponad powierzchnią zaczynu o w/c=0,4, zamkniętego w cylindrycznym naczyniu o średnicy 28 mm i wysokości 54 mm, przy czym końcówka kapilary, przechodząca przez gumowy korek zamykający naczynie cylindryczne, zanurzona jest w warstewce wody ponad powierzchnią zaczynu. Spadek poziomu wody w kapilarze odpowiada ubytkowi wody, która jest pobierana przez hydratyzujący cement.

Właściwości reologiczne zaczynów badano za pomocą reometru rotacyjnego o w/c=0,4. Otrzymane krzywe płynięcia przy rosnącej i malejącej szybkości ścinania, pozwoliły na wyznaczenie granic płynięcia, lepkości i współczynników określających właściwości tiksotropowe zaczynów.

the hydroxides (8, 11). This was investigated for example by Hill et al. (11) in the case of tin compounds

This paper is a part of a Project aimed in the optimization of Cr(VI) reducers use. The explanation of the occurrence of the brown patches on the surface of decorative concrete elements was the “practical background” (7). In this study the investigations are focused on the determination of the effect of Fe(II) sulfate commonly used as Cr(VI) reducer, together with Mn(II) and Sn(II) sulfates on the hydration process of cement and on the hydration of some “model” mixtures of alite.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The Portland cement clinker, supplied by cement plant was ground together with gypsum to the Blaine's specific surface 350 m²/kg in Tablica 1 / Table 1

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION [BOGUE] OF PORTLAND CEMENT CLINKER

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY [BOGUE] KLINKIERU PORTLANDZKIEGO

Chemical composition of Portland cement clinker Skład chemiczny klinkieru (% masowe)		Phase composition of clinker Skład fazowy klinkieru %	
CaO	60.10	C ₃ S	54
SiO ₂	20.69		
Al ₂ O ₃	5.59	C ₂ S	19
Fe ₂ O ₃	2.85		
SO ₃	0.75	C ₃ A	10
MgO	1.3		
K ₂ O	0.78	C ₄ AF	9
Na ₂ O	0.18		
	2.80		

Tablica 2 / Table 2

Cr(VI) CONCENTRATION IN THE LEACHATES OF LABORATORY PRODUCED CEMENT*

STĘŻENIE Cr(VI) W EKSTRAKTACH Z CEMENTU UZYSKANEGO W LABORATORIUM*

Admixture Domieszka	Cr (VI) content (ppm) Zawartość Cr(VI) (ppm)
Without admixture / Bez domieszki	2,8
1% FeSO ₄	0,7
1% MnSO ₄	0,6
1% SnSO ₄	0,5

*Remark: cement from industrial clinker, ground in laboratory

* Przypis: cement z przemysłowego klinkieru zmielonego w laboratorium

Przewodnictwo elektryczne zawiesin cementowych o stosunku w/c wynoszącym 100, mierzono za pomocą zestawu złożonego z czujnika, konduktometru i komputerowego urządzenia rejestrującego, przy czym woda była roztworem zawierającym reduktory Cr(VI) o stężeniu odpowiadającym 1% masy cementu. Zawiesiny podczas pomiarów mieszano mieszadłkiem magnetycznym.

Wytrzymałość na ściskanie badano na walcach o średnicy 32 mm i wysokości 42 mm z zaczynów cementowych zarabianych roztworami zawierającymi reduktory Cr(VI) o stężeniu odpowiadającym 1% masy cementu, przy czym stosunek w/c wynosił 0,4. Walce dojrzewały w wodzie zgodnie z normą EN 196-1.

Skład fazowy hydratyzujących zaczynów badano rentgenograficznie, po zatrzymaniu hydratacji acetonem. Spośród wielu próbek wybrano te, które odpowiadały charakterystycznym punktom na krzywych szybkości wydzielania ciepła.

Obserwacjom mikrostruktury poddano przełamy i zgłady zaczynów oraz dużych ziaren alitu. Identyfikację poszczególnych faz potwierdzano wykonując mikroanalizy rentgenowskie.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Ciepło twardnienia

Przykładowe wyniki pomiarów kalorymetrycznych zaczynów z cementu, alitu, alitu z gipsem, alitu z glinianem trójwapniowym i gipsem pokazano na rysunkach 1-4; zaczyny zarabiano roztworami siarczanów o stężeniu odpowiadającym 1% masy spoiwa. Początkowa hydratacja przebiega bardzo podobnie, bez zmian okresu indukcji w przypadku zaczynów cementowych i zaczynów „modelowych” zawierających gips, zarabianych wodnymi roztworami siarczanów Fe lub Mn. (rysunki 1, 3, 4). Okres indukcji jest stosunkowo krótki co oznacza, że siarczany Fe(II) i Mn(II) nie mają w tym okresie wpływu na hydratację. Należy podkreślić, że domieszki te przyspieszają hydratację alitu (rysunek 2); hydroliza alitu przebiega także bardzo podobnie przy dodatku gipsu (rysunek 3). We wszystkich seriach pomiarowych występuje natomiast silnie opóźniające działanie siarczanu cyny, z wydłużeniem okresu indukcji do ponad 30 h. Po tym czasie następuje bardzo intensywne wznowienie wydzielania ciepła, a więc i procesów hydratacji, o czym świadczy powierzchnia piku pod krzywą dQ/dt , która odpowiada ilości wydzielonego ciepła. W przypadku siarczanów Fe(II) i Mn(II) całkowita ilość ciepła po 8 – 10 godzinach hydratacji jest prawie taka sama jak dla zaczynu kontrolnego; nie dotyczy to hydratacji alitu bez gipsu. Podobne wyniki opublikowano wcześniej (11, 12).

3.2. Pomiary konduktometryczne

Pomiary konduktometryczne (rysunki 5, 6) dostarczają informacji dotyczących stężenia jonów – nośników prądu w fazie ciekłej zaczynu. W przypadku zawiesiny hydratyzującej bez domieszki reduktora czy z domieszką stanowiącą 1% masy spoiwa alitowego lub cementowego otrzymuje się krzywe o typowym kształcie. Po

order to produce CEM I class 42,5 R with no Cr(VI) reducers. Chemical and phase composition [Bogue] of clinker is given in Table 1. The commercially available iron(II), tin(II) and manganese(II) sulfates of analytical purity were used as admixtures, added as 1% by mass of cement. The Cr(VI) contents in leachates without and with 1% by mass of cement of reducers are given in Table 2.

Alite was synthesized by sintering at temperature of 1500°C of the mixture of calcium carbonate with silica and the addition of 0,8% MgO and 1% Al₂O₃. All these components were pure for analysis. The sintering was repeated three times with the twofold grinding of samples until the disappearing of other phases peaks in the X-ray pattern. The same method was applied for C₃A synthesis. The samples were taken from the kiln at the sintering temperature and cooled quickly in air.

2.2. Methods

The cement paste [w/c = 0.5] heat of hardening was measured in the non-isothermal – non-adiabatic calorimeter, equipped with computer controlled registration and data refinement. The starting temperature was 25°C.

Chemical shrinkage of hydrated cement pastes with and without admixtures was determined according to ASTM C 1608-1607 standard. This is based on the measurements of the decrease of water level in the capillary placed in water above the surface of the paste (produced at water to cement ratio 0.4, as recommended in the standard) sealed in a cylindrical container, due to the absorption of water by cement paste. The pastes were placed in polystyrene cylinders with 28 mm diameter and 54 mm height (instead of the glass cylindrical containers with 22 mm diameter and 55 mm height - recommended in the standard).

For rheological measurement the rotational rheometer with coaxial cylinders was used. The flow curves for cement pastes prepared at w/c=0.4 at increasing and decreasing shear rates, were produced.

The measurements of electrical conductivity of hydrating cement suspensions were performed using laboratory computer aided equipment consisting of waterproof conductivity meter, conductivity sensor, thermometer and magnetic stirrer. Cement suspensions (w/c=100) were doped with 1% Cr(VI) reducing admixtures, by mass of cement.

The compressive strength was measured on cement pastes with w/c = 0.4, after 2, 7, 28, 90 and 180 days of curing. Small cylindrical samples with diameter - 32 mm and height - 42 mm were stored in standard conditions according to EN 196-1. The admixtures were added as 1% by mass of cement.

