

# Znaczenie sodu i potasu w klinkierze portlandzkim

## Importance of sodium and potassium in Portland clinker

### 1. Wprowadzenie

Sód i potas są wprowadzane do klinkieru z tak zwanymi surowcami „niskimi”, przede wszystkim z wapieniami marglistymi i marglami oraz z gliną. Margle zawierają minerały ilaste, głównie illit, którego ogólny wzór jest następujący:  $(\text{H}_3\text{O}, \text{K})\cdot\text{Al}_2([\text{Si},\text{Al}]_4\text{O}_{10})\cdot(\text{OH})_2$ . Zawiera on w formie domieszek izomorficznych także sód i żelazo oraz magnez i tytan. Budowa strukturalna illitu składa się z warstw krzemotlenowych  $\text{SiO}_4^{4-}$  oraz gibbsytowych  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ , przy czym na dwie warstwy krzemotlenowe przypada jedna warstwa gibbsytowa. Tworzą one pakiety, pomiędzy którymi rozmieszczone są zaadsorbowane kationy domieszkowe, najwięcej potasu; może go być średnio 6,5% (1).

W surowcach „niskich” do produkcji klinkieru jest z reguły znacznie mniej sodu, zwykle około 0,2%  $\text{Na}_2\text{O}$  i znacznie więcej potasu, nawet maksymalnie do około 1,5% (2). Przeciętna zawartość potasu wynosi około 0,9%  $\text{K}_2\text{O}$ . W przeliczeniu na równoważnik sodowy uzyskujemy:  $0,2 + 0,9 \times 0,658 = 0,79 \text{ Na}_2\text{O}_e$ , a maksymalnie  $\text{Na}_2\text{O}_e$  wynosi 1,19%. Jednak zawartość wapienia marglistego w zestawie surowcowym jest znacznie mniejsza od wapienia „wysokiego”, w związku z czym przeciętnie zawartość równoważnika sodowego jest bliska 0,8%. Z technologicznego punktu widzenia nie powinien on przekraczać 1%, gdyż prowadzi to zwykle do powstawania narostów w wymienniku cyklonowym. Uważa się, że zestaw surowcowy bogaty w sód i potas przyczynia się do szybszego zużycia materiałów ogniotrwałych, szczególnie w strefie spekania.

Sód i potas są zaliczane do szkodliwych składników w surowcach, bowiem tworzą one obiegi wewnętrzne w układzie piecowym i przyczyniają się do powstawania narostów w wymienniku cyklonowym (3). Trzeba jednak rozróżnić ich podwójną rolę w procesie klinkierowania: w początkowym okresie korzystną, a po utworzeniu fazy ciekłej, a więc w temperaturach przekraczających 1260°C, zdecydowanie niekorzystną. Jak wiadomo sód i potas są topnikami i przyspieszają pojawienie się eutektyk lokalnych, już w temperaturze około 800°C. Ritzmann (4) badał układ  $\text{CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  stwierdzając, że faza ciekła pojawia się już w temperaturze niższej od 800°C, a w przypadku małej zawartości chloru już około 700°C [rysunek 1]. Faza ciekła, powstająca w wyniku eutektyk lokalnych, przyspiesza rozkład węgla wapnia i jego reakcję z krzemionką oraz z tlenkami glinu i żelaza. Przyspiesza to znacznie spadek wolnego wapna w procesie klinkierowania.

### 1. Introduction

Sodium and potassium are introduced to clinker with raw materials principally low-calcium limestones, known as marly limestones and marls, as well as clays. Marls contain clay minerals, mainly illite, which general formula is as follows:  $(\text{H}_3\text{O}, \text{K})\cdot\text{Al}_2([\text{Si},\text{Al}]_4\text{O}_{10})\cdot(\text{OH})_2$ . They contain also sodium and iron, as well as magnesium and titanium, as isomorphic elements. Illite structure consists of silica-oxygen tetrahedrons  $\text{SiO}_4^{4-}$  layers and gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  layers, and two silica-oxygen layers coincide with one gibbsite layer. These three layers are repeating in the structure-forming constant order and the lattice elements, adsorbed minor cations are distributed between them, primarily potassium; its content can be on average 6.5% (1).

In low-calcium limestone raw materials for clinker production there is generally lower content of sodium, usually about 0.2% of  $\text{Na}_2\text{O}$ , and much more of potassium, even up to about 1.5% (2). The average potassium content is about 0.9% of  $\text{K}_2\text{O}$ . It gives sodium equivalent:  $0.2 + 0.9 \times 0.658 = 0.79$  of  $\text{Na}_2\text{O}_e$ , and maximum  $\text{Na}_2\text{O}_e$  is 1.19%. However, the marly limestone content in raw mix is much lower than high-calcium limestone, and therefore the average sodium equivalent is about 0.8%. From the technological point of view, it should not exceed 1%, because it usually leads to build-ups formation in cyclone preheater. It is also believed, that raw mix rich in sodium and potassium contributes to faster destruction of refractory materials, especially in sintering zone.

Sodium and potassium are classified as harmful components in raw materials, because they form inner circuits in rotary kiln system and contribute to build-ups formation in cyclone preheater (3). However, it should be distinguished their dual role in clinkering process: favourable in initial period, and definitely disadvantageous after the liquid phase formation, thus at temperatures exceeding 1260°C. As it is known, sodium and potassium are the fluxes and they accelerate the local eutectic appearance, already at temperature about 800°C. Ritzmann (4) investigated the system  $\text{CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  and stated, that the liquid phase appears even at temperature lower than 800°C, and in presence of low chlorides content, already at about 700°C [Fig. 1]. Liquid phase, formed as local eutectic, accelerates the calcium carbonate decomposition and its reaction with silica, as well as with alumina and iron oxides. It significantly accelerates decrease of free lime content in the clinkering process.

