

dr inż. Aleksandra Bochenek¹, mgr inż. Konrad Tkocz², mgr inż. Bogumiła Duszak¹

¹ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

² Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk, PL-31342 Kraków, Polska

Oznaczenie dopuszczalnej zawartości cynku w klinkierze

The determination of the threshold zinc for content in clinker

1. Wprowadzenie

Artykuł jest kontynuacją serii prac związanych z tematyką cynku. W dotychczasowych publikacjach, Kurdowski, Bochenek i in. omówili doświadczenia powiązane z wpływem zwiększonej zawartości ZnO w klinkierze oraz z badaniami właściwości wybranych faz cynkowych i ich wpływu na właściwości cementów (1-3).

W związku ze wzrostem zawartości cynku w klinkierze w ostatnich latach spowodowanym stosowaniem paliw zastępczych oraz dodatku pyłów wielkopieczowych do zestawu surowcowego, w światowej literaturze ukazało się sporo prac dotyczących wpływu związków cynku na proces klinkieryzacji oraz na właściwości cementu (4-10).

Znany jest opóźniający wpływ cynku dodawanego bezpośrednio do cementu (4-10). Są dwie hipotezy wyjaśniające opóźniające działanie Zn: Lieber (11) stwierdził, że opóźnienie wiązania cementu jest spowodowane utworzeniem przez cynk warstewki zasadowego uwodnionego cynkanu wapnia $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]_2$ na kryształach alitu, który hamuje jego hydratację. Natomiast Arliguie i in. (7, 8) twierdzą, że jest to otoczka bezpostaciowego wodorotlenku cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Wielu autorów zajmowało się także wpływem zwiększonej zawartości cynku na proces klinkieryzacji (12-16). Wiadomo, że proces prażenia klinkieru w piecu obrotowym powoduje powstawanie roztworów stałych cynku w fazach klinkierowych i tworzenie przez

1. Introduction

This paper is the continuation of work series concerning zinc influence on Portland cement properties. In previous studies, Kurdowski, Bochenek and others described the experiences related with the influence of higher ZnO content in clinker and with the studies concerning the properties of some zinc phases, as well as their influence on cement properties (1-3).

In connection with the increase of zinc content in clinker in the recent years, caused by usage of the alternative fuels and blastfurnace dust addition to the raw mix, quite a lot of works concerning the influence of zinc compounds on clinkering process and also on cement properties, were published in the worldwide journals (4-10).

Retarding influence of zinc added directly to cement is well known (4-10). In the case of this issue, Lieber (11) stated, that the retardation of cement setting is caused by the inhibition of alite hydration by ZnO due to the formation of the impermeable coating of alkaline calcium zincate hydrate $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]_2$ on the surface of alite crystals. However, Arliguie et al. (7, 8) believe, that this retardation is caused by formation of amorphous zinc hydroxide coating.

Many authors also studied the influence of higher zinc content on cement production process (12-16). It is known, that process of clinker burning in rotary kiln causes the formation of zinc solid solutions in clinker phases and formation of its own phases (1, 17). It has been shown experimentally, that the formation of zinc

niego własnych faz (1, 17). Wykazano doświadczalnie, że powstawanie faz cynkowych następuje po przekroczeniu granicznej zawartości cynku w klinkierze, wynoszącej około 0,6% Zn i w tych warunkach powstają dwa cynkano–gliniany wapnia – $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ i $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ (18, 19).

Badania cementów otrzymanych z klinkierów z podwyższoną zawartością cynku dodawanego wraz z surowcami były wykonane w większości na niewielkich próbkach laboratoryjnych, które uniemożliwiały badania wytrzymałości oraz innych właściwości fizycznych i porównania tych wyników z właściwościami cementu przemysłowego. W dotychczasowych pracach opisano również właściwości kilku cementów otrzymanych z klinkierów z różną zawartością cynku, wprowadzonego do zestawu surowcowego, które prażono w doświadczalnym piecu obrotowym (1, 12), jednak nie wyznaczono granicznej zawartości cynku, której przekroczenie powoduje pogorszenie właściwości fizycznych cementu. Poniżej podano wyniki tych badań uwzględniające dwa klinkiery porównawcze: klinkier bez dodatku cynku oraz klinkier z maksymalnym dotychczas dodatkiem Zn wynoszącym 1,08%. W tabelicy 1 podano składy fazowe obu klinkierów, które były identyczne. Natomiast w tablicach 2 i 3 pokazano właściwości cementów, uzyskanych z tych klinkierów.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU Z KLINKIERU PRZEMYSŁOWEGO O ZAWARTOŚCI 0,01% Zn (1, 12, 21)