The phase composition was studied by XRD for the pastes with Cr(VI) reducers added as 1% by mass of cement (w/c=0.5). The example set of XRD pattern relates to the materials collected at the maximum point on the heat evolution curve. The hydration process was stopped using acetone.

początkowym ciągłym wzroście przewodnictwa następuje etap stabilizacji i mniej lub więcej wyraźnie zaznaczony okres przesylenia roztworu. Pomiaru przewodnictwa przeprowadzono dla zawiesin alitowych i zawiesin alit + C_3A , stanowiących uproszczony model cementu. Zmiany przewodnictwa w wyniku hydratacji alitu w rozcieńczonych roztworach siarczanów ($w/c=100$, domieszka w ilości 1% masy spoiwa) po zainicjowaniu tego procesu (do około 30 – 40 min.) są praktycznie niezauważalne (rysunek 5), różnice zaznaczają się później i wydaje się, że wytrącanie produktów i ustalanie równowag w fazie ciekłej przebiega w poszczególnych zawiesinach w inny sposób. Wyraźnie krótszy okres powolnej reakcji z wodą wykazują zawiesiny z $MnSO_4$ i $FeSO_4$. Przewod-

The microscopic observations of fractured samples, polished sections and some alite grains specially prepared were carried out under the scanning electron microscope. The particular phases were identified basing on the EDS analysis.

3. Results and discussion

3.1. Heat of hydration

The example of calorimetric results are presented as $dQ/dt = f(t)$ plots in Figs. 1+ 4, for cement, alite, alite +gypsum and alite + gypsum + tricalcium aluminate pastes hydrated with 1% admi-

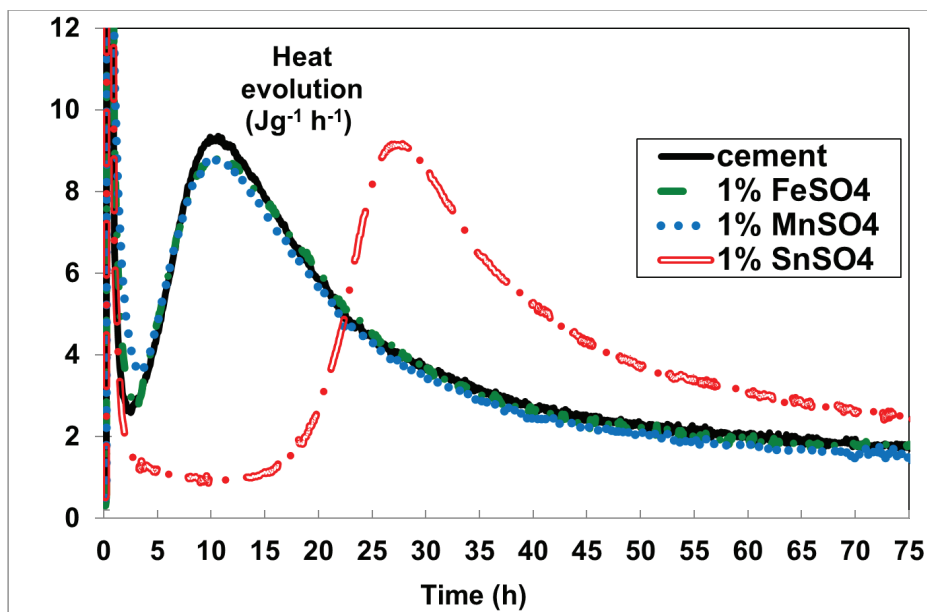


Fig. 1. Heat of hydration evolution of cement in water solution of 1% $SnSO_4$, $FeSO_4$ and $MnSO_4$ admixtures ($w/c=0.5$)

Rys. 1. Szybkość wydzielania ciepła twardnienia cementu w wodnym roztworze 1% $SnSO_4$, $FeSO_4$ i $MnSO_4$ ($w/c=0.5$)

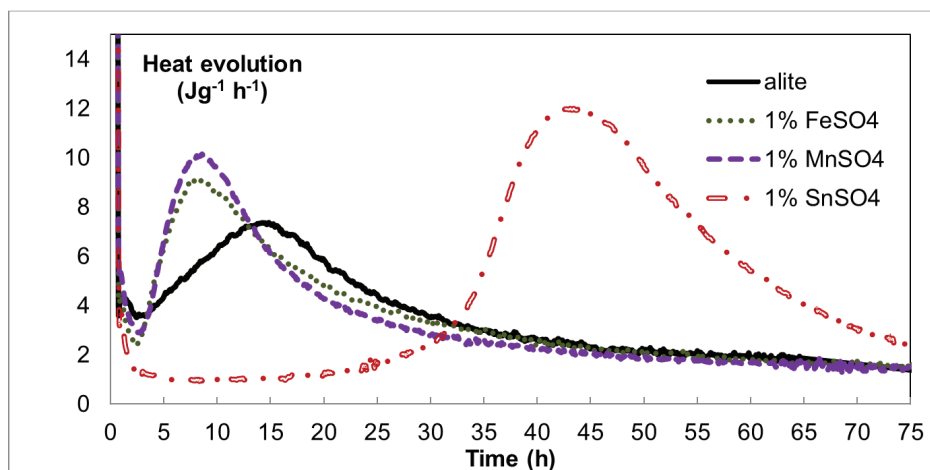


Fig. 2. Heat of hardening curves of alite pastes hydrated in water solutions containing 1% of $SnSO_4$, or $FeSO_4$ and $MnSO_4$ ($w/c=0.5$)

Rys. 2. Szybkość wydzielania ciepła twardnienia zaczynów alitu hydratyzujących w wodnych roztworach zawierających po 1% $SnSO_4$, lub $FeSO_4$ i $MnSO_4$ ($w/c=0.5$)

nictwo zawiesiny z FeSO_4 jest generalnie większe, natomiast przewodnictwo zawiesiny z SnSO_4 jest, po stosunkowo długim okresie wolnej reakcji, podobne do zawiesin z innymi domieszkami. Zawiesina bez domieszki i zawiesina z MnSO_4 osiągają maksimum przewodnictwa po stosunkowo długim czasie (około 40 h), co oznacza, że dopiero wtedy następuje szybki przyrost stężenia jonów w roztworze (rysunek 5). Po osiągnięciu maksymalnego poziomu przewodnictwa występuje „plateau” na zbliżonym poziomie we wszystkich zawiesinach, co oznacza, że stężenia jonów w fazie ciekłej są podobne.

W przypadku zawiesiny alitu z C_3A widoczny jest wpływ jonu siarczanowego, który wchodzi w reakcję z jonami glinianowymi, ale tylko w przypadku MnSO_4 lub FeSO_4 (rysunek 6). Obserwuje się przyspieszenie procesów rozpuszczania, szczególnie przy dodatku siarczanu manganu. Natomiast zawiesina alitowo - glinianowa

xture added by mass of cement. The early hydration followed by calorimetry is almost not hindered in the presence of Fe and Mn sulfates during the first few hours of early hydration, in the case of cement, alite +gypsum and alite + gypsum + calcium aluminate (Figs. 1, 3,4). In the presence of manganese and iron sulfates the induction period is short. It means that these admixtures do not slow down the hydration process as a whole. It should be underlined that the sulfate ions from admixtures seem to accelerate the alite hydration (see Fig. 2). When gypsum is present in the mixture with alite there is no visible effect (Fig. 3). On the other hand, the addition of tin sulfate a serious retarding action is evident and the significant elongation of induction period, up to 30 h, is observed. After this period of time the hindering effect of tin sulfate seems to be compensated by the renewed hydration, which can be seen as the area under the main peak $Q=f(t)$, reflecting the heat quantity. In case of Fe and Mn sulfates the total heat evolved after

