

Dlaczego jakość gipsu jest ważna dla cementów portlandzkich

Why Gypsum Quality is Important for Portland Cements

1. Wprowadzenie

Krótko omówiono układ siarczan wapniowy – woda, pod kątem sposobu w jaki różne postacie siarczanu wapniowego wpływają na hydratację cementu i jego zachowanie się.

W niektórych krajach w produkcji cementu stosowane są bardzo czyste gipsy, podczas gdy w innych do rozporządzenia są tylko gipsy zanieczyszczone, zawierające kaolinit, kalcyt, dolomit, kwarc i naturalny anhydryt. Skład zarówno jednego jak i drugiego gipsu oraz klinkieru może wpływać na przebieg hydratacji cementów portlandzkich, w tym także cementów wiertniczych. Kiepska urabialność cementów podczas podawania i układania przejawia się zwykle dużym zapotrzebowaniem wody i nieprawidłowym wiązaniem (w tym również fałszywym wiązaniem). Przy ogrzewaniu zwykły gips dwuwodny $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odwadnia się najpierw do gipsu półwodnego $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, a następnie, w wyższych temperaturach, do tak zwanego „anhydrytu rozpuszczalnego”. „Rozpuszczalny anhydryt” ani nie jest całkowicie bezwodny ani naprawdę rozpuszczalny w normalnie przyjętym znaczeniu tego słowa i nie powinien być mylony z anhydrytem „nierozpuszczalnym” lub anhydrytem naturalnym (opisanymi niżej). Na osiągany stopień dehydratacji gipsu wpływa zarówno długość okresu ogrzewania jak i wilgotność otoczenia.

Zmniejszenie wilgotności lub wydłużenie okresu ogrzewania obniża temperaturę w której osiągnięty zostaje znaczący stopień dehydratacji. Doświadczenia wykazały, że przy przemiale klinkieru portlandzkiego i gipsu w nie przewietrzanym, nie ogrzewanym młynku laboratoryjnym przez 30 minut około 20% gipsu ulega odwodnieniu do gipsu półwodnego (1). Kiedy temperatura przemiału w tym samym młynku została podniesiona do 90°C, około 50% gipsu uległo odwodnieniu do gipsu półwodnego. W przypadku młyna z obiegiem zamkniętym pneumatycznie, o ile nie jest utrzymywana wysoka wilgotność przez wtryskiwanie wody, stopień dehydratacji w danej temperaturze będzie większy, wysoka będzie także zawartość wolnego wapna (2).

W temperaturach powyżej około 120°C gips półwodny jest dalej odwadniany do anhydrytu rozpuszczalnego, który ani nie jest rozpuszczany w wodzie (podobnie jak gips półwodny, choć nieco

1. Background

The calcium sulphate – water system is briefly described, because of the way in which different forms of calcium sulphate influence cement hydration and performance.

In some countries very pure gypsums are available for use in Portland cement manufacture, whereas in others only impure gypsums, adulterated with clays, calcite, dolomite, quartz and/or natural anhydrite are available. The composition of both gypsum and clinker can affect the hydration behaviour of Portland cements, including oilwell cements. Poor workability of cements during handling and placing is usually revealed by high water demand and/or abnormal setting (including false setting). On heating, the normal dihydrate gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dehydrates first to the hemihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and then at higher temperatures to what is commonly called 'soluble anhydrite'. 'Soluble anhydrite' is neither fully anhydrous nor truly 'soluble' in the normally accepted sense and should not be confused with the 'insoluble' or natural anhydrite. (See later). The extent to which gypsum dehydration takes place is influenced by both the length of the heating period and also the humidity of the environment.

Lowering the humidity or lengthening the heating period lowers the temperature at which a significant degree of gypsum dehydration occurs. Experiments have shown that grinding Portland clinker and gypsum in an unventilated, unheated laboratory mill for 30 minutes dehydrates around 20% of the gypsum to hemihydrate (1). When the grinding temperature in the same mill was increased to 90°C, around 50% of the gypsum dehydrated to hemihydrate. Air sweeping of the mill, unless the humidity is kept high by water spraying, would increase the degree of dehydration at a given temperature, as also would a high free lime content (2).

At temperatures above about 120°C, hemihydrate is dehydrated further to soluble anhydrite, which is neither very soluble in water (like hemihydrate – but somewhat more so – about three times as soluble as gypsum) nor anhydrous. It is a more dehydrated form of hemihydrate that has a composition in the range $\text{CaSO}_4 \cdot 0.001 - 0.5\text{H}_2\text{O}$ and is basically a quasi-zeolitic variant of hemihydrate (3), which has been given the designation $\gamma\text{-CaSO}_4$. It should not be

bardziej - około trzy razy bardziej rozpuszczalny niż gips) ani bezwodny. Jest on bardziej odwodnioną formą gipsu półwodnego, gdyż ma skład w przedziale $\text{CaSO}_4 \cdot (0,001-0,5)\text{H}_2\text{O}$ i jest w zasadzie quasi-zeolityczną odmianą gipsu półwodnego (3), której nadano oznaczenie $\gamma\text{-CaSO}_4$. Odmiany tej nie należy mylić z minerałem anhydrytem $\beta\text{-CaSO}_4$, który jest rzeczywiście bezwodny. Zarówno gips półwodny jak i rozpuszczalny anhydryt wykazują dużą szybkość rozpuszczania się i zapewniają szybszy wzrost stężenia jonów siarczanowych do stanu przesylenia względem gipsu. Ponieważ następuje wówczas zwykle szybka krystalizacja gipsu z nietrwałego roztworu (fałszywe wiązanie), wywierany jest wyraźny wpływ na własności reologiczne zaczynów, zapraw i betonów. Fałszywe wiązanie wywołane przez rozpuszczalny anhydryt jest intensywniejsze niż wywołane przez gips półwodny. Są także pewne oznaki, że okres pomiędzy rozpuszczeniem i krystalizacją gipsu (prowadzącą do przedwczesnego tężenia) wydłuża się ze wzrostem temperatury dehydratacji. Fałszywe wiązanie jest istotnie zjawiskiem złożonym (4).