Po pojawieniu się stopu klinkierowego, w temperaturze przekraczającej 1260°C, wpływ sodu i potasu zaczyna odgrywać niekorzystną rolę. Jak wiadomo na szybkość powstawania alitu w zakresie temperatur 1260°C – 1450°C decydujący wpływ ma lepkość stopu, w którym rozpuszczają się CaO i krzemian dwuwapniowy. O lepkości stopu, poza składnikami domieszkowymi [metale ciężkie], decydują jony amfoteryczne  $Al^{3+}$  i  $Fe^{3+}$ , które mogą występować bądź w koordynacji tetraedrycznej lub oktaedrycznej. Wykazują one przy tym odpowiednio właściwości kwasowe lub zasadowe. Jony amfoteryczne silniej wiążą jony tlenu w koordynacji tetraedrycznej, natomiast w oktaedrycznej łatwo ulegają rozpadowi na jony metali i tlenu, zmniejszając tym samym lepkość stopu.

Równowagę kwasowo-zasadową można wyrazić w formie zależności:

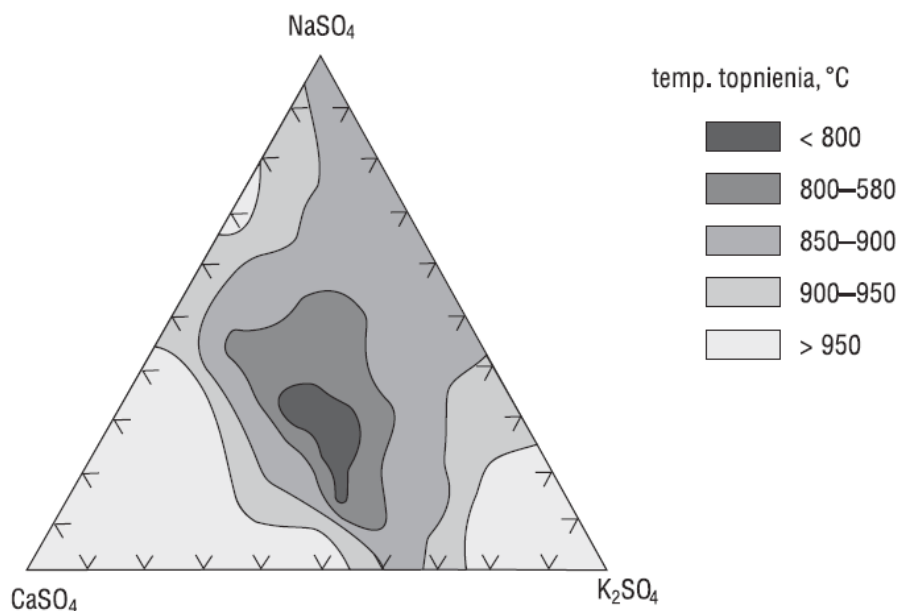


$Na^+$  i  $K^+$  przesuwają równowagę w stronę lewą, zwiększając lepkość stopu klinkierowego. Natomiast korzystny wpływ ma anion siarczanowy, który przesuwa równowagę w stronę prawą, a równocześnie tworzy z sodem i potasem osobną fazę ciekłą. Szczególnie faza  $K_2SO_4$  powoduje zjawisko likwacji (5), jednak ten korzystny wpływ jonów siarczanowych utrzymuje się tylko gdy stosunek molowy  $SO_3/R_2O \geq 1$ .

## 2. Formy występowania sodu i potasu w klinkierze

Formy występowania sodu i potasu w klinkierze zależą przede wszystkim od stosunku molowego  $SO_3/R_2O$ . Oba te tlenki wykazują szczególne powinowactwo do jonów siarczanowych i występują przeważnie w formie siarczanów, zwłaszcza potas. Wiąże się to także z mniejszą prężnością pary siarczanów, co powoduje zwiększenie zawartości sodu i potasu w klinkierze, w przypadku dużej zawartości siarki. W takich warunkach zmniejsza się stężenie tych tlenków w fazie gazowej, a zwiększa w klinkierze. Znane są różne fazy siarczanowe w klinkierze zawierające sód i potas, a mianowicie: arkanit  $K_2SO_4$ , przy większej zawartości sodu  $Na_2SO_4$  oraz aftitalit –  $NaK_3[SO_4]_2$ , a także w przypadku stosunku molowego  $SO_3/R_2O$  znacznie przekraczającego 1, langbajnit wapniowy  $Ca_2K_2[SO_4]_3$ . Wszystkie te fazy zostały stwierdzone w klinkierze (5-7).

Wzrost zawartości chloru w zestawie surowcowym, a szczególnie w paliwach alternatywnych, ma duży wpływ na lotność sodu i potasu, które występują w formie chlorków. Osadzają się na ziarnach surowca w wymienniku cyklonowym i wracają do pieca znacznie zwiększając zawartość chloru i potasu w obiegu wewnętrznym w piecu. Powoduje to powstawanie narostów w wymienniku cyklonowym i może prowadzić do jego zablokowania (8). Jak wykazały

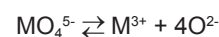


Rys. 1. Układ  $K_2SO_4 - Na_2SO_4 - CaSO_4$  według Ritzmanna (4)

Fig. 1.  $K_2SO_4 - Na_2SO_4 - CaSO_4$  system according to Ritzmann (4)

After the clinker melt appearance, at temperature above 1260°C, influence of sodium and potassium begins to play disadvantageous role. As it is known, decisive influence on alite formation rate at temperatures range 1260°C – 1450°C, has the viscosity of clinker melt, in which CaO and dicalcium silicate are dissolved. Except minor components [heavy metals], decisive influence on clinker melt viscosity have amphoteric components  $Al^{3+}$  and  $Fe^{3+}$ , which can form the tetrahedra or octahedra groups. They show acidic or basic properties, respectively. The amphoteric ions are bonding stronger oxygen ions in tetrahedral coordination, however, in octahedral one they are easily decomposed on metal and oxygen ions, diminishing thereby the melt viscosity.