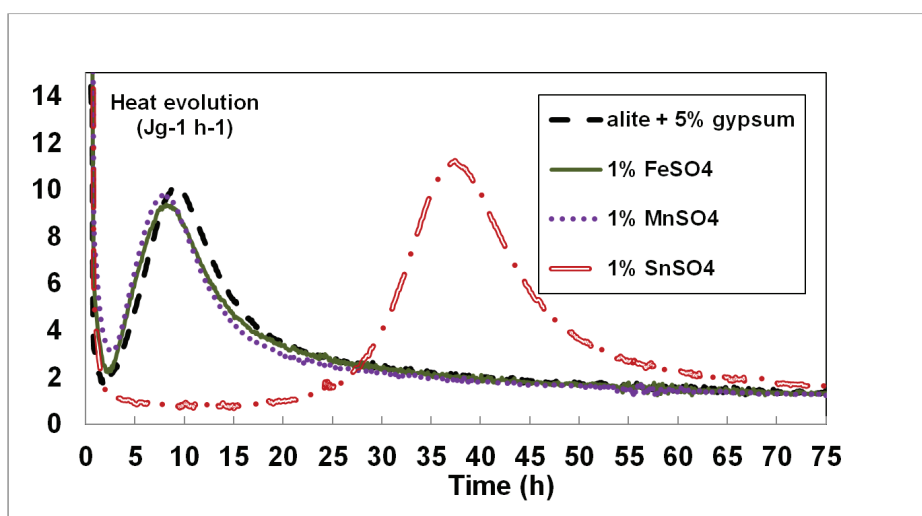


Fig. 3. Heat of hardening curves for alite + gypsum pastes hydrated in water solution containing 1% of SnSO_4 , or FeSO_4 and MnSO_4 ($w/c=0.5$)

Rys. 3. Szybkość wydzielania ciepła twardnienia w zaczynach alitowo-gipsowych, hydratyzujących w wodnych roztworach zawierających po 1% SnSO_4 , FeSO_4 i MnSO_4 ($w/c=0.5$)

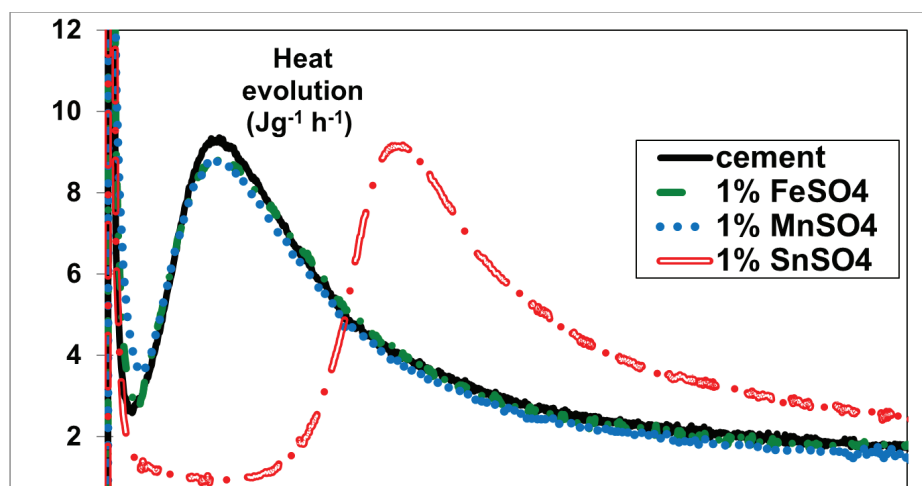


Fig. 4. Heat of hardening curves for alite + C_3A + gypsum pastes hydrated in water solution containing of 1% SnSO_4 , or FeSO_4 and MnSO_4 ($w/c=0.5$)

Rys. 4. Szybkość wydzielania ciepła twardnienia w zaczynach alitu z dodatkiem C_3A i gipsu, hydratyzujących w wodnych roztworach zawierających po 1% SnSO_4 , FeSO_4 i MnSO_4 ($w/c=0.5$)

z siarczanem cyny zachowuje się tak, jakby jonu siarczanowego nie było (jak próbka odniesienia).

3.3. Skurcz chemiczny

Krzywe ilustrujące skurcz chemiczny zaczynów cementowych bez domieszki lub z dodatkiem MnSO_4 albo SnSO_4 (rysunek 7) mają typowy przebieg, z częścią wznoszącą się liniowo w czasie 100 ÷ 150 h do poziomu około 0.5 ml/g i kolejnym odcinkiem o wolniejszym wzroście, do osiągnięcia ilości wody związanej około 0.06 ÷ 0.07 ml/g cementu po 500 h. Różnice wielkości skurczu w początkowym etapie hydratacji, do 3 ÷ 5 godzin, nie są duże, w przedziale 0.001 - 0.003 ml/g (rysunek 7). W późniejszym okresie przyrost skurczu jest niewielki w przypadku wszystkich badanych zaczynów,

approximately 8 – 10 h is almost equal to the value of reference sample, apart from the hydration of alite without gypsum. These results match very well with those previously reported (11, 12).

3.2. Conductometric measurements

Conductometric measurements (Figs. 5, 6) reflect the concentration of ions in the liquid phase. In the case of hydrating suspensions with 1% or without sulfate Cr(VI) reduces the conductometric curves are typical. After an initial continuous growth, a "plateau" appears. Subsequently, more evident growth of conductivity with more or less sharp peak is observed.

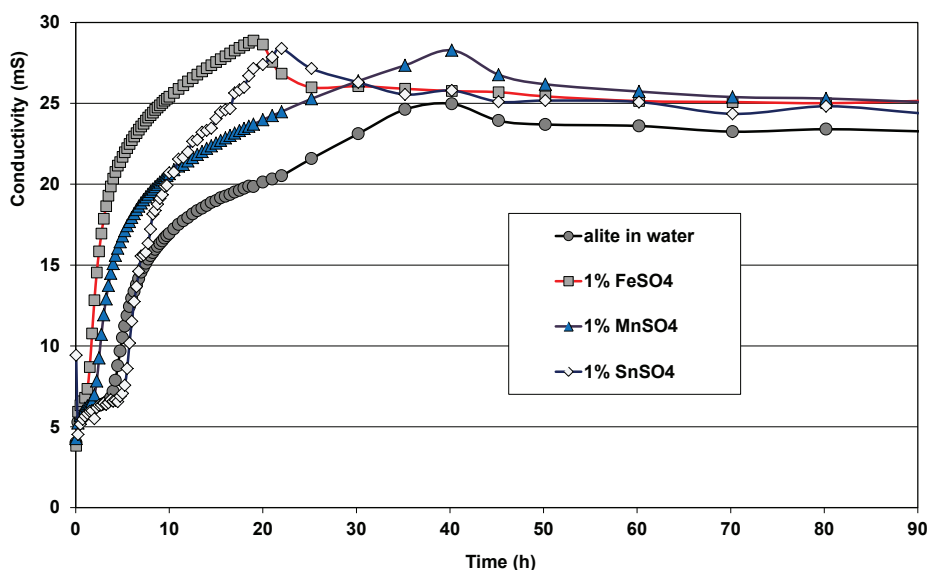


Fig. 5. Conductivity of alite suspensions in water solution of: SnSO_4 , FeSO_4 and MnSO_4 added as 1% by mass of cement ($w/c=100$)

Rys. 5. Przewodnictwo zawiesin alitu w wodnym roztworze: SnSO_4 , FeSO_4 i MnSO_4 dodanych w ilości 1% masy fazy stałej ($w/c=100$)

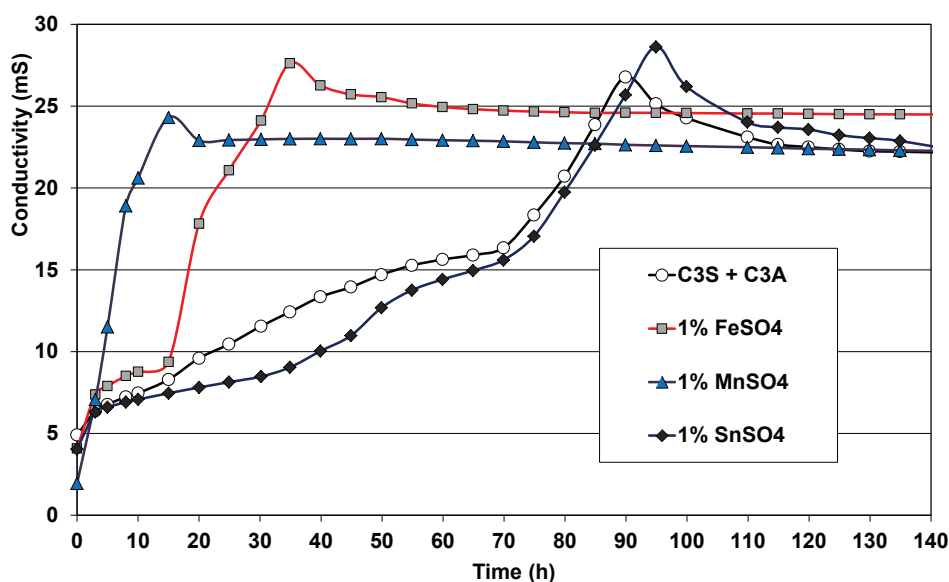


Fig. 6. Conductivity of alite + C_3A suspensions in water solution of: SnSO_4 , FeSO_4 and MnSO_4 added as 1% by mass of solid phases ($w/c=100$)