W temperaturach powyżej około 200°C tworzy się „anhydryt nierozpuszczalny”. Nie jest on nierozpuszczalny w zwykłym znaczeniu tego słowa, ale ma rozpuszczalność porównywalną z gipsem i ma znacznie mniejszą szybkość rozpuszczania niż gips. Anhydryt nierozpuszczalny jest zwykle określany po prostu jako anhydryt i ma tę samą postać co naturalny minerał anhydryt ($\beta\text{-CaSO}_4$). Anhydryt uwadnia się bezpośrednio do gipsu i nie przechodzi przez etap gipsu półwodnego: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1). Anhydryt nie może powodować fałszywego wiązania i jest zwykle mielony z gipsem w proporcjach od 30/70 do 50/50 lub większych, by złagodzić fałszywe wiązanie przez osłabienie zjawiska tężenia będącego następstwem dehydratacji gipsu.

Te cztery pospolite postacie siarczanu wapniowego występujące w układzie $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, mianowicie gips, gips półwodny, anhydryt rozpuszczalny i anhydryt nierozpuszczalny, mogą być łatwo rozróżnione za pomocą laserowej spektroskopii ramanowskiej (5).

Jest jeszcze jedna postać anhydrytu, znana jako anhydryt wysokotemperaturowy ($\alpha\text{-CaSO}_4$). Występuje on tylko powyżej 1200°C i nie udało się go dotychczas ustabilizować poniżej tej temperatury. Wysokotemperaturowy anhydryt nie ma dotychczas znaczenia handlowego (6).

2. Doświadczalne zbadanie wpływu jakości gipsu w cementach portlandzkich

Choć wiadomo że jakość cementu portlandzkiego zależy w znacznym stopniu od jakości klinkieru, mniej dobrze znany jest problem wpływu jakości gipsu. Dotyczy to zwłaszcza przypadku, kiedy ze względów ekonomicznych w produkcji cementu stosowany być musi gips zanieczyszczony. By zilustrować tę sytuację sześć różnych klinkierów portlandzkich zostało zmielonych z siedmioma różnymi naturalnymi gipsami w porównywalnych warunkach, tak by można było ocenić ich wpływ na zjawiska hydratacji w początkowym okresie, takich jak wiązanie i przedwczesne tężenie. Przedwczesne tężenie, na przykład, jest w rzeczywistości procesem

confused with the mineral anhydrite $\beta\text{-CaSO}_4$, which is truly anhydrous. Both hemihydrate and soluble anhydrite have a high rate of solution and produce a more rapid increase in sulphate ion concentration to a level supersaturated with respect to gypsum. Since this can be followed by rapid crystallisation of gypsum from the unstable solution (false set), a marked influence is made on the rheological properties of pastes, mortars and concretes. False set from soluble anhydrite tends to be more severe than that from hemihydrate. There is also some evidence that the period between dissolution and crystallisation of gypsum (leading to early stiffening) rises with increasing dehydration temperature. False set is actually a complex phenomenon (4).

At temperatures above about 200°C 'insoluble anhydrite' is formed. This is not insoluble in the normally accepted sense, but has a solubility comparable with gypsum and importantly has a much slower rate of solution than gypsum. Insoluble anhydrite is normally referred to simply as anhydrite and is the same form as the natural mineral anhydrite ($\beta\text{-CaSO}_4$). Importantly anhydrite hydrates directly to gypsum and does not proceed through the hemihydrate stage: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1). Anhydrite cannot give false set and is commonly ground in with gypsum in amounts from 30/70 to 50/50 or more to alleviate false set by diluting the stiffening effect from gypsum dehydration.

The four common forms of calcium sulphate within the $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system, namely gypsum, hemihydrate, soluble anhydrite and insoluble anhydrite can be suitably differentiated by laser Raman spectroscopy (5).

There is another form of anhydrite, known as high temperature anhydrite ($\alpha\text{-CaSO}_4$). This only exists above 1200°C , and has not yet been stabilised below this temperature. High temperature anhydrite has had no commercial significance to date (6).

2. Experimental Work on Gypsum Quality in Portland Cements

Although the quality of Portland cement is known to be highly dependent upon clinker quality, the question of gypsum quality is less well known. This is particularly the case when impure gypsums need to be used in cement manufacture for economic reasons. So as to illustrate this situation, six different Portland clinkers were ground with up to seven different natural gypsums under comparable conditions, so that their effects upon early hydration phenomena, like setting and early stiffening, could be assessed. Early stiffening, for example, is in reality very complex and is not always simply a manifestation of gypsum deposition from the solution phase of its more dehydrated forms like the hemihydrate and soluble anhydrite.

The work described here is an extension of earlier experiments conducted in this area (7).

Six Portland clinkers were ground with up to seven different natural gypsums in a laboratory mill at 120°C to a surface area of 330

bardzo złożonym i nie zawsze polega po prostu na wytrąceniu się gipsu z roztworu, w którym występuje bardziej odwodniona postać, jak gips półwodny lub rozpuszczalny anhydryt.

Opisane tu badania są rozszerzeniem przeprowadzonych wcześniej eksperymentów w tej dziedzinie (7). Sześć klinkierów portlandzkich zostało zmielonych z siedmioma różnymi naturalnymi gipsami o całkowitej zawartości SO_3 2,4% w młynku laboratoryjnym w 120°C do powierzchni właściwej 330 m²/kg. Uzyskane cementy poddane zostały badaniom: według normy BS 12 (obecnie EN 197-1) oznaczano początek wiązania, a fałszywe wiązanie (przedwczesne tężenie) zgodnie z normami ASTM C359 (fałszywe wiązanie – zaprawa) i C451 (fałszywe wiązanie - zaczyn). Ponadto przeprowadzono kilka dalszych doświadczalnych przemian w 90° i 120°C używając jednego klinkieru i czystego gipsu z dodatkiem 25% (masy gipsu) kalcytu, magnezytu, naturalnego anhydrytu, gliny zawierającej głównie illit, gliny zawierającej głównie montmorillonit i kwarcu. Te dodatkowe przemiany zostały przeprowadzone by ocenić wpływ zanieczyszczeń na zapotrzebowanie wody, wiązanie i wytrzymałość na ściskanie.

Klinkiery portlandzkie i gipsy poddane zostały analizie chemicznej. Skład mineralny klinkierów został obliczony za pomocą wzorów Bogue'a, a skład gipsów przy zastosowaniu przybliżonej procedury opisanej niżej.

Analiza gipsu przeprowadzana jest podobnie jak analiza cementu z tym wyjątkiem, że oznaczenie straty prażenia jest wykonywane podobnie jak w przypadku cementu portlandzkiego, ale podzielone jest ono na trzy części (każdy pomiar trwa jedną godzinę). Te trzy pomiary to strata w 50°C (utrata resztkowej wilgoci), strata w 250°C (utrata wody z gipsu, z odjęciem wartości strat w 50°C), i strata w 950°C (utrata międzywarstwowej wody z gliny i CO₂, z odjęciem wartości strat w 50° i 250°C. Strata CO₂ jest oznaczana oddzielnie z zastosowaniem zwykłej analizy chemicznej.