THE PROPERTIES OF CEMENT PREPARED FROM INDUSTRIAL CLINKER WITH 0.01% OF Zn (1, 12, 21)

Wodożądność / Water demand	26%			
Stołość objętości / Soundness	1			
Czas wiązania, minuty Setting time, minutes	Początek Initial	Koniec Final		
	155	200		
Wytrzymałość, MPa* Strength, MPa	Po 2 dniach After 2 days	Po 7 dniach After 7 days	Po 14 dniach After 14 days	Po 28 dniach After 28 days
Na ściskanie / Compressive strength	27,3	53,3	63,6	70,5
Na zginanie / Bending strength	5,1	7,8	9,0	9,8

* Powierzchnia właściwa Blaine'a 320 m²/kg; The Blaine's specific surface area 380 m²/kg

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU OTRZYMANEGO Z KLINKIERU ZAWIERAJĄCEGO 1,08% Zn (1, 12, 21)

THE PROPERTIES OF CEMENT PREPARED FROM CLINKER WITH 1.08% of Zn (1, 12, 21)

Wodożądność / Water demand	26%			
Stołość objętości / Soundness	1			
Czas wiązania, minuty / Setting time, minutes	Początek Initial	Koniec Final		
	170	190		
Wytrzymałość, MPa* Strength, MPa	Po 2 dniach After 2 days	Po 7 dniach After 7 days	Po 14 dniach After 14 days	Po 28 dniach After 28 days
Na ściskanie / Compressive strength	25,0	52,2	62,3	66,5
Na zginanie / Bending strength	4,7	7,3	8,1	8,9

* Powierzchnia właściwa Blaine'a 320 m²/kg; Blaine's specific Surface area 320 m²/kg

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD FAZOWY KLINKIERÓW OBLICZONY METODĄ BOGUE'A (1, 12)

PHASE COMPOSITION OF CLINKERS ACCORDING TO BOGUE'S METHOD (1, 12)

Faza Phase	Klinkier bez dodatku ZnO Clinker without ZnO addition	Klinkier z dodatkiem ZnO Clinker with ZnO addition
C ₃ S	68%	68%
C ₂ S	10%	10%
C ₃ A	11%	11%
C ₄ AF	9%	9%
Zn	0,01%	1,08%

phases occurs after exceeding the limit zinc content in clinker, which equals about 0.6% Zn and two calcium aluminato-zincate phases form in these conditions – $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ and $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ (18, 19).

Existing studies of cements with higher zinc content added to the raw mix were conducted mostly on small laboratory samples, which make impossible the compressive strength tests and other physical properties measurement, as well as to compare these results with industrial cement properties. The properties of some cements produced from clinkers with different zinc content, added to the raw mix, which were fired in pilot rotary kiln, were described

Cement uzyskany z klinkieru wyprażonego w piecu doświadczalnym, zawierający 1,08% Zn, miał bardzo zbliżoną wytrzymałość do cementu z klinkieru bez dodatku tlenku cynku, po wszystkich okresach twardnienia [tablice 2 i 3]. Zatem nawet w przypadku tak dużej zawartości Zn, przewyższającej około 3,5 razy maksymalną zawartość cynku w cemencie przemysłowym, wynoszącą około 0,3% Zn (22), wytrzymałość cementu portlandzkiego nie ulega zmianom.