Rys. 6. Przewodnictwo zawiesin alitu i C_3A w wodnym roztworze: SnSO_4 , FeSO_4 i MnSO_4 w ilości 1% masy faz stałych ($w/c=100$)

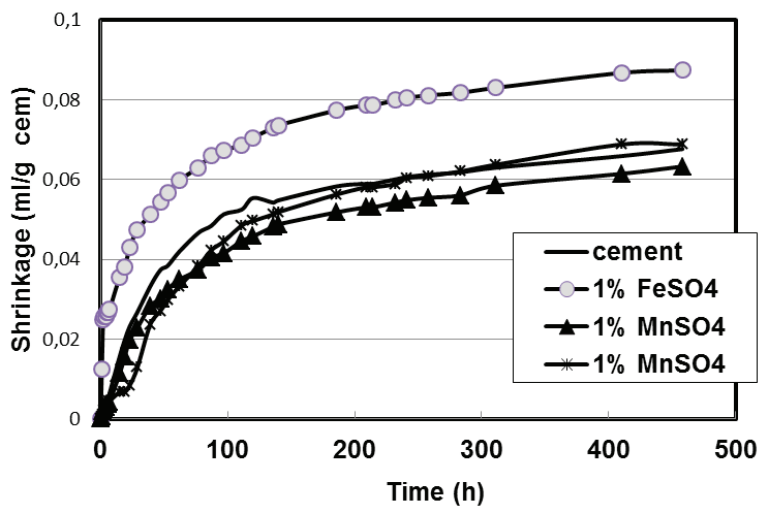


Fig. 7. Chemical shrinkage of pastes from laboratory made cement hydrating in water solution of SnSO_4 , FeSO_4 and MnSO_4 added as 1% by mass of cement, ($w/c=0.4$)

Rys. 7. Skurcz chemiczny zaczynów z cementu wytworzonego w laboratorium, w roztworze wodnym siarczanów: SnSO_4 , FeSO_4 i MnSO_4 , dodanych w ilości 1% masy cementu, ($w/c=0.4$)

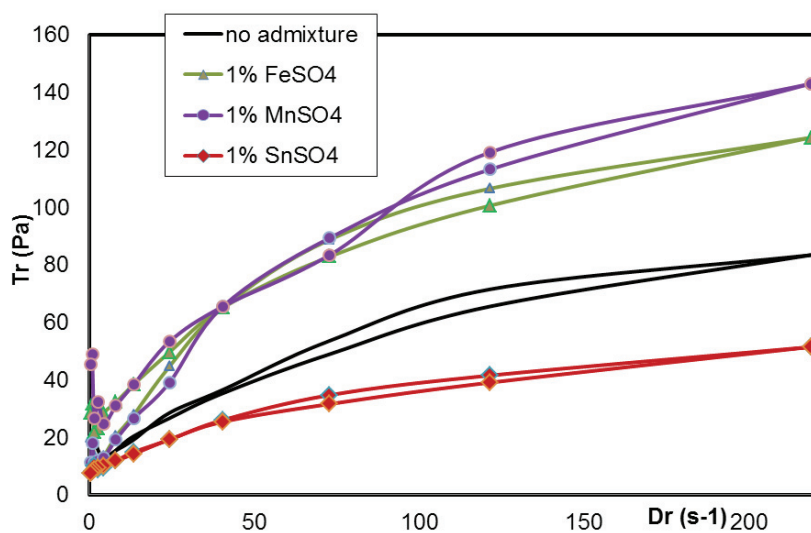


Fig. 8. Flow curves of cement pastes hydrating in water solution of sulphates, added as 1% by mass of cement ($w/c=0.4$)

Rys. 8. Krzywe płynięcia zaczynów hydratyzujących w roztworach siarczanów o stężeniu odpowiadającym 1% masowych cementu ($w/c=0.4$)

zarówno z reduktorami Cr(VI), jak i bez domieszki. Oznacza to spowolnienie hydratacji – hydratyzujący cement absorbuje mało wody. Zmianę przebiegu krzywych skurczu chemicznego można przypisać zmniejszeniu szybkości dyfuzji poprzez warstwę produktów utworzoną na ziarnach cementu. Absorpcja wody mierzona jako skurcz chemiczny może ulec przyspieszeniu poprzez tworzenie się dodatkowej ilości ettringitu i/lub innych hydratów. Skurcz chemiczny rośnie początkowo wyjątkowo szybko w przypadku zaczynu z 1% FeSO_4 , ale w późniejszym okresie krzywe skurczu są równoległe w przypadku wszystkich próbek.

The conductivity was measured for the alite and alite + C_3A suspensions. The changes resulted from alite hydration during the first 30 – 40 min. in very diluted sulfate solutions ($w/c=100$, admixture – 1% by mass of cement) are practically not visible (Fig. 5). The differences appear after a time and it seems that the quantity of hydrates formed are different. The water suspension with MnSO_4 and FeSO_4 show shorter induction period; the latter one reveals generally a higher conductivity while the values measured for cement hydrating in SnSO_4 solution become the lowest, though the maximum appears early after 20 h, as in the case of FeSO_4 . On the other side in the suspension with no admixture and with MnSO_4 a maximum appears after longer period of time (40 h). After the maximum a stabilization of conductivity is observed on a similar conductivity level for all the samples (Fig. 5). It seems that the processes in diluted suspension are less affected by the surface of alite grains (“natural” nucleation site), but rather controlled by solubility, supersaturation, rate of nucleation and other factors. In the case of alite + C_3A suspension the effect of sulfate anion is visible, particularly when it is added as MnSO_4 or FeSO_4 (Fig. 6). On the other side the suspension with SnSO_4 shows no sulfate anion effect (as the reference). The hindering effect of insoluble Ca – Sn compounds formed on the surface of alite grains is thus proved.

3.3. Chemical shrinkage

The chemical shrinkage curves (Fig. 7) for cement paste with MnSO_4 and SnSO_4 or without admixture have typical shape with continuous growth during the first 100 ÷ 150 h up to the level about 0.5 ml/g of cement and subsequent slower growth, leading to the amount of consumed water about 0.06 ± 0.07 ml/g of cement after 500 h. The differences between the shrinkage values at very early age, up to 3 ÷ 5 h are not high, in the range of ca. 0.001 - 0.003 ml/g (Fig. 7). At later age the shrinkage of pastes with and without Cr(VI) reducers grow much slower; it means that the hydration process is slowed down markedly and the samples do not absorb the additional water.

The mild breakdown of shrinkage curves after the initial growth can be attributed to the change of diffusion rate through the layer of products formed on the cement grains. This diffusion barrier is presumably due to the formation of hydration products and can be strengthened in the presence of high amount of ettringite and/or basic salts covering the surface. In case of 1% FeSO_4 the shrinkage increases rapidly at early age and it seems that this barrier, though thicker, is permeable in a similar way as the barriers formed in case of reference or Mn and Sn sulfate admixture pastes.