Wyniki tej pracy są podane w tablicach 1–14 i wykazują, że jakość gipsu jest – tak jak i jakość klinkieru – ważna z punktu widzenia całości zachowania się cementu w początkowym okresie hydratacji.

W tym przypadku nie było wystarczającej ilości klinkieru do wytworzenia cementów 1E, 1F i 1G. Występują pewne różnice w zapotrzebowaniu wody dla uzyskania konsystencji normowej i początku wiązania pomiędzy cementami z jednego klinkieru OPC i czterech różnych gipsów, co świadczy o tym, że rodzaj gipsu miał pewien wpływ na przebieg wiązania.

Zastosowane tu badanie fałszywego wiązania według ASTM nie ma ustalonych oficjalnie granic normatywnych.

W badaniach fałszywego wiązania zaczynu według normy C451 uważa się, że wartości 50% lub większe są „do przyjęcia”, a więc wszystkie cztery cementy przeszły pomyślnie to badanie.

W badaniach fałszywego wiązania zaprawy według normy C359 przy użyciu piasku Ottawa i ustalonym stosunku wody do cementu 0,30 za „zadowalające” uważane są wartości 45 do 50+, a wartości 40–45 za „dopuszczalne”. tak że wszystkie cztery cementy

m₂/kg and total SO₃ content of 2.4%. The cements produced were examined for BS 12 (now EN 197-1) initial setting time and false set (early stiffening) according to ASTM C359 (false set mortar) and C451 (false set paste) tests. In addition, some further experimental grinds were performed at 90°C and 120°C, utilising one clinker and a pure gypsum 'doped' respectively with 25% (by weight of gypsum) calcite, magnesite, natural anhydrite, illitic clay, montmorillonitic clay and quartz. These additional grinds were undertaken so as to assess the impurity effects upon water demand, setting and compressive strength.

The Portland clinkers and gypsums were all analysed chemically. Mineralogical compositions were derived from the Bogue calculation and for the gypsums by the approximate procedure described (see later).

Gypsum analysis is conducted similarly to cement analysis except that the loss-on-ignition test is conducted similarly to that for Portland cement, except that it is carried out in 3 parts (each for one hour). These 3 measurements are the loss at 50°C for residual moisture, loss at 250°C for water loss from gypsum, by deducting the 50°C loss figure, and loss at 950°C for interlayer clay water and CO₂, by deducting the 50°C and 250°C loss figures. CO₂ loss is determined separately by straightforward chemical analysis.

The results of this work are set out in Tables 1–14 and indicate that gypsum quality as well as clinker quality is important from the viewpoint of overall cement performance during early hydration.

Insufficient clinker was available to produce cements 1E, 1F and 1G in this instance.

There were some differences in the consistency water and the initial set between the cements with the one OPC clinker and the four different gypsums, showing that gypsum type did have some effect upon the setting characteristics.

The ASTM false set tests utilised here have no official normative limits set.

With the C451 false set paste test, it is commonly considered that values of 50% or more are 'acceptable', so all four cements passed this test.

With the C359 false set mortar test, using Ottawa sand and a fixed water/cement ratio of 0.30, values of 45 to 50+ are considered 'satisfactory' and values of 40-45 as 'acceptable', so all four cements can be adjudged to be acceptable. Interestingly, upon remixing values of 50+ were recorded in all four instances, indicating restoration of plasticity after remixing, indicating that no flash set behaviour was present.

Thus gypsum type had no serious effect upon cement workability. The cements utilised the same OPC clinker, and gypsum dehydration to hemihydrate had taken place.

Conflicting results were given by the two false set tests. Cements 2F and 2G passed the C451 test, whilst cements 2A, 2B, 2D and 2G passed the C359 test. The C359 tests were done at a fixed

mogą być uznane za możliwe do przyjęcia. Interesujące jest, że po powtórnym wymieszaniu we wszystkich czterech przypadkach zanotowano wartości 50+, co wskazuje na przywrócenie plastyczności po powtórnym wymieszaniu, a więc nie zaszło błyskawiczne wiązanie.

Rodzaj gipsu nie ma większego wpływu na urabialność. Cementy były sporządzane z tego samego klinkieru OPC i następowała dehydratacja gipsu do gipsu półwodnego.

Sprzeczne wyniki dały dwa oznaczenia fałszywego wiązania. Cementy 2F i 2G przeszły pomyślnie badanie według normy C451, podczas gdy cementy 2A, 2B, 2D i 2G przeszły pomyślnie badanie według normy C359. Badania według normy C359 były przeprowadzane przy ustalonym stosunku wody do cementu i przeszły je pomyślnie cementy o większej zawartości anhydrytu (2D, 2G) a także o zawartości „pośredniej” (2A). Zdziwiałe, że pomyślnie przeszedł próby także cement 2B, choć zawartość w nim anhydrytu była stosunkowo mała, być może dlatego, że 13,1% zawarte w pozycji „gliny itp.” stanowił głównie kwarc, a nie minerały ilaste.

Te jedyne dwa cementy, które pomyślnie przeszły badanie według normy C451, miały dużą zawartość gliny, choć cement 2G zawierał również dużo anhydrytu. Duża zawartość gliny wymagała dużej ilości wody dla uzyskania odpowiedniej konsystencji, co mogło przysłużyć wystąpieniu fałszywego wiązania. Cement 2F miał najmniejszą zawartość całkowitą siarczany wapniowego. Możliwe, że mogło to zapewnić jego pomyślne przejście przez badania zgodnie z normą C451, ponieważ jest to cement portlandzki odporny na siarczany, w którym ettringit tworzy się w początkowym okresie hydratacji wolniej niż w zwykłym cemencie portlandzkim (7). Oznacza to, że więcej ettringitu tworzy się już po normalnym zmieszaniu i może to zwiększać intensywność przedwczesnego tężenia. Wyraźnie występują sprzeczne reakcje w tych dwóch badaniach, co wyklucza