2. Materiały i metody

W doświadczeniach zastosowano uzyskane w Zakładzie Doświadczalnym klinkier, które wyprażono w piecu półtechnicznym stosując zestawy złożone z surowców naturalnych, odpowiadające typowemu składowi zestawów surowcowych, przy czym jeden zestaw nie zawierał żadnych dodatków, zaś do drugiego dodawano tlenek cynku. Obydwa klinkier, zmielono z 5% dodatkiem gipsu dwuwodnego do powierzchni właściwej $\sim 360 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Jakościowy skład fazowy otrzymanych klinkierów oznaczono za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej, a ilościowy za pomocą wzorów Bogue'a. Skład chemiczny tych klinkierów oznaczono natomiast dwiema różnymi metodami badawczymi w celu uzyskania dokładnych wyników, zwłaszcza dotyczących zawartości cynku. Pierwszą metodą była fluorescencja rentgenowska, zaś drugą za pomocą spowolnionych protonów. W drugiej metodzie protony przyspieszane były przy wykorzystaniu akceleratora liniowego typu Van de Graaff, energia wiązki protonowej wynosiła 2,05 MeV, a prąd wiązki 0,16 nA. Widmo rentgenowskie wzbudzonej próbki rejestrowano za pomocą detektora Canberra, przy wykorzystaniu 20 μm filtru kaptonowego. Badania wytrzymałości na ścisanie i zginanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 196-1 (23). Pomiary czasów wiązania, wodożądności oraz stałości objętości wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-3 (24). Obraz mikroskopowy uzyskano pod elektronowym mikroskopem skaningowym, wyposażonym w analizator rentgenowski.

3. Wyniki doświadczeń

Badania wpływu podwyższonej zawartości cynku na właściwości cementu, których wyniki podano w tablicach 2 i 3 nie przyniosły rozstrzygnięcia, dzięki któremu można byłoby stwierdzić jak duża zawartość cynku podawana do pieca obrotowego w zestawie surowcowym lub z paliwami powoduje pogorszenie jakości cementu. Z tego względu przeprowadzono kolejną serię badań wykorzystując surowce pochodzące z jednej cementowni.

W Zakładzie Doświadczalnym Oddziału SiMB wyprażono dwa klinkier, jeden bez dodatku ZnO [oznaczony jako 0], a drugi z dużym dodatkiem ZnO [oznaczony jako Z]. Skład chemiczny obu klinkierów oznaczony za pomocą opisanych w punkcie 2 metod oraz zawartość cynku podano w tablicach 4 i 5. W przypadku drugiej metody zawartość pierwiastków oznaczono na podstawie widm emisyjnych, pokazanych na rysunkach 1 i 2. Każdą badaną próbkę

in previous works (1, 12). However, the threshold zinc content, which exceeding causes the worsening of cement physical properties, has not been determined. These studies results, taking into account the two comparative clinkers, i.e. clinker without zinc addition and previously studied clinker with maximum Zn content equal to 1.08%, are shown below. The phase compositions of both clinkers, which were practically the same, are shown in Table 1. While, the properties of cements produced from these clinkers, are presented in Tables 2 and 3.

Cement prepared from clinker burnt in the pilot rotary kiln, contained 1.08% of Zn, and had very similar strengths compared to cement from clinker with low zinc content, after all hardening periods [Tables 2 and 3]. Thus, even in the case of that high Zn content, exceeding the maximum zinc content recorded for industrial clinker about 3.5 times, i.e. about 0.3% of Zn (22), did not caused the strength of Portland cement change.

2. Materials and methods

The clinkers produced in the Institute Pilot Plant and used in experiments were burnt in pilot rotary kiln using natural raw materials, corresponding to a typical industrial raw mix, where the first mixture which did not contained any additions, and to the second one the high zinc oxide was added. Both clinkers were ground with 5% of gypsum to specific surface area of about $360 \text{ m}^2/\text{kg}$.

The qualitative phase composition was examined by XRD, and the quantitative phase composition was calculated from Bogue's formulae. The chemical composition of these clinkers was determined using two different methods in order to obtain better accuracy, especially the zinc content. The first method was the Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence [WDXRF], and the second one was μPIXE [Proton Induced X-ray Emission]. In the second method, the protons were accelerated by using the linear Van de Graaff accelerator, where the proton beam energy was 2.05 MeV, and the beam current was 0.16 nA. The X-ray characteristic emission spectra of the sample was collected by multichannel detector Canberra, with 20 μm of capton filter.

The compressive and bending strengths were measured according to PN-EN 196-1 standard (23). The setting time, water demand and soundness were examined according to PN-EN 196-3 standard (24). For microscope observations the scanning electron microscope coupled with EDS was used.