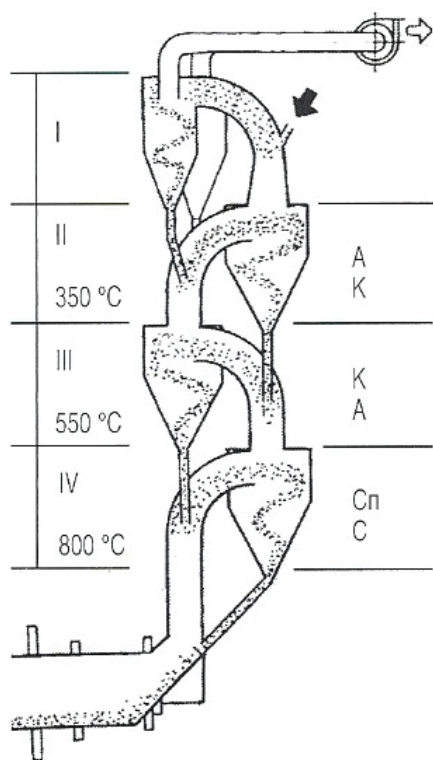
The acidic–basic equilibrium can be presented by the equation:



$Na^+$  and  $K^+$  shift the equilibrium to the left side, increasing the clinker melt viscosity. However, the favourable influence has sulphate anion, which shift the equilibrium on right, and simultaneously, forms the separate liquid phase with sodium and potassium. Particularly  $K_2SO_4$  phase causes liquation phenomenon (5), but this favourable influence can be find only at the molar ratio  $SO_3/R_2O \geq 1$ .

## 2. Forms of sodium and potassium occurrence in clinker

Forms of sodium and potassium occurrence in clinker depend mainly on molar ratio  $SO_3/R_2O$ . Both of these oxides show the strong affinity to sulphate ions and occur mainly as sulphates, especially potassium. It is also linked with lower vapour pressure of sulphates, which causes the increase of sodium and potassium content in clinker, in the case of high sulphur content. In this condition the concentration of these oxides decreases in gaseous phase, and



Rys. 2. W wymienniku cyklonowym narosty zawierają następujące fazy: w niskich temperaturach anhydryt (A) i langbajnit wapniowy (K), około 550°C te same fazy jednak przeważa langbajnit wapniowy (K), w najwyższej temperaturze spurryt (Cn) i sylwin (C), (8)

Fig. 2. Build-ups in cyclone preheater containing the following phases: at low temperatures – anhydrite (A) and calcium langeinite (K), about 550°C the same phases, but calcium langeinite (K) prevails, at highest temperature spurrite (Cn) and sylvine (C), (8)

analizy składu narostów w cyklonie IV [rysunek 2] powstawanie narostu rozpoczyna się od krystalizacji sylwinu KCl, który tworząc fazę ciekłą powoduje osadzanie się wapnia i krzemionki, prowadzące do utworzenia spurrytu  $[\text{Ca}_2\text{SiO}_4]_2 \cdot \text{CaCO}_3$ . W tym cyklonie narost ma największą grubość. W niskich temperaturach osadzają się związki siarczanowe, ponieważ, jak to już zaznaczono, mają mniejszą prężność pary.

W klinkierach z reguły suma sodu i potasu jest większa od zawartości siarki, czyli stosunek molowy  $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$  jest mniejszy od 1. W tym przypadku sól tworzy roztwory stałe w glinianie trójwapniowym, podstawiając jony wapniowe. W celu zachowania elektrycznej obojętności drugi atom sodu lokuje się w środku pierścienia, utworzonego przez sześć tetraedrów  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Jony sodu modyfikują znacznie strukturę glinianu trójwapniowego, która od regularnej przechodzi do rombowej i w końcu do jednoskośnej. Badania potwierdziły, że roztwór stały w tej fazie może tworzyć także potas (9), aczkolwiek ten pierwiastek lokuje się raczej w belicie (10).

Jest zasadnicza różnica w aktywności jonów sodu i potasu w zaczynie cementowym, jeżeli występują jako siarczany lub w formie roztworów stałych w  $\text{C}_3\text{A}$ , lub w belicie. Siarczany bardzo szybko przechodzą do roztworu w zaczynie i jony siarczanowe mają korzystny wpływ na działanie domieszek, szczególnie polimerów poliarylosulfonianowych (11). Natomiast sól i potas

increases in clinker. There are different sulphate phases in clinker, which contain sodium and potassium, namely: arcanite ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), at higher sodium content  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and apththalite –  $\text{NaK}_3[\text{SO}_4]_2$ , as well as calcium langbeinite  $\text{Ca}_2\text{K}_2[\text{SO}_4]_3$  if molar ratio  $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$  significantly exceeds 1. All these phases were found in clinker (5-7).

The increase of chlorine content in raw meal, especially in alternative fuels, has important influence on volatile of sodium and potassium, in case they occurred as chlorides. They deposit on meal particles in cyclone preheater and return to the kiln increasing chlorine and potassium content in the kiln inner circuit. It results in build-ups formation in cyclone preheater and can lead to its blockage (8). The analysis of build-ups composition in cyclone IV [Fig. 2] have shown, that the build-ups formation starts from the sylvine KCl crystallization, which forms liquid phase and consequently causes deposition of calcium and silica, leading to spurrite formation  $[\text{Ca}_2\text{SiO}_4]_2 \cdot \text{CaCO}_3$ . Build-up in this cyclone has the highest thickness. Sulphate compounds are forming deposit at low temperatures, because, as it was already pointed out, they have significantly lower vapour pressure in this condition.