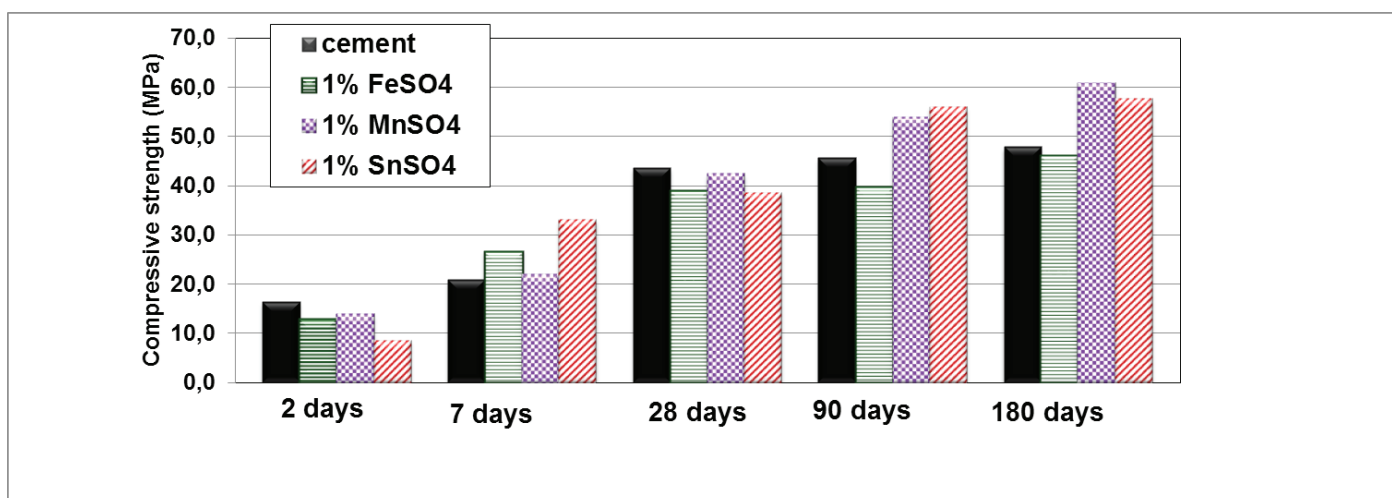


Fig. 11. Compressive strength of cement pastes hydrating in water solutions of sulfates

Rys. 11. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów z cementu hydratyzujących w wodnych roztworach siarczanów

3.4. Ocena właściwości reologicznych

Można zauważyć, że zaczyn wzorcowy bez domieszek, sporządzony przy $w/c=0.4$ wykazuje niewielką granicę płynięcia i lepkość plastyczną. Parametry te są jeszcze mniejsze w przypadku zaczynu zarabianego siarczanem cyny (rysunek 8, tablica 3). Wyraźnie widoczne jest natomiast zwiększenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej w wyniku wprowadzenia siarczanu manganu lub siarczanu żelaza, prawdopodobnie w wyniku krystalizacji ettringitu.

Krzywe płynięcia zarówno próbek zarabianych wodą, jak też zaczynów hydratyzujących w wodnych roztworach siarczanów (1% domieszki w stosunku do masy cementu; $w/c=0.4$) mają kształt dość zbliżony do krzywej dla ciała Bingham (bardzo wąska pętla histerezy, rysunek 8). Położenie krzywych płynięcia i poszerzające się fragmenty pętli histerezy w przypadku zaczynów z $MnSO_4$ lub $FeSO_4$ świadczą o tworzącej się strukturze tiksotropowej. Krzywe płynięcia dla zaczynu z 1% $SnSO_4$ położone są poniżej krzywych zaczynu odniesienia i nieomal nie wykazują efektu histerezy, co świadczy o wpływie upłynniającym i braku zmian tiksotropowych.

3.5. Jakościowy skład fazowy zaczynów

Z zestawienia dyfraktogramów (rysunek 9) można zauważyć, że zaczyny cementowe sporządzone z dodatkiem $FeSO_4$, $SnSO_4$ i $MnSO_4$ wykazują mniejszą zawartość portlandytu ale nieco większą ettringitu; jest też w nich więcej faz bezwodnych; w przypadku siarczanów Mn i Sn pojawiają się też uwodnione tlenki (na rysunku 9 – „Mn”), gips i sole wapnia („CaSn”) wykrywalne rentgenograficznie. Ziarna alitu wydzielone z zawiesiny alitu hydratyzującego w wodnym roztworze $SnSO_4$ wykazują refleksy portlandytu, gipsu i $CaSn(OH)_6$.

3.6. Wytrzymałość na ściskanie

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rysunku 11.

Table 3 / Tablica 3

RHEOLOGICAL PARAMETERS OF CEMENT PASTES: YIELD STRESS (τ_y) AND PLASTIC VISCOSITY (η). CEMENT PASTES HYDRATED IN WATER AND WATER SOLUTIONS OF 1% Fe, Mn AND Sn SULFATES ($w/c = 0.4$).

PARAMETRY REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH: GRANICA PŁYNIĘCIA (τ_y) I LEPKOŚĆ PLASTYCZNA (η). ZACZYNY HYDRATYZUJĄCE W WODZIE I ROZTWORACH SIARCZANÓW Fe, Mn I Sn ($w/c = 0.4$)

Próbka	τ_y (Pa)	η (Pas)
Cement	18,5	6,2
$FeSO_4$	31,5	9,7
$MnSO_4$	36,1	11,3
$SnSO_4$	10,8	3,5

3.4. Rheological measurements

One can notice that the reference paste produced from cement at $w/c=0.4$ shows low yield stress value and plastic viscosity. These parameters decrease in the paste produced with Sn sulfate. (Fig. 8, Table 3). An increase of the yield stress value and plastic viscosity, as a result of adding first of all the manganese sulfate and iron sulfate - potentially strengthening the weak structure of paste by the early hydration products formation - is clearly visible.

At 1% admixture content (by mass of cement, paste produced at $w/c = 0.4$) the reference flow curve, in comparison with the plots for the pastes modified with sulfates, is close to the Bingham model (very narrow hysteresis loop, see Fig. 8). The hysteresis loop is broadened with the structure forming effect, particularly in the case of $MnSO_4$ and $FeSO_4$. The flow curve of the paste thinned at 1% $SnSO_4$ is placed under the reference.

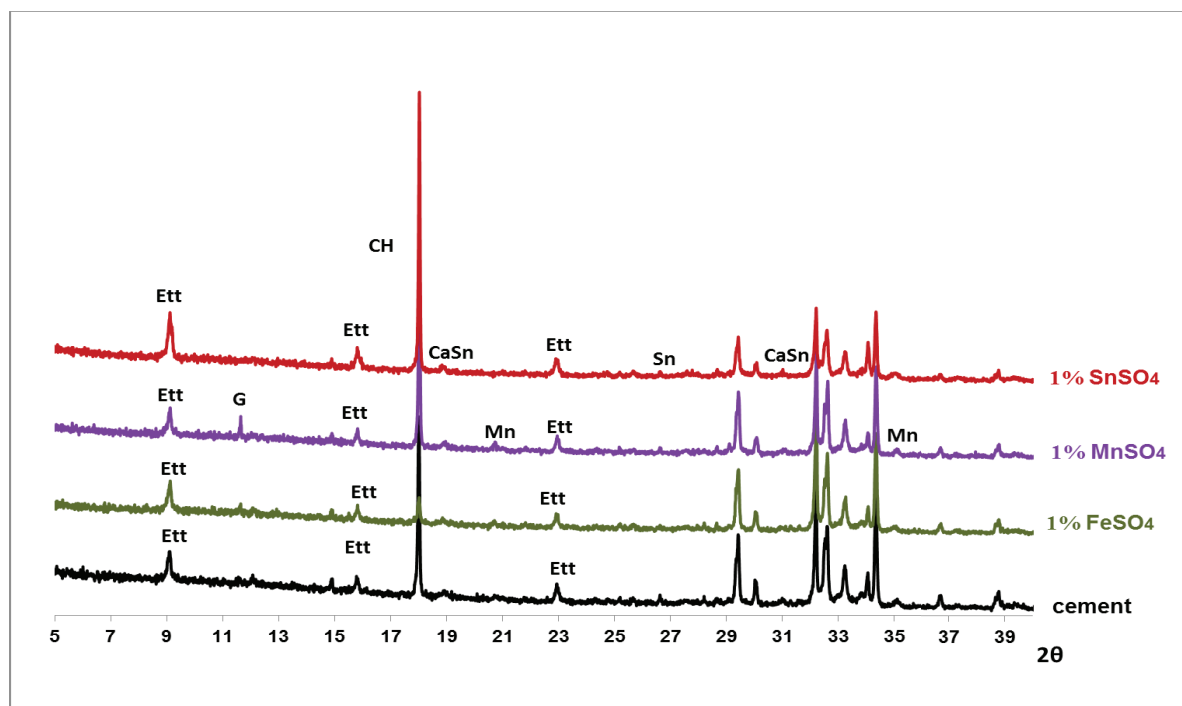


Fig. 9. XRD patterns of hydrated cement in water solutions of 1% FeSO_4 , or MnSO_4 and SnSO_4 ($w/c=0.4$); G – gypsum, Ett – ettringite, CH – portlandite, Mn – MnO_2aq ; Sn – SnO_2aq ; CaSn – CaSn(OH)_6 . Clinker phases are not designed.