3. Experimental results

The studies concerning the influence of higher zinc content on cement properties, which results are shown in Tables 2 and 3 did not give the answer, which zinc content in clinker is dangerous and causes the worsening of cement properties. For this reason, the another series of the tests were conducted using the raw materials, from one of cement plant.

klinkieru naświetlano w czterech różnych obszarach o wymiarach 256 μm x 256 μm , a uzyskane wyniki uśredniono. Głębokość penetracji protonów wynosiła około 50 μm . Skład fazowy według Bogue'a podano w tablicy 6.

Jak wynika z tablic 4 i 6 uzyskano klinkierzy o bardzo zbliżonym składzie chemicznym oraz fazowym. Zawartość cynku w klinkierze 0 była taka sama zarówno w przypadku obu stosowanych metod analitycznych, natomiast w klinkierze Z otrzymane wartości różniły się od siebie o około 5% [tablica 5].

Porównanie dyfraktogramów klinkierów [rysunek 3] wskazuje na pewną różnicę w intensywnościach refleksów C_3A i C_4AF . W klinkierze Z intensywność refleksów fazy C_3A jest większa w porównaniu do klinkieru 0, z kolei intensywność refleksów fazy C_4AF w klinkierze Z jest znacznie mniejsza w porównaniu do klinkieru 0. Za pomocą analizy rentgenowskiej nie udało się natomiast zidentyfikować żadnej fazy cynkowej.

Właściwości cementów uzyskanych przez zmielenie klinkierów z gipsem do powierzchni właściwej 360 m^2/kg , różniły się od siebie znacznie [tablice 7 i 8]. Cement z klinkieru 0 ma bardzo dobrą wytrzymałość, zarówno po 2 jak i po 28 dniach. Natomiast cement z klinkieru Z dał cement o znacznie gorszej właściwości. Wytrzymałość tego cementu po 2 dniach była prawie trzykrotnie mniejsza w porównaniu z cementem z klinkieru 0, a po 28 dniach ponad półtora razy mniejsza. Czas wiązania był natomiast ponad sześciokrotnie dłuższy.

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY KLINKIERÓW 0 i Z

CHEMICAL COMPOSITION OF CLINKERS 0 AND Z

Oxide	XRF method		μPIXE method	
	Clinker 0	Clinker Z	Clinker 0	Clinker Z
Content, %				
CaO	64,89	64,11	62,67 \pm 0,22	65,26 \pm 0,15
SiO ₂	21,92	21,75	- ¹	- ¹
Al ₂ O ₃	6,15	5,98	- ¹	- ¹
Fe ₂ O ₃	3,74	3,62	3,76 \pm 0,05	3,82 \pm 0,12

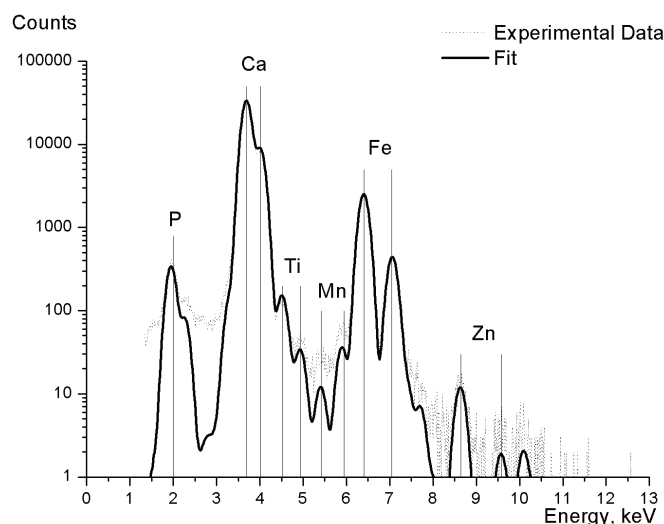
¹ Krzem oraz glin nie zostały oznaczone ze względu na zbyt małą energię promieniowania charakterystycznego przy zastosowaniu filtru kaptonowego. / Silicon and aluminium have not been detected due to the too low X-ray emission energy for detection system equipped in the capton filter.