Tablica 1 / Table 1

ANALIZA KLINKIERÓW PORTLANDZKICH
ANALYSIS OF PORTLAND CLINKERS

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	21,5	21,7	2,4	20,0	21,1	24,1
Pozostałość nierozpuszczalna Insoluble Residua	0,09	0,09	0,12	0,22	0,11	0,08
Al ₂ O ₃	5,0	4,4	5,5	5,7	6,4	4,3
Fe ₂ O ₃	2,1	4,0	2,5	3,9	2,5	0,3
Mn ₂ O ₃	0,06	0,09	0,08	0,11	0,05	0,04
P ₂ O ₅	0,12	0,27	0,15	0,15	0,10	0,15
TiO ₂	0,22	0,36	0,29	0,26	0,33	0,03
CaO	66,9	66,7	65,9	65,1	66,8	68,6
MgO	0,72	1,27	1,01	1,17	0,78	0,33
SO ₃	1,45	0,15	0,34	1,30	0,45	0,36
Strata prażenia Loss on Ignition	0,8	0,3	1,1	0,6	0,6	1,4
K ₂ O całkowity K ₂ O total	0,62	0,15	0,34	0,90	0,76	0,17
K ₂ O rozpuszczalny w wodzie K ₂ O water soluble	0,55	<0,05	0,20	0,78	0,43	<0,05
Na ₂ O całkowity Na ₂ O total	0,22	0,60	0,31	0,38	0,25	0,17
Na ₂ O rozpuszczalny w wodzie Na ₂ O water soluble	0,15	0,05	0,14	0,22	0,07	<0,05
Wolne wapno (CaO) Free Lime (CaO)	0,6	1,1	0,9	1,3	2,4	4,9
Skład mineralny według Bogue'a: Bogue Calculation:						
C ₃ S	65,7	66,4	52,8	60,1	53,9	45,7
C ₂ S	12,2	12,2	24,5	12,1	19,9	34,7
C ₃ A	9,7	4,9	10,4	8,5	12,7	10,9
C ₄ AF	6,4	12,2	7,6	11,9	7,6	0,9
	OP	SRP	OP	OP	OP	WP

Klinkiery:
OP – zwykły klinkier portlandzki
SRP – klinkier portlandzki odporny na siarczany
WP – biały klinkier portlandzki

Clinkers:
OP – Ordinary Portland
SRP – Sulphate-Resisting Portland
WP – White Portland

water/cement ratio and were passed by the cements containing the higher anhydrite levels (2D,2G) and also here the more 'intermediate' level (2A). Surprisingly cement 2B also passed, although its anhydrite content was relatively low, perhaps because its 'clay etc.' content of 13.1% was mostly composed of quartz and not clay minerals.

The only two cements to pass the C451 test both contained high clay contents, although cement 2G also contained high anhydrite. The high clay would have demanded a high water consistency that might have masked the advent of false set. Cement 2F contained the lowest overall calcium sulphate content. It is possible that this might have ensured its passing the C451 test, because this is an SRPC that forms ettringite slower than for OPC during early hydration (7), meaning that more ettringite forms subsequent to normal mixing and could thereby enhance such early stiffening. There are clearly conflicting reactions taking place with these two tests, which do not appear to compare like with like.

The three cements that passed the C359 mortar tests ((3A, 3D,

Tablica 2 / Table 2

ANALIZA GIPSÓW
ANALYSIS OF GYPSUMS

	A	B	C	D	E	F	G
	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	1,4	2,0	4,0	1,9	0,1	2,4	6,0
Pozostałość nierozpuszczalna Insoluble Residue	3,6	8,0	9,4	2,1	0,6	15,1	8,1
Al ₂ O ₃	0,3	0,7	1,6	0,3	<0,05	0,9	1,5
Fe ₂ O ₃	0,6	0,7	1,2	0,3	0,1	0,7	2,3
Strata w 50°C Loss 50°C	0,1	0,1	0,6	0,4	0,03	0,2	0,6
Strata 50°–250°C Loss 50-250°C	17,1	17,3	14,8	9,9	20,1	14,4	8,6
Strata 250°–950°C [#] Loss 250-950°C [#]	0,7	1,1	2,0	0,9	0,7	2,1	2,3
CaO	30,3	28,1	24,7	37,7	32,4	25,8	26,9
MgO	1,9	1,0	4,3	0,6	0,1	1,7	4,3
SO ₃	40,1	39,5	34,0	35,3	45,5	32,9	35,7
CO ₂	3,8	1,1	3,7	10,5	0,25	3,6	3,3
K ₂ O	0,05	0,07	0,13	0,06	<0,05	0,11	0,12
Na ₂ O	0,06	0,05	0,18	0,05	<0,05	0,10	0,84
[#] mniej zawartość CO ₂ [#] minus CO ₂ content							
CaSO ₄ ·2H ₂ O	81,7	82,7	70,7	47,3	96,0	68,8	41,1
CaSO ₄	3,7	1,9	1,9	22,6	1,4	1,5	28,2
CaCO ₃	3,9	0,7	3,7	23,2	0,6	5,0	3,4
MgCO ₃	4,0	1,5	5,7	0,6	0,0	0,2	0,6
Wilgoć Moisture	0,1	0,1	0,6	0,4	0,0	0,2	0,6
Gлина itp. Clay etc.	6,6	13,1	17,4	5,9	2,0	21,8	23,3

Należy zwrócić uwagę na rozbieżność oznaczania strat prażenia, przeprowadzanego przy analizowaniu gipsu:

- Strata w 50°C = Strata w ciągu jednej godziny, odpowiadająca utracie wilgoci resztkowej.
- Strata w przedziale 50°–250°C = Strata w ciągu jednej godziny w 250° mniej strata w 50°C, odpowiadająca utracie wody przy reakcji CaSO₄·2H₂O → CaSO₄ + 2H₂O.
- Strata w przedziale 250°–950°C = Strata w ciągu jednej godziny w 950°C mniej strata przez jedną godzinę w 250°C, odpowiadająca głównie utracie wody przez minerały ilaste i utracie CO₂ z węglanów.
- Strata CO₂ jest zwykle oznaczana oddzielnie, tak że strata w przedziale 250°–950°C (mniej CO₂) jest przybliżoną miarą wody ściślej związanej w minerałach ilastych.

Note the split in loss-on-ignition determinations that are carried out in gypsum analysis:

- Loss at 50°C = Loss for one hour, and corresponds to residual moisture.
- Loss 50-250°C = Loss for one hour at 250°C – Loss at 50°C, and corresponds to water loss from the reaction CaSO₄·2H₂O → CaSO₄ + 2H₂O.
- Loss 250-950°C = Loss for one hour at 950°C – Loss for one hour at 250°C, and corresponds mainly to water loss from clay minerals and CO₂ loss from carbonates.
- CO₂ loss is normally determined separately, so that the loss 250-950°C (minus CO₂) is a rough measure of tighter bound clay water.

porównywanie na zasadzie podobieństwa.