Rys. 9. Dyfraktogramy zaczynów hydratyzujących w wodnych roztworach zawierających po 1% FeSO_4 , lub SnSO_4 i MnSO_4 ($w/c=0.4$); G – gips, Ett – ettringit, CH – wodorotlenek wapnia, Mn – MnO_2aq ; Sn – SnO_2aq ; CaSn – CaSn(OH)_6 . Faz klinkierowych nie oznaczono.

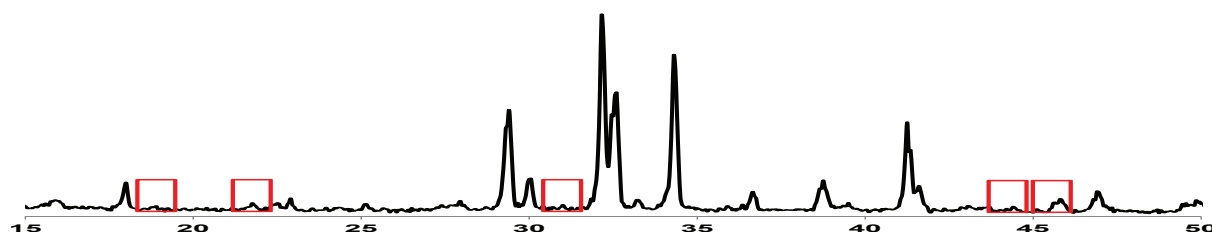


Fig. 10. XRD pattern of alite grains hydrated in the water suspension with an addition of 1% SnSO_4 ($w/c=100$); the peaks corresponding to CaSn(OH)_6 are indicated

Rys. 10. Dyfraktogram rentgenowski ziaren alitu hydratyzujących w zawieszynie z 1% SnSO_4 ($w/c=100$); zaznaczono piki odpowiadające – CaSn(OH)_6

Jak można zauważyć, w wodnych roztworach siarczanów Fe i Mn o stężeniu 1% masy cementu wytrzymałość na ściskanie jest mniejsza po dwóch dniach. Ta wczesna wytrzymałość jest znacznie mniejsza w próbkach z siarczanem cyny. Jednakże, już po 7 dniach twardnienia i po dłuższym okresie obserwuje się, że niektóre próbki osiągnęły większą wytrzymałość, w porównaniu ze wzorcem. Spostrzeżenie to dotyczy głównie siarczanu Mn, chociaż zaczyny z 1% SnSO_4 osiągają po długim czasie twardnienia dobre wytrzymałości. W badaniach stwierdzono też, że wprowadzenie 1% FeSO_4 powoduje pewne zmniejszenie wytrzymałości, w porównaniu z innymi siarczanami, co jest szczególnie niekorzystne po wczesnym okresie. Dotyczy ono jednak wszystkich badanych siarczanów.

3.5. Qualitative phase composition

From the XRD patterns of pastes with and without admixtures it can be seen that the cement pastes with water solutions of FeSO_4 , SnSO_4 and MnSO_4 exhibit lower amount of Ca(OH)_2 with increasing ettringite content. Furthermore, there is more unhydrated calcium silicates in cement pastes doped with sulfates. The ettringite is particularly noticeable in the sample with the addition of iron sulfate, poor in calcium hydroxide [Fig. 9]. In the paste with water solution of SnSO_4 practically any Ca(OH)_2 can be found. In this paste a significant amount of gypsum is formed, apart from ettringite.

3.6. Compressive strength

The results of compressive measurements are shown in Fig. 11.

As one can see, in the case of water solutions of Fe and Mn sulfates added in amount 1% by mass of cement the compressive

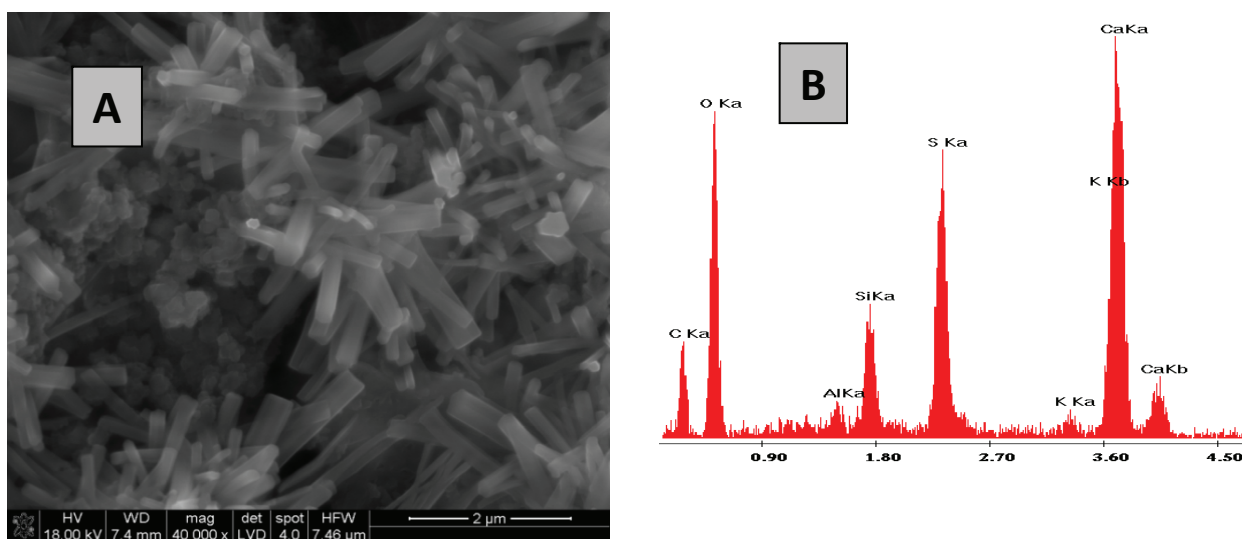


Fig. 13. The ettringite needles formed in the pastes hydrated in FeSO_4 solution (A). The EDS plot (B) of ettringite

Rys. 13. Pręcikowate kryształy ettringitu w zaczynie hydratyzującym w roztworze FeSO_4 (A). Mikroanaliza ettringitu (B)

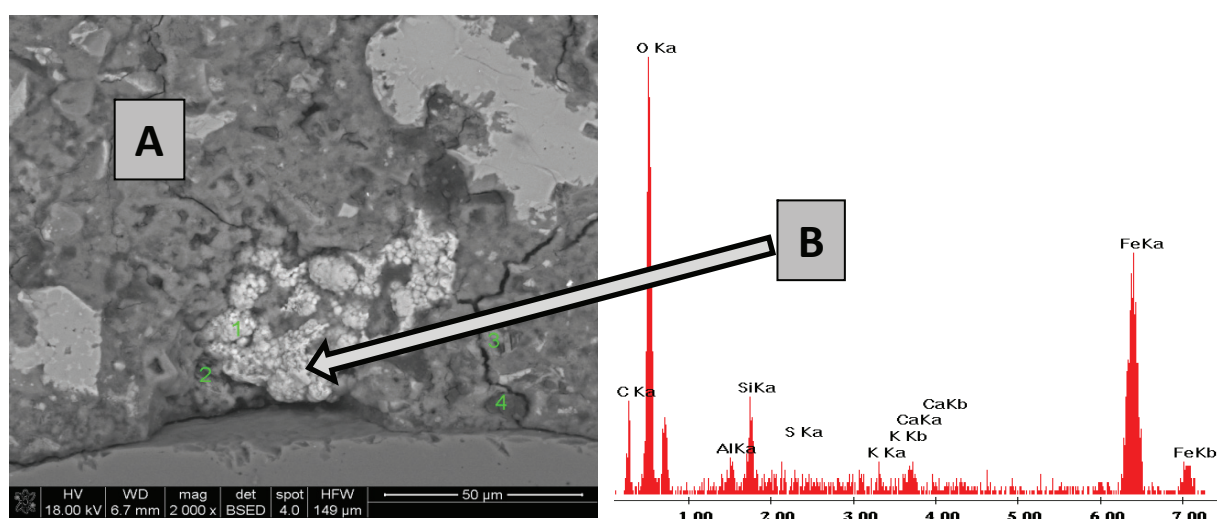


Fig. 14. Polished section of cement paste hydrated in FeSO_4 solution (A). The EDS analysis (B) in the area of white fields reveal a high concentration of Fe – presumably $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Rys. 14. Zgład zaczynu hydratyzującego w roztworze FeSO_4 (A). Mikroanaliza rentgenowska (B) pokazująca duże stężenie Fe w „białym polu” – prawdopodobnie w formie $\text{Fe}(\text{OH})_3$

3.8. Mikrostruktura

Podczas gdy próbka odniesienia hydratyzująca w wodzie bez domieszek wykazuje po 1 dniu hydratacji typową mikrostrukturę zaczynu zawierającą głównie fazę C-S-H i portlandyt z ettringitem w porach, to zaczyn z FeSO_4 zawiera głównie listewkowate kryształy gipsu i ettringitu wyrastające z przestrzeni pomiędzy ziarnami cementu (rysunek 13). Na zgładach można także znaleźć „białe” pola wypełnione wodorotlenkiem żelaza (rysunek 14).