The sum of sodium and potassium in clinkers is usually greater than sulphur content, thus the molar ratio  $\text{SO}_3/\text{R}_2\text{O}$  is lower than 1. In this case, sodium forms solid solutions in tricalcium aluminate, substituting calcium ions. In order to maintain electrical neutrality, the second sodium atom is located in the centre of the ring, formed by six tetrahedra  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Sodium ions significantly modify the tricalcium aluminate structure, which is changing from regular to rhombic, and finally to monoclinic. The studies confirm, that the solid solution in this phase can also form potassium (9), although this element is located rather in belite (10).

There is a fundamental difference in the activity of sodium and potassium ions in cement paste, if they occur as sulphates or form solid solutions in  $\text{C}_3\text{A}$ , or in belite. Sulphates are rapidly released into solution in cement paste and sulphate ions have favourable influence on admixture effect, especially on polynaphthalene and polymelamine sulphonates (11). Whereas, sodium and potassium occurring in solid solutions are slower released into solution, especially in the case of belite. For this reason, sulphates cause, that sodium and potassium ions occurring in this phase are classified to soluble, and solid solutions in clinker phases to insoluble. This division is obtained by studying the contents of these elements in cement according to ASTM C114-11b. This method has particular importance in assessment of cement usefulness for production of autoclaved concrete elements. This case has been fully presented in earlier author's work (12).

In this paper, the forms of sodium and potassium occurrence in clinker, for cement CEM I 52.5R-NA production is presented [Table 2]. These studies are concerning the low sodium and potassium content, corresponding to the sodium equivalent lower than 0.6%. Thus, this clinker has low content of these elements, but very low content of them, which could be classified to soluble, drew attention. Therefore, the studies of this clinker samples in form of polished sections were carried out, using Scanning Electron Microscopy.

występujące w roztworach stałych przechodzą wolniej do roztworu, szczególnie w przypadku belitu. Z tego względu siarczany powodują, że występujące w tej fazie jony sodu i potasu zaliczamy do rozpuszczalnych, a roztwory stałe w fazach klinkierowych do nierozpuszczalnych. Ten podział używa się badając zawartość tych pierwiastków w cemencie zgodnie z normą ASTM C114-11b. Ta metoda ma szczególne znaczenie przy ocenie przydatności cementu do produkcji betonowych elementów poddawanych autoklawizacji. Ten przypadek został szczegółowo przedstawiony we wcześniejszej pracy autora (12).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań form występowania sodu i potasu w klinkierze, do produkcji cementu CEM I 52,5R-NA [tablica 1]. Badania te dotyczyły małej zawartości sodu i potasu, odpowiadających ekwiwalentowi sodowemu mniejszemu od 0,6%. Klinkier zawierał więc mało tych pierwiastków, jednak bardzo mała ich zawartość, którą można było zaliczyć do rozpuszczalnych zwracała uwagę. W związku z tym przeprowadzono badania próbek tego klinkieru w formie zglądów, za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.

### 3. Materiały i metody

Badano klinkier przemysłowy, służący do produkcji cementu klasy 52,5R NA, o dużej zawartości alitu, którego skład fazowy był następujący: alit 67%, belit 14%, C<sub>3</sub>A 8%, C<sub>4</sub>AF 7%. Skład fazowy klinkieru oznaczono rentgenograficznie, metodą Rietvelda. Z klinkieru przygotowano preparaty w formie zglądów do badań elektronowym mikroskopem skaningowym, wyposażonym w analityzator rentgenowski. Zawartość sodu i potasu oznaczono metodami normowymi, które podano w tablicy 1.

### 4. Wyniki

W tablicy 1 podano zawartość sodu i potasu, o których już wspomniano w punkcie 2.

Obserwacje za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego dały bardzo interesujące wyniki. Przeprowadzone mikroanalizy rentgenowskie interesujących mikroobszarów pozwoliły na wykrycie licznych małych strączeń K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z fazy gazowej na kryształach alitu [rysunki 3 - 7]. Na wyróżnienie zasługuje siarczan potasu łączący kryształy alitu i belitu (punkt 1 na rysunku 3), którego mikroanalizą rentgenowską pokazano na rysunku 5. Natomiast na rysunku 4 pokazano mikroanalizę fazy K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na kryształach alitu (punkt 3 na rysunku 3). Piękną warstwę siarczany potasu na kryształach alitu pokazano na rysunku 6, a jej mikroanalizę na rysunku 7.

Tablica 1 / Table 1

ZAWARTOŚĆ SODU I POTASU W KLINKIERZE DO PRODUKCJI CEMENTU CEM I 52,5R-NA  
SODIUM AND POTASSIUM CONTENT IN CLINKER FOR CEMENT CEM I 52.5R-NA PRODUCTION