Trzy cementy, które przeszły pomyślnie badania w zaprawach według normy C359 (3A, 3D, 3G) to te, w których zawartość anhydrytu była duża względnie znacząca. Natomiast pięć z tych cementów przeszło pomyślnie badania zaczynów według normy C451. W przypadku dwóch cementów (3B, 3F) które przeszły pomyślnie badania zaczynów, a nie przeszły pomyślnie badań zapraw może śmiało się okazać, że te „sprzeczności” były spowodowane większymi konsystencjami wymaganymi w badaniach zaczynów, skutecznie maskującymi zjawisko tężenia.

Nasuwa to spostrzeżenie, że badanie według normy C451 nie było tak krytyczne jak badanie według normy C359, przynajmniej

3G) were those which contained substantial or significant anhydrite contents. However, five of these cements passed the C451 paste tests. In the two cements (3B, 3F) that passed the paste and not the mortar tests, it could well be that these 'discrepancies' were due to the higher consistencies required in the paste test effectively disguising the stiffening phenomenon.

This suggests that the C451 test is not as discerning as C359, at least when this particular OPC clinker was employed in the cements with the seven different gypsums. Basically these two test methods are not strictly comparable as they are actually measuring different aspects of the early hydration of these Portland cements.

For the cement 4F, the poor mortar test performance is likely to be due to the gypsum containing low anhydrite and high clay levels. The 100% pass

in the paste test in apparent contradiction is most likely due to the high consistency water requirement (29.25%) effectively 'mixing out' any early stiffening tendencies here. The 'marginal' stiffening shown in cements 4C and 4E can be attributed respectively to low anhydrite and relatively high clay for 4C and low impurity levels for 4E meaning that there is more gypsum present to be dehydrated to hemihydrate allowing relatively greater stiffening to take place.

With clinker 4, gypsum quality is important for ascertaining whether cements made from this clinker are likely to stiffen or not.

In the C451 false set paste test, only two cements (5A, 5B) fail whilst the other five pass. The two cements that failed had lower

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 1 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 1 AND GYPSUMS A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania, min Initial set, minutes	Zagłębienie początkowe, mm Initial Penetration, mm	Zagłębienie końcowe, mm Final Penetration, mm	Zmiana zagłębienia, % Change in Penetration, %
1A	26,50	245	36	20	56
1B	27,25	195	35	24	69
1C	26,25	190	36	34	94
1D	25,75	220	36	20	56
1E	–	–	–	–	–
1F	–	–	–	–	–
1G	–	–	–	–	–

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar Zagłębienie, mm / Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
1A	50+	50+	48+	46	50+
1B	50+	50+	45	41	50+
1C	50+	50+	46	44	50+
1D	50+	50+	49	46	50+
1E	–	–	–	–	–
1F	–	–	–	–	–
1G	–	–	–	–	–

wówczas, kiedy ten specyficzny klinkier OPC był używany w cementach z siedmioma różnymi gipsami. Zasadniczo te dwie metody badania nie są ściśle porównywalne, ponieważ mierzą one różne przejawy hydratacji w początkowym okresie tych cementów portlandzkich.

Wszystkie te cementy przeszły pomyślnie badanie fałszywego wiązania zaczynu według normy C451, natomiast w badaniach fałszywego wiązania zaprawy jeden (4F) nie spełnił wymagań, a dwa inne (4C, 4E) w najlepszym razie mogą być określone jako „marginesowe” w opieraniu się przed fałszywym wiązaniem.

W przypadku cementu 4F słabe wyniki badania zaprawy są spowodowane przypuszczalnie małą zawartością anhydrytu w gipsie, a dużą zawartością gliny. Pozostający w pozornej sprzeczności 100% wynik badania zaczynu jest przypuszczalnie spowodowany dużym zapotrzebowaniem wody (29,25%) skutecznie „rugującym” wszelkie występujące tu tendencje przedwczesnego tężenia. „Marginesowe” tężenie stwierdzone w przypadku cementów 4C i 4E może być przypisane odpowiednio małej zawartości anhydrytu i stosunkowo dużej zawartości gliny w gipsie dla cementu 4C oraz małej zawartości zanieczyszczeń w przypadku cementu 4E, co oznacza że jest tam dużo gipsu, który ulega dehydratacji do gipsu półwodnego, prowadząc do stosunkowo intensywnego tężenia.

W przypadku klinkieru 4 jakość gipsu jest ważna dla zapewnienia by cementy sporządzone z tego klinkieru nie wykazywały przed-

water consistencies than those which passed this test. This again suggested that where water consistency is raised (in this case to 27.00% or more), false set appears to be effectively masked.

However, in the C351 false set mortar test only two cements (5D, 5G) can be said to be 'marginal', with the other five failing – the stiffening in two cements (5A, 5B) being particularly severe.

The greater propensity for false set in this test with clinker 4 is likely to be due to the higher C3A level (12.7%), which is not so good for set regulation during the 'dormant' period prior to setting and hardening taking place.

5D and 5G are reasonable – both contain appreciable anhydrite levels. The lack of 50+ levels of penetration for cements 5D and 5G is probably caused by the higher C₃A level of clinker 5 showing somewhat inferior set regulation, as compared with the corresponding situation(s) in the lower C₃A clinker-containing cements.

lower C₃A clinker-containing cements.

Clinker 6 (a white Portland clinker) gave the worst false set results with these six gypsums. All the gypsums failed the C359 false set mortar test, irrespective of their composition. This meant that the presence of high relative levels of natural anhydrite in two of the cements (6D, 6G) did not alleviate false set at all. With the C451 false set paste test only one cement (6C) passed the test. This had a high consistency water content (27.0%) which might have masked stiffening. However, where there were higher consistencies and high clay contents ((6F, 6G) then the greater water consistencies were insufficient per se to mask the early stiffening effect.

The reasons why anhydrite did not appear to be beneficial here are twofold:

- The free lime content of the white clinker component was very high (4.9%) and its early hydration at such a relatively high level would have contributed to stiffening.
- The white clinker with its low sulphate and alkali content would have formed ettringite much slower than for an OPC (8). In the latter most ettringite arises during the first minute or so during normal mixing and stiffening can readily be mixed out. In a WPC much less stiffening arises during such mixing and more readily forms subsequent to mixing. As a result stiffening arising from ettringite formation takes place during the testing period.