Mikrostruktura próbki z dodatkiem MnSO_4 (rysunek 15) zawiera obszary wyraźnie wzbogacone w mangan. W innych obszarach występuje także dobrze wykształcona faza C-S-H oraz kryształy gipsu (15c).

strength generally decreases at early age, as compared to the control sample with no admixture. In the case of SnSO_4 water solution the hardening process is strongly retarded. However, after 7 days of curing, as well as at later age in water solution of 1% Fe, Mn and Sn sulfates the compressive strength increase is observed; for MnSO_4 admixture the values are the highest. The relative compressive strength lowering in the presence of 1% FeSO_4 was also found.

3.8. Microstructure

The reference paste shows, after 1 day hydration, a typical microstructure with more or less developed C-S-H and portlandite

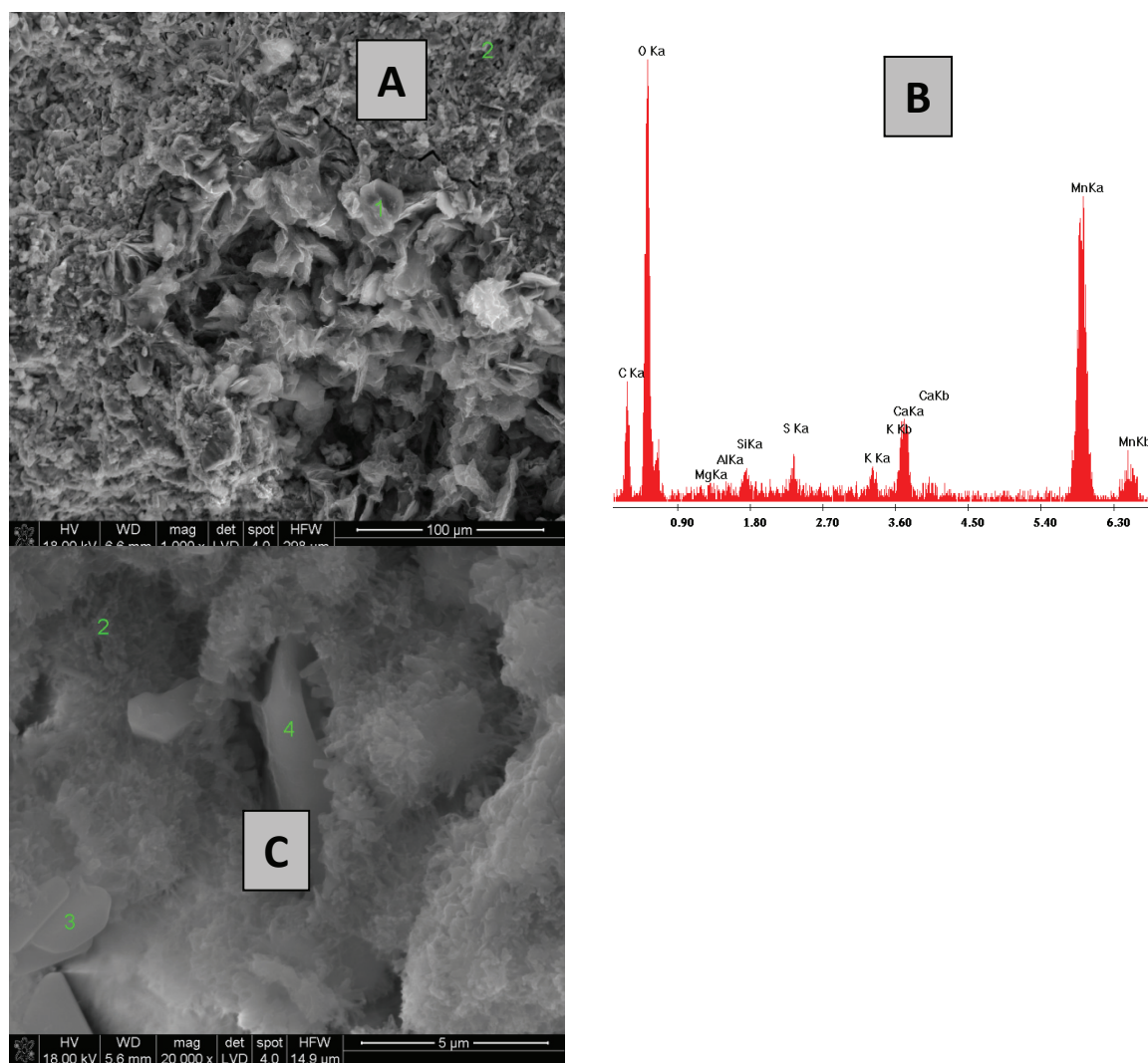


Fig. 15. Cement sample hydrated in solution with $MnSO_4$. The area rich in Mn hydroxide (A) and its EDS (B). At higher magnification (C) the fine C-S-H and gypsum crystals

Rys. 15. Mikrostruktura zaczynu hydratyzującego w roztworze $MnSO_4$, obszar bogaty w wodorotlenek Mn (A) oraz jego mikroanaliza (B). duże powiększenie pokazuje C-S-H i kryształy gipsu (C)

Na przełamie zaczynu cementowego hydratyzującego w wodnym roztworze $MnSO_4$ (rysunek 16 A) występuje faza C-S-H o słabo wykształconej morfologii, bogata w Mn, co pokazuje mikroanaliza (rysunek 16 B). Dobrze widoczne są też obszary o dużej zawartości fazy C-S-H i kryształy gipsu.

Natomiast na ziarnie alitu reagującego z wodnym roztworem $SnSO_4$ występuje warstewka zbitych krystalitów $CaSn(OH)_6$ [rysunek 17 A i B], które mogą częściowo utrudniać hydrolizę alitu, opóźniając powstawanie fazy C-S-H.

4. Wnioski

Z przedstawionych badań wynikają następujące spostrzeżenia:

- Wpływ kationów żelaza, manganu i cyny, występujących w formie siarczanów w roztworze wodnym o stężeniu nie przekraczających 1% masowych cementu na jego hydrata-

together with ettringite in the pores. The paste with water solution of $FeSO_4$ is dominated by well-developed ettringite needles and gypsum crystals growing from cement grains to the space between them (Fig. 13). On the polished section the “white” fields filled with Fe hydroxides can be found (Fig. 14).

On the SEM images of cement paste with $MnSO_4$ water solution (Fig. 15) the poorly developed areas enriched in Mn are found (A), as proved by EDS analysis. The areas attributed structurally to the C-S-H with gypsum crystals are well visible too (Fig. 15 C). In the water solution of $MnSO_4$ suspension of alite grains are covered with poorly developed C-S-H; however the areas enriched with Mn compounds are also found (Fig. 16).

In the water solution of $SnSO_4$ on the alite grains the dense assemblages of crystallites of $CaSn(OH)_6$ are formed [Figs. 17 A and B] which can partially hindered the alite hydrolysis and phase C-S-H formation.