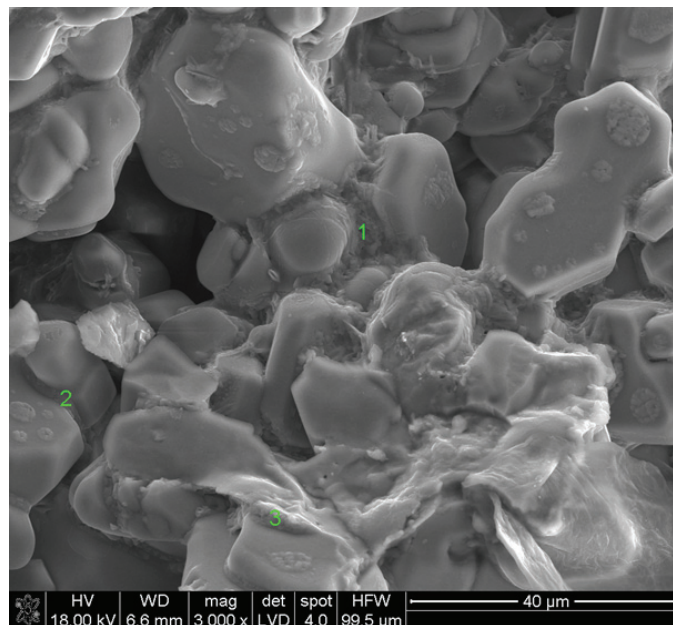
	Składnik Component	Zawartość, % Content, %	Metoda Method
Cement CEM I 52,5R-NA	Na <sub>2</sub> O <sub>całkowite/total</sub>	0,31	PN-EN 196-2:2006
	K <sub>2</sub> O <sub>całkowite/total</sub>	0,25	PN-EN 196-2:2006
	Na <sub>2</sub> O <sub>eqv</sub>	0,48	Na <sub>2</sub> O <sub>eqv</sub> = %Na <sub>2</sub> O + 0,658 x %K <sub>2</sub> O
	Na <sub>2</sub> O <sub>rozpuszczalne/soluble</sub>	0,02	ASTM C114-11b
	K <sub>2</sub> O <sub>rozpuszczalne/soluble</sub>	0,18	ASTM C114-11b
	Na <sub>2</sub> O <sub>eqv rozpuszczalne/soluble</sub>	0,14	Na <sub>2</sub> O <sub>eqv</sub> = %Na <sub>2</sub> O + 0,658 x %K <sub>2</sub> O

### 3. Materials and methods

Industrial clinker for cement class 52.5R NA production, with high alite content, and following phase composition: alite 67%, belite 14%, C<sub>3</sub>A 8%, C<sub>4</sub>AF 7% was studied. Clinker phase composition was determined by X-ray diffraction, using Rietveld method. Clinker samples were prepared in form of polished sections for examination under Scanning Electron Microscopy, coupled with EDS. Sodium and potassium content determined by standard methods, is shown in Table 1.

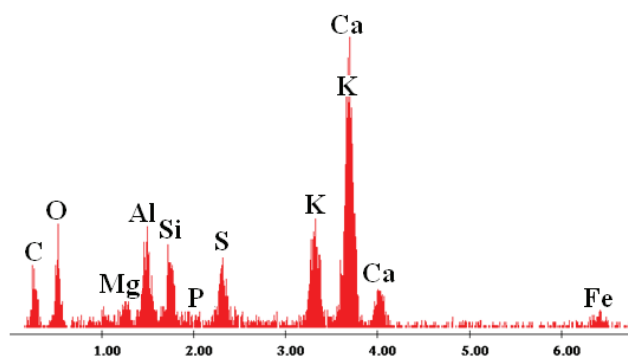
### 4. Results

Sodium and potassium contents, mentioned in point 2, are shown in Table 1.



Rys. 3. Przełam próbki, liczne kryształy alitu oraz kilka kryształów belitu. Widoczne strączenia K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z fazy gazowej na kryształach alitu w górnej środkowej części oraz z prawej strony na zroście dwóch kryształów alitu, a także łączące belit z alitem [punkt 1]

Fig. 3. The sample fracture, numerous alite crystals and few belite crystals. Visible precipitations of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from gaseous phase on alite crystals on the upper-center area and on the right side on intergrowth of two alite crystals, and also linking belite with alite [point 1]



Rys. 4. Siarczan potasu wytrącony na powierzchni kryształu alitu, punkt 3 na rysunku 3

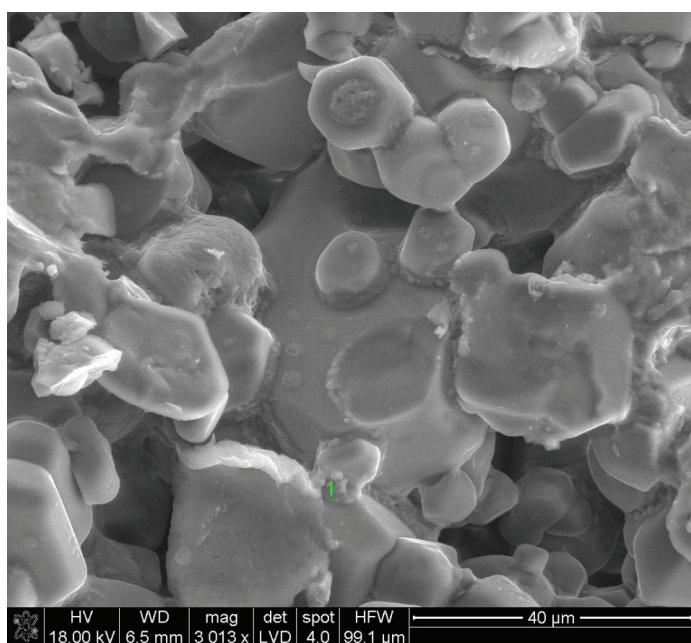
Fig. 4. The potassium sulphate precipitated on surface of alite crystal, point 3 on Fig. 3

Z uwagi na trudności identyfikacji roztworu stałego sodu w fazie  $C_3A$ , która tworzy zwykle małe kryształki w substancji wypełniającej, wykonano preparaty z tego klinkieru, w formie zgładów. Wyniki pokazano na rysunkach 9 – 13.

Badania zgładów pozwoliły na udokumentowanie występowania roztworów stałych sodu w belicie [rysunek 8]. W centralnej części obrazu zgładu znajduje się ładnie wykształcony kryształ alitu z inkluzjami belitu, w formie jasnych okrągłych kryształitów (rysunek 9). W tych kryształitach belitu występuje roztwór stały sodu, którego mikroanaliza rentgenowska jest pokazana na rysunku 8.