Tablica 4 / Table 4

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 2 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 2 AND GYPSUMS A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
2A	26,00	230	31	4	13
2B	25,25	165	35	3	9
2C	27,50	140	30	0	0
2D	24,00	135	30	0	0
2E	24,75	160	30	2	7
2F	27,75	195	37	35	95
2G	26,50	205	38	37	97

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
2A	50+	50+	48	46	50+
2B	50+	50+	50+	50+	50+
2C	50+	0	0	0	50+
2D	50+	50+	45	45	50+
2E	50+	25	0	0	50+
2F	44	0	0	0	49
2G	50+	50+	50+	50+	50+

wczesnego tężenia.

W badaniach fałszywego wiązania zaczynu według normy C451 tylko dwa cementy nie spełniły wymagań, podczas gdy pięć pozostałych przeszło próby pomyślnie. Te dwa cementy które nie odpowiadały wymaganiom miały mniejsze zapotrzebowanie wody niż te które przeszły badania pomyślnie. To ponownie kazało nam wysunąć przypuszczenie, że kiedy wzrasta zapotrzebowanie wody (w tym przypadku do 27,00% lub więcej) fałszywe wiązanie jest skutecznie maskowane.

Jednak w badaniach fałszywego wiązania zapraw według normy C351 tylko o dwóch cementach (5D, 5G) można powiedzieć, że są „marginesowe”, a pozostałych pięć nie spełniało wymagań – przy czym w przypadku dwóch cementów (5A i 5B) przedwczesne tężenie było szczególnie intensywne. Większa skłonność do fałszywego wiązania w przypadku klinkieru 4 jest przypuszczalnie spowodowana większą zawartością C₃A (12,7%), która także nie jest korzystna dla regulacji wiązania w okresie indukcji, zanim nastąpi wiązanie i twardnienie.

Zachowanie się cementów 5D i 5G jest zrozumiałe: obydwa zawierają znaczną ilość anhydrytu. To, że nie występuje zagłębienie 50+ w przypadku cementów 5D i 5G jest przypuszczalnie spowodowane dużą zawartością C₃A w klinkierze 5, który wykazuje nieco słabszą regulację wiązania w porównaniu z cementami z klinkierów o mniejszej zawartości C₃A.

These results indicate how gypsum type affects water consistency with given clinkers.

The lower the water consistency, the lower the water demand is, which is beneficial from the general workability viewpoint.

The average water consistencies per clinker are compared for each clinker type and are graded below in order of ascending

consistency:

1st – 2_{av}, water consistency 25.50%:

SRPC, low K₂O, moderate ferrite, lowish C₃A, lowish free lime, highish P₂O₅, high C₃S, high Na₂O.

2nd – 1_{av}, water consistency 26.50%:

OPC, low free lime, lowish P₂O₅, low Na₂O, high K₂O, high clinker SO₃, high C₃S.

=3rd – 3_{av}, water consistency 27.00%:

OPC, lowish free lime, low C₃S, low ferrite, moderate alkalis, moderate C₃A, high C₂S.

=3rd – 5_{av}, water consistency 27.00%

OPC, low C₃S, low ferrite, moderate C₂S, moderate Na₂O, highish free lime, high K₂O, high C₃A.

5th – 6_{av}, water consistency 27.50%

WPC, very low ferrite, very low alkalis, low C₃S, moderate C₃A, high C₂S, very high free lime.

6th – 4_{av}, water consistency 28.25%

OPC, low C₂S, moderate free lime, moderate C₃A, moderate ferrite, moderate C₃S, high clinker SO₃, very high alkalis.

The average water consistencies per gypsum are compared for each gypsum type and are graded below in order of ascending consistency:

=1st – D_{av}, water consistency 26.25%: high anhydrite, high calcite.

=1st – E_{av}, water consistency 26.25%: highly pure gypsum with low impurity levels.

3rd – A_{av}, water consistency 26.75%: low clay, lowish anhydrite

Klinkier 6 (biały klinkier portlandzki) osiągnął najgorsze wyniki badania fałszywego wiązania z sześcioma z dodawanych gipsów. Wszystkie gipsy zawiodły w badaniu fałszywego wiązania zaprawy według normy C359, niezależnie od swego składu. Oznacza to, że obecność stosunkowo dużych ilości naturalnego anhydrytu w dwóch z tych cementów (6D i 6G) nie złagodziło wcale fałszywego wiązania. W badaniach fałszywego wiązania zaczynu według normy C451 tylko jeden cement (6C) przeszedł pomyślnie badanie. Miał on duże zapotrzebowanie wody (27,0%), co mogło zamaskować tężenie. Jednak tam gdzie były potrzebne większe ilości wody dla uzyskania konsystencji normowej i duże zawartości gliny (6F i 6G) większe zapotrzebowania wody dla zapewnienia konsystencji normowej były niewystarczające per se do zamaskowania zjawiska przedwczesnego tężenia.

Powody dla których anhydryt nie okazał się tutaj korzystny są dwojakie:

- Zawartość wolnego wapna w składniku jakim był biały klinkier była bardzo duża (4,9%) i jego hydratacja w początkowym okresie przy tak dużej stosunkowo jego ilości przyczyniałaby się do przedwczesnego tężenia.
- W przypadku białego klinkieru przy małej zawartości w nim siarczanu i alkaliów ettringit tworzy się znacznie wolniej niż w przypadku OPC (8). W tym ostatnim większość ettringitu pojawia się mniej więcej w pierwszej minucie podczas normalnego mieszania i tężenie może być łatwo przewyciężone mieszaniem. W WPC znacznie słabsze tężenie pojawia się podczas takiego mieszania i wyraźniej występuje po zakończeniu mieszania. W rezultacie tężenie wynikające z tworzenia się ettringitu ma miejsce w okresie badania.

Wyniki te pokazują jak rodzaj gipsu wpływa na zapotrzebowanie wody dla uzyskania normowej konsystencji cementu z danego klinkieru. Im niższa konsystencja tym mniejsze jest zapotrzebowanie wody, co jest korzystne z punktu widzenia urabialności.