Tablica 5 / Table 5

ZAWARTOŚĆ CYNKU W KLINKIERACH 0 i Z ZA POMOCĄ METODY XRF ORAZ μPIXE

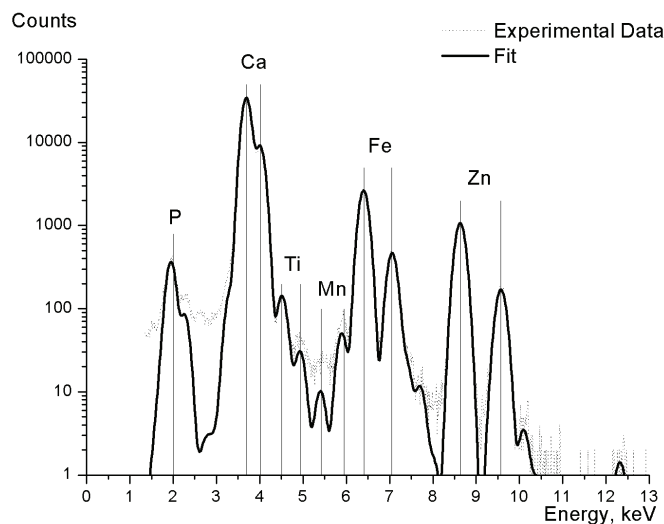
ZINC CONTENT IN CLINKERS 0 AND Z determined BY XRF AND μPIXE METHODS

Element	XRF method		μPIXE method	
	Clinkier 0 Clinker 0	Clinkier Z Clinker Z	Clinkier 0 Clinker 0	Clinkier Z Clinker Z
Zawartość / Content, %				
Zn	0,02	1,71	0,02 \pm 0,002	1,81 \pm 0,15



Rys. 1. Widmo emisyjne promieniowania rentgenowskiego klinkieru 0 z dopasowaną krzywą teoretyczną: współczynnik dopasowania krzywej eksperymentalnej i teoretycznej $\text{Chi}^2 = 2,32$

Fig. 1. The X-ray emission spectra of clinker 0 and fitted theoretical curve: $\text{Chi}^2 = 2,32$



Rys. 2. Widmo emisyjne promieniowania rentgenowskiego klinkieru Z z dopasowaną krzywą teoretyczną: współczynnik dopasowania krzywej eksperymentalnej i teoretycznej $\text{Chi}^2 = 3,03$

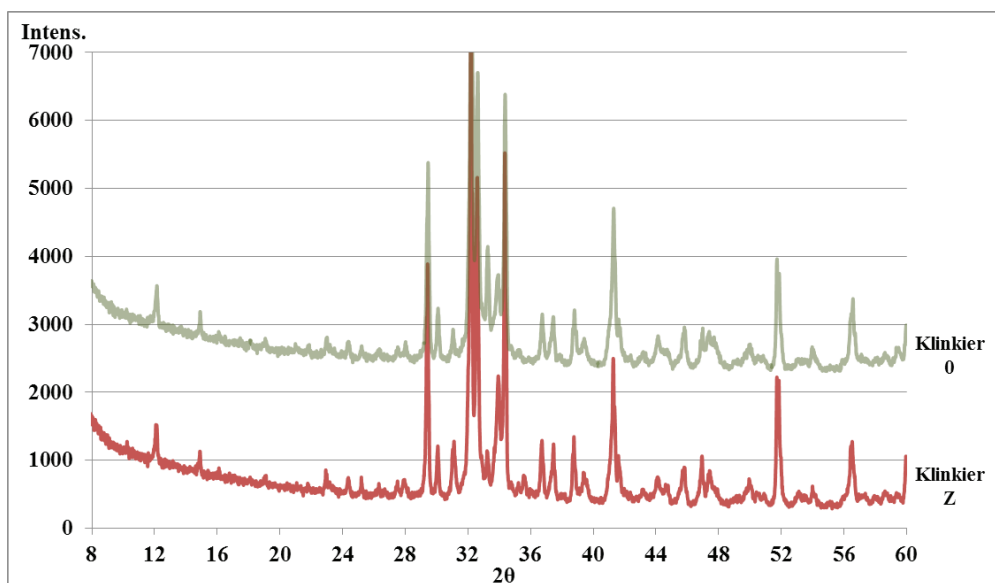
Fig. 1. The X-ray emission spectra of clinker Z and fitted theoretical curve: $\text{Chi}^2 = 3,03$

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD FAZOWY KLINKIERÓW 0 i Z WEDŁUG BOGUE'A

PHASE COMPOSITION OF CLINKERS 0 AND Z ACCORDING TO BOGUE'S METHOD

Faza / Phase	Clinkier 0 / Clinker 0	Clinkier Z / Clinker Z
	Zawartość / Content, %	
C_3S	51	50
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	25	24
C_3A	10	10
C_4AF	11	11



Rys. 3. Dyfraktogramy klinkierów 0 i Z

Fig. 3. X-ray patterns of clinkers 0 and Z

W celu poznania przyczyny tak znacznego opóźnienia wiązania oraz tak dużego spadku wytrzymałości cementu z klinkieru Z, zbadano formy występowania cynku w mikrostrukturze tego klinkieru, co pokazano na rysunkach 4 and 5.