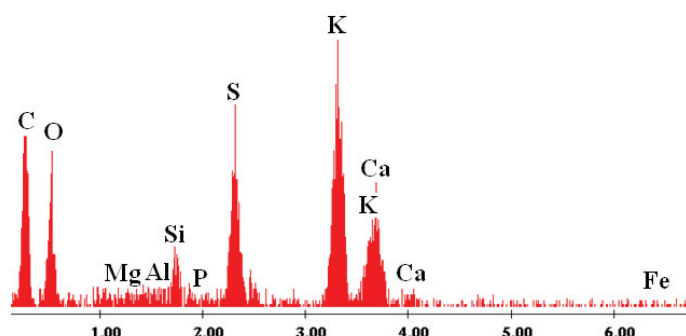
Na rysunku 10 pokazano fazę  $C_3A$ , której mikroanaliza wykazuje stosunkowo dużą zawartość sodu (rysunek 11).

Sód występujący w roztworze stałym w glinianie trójwapieniowym przechodzi stosunkowo szybko do roztworu w zaczynie cementowym, bowiem glinian ulega hydratacji w okresie bliskim pięciu,



Rys. 6. Warstewka  $K_2SO_4$  na kryształach alitu [mikroanaliza rysunek 7]

Fig. 6. The  $K_2SO_4$  layer on alite crystal [X-ray microanalysis on Fig. 7]



Rys. 5. Siarczan potasu w klinkierze, punkt 1 na rys. 3

Fig. 5. The potassium sulphate in clinker, point 1 on Fig. 3

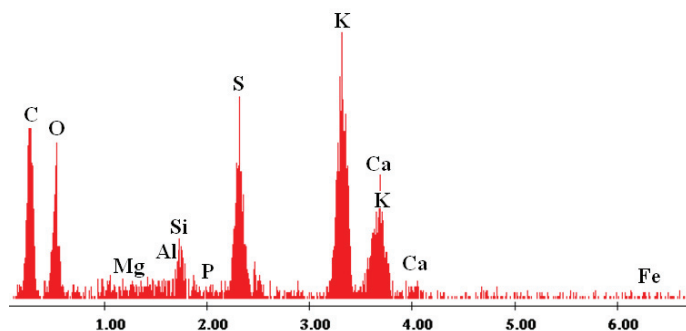
The observations under scanning electron microscopy have shown very interesting results. X-ray microanalysis of interesting micro-areas allowed to detect many small  $K_2SO_4$  precipitations from gaseous phase on alite crystals [Figs. 3 - 7]. A particularly noteworthy is potassium sulphate, which links alite and belite crystals [point 1 on Fig. 3], and which X-ray microanalysis is shown on Fig. 5. Whereas, the X-ray microanalysis of  $K_2SO_4$  phase on alite crystal is shown on Fig. 4 [point 1 on Fig. 3]. The beautiful layer of potassium sulphate on alite crystal is shown on Fig. 6, and its X-ray microanalysis on Fig. 7.

Due to the difficulty in identification of sodium solid solution in  $C_3A$ , which usually forms small crystals in the interstitial phase, the polished sections of clinker samples were prepared. The results are shown in Figs. 9 - 13.

The studies of polished sections allowed to show the occurrence of sodium solid solutions in belite [Fig. 8]. Nicely formed alite crystal with belite inclusions, in the form of bright round crystallites, is located in the central image part of polished section [Fig. 9]. The sodium solid solution, which microanalysis is shown on Fig. 8, occurs in these belite crystallites.

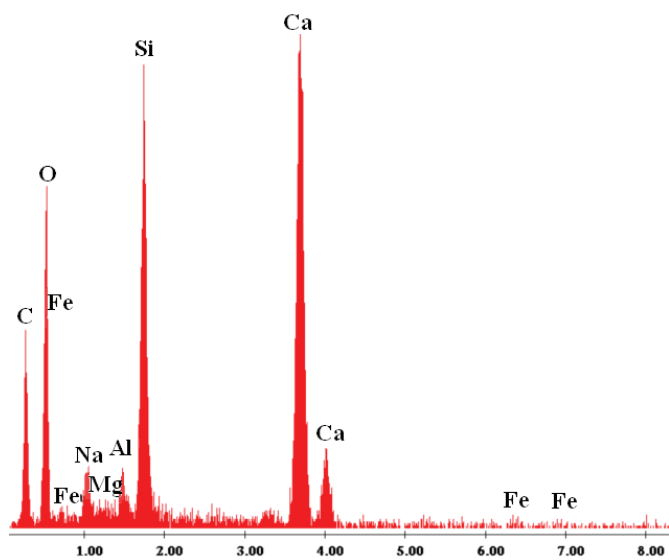
$C_3A$  phase, which microanalysis indicates relatively high sodium content, is shown on Fig. 10.

Sodium present in solid solution in tricalcium aluminate is relatively quickly realised to solution in cement paste, because aluminate



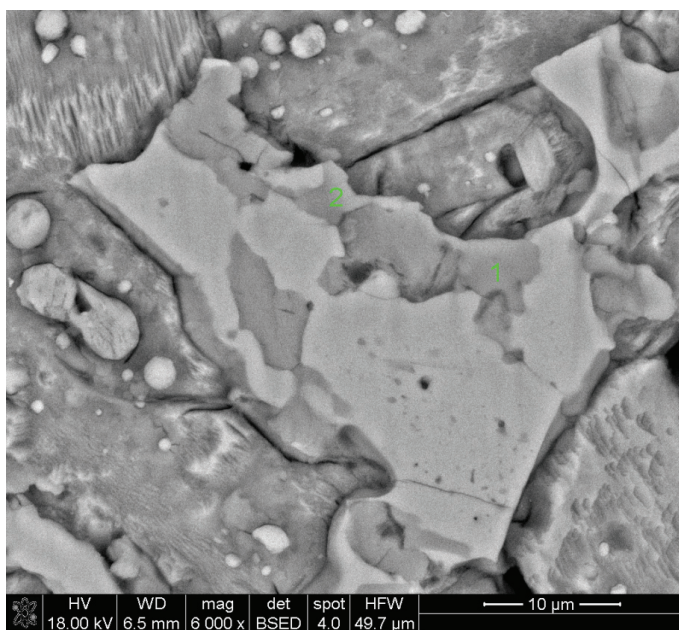
Rys. 7. Mikroanaliza warstewki pokazanej na rysunku 6