Średnie zapotrzebowania wody dla uzyskania normowej konsystencji dla każdego z klinkierów porównano dla wszystkich rodzajów klinkieru i uszeregowano niżej według rosnącego zapotrzebowania wody:

Pierwsze – 2_{sr} , zapotrzebowanie wody 25,50%:

Tablica 5 / Table 5

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 3 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 3 AND GYPSUM A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial Set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
3A	27,25	200	30	26	87
3B	27,50	220	35	30	86
3C	27,75	255	31	0	0
3D	26,75	270	34	27	79
3E	25,75	225	32	0	0
3F	27,75	225	36	30	83
3G	26,50	205	31	25	81

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
3A	50+	45	43	41	50+
3B	50+	38	0	0	50+
3C	50+	0	0	0	50+
3D	50+	49	47	46	50+
3E	50+	10	0	0	50+
3F	50+	0	0	0	50+
3G	50+	50+	48	48	50+

and carbonates.

4th – B_{av} , water consistency 27.00%: low anhydrite and carbonates, fairly high clay.

=5th – C_{av} , water consistency 27.75%: low anhydrite, low calcite, high clay.

=5th – G_{av} , water consistency 27.75%: low dihydrate gypsum, high anhydrite, high clay.

7th – F_{av} , water consistency 28.50%: low anhydrite, lowish calcite, high clay.

These results indicate how gypsum type affects initial setting time with given clinkers.

The lower the setting time, the more reactive the cement is in its early hydration stages.

The average cement initial setting times are compared for each clinker type and are graded in order of ascending initial set:

1st – 6_{av} , initial set 155 minutes:

WPC, very low ferrite, very low alkalis, low C_3S , moderate C_3A , high C_2S , very high free lime.

SRPC, mała zawartość K_2O , umiarkowana żelazianu, dość mała C_3A , dość mała wolnego wapna, duża C_3S , duża Na_2O .

Drugie – 1_{sr}, zapotrzebowanie wody 26,50%:

OPC, mała zawartość wolnego wapna, dość mała P_2O_5 , mała Na_2O , duża K_2O , duża SO_3 w klinkierze, duża C_3S .

=Trzecie – 3_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,00%:

OPC, dość mała zawartość wolnego wapna, mała C_3S , mała żelazianu, umiarkowana alkaliów, umiarkowana C_3A , duża C_2S .

=Trzecie – 5_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,00%:

OPC, mała zawartość C_3S , mała żelazianu, umiarkowana C_2S , umiarkowana Na_2O , dość duża wolnego wapna, duża K_2O , duża C_3A .

Piąte – 6_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,50%:

WPC, bardzo mała zawartość żelazianu, bardzo mała alkaliów, mała C_3S , umiarkowana C_3A , duża C_2S , bardzo duża wolnego wapna.

Szóste – 4_{sr}, zapotrzebowanie wody 28,25%:

OPC, mała zawartość C_2S , umiarkowana wolnego wapna, umiarkowana C_3A , umiarkowana żelazianu, umiarkowana C_3S , duża SO_3 w klinkierze, bardzo duża alkaliów.

Wyniki te pokazują jak rodzaj gipsu wpływa na konsystencję cementu z każdego z klinkierów. Im niższa konsystencja tym mniejsze jest zapotrzebowanie wody, co jest korzystne z punktu widzenia urabialności.

Średnie zapotrzebowania wody dla poszczególnych gipsów porównano dla różnych rodzajów gipsu i uszeregowano niżej według rosnącej konsystencji:

=Pierwsze – D_{sr}, zapotrzebowanie wody 26,25%: duża zawartość anhydrytu, duża kalcytu.

=Pierwsze – E_{sr}, zapotrzebowanie wody 26,25%: bardzo czysty gips z małymi zawartościami zanieczyszczeń.

Trzecie – A_{sr}, zapotrzebowanie wody 26,75%: mała zawartość gliny, dość mała anhydrytu i węglanów.

Czwarte – B_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,00%: mała zawartość anhydrytu i węglanów, dość duża gliny.

Tablica 6 / Table 6

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 4 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER AND GYPSUM A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial Set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
4A	28,25	205	38	37	97
4B	28,50	185	37	37	100
4C	28,75	175	36	22	61
4D	27,00	195	38	32	84
4E	27,50	205	37	36	97
4F	29,25	180	37	37	100
4G	28,50	175	36	36	100

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				Powtórne wymieszanie Remix
	3 min	5 min	8 min	11 min	
4A	50+	50+	50+	50+	50+
4B	50+	50+	50+	50+	50+
4C	50+	50+	45	43	50+
4D	50+	50+	50+	50+	50+
4E	50+	50+	45	45	50+
4F	38	25	20	20	50+
4G	50+	50+	50+	50+	50+

2nd – 5_{av}, initial set 170 minutes:

OPC, low C_3S , low ferrite, moderate C_2S , moderate Na_2O , highish free lime, high K_2O , high C_3A .

3rd – 2_{av}, initial set 175 minutes:

SRPC, low K_2O , moderate ferrite, lowish C_3A , lowish free lime, highish P_2O_5 , high C_3S , high Na_2O .

4th – 4_{av}, initial set 190 minutes:

OPC, low C_2S , moderate free lime, moderate C_3A , moderate ferrite, moderate C_3S , high clinker SO_3 , very high alkalis.

5th – 1_{av}, initial set 215 minutes:

OPC, low free lime, lowish P_2O_5 , low Na_2O , high K_2O , high clinker SO_3 , high C_3S .

6th – 3_{av}, initial set 230 minutes:

OPC, lowish free lime, low C_3S , low ferrite, moderate alkalis, moderate C_3A , high C_2S .

The average cement setting times are compared for each gypsum type and are graded in order of ascending initial set with important aspects of the 'gypsum' content highlighted:

1st – E_{av}, initial set 175 minutes: highly pure gypsum with low im-

=Piąte – C_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,75%: mała zawartość anhydrytu, mała kalcytu, duża gliny.

=Piąte – G_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,75%: mała zawartość gipsu dwuwodnego, duża anhydrytu, duża gliny.

Siódme – F_{sr}, zapotrzebowanie wody 28,50%: mała zawartość anhydrytu, dość mała kalcytu, duża gliny.

Wyniki te pokazują jak rodzaj gipsu wpływa na początek wiązania w przypadku różnych klinkierów. Im krótszy czas wiązania tym bardziej reaktywny jest cement w początkowych stadiach hydratacji.

Porównano średnie początki wiązania dla każdego rodzaju klinkieru i uszeregowano je według rosnących wartości początku wiązania:

Pierwszy – 6_{sr}, początek wiązania 155 min:

WPC, bardzo mała zawartość żelazianu, bardzo mała alkaliów, mała C₃S, umiarkowana C₃A, duża C₂S, bardzo duża wolnego wapna.

Drugi – 5_{sr}, początek wiązania 170 min:

OPC, mała zawartość C₃S, mała żelazianu, umiarkowana C₂S, umiarkowana Na₂O, dość duża wolnego wapna, duża K₂O, duża C₃A.

Trzeci – 2_{sr}, początek wiązania 175 min:

SRPC, mała zawartość K₂O, umiarkowana żelazianu, dość mała wolnego wapna, dość duża P₂O₅, duża C₃S, duża Na₂O.

Czwarty – 4_{sr}, początek wiązania 190 min:

OPC, mała zawartość C₂S, umiarkowana wolnego wapna, umiarkowana C₃A, umiarkowana żelazianu, umiarkowana C₃S, duża SO₃ w klinkierze, bardzo duża alkaliów.

Piąty – 1_{sr}, początek wiązania 215 min:

OPC, mała zawartość wolnego wapna, dość mała P₂O₅, mała Na₂O, duża K₂O, duża SO₃ w klinkierze, duża C₃S.

Szósty – 3_{sr}, początek wiązania 230 min:

OPC, dość mała zawartość wolnego wapna, mała C₃S, mała żelazianu, umiarkowana alkaliów, umiarkowana C₃A, duża C₂S.

Średnie początki wiązania cementów porównano dla każdego rodzaju gipsu i przedstawiono niżej według rosnącej wartości początku wiązania z podkreśleniem ważnych aspektów zawartości „gipsu”:

Tablica 7 / Table 7

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 4 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 5 AND GYPSUM A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Falszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial Set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
5A	25,50	165	37	2	5
5B	26,75	150	38	1	3
5C	29,00	195	36	33	92
5D	27,00	180	38	38	100
5E	27,75	155	37	37	100
5F	28,50	180	37	33	89
5G	27,50	175	33	29	88

Cement	Falszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
5A	50+	50+	19	0	50+
5B	50+	25	0	0	50+
5C	50+	42	33	23	50+
5D	50+	50+	48	45	50+
5E	37	22	12	10	50+
5F	43	41	33	29	50+
5G	50+	50+	46	44	50+

purity levels.

2nd – B_{av}, initial set 180 minutes: low anhydrite and carbonates, fairly high clay.

3rd – G_{av}, initial set 185 minutes: low dihydrate gypsum, high anhydrite, high clay.

=4th – C_{av}, initial set 190 minutes: low anhydrite, low calcite, high clay.

=4th – F_{av}, initial set 190 minutes: low anhydrite, lowish calcite, high clay.

6th – D_{av}, initial set 195 minutes: high anhydrite, high calcite.

7th – A_{av}, initial set 205 minutes: low clay, lowish anhydrite and carbonates.

3. Summary of Tests Using Different Clinkers and Gypsums

Note that the terms high, moderate and low refer to each constituent being compared at its normally found level and are not based upon comparisons across the board within each component (clinker or gypsum) of the cement. For instance, in Portland clinkers 1.0% is a high level for alkali, but 58% is a low level for C₃S.

Pierwszy – E_{sr}, początek wiązania 175 min: bardzo czysty gips o małej zawartości zanieczyszczeń.

Drugi – B_{sr}, początek wiązania 180 min: mała zawartość anhydrytu i węglanów, dość duża gliny.

Trzeci – G_{sr}, początek wiązania 185 min:

mała zawartość gipsu dwuwodnego, duża anhydrytu, duża gliny.

=Czwarty – C_{sr}, początek wiązania 190 min:

mała zawartość anhydrytu, mała kalcytu, duża gliny.

=Czwarty – F_{sr}, początek wiązania 190 min:

mała zawartość anhydrytu, dość mała kalcytu, duża gliny.

Szósty – D_{sr}, początek wiązania 195 min:

duża zawartość anhydrytu, duża kalcytu.

Siódmy – A_{sr}, początek wiązania 205 min:

mała zawartość gliny, dość mała anhydrytu i węglanów.

Tablica 8 / Table 8

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 6 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 6 AND GYPSUM A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial Set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
6A	26,75	170	30	1	3
6B	27,00	160	31	3	10
6C	27,50	185	30	20	67
6D	26,50	165	32	10	31
6E	25,75	100	32	3	9
6F	28,75	165	30	1	3
6G	29,25	155	35	7	20

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
6A	50+	16	4	0	50+
6B	50+	38	8	2	50+
6C	50+	48	20	13	50+
6D	50+	43	29	21	50+
6E	50+	50+	38	12	50+
6F	50+	49	23	3	50+
6G	50+	50+	46	9	50+

Tablica 9 / Table 9

ZAPOTRZEBOWANIE WODY DLA UZYSKANIA NORMOWEJ KONSYSTENCJI ZACZYNU CEMENTOWEGO: KAŻDY KLINKIER Z RÓŻNYMI GIPSAMI

WATER CONSISTENCIES: EACH CLINKER WITH DIFFERENT GYPSUM

Cyfry oznaczają rodzaj klinkieru, a litery rodzaj gipsu w wytworzonych cementach

Numbers indicate the clinker types and letters the gypsum types in the cements produced

Użyty cement:

Clinker used:

	1	2	3	4	5	6					
Zapotrzebowanie wody w % dla różnych cementów podane dla każdego rodzaju klinkieru: Water Consistencies (%) for the different cements given under each clinker type:											
1A	26,50	2A	26,00	3A	27,25	4A	28,25	5A	25,50	6A	26,75
1B	27,25	2B	25,25	3B	27,50	4B	28,50	5B	26,75	6B	27,00
1C	26,25	2C	27,50	3C	27,75	4C	28,75	5C	29,00	6C	27,50
1D	25,75	2D	24,00	3D	26,75	4D	27,00	5D	27,00	6D	26,50
1E	–	2E	24,75	3E	25,75	4E	27,50	5E	27,75	6E	25,75
1F	–	2F	27,75	3F	27,75	4F	29,25	5F	28,50	6F	28,75
1G	–	2G	26,50	3G	26,50	4G	28,50	5G	27,50	6G	29,25
Średnia Average	26,50		25,50		27,00		28,25		27,00		27,50

3. Podsumowanie badań z użyciem różnych klinkierów i gipsów

Należy zwrócić uwagę, że określenia: duża zawartość, średnia i mała odnoszą się do porównań ze zwykle spotykanymi zawarto-

It is very clear that both clinker factors and gypsum factors influence early cement hydration, including the propensity or otherwise to stiffen. As a result