Badania pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały, że w przypadku dużej zawartości cynku, występuje on nie tylko w formie roztworów stałych w fazach klinkierowych oraz w postaci cynkano-glinianów wapnia, ale także w formie tlenku cynku. ZnO

In the Pilot Plant in Glass and Building Materials Division of Institute two clinkers were burnt, one without ZnO addition, designed as clinker 0, and the second with high ZnO content, designed as clinker Z. Their chemical compositions, examined by using XRF and μ PIXE methods, are given in Table 4 and zinc contents in Table 5, respectively. In the case of the second method the elements contents were obtained based on the X-ray emission spectra shown on Figs. 1 and 2. The phase composition according to the Bogue's method is shown in Table 6.

As it is shown in Tables 4 and 6, the chemical and phase compositions in studied clinkers were very similar. Zinc content in the clinker 0 was the same in the case of both methods,

i.e. XRF and μ PIXE, while the obtained values for the clinker Z differed from each other of about 5% [Table 5].

The comparison of the clinkers X-ray patterns [Fig. 3] shown some differences in peak intensities of C_3A and C_4AF phases. The peak intensities of C_3A phase in clinker Z are higher than in clinker 0, while the peak intensities characteristic for phase C_4AF in clinker Z are much lower than in clinker 0. The X-ray diffraction did not indicated any zinc phases.

Tablica 7 / Table 7

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU Z KLINKIERU 0

PROPERTIES OF CEMENT FROM CLINKER 0,

Czas wiązania / Setting time, min		Wodożądność Water demand	Staość objętości Soundness	
Początek / Initial	Koniec / Final			
170	285	26%	0	
Wytrzymałość* Strength, MPa		Po 2 dniach After 2 days	Po 7 dniach After 7 days	Po 28 dniach After 28 days
Na ściskanie / ompressive strength		29,3	52,1	63,9
Na zginanie / Bending strength		5,4	7,9	8,2

* Powierzchnia właściwa – 360 m²/kg, Specific surface area – 360 m²/kg

Tablica 8 / Table 8

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU Z KLINKIERU Z

PROPERTIES OF CEMENT FROM CLINKER Z,

Czas wiązania / Setting time, min		Wodożądność Water demand	Staość objętości Soundness	
Początek / Initial	Początek / Initial			
1090	1120	25,5%	2	
Wytrzymałość* Strength, MPa		Po 2 dniach After 2 days	Po 7 dniach After 7 days	Po 28 dniach After 28 days
Na ściskanie / Compressive strength		10,4	27,6	41,3
Na zginanie / Bending strength		2,5	5,4	6,7

* Powierzchnia właściwa – 360 m²/kg, Specific surface area – 360 m²/kg

w klinkierze Z widoczny jest na obrazie binarnym, który posłużył do oszacowania jego zawartości, w postaci jasnych punktów [rysunek 4]. Oszacowana ilość tlenku cynku wynosi około 0,4–0,6%, czyli około 0,5% w przeliczeniu na Zn. W tym przypadku mamy zatem do czynienia z układami badanymi przez Liebera (11) oraz innych autorów (6–9), w których dodatek ZnO powoduje zahamowanie hydratacji alitu, poprzez tworzenie się zasadowego uwodnionego cynkanu wapnia lub otoczek Zn(OH)_2 .

Wynik ten porównano z analizą otrzymaną za pomocą wzbudzenia próbki protonami. Na rysunku 5 pokazano jeden z naświetlanych obszarów, na których widoczny jest tlenek cynku, również w postaci jasnych punktów. Średnia oszacowana zawartość tlenku cynku we wszystkich czterech badanych obszarach wynosi 0,5% w przeliczeniu na Zn, jest więc taka sama jak oznaczona za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej, podczas obserwacji pod skaningowym mikroskopem elektronowym.