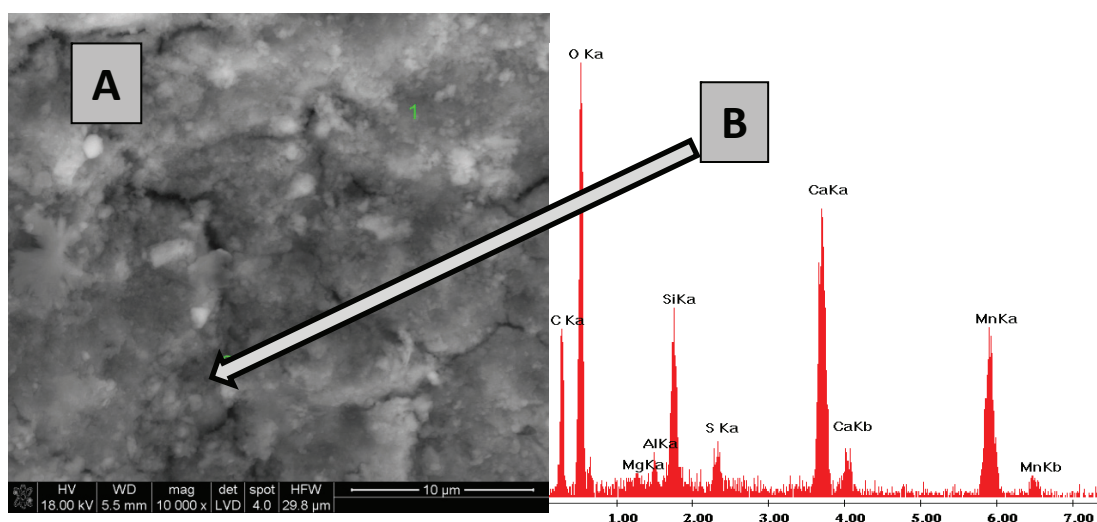


Fig. 16. The microstructure of alite grain reacting in water solution of $MnSO_4$ (A). The EDS shows high content of Mn in C-S-H (B)

Rys. 16. Mikrostruktura ziarna alitu reagującego z wodnym roztworem $MnSO_4$ (A). Mikroanaliza rentgenowska wskazuje na duże stężenie Mn w C-S-H (B)

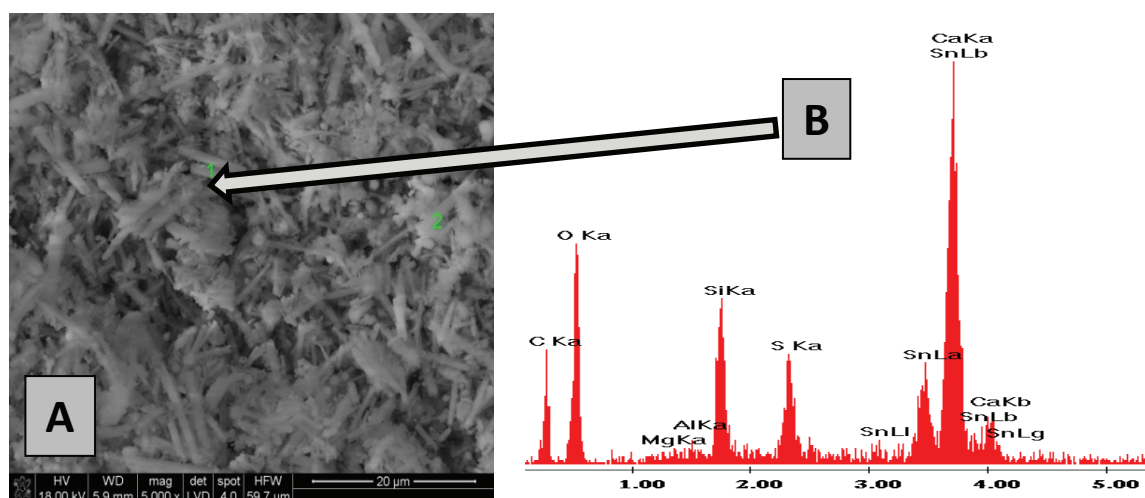


Fig. 17. The morphology of $CaSn(OH)_6$ hydroxide formed on the alite grain in suspension (A) and EDS plot in indicated point (B)

Rys. 17. Morfologia wodorotlenku $CaSn(OH)_6$ utworzonego na ziarnie alitu (A), i jego mikroanaliza rentgenowska (B)

cję różni się znacznie. Okazuje się, że siarczan cyny działa jako silny opóźniacz, podczas gdy wpływ taki nie występuje w przypadku siarczanów manganu i żelaza.

- Jony siarczanowe przyspieszają hydratację alitu, jak to jest powszechnie znane, a potwierdzono ten pogląd przeprowadzając pomiary ciepła hydratacji mieszaniny alitu z gipsem.
- O opóźniającym działaniu siarczanu cyny świadczy przede wszystkim bardzo znaczne wydłużenie okresu indukcji na krzywych kalorymetrycznych. Cyna znacznie zmniejsza wytrzymałość po 2 dniach, a nawet nieznacznie po 28 dniach, natomiast po dłuższym okresie wytrzymałość jest nawet nieco większa od wzorca.
- Domieszki siarczanowe silnie oddziałują na reologię zaczynu już wkrótce po zarobieniu spoiwa wodą, granica płynięcia

4. Conclusions

The following concluding remarks can be drawn from the obtained results:

- The role of particular accompanying cations in sulphates – viz. Fe, Mn and Sn is different. The tin sulfate acts as a strong retarder while the hindering action of Mn or Fe sulfate is not pronounced at 1% addition of sulfates by mass of cement.
- The Fe and Mn sulfates in water solution in concentration of 1 % by mass of cement do not retard generally the hydration of cement, or alite and its mixtures at early age, as determined by heat evolution and strength measurements. Sulfate ions in admixtures seem to accelerate the alite hydration, as it is found in the presence of gypsum.

i lepkość plastyczna są szczególnie duże w przypadku siarczanu Mn.

- Dodatkowe jony siarczanowe wprowadzone do zaczynu biorą udział w krystalizacji ettringitu; w przypadku siarczanu Mn stwierdza się również wzrost zawartości gipsu.
- Należy podkreślić korzystny wpływ niewielkich ilości siarczanów Fe i Mn, zwiększającego generalnie wytrzymałość na ściskanie.

Literatura / References

1. European Parliament, Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal of the European Union, 2003.
2. L.M. Hills, V.C.M. Johansen, Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing: Literature Review, SN2983, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2007.
3. J. Bensted, The importance of Cr(VI) reducers in cements, Cement Wapno Beton, **XI/LXXIII**, 29-35 (2006).
4. W. Klemm, Hexavalent Chromium in Portland Cement, Cem. Concr. Aggr. **16**, 43-47 (1994).
5. M. Magistri, P. D'Arcangelo, New reducing agent for cement, ZKG International, **3**, 61-65 (2008).
6. E. Erdem, R. Donat, K. Esen, T. Tunç, Removal of soluble Cr(VI) in cements by ferrous sulphate monohydrate, solid lignin and other materials, Ceramics – Silikáty **55**, 85-93 (2011).
7. W. Nocuń-Wczelik, P. Golonka, G. Łój, The effect of Cr(VI) reducers on the concentration of soluble Cr and color of cement based materials, Ceramic Materials **53**, 809-813 (2011).
8. 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. Comp. **32**, 563–70 (2010).
9. R.S. Gollop, H.F.W. Taylor. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary Portland cement paste, Cem. Concr. Res. **22**, 1027–1038 (1992).
10. Y. Cheng, S. Wei, K. Scrivener, Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions, Cem. Concr. Res. **43**, 105–111 (2013).
11. J. Hill, J. H. Sharp, The hydration products of Portland cement in the presence of tin(II) chloride, Cem. Concr. Res. **33**, 121-124 (2003).

- The hindering action of Sn sulfate is particularly well visible: low values of rheological parameters, low chemical shrinkage, shortage of calcium hydroxide in hydrated paste; however the action of tin sulfate seems to be compensated by the renewed hydration after a long-lasting dormant period.
- The rheological behavior is strongly affected by the sulfate admixtures immediately after mixing with water - this is attributed to the presence of specific products formed in the pastes; the yield stress value and plastic viscosity are particularly high in the case of Mn sulfate.
- The sulfate anions introduced additionally to the pastes take part in ettringite formation; in the case of Mn sulfate the increased gypsum content is detected too.
- The beneficial effect of low sulphates addition is the compressive strength of cement pastes increase after longer hardening period should be underlined.