Fig. 7. The X-ray microanalysis of the layer shown on Fig. 6



Rys. 8. Mikroanaliza rentgenowska inkluzji belitu, zgiad na rysunku 9

Fig. 8. X-ray microanalysis of belite inclusion, polished section on Fig. 9



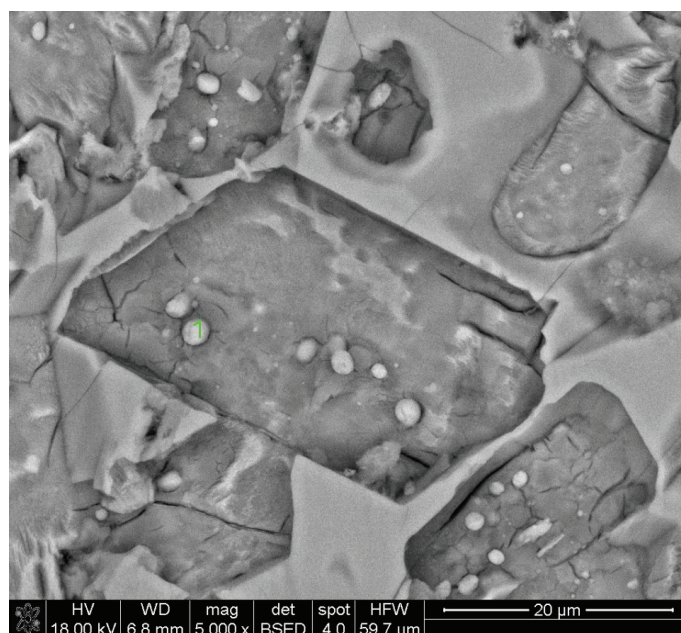
Rys. 10. Ciemno szara faza  $C_3A$  na jasnym polu brownmillerytu

Fig. 10. Dark grey  $C_3A$  phase on bright area of brownmillerite

sześciu dni. Jednak w przypadku  $C_3A$  „uwięzonego” w brownmillerycie warunki ulegają zasadniczej zmianie i sód może pozostawać znacznie dłużej w fazie stałej. Zależy to od reaktywności  $C_4AF$ , która w niektórych klinkierach jest znacznie większa od zwyczajowo przyjmowanej opinii. Nie muszą to być lata, lecz około jednego do dwóch miesięcy. Mimo wszystko przechodzenie do fazy ciekłej sodu zawartego w „uwięzionym”  $C_3A$  jest znacznie wolniejsze, a dotyczy to na przykład sodu w glinianie oznaczonym punktem 1 na rysunku 12.

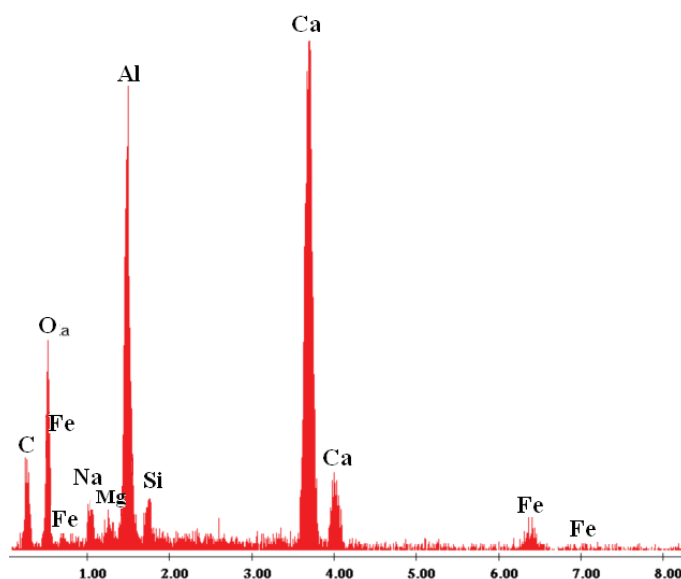
## 5. Wnioski

Badania klinkieru pod elektronowym mikroskopem skaningowym można podsumować następująco. Potas występuje prawie wyłącz-



Rys. 9. Pseudoheksagonalny kryształ alitu, zawierający okrągłe inkluzje krystalitów belitu

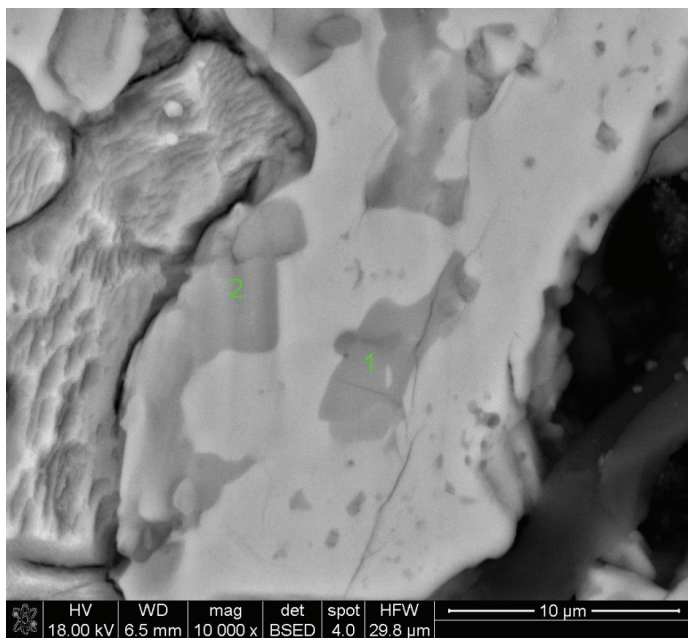
Fig. 9. Pseudo-hexagonal alite crystal, containing round inclusions of belite crystallites



Rys. 11. Mikroanaliza rentgenowska fazy  $C_3A$  z rysunku 10, z widocznym roztworem stałym sodu i małą zawartością magnezu

Fig. 11. X-ray microanalysis of  $C_3A$  phase from Fig. 10, with visible sodium solid solution and low content of magnesium solid solution

is totally hydrated to about four, five days. However, in case of  $C_3A$  „entrapped” in brownmillerite, the conditions are substantially modified and sodium can remain much longer in the solid phase. It depends on  $C_4AF$  reactivity, which in some clinkers is much greater than in commonly accepted opinion. It do not have to be years but about one to two months. Despite everything, realising of sodium contained in the „entrapped” in brownmillerite  $C_3A$  to the liquid phase is much slower, and it concerns, for example, sodium in aluminate marked as point 1 on Fig. 12.



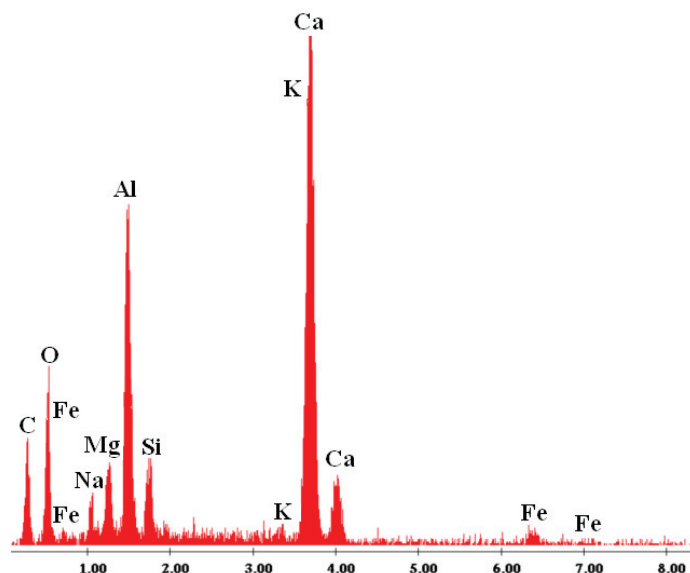
Rys. 12. Glinian trójwapieniowy w brownmillerycie, punkty 1 i 2

Fig. 12. Tricalcium aluminate in brownmillerite, points 1 and 2

nie w formie siarczuanu potasu, który strąca się z fazy gazowej, głównie na ziarnach alitu i rzadziej na kryształach belitu, lub tworzy warstwowe wydzielenia pomiędzy tymi fazami. Natomiast sód występuje głównie w formie roztworu stałego przede wszystkim w glinianie trójwapieniowym, a w znacznie mniejszym stopniu w belicie. Te ustalenia znajdują pełne potwierdzenie w analitycznym oznaczeniu rozpuszczalnego sodu, którego zawartość jest minimalna (0,02%). Rozpuszczalnego potasu jest dziewięć razy więcej gdyż występuje on jako siarczuan, o dużej rozpuszczalności w wodzie. Jest tak pomimo, że zawartość sodu w tym klinkierze jest o 24% większa od potasu.

## Literatura / References

1. B. Korczyńska-Oszacka, Badania mineralogiczne skał marglistych przy zastosowaniu kompleksonu III, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1969.
2. Instytut Geologiczny, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1990.
3. W. Kurdowski, Poradnik technologa przemysłu cementowego, Arkady, Warszawa 1981.
4. H. Ritzmann, Zement Kalk Gips, **24**, 338 (1971).
5. M. Regourd, A. Guinier, 6<sup>th</sup> ICCG Moskwa, t. I, s. 25, Moskwa 1974.
6. M. Regourd, II Cemento, **3**, 323 (1978).
7. H. W. W. Pollitt, A. W. Brown, 5<sup>th</sup> ICCG Tokyo, t. I, s. 322, Tokyo 1968.
8. W. Kurdowski, M. Soboń, J. Therm. Anal., 112 (1992).
9. S. Grzeszczyk, Konsystencja zaczynów cementowych jako kryterium doboru regulatora wiązania, Cement Wapno Beton, **57**, 107, (1990).
10. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London 1990.
11. P.-C. Aïtcin, Domieszki: najważniejszy składnik nowoczesnego betonu, Cement–Wapno–Beton, **73**, 269 (2006).
12. J. Pawluk, Zagrożenia korozyjne podkładów kolejowych, część II, Cement Wapno Beton, **81**, 223 (2014).



Rys. 13. Mikroanaliza roztworu stałego sodu i magnezu w  $C_3A$ , pokazanego na rysunku 12

Fig. 13. X-ray microanalysis of sodium and magnesium solid solutions in  $C_3A$ , shown on Fig. 12

## 5. Conclusions

The clinker, poor in Na and K, observations under scanning electron microscopy can be summarized as follows. Potassium occurs almost exclusively in the form of potassium sulphate, which precipitates from the gaseous phase, mainly on the alite grains and rarely on belite crystals, or forms layers between these phases. Whereas, sodium occurs mainly in form of solid solution primarily in tricalcium aluminate, and into much lesser degree in belite. These arrangements are fully supported by the analytical determination of soluble sodium content, which is minimal (0.02%). The content of soluble potassium is ten times higher, because it occurs as sulphate, which has high solubility in water. It happens despite the fact that the sodium content in this clinker is 24% greater than potassium content.