Podsumowując, pogorszenie właściwości fizycznych cementu z klinkieru zawierającego około 1,8% Zn wiąże się z pozostającym tym klinkierze ZnO, którego zawartość wynosi około 0,5%. Ta zawartość ZnO powoduje znane zmiany właściwości cementu: opóźnienie wiązania i zmniejszenie wytrzymałości. Zatem graniczna zawartość cynku w klinkierze nie powinna przekraczać 1,21% Zn.

4. Wnioski

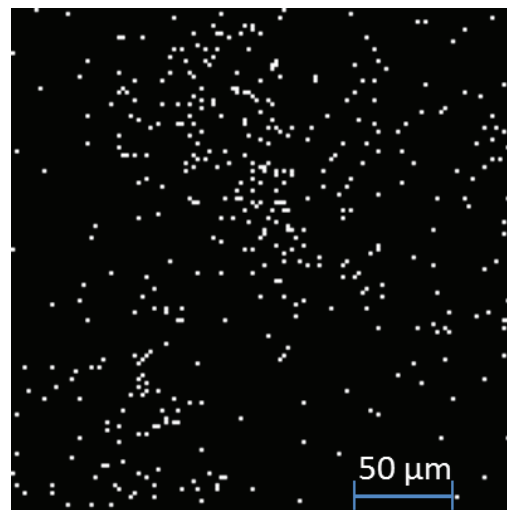
Wyniki przeprowadzonych doświadczeń pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- 1) cement z klinkieru zawierającego 1,8% Zn wykazuje bardzo duże opóźnienie początku wiązania oraz małą wytrzymałość po 2 dniach,
- 2) przyczyną pogorszenia właściwości cementu z klinkieru zawierającego 1,8% Zn jest jego występowanie w klinkierze tlenku cynku, którego ilość oszacowano na 0,5% Zn,
- 3) w związku z tym, w oparciu o wszystkie dotychczas przeprowadzone badania w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, można przyjąć, że graniczna zawartość Zn w klinkierze nie powinna przekraczać 1,2%.
- 4) rzeczywiste maksymalne zawartości Zn znajdujące w cementach przemysłowych są około czterokrotnie mniejsze, więc nie ma podstaw do wysuwania przypuszczeń o możliwości pogorszenia jakości cementu, związanego z tym składnikiem ubocznym w klinkierze.
- 5) natomiast przypadkowe zanieczyszczenie cementu, lub klinkieru cynkiem stanowi potencjalne zagrożenie dla jakości cementu i powinno być brane pod uwagę, szczególnie w przypadku transportu cementu luzem.



Rys. 4. Mikrostruktura klinkieru Z na obrazie binarnym SEM

Fig. 4. The microstructure of clinker Z on binary SEM image



Rys. 5. Obraz binarny rozkładu ZnO w klinkierze Z; metoda wzbudzenia protonami

Fig. 5. Binary image of ZnO distribution in clinker Z; μPIXE method

The observations under scanning electron microscope shown, that in the case of high zinc content, it occurred not only as solid solutions in clinker phases and calcium aluminozincates phases, but also as zinc oxide. This ZnO is visible on binary image, which was used to estimate its content in clinker, in the form of bright dots [Fig. 2]. The estimated content of zinc oxide is about 0.4–0.6%, so about 0.5% expressed as Zn. This is the case studied by Lieber (11) and other authors (6–9), in which the ZnO addition causes the retardation of alite hydration, by formation of alkaline calcium zincate hydrate or Zn(OH)_2 coating on alite crystals.

The aforementioned results were compared with μPIXE method. One of the scanned areas, on which the zinc oxide is visible also as bright dots, is shown on Fig. 5. The average estimated zinc oxide content from all scanned areas is 0.5% expressed as Zn, thus it is the same as in the case of results obtained under scanning electron microscope.

References / Literatura

1. A. Matusiewicz, A. Bochenek, H. Szelaąg, W. Kurdowski, „Pewne zagadnienia związane z podwyższoną zawartością cynku w klinkierze i produkowanym z niego cemencie”, *Cement Wapno Beton*, **78**, 332 (2011).
2. A. Bochenek, W. Kurdowski, „Wpływ dodatku fazy cynkowej na właściwości cementu portlandzkiego”, *Cement Wapno Beton*, **80**, 52 (2013).
3. A. Bochenek, „Właściwości fazy cynkowej oraz jej wpływ na twardnienie cementu glinowego”, *Cement Wapno Beton*, **80**, 370 (2013).
4. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, Polski Cement, PWN, Kraków 2010.
5. H.F.W. Taylor, „Chemistry of Cement”, Thomas Telford, Londyn 1997.
6. N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts, *Cem. Concr. Compos.*, **32**, 563, (2010).
7. G. Arliguie, J. Grandet, Etude par calorimetrie de l'hydratation du ciment Portland en presence de zinc, *Cem. Concr. Res.*, **15**, 825, (1985).
8. G. Arliguie, J.P., Ollivier et J. Grandet, *Cem. Concr. Res.* **12**, 79, (1982).
9. W. Nocuń-Wczelik, J. Małolepszy – Application of calorimetry in the studies of heavy metals immobilization in cementitious materials” – *Thermochimica Acta* 269/270, 613, (1995).
10. M. Gawlicki, D. Czamarska: “Effect of ZnO on the hydration of Portland Cement” *Journal of Thermal Analysis*, **38**, 2157, (1992).
11. Lieber W. 5th ICCS Tokyo , t II, str. 444, Tokyo 1968.
12. A. Matusiewicz, „Wpływ tlenku cynku na proces powstawania klinkieru portlandzkiego i właściwości cementu”, rozprawa doktorska, AGH, Kraków 2014.
13. D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, R. Härdtl, “Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases. Part I. C₃S” *Cement and concrete research* 29 (1999) 545-552.
14. V. D. Barbanyagre, T. I. Timoshenko, A. M. Ilyinets, Shamshurov, *Powder Diffraction*, **12**, 22, (1997).
15. D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, R. Härdtl, “Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases. Part II. C₃A and C₄AF”, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 651-657, (1999).
16. H. Bolio-Arceo, F. P. Glasser, „Zinc oxide in Portland cement. Part II: hydration, strength gain and hydrate mineralogy”, *Adv. Cem. Res.*, **12**, No. 4, Oct., 173-179 (2000).
17. N. Gineys, Influence de la teneur en elements métalliques du clinker sur les proprietes techniques et environnementales du ciment Portland – thèse, Université Lille Nord de France (2011).
18. H. Bolio-Arcero, F. P. Glasser, Zinc oxide in cement clinkering: part 1 systems CaO–ZnO–Al₂O₃ and CaO–ZnO–Fe₂O₃, *Adv. Cem. Res.* 10, 25 (1998).
19. R. Barbarulo, F. Sorrentino, C. Sing, Impact of ZnO on Clinker Composition and Reactivity — Coupling with MgO, 12th ICCS, Montréal, Canada, 2007.
20. A. Bochenek, „Wpływ wybranych faz cynkowych na właściwości cementów”, rozprawa doktorska, AGH, Kraków 2015.
21. A. Bochenek, materiały niepublikowane.
22. Dane OSiMB, Zakład Cementu.
23. PN-EN 196-1 „Metody badania cementu – część pierwsza: Oznaczenie wytrzymałości”.
24. PN-EN 196-3 „Metody badania cementu – część trzecia: Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości”.

Summarizing, zinc oxide, which is the cause of the physical properties worsening of clinker containing about 1,8% of Zn, was in the form of ZnO in the clinker. Thus the threshold value of zinc in clinker should not exceed 1.2% of Zn.

4. Conclusions

The obtained test results allow to formulate the following conclusions:

- 1) cement from clinker containing 1.8 Zn has the huge retardation of initial setting time and low compressive strength after 2 days of hardening,
- 2) the cause of cement properties worsening from clinker containing 1.8% of Zn is its presence in clinker in the form of zinc oxide, which content was assessed as 0.5% of Zn,
- 3) on the basis of all experiments conducted in the Institute of Ceramics and Building Materials it can be stated that the threshold value of Zn content in clinker should not exceed 1.2%,
- 4) the maximum content of Zn found in the industrial cements is about three times lower, thus that is no reason to put forward the presumptions of the possibility of cement quality worsening caused by this admixture,
- 5) however the accidental contamination of cement or clinker with zinc is the potential danger of cement quality and must be taken into account, particularly in the case of the bulk cement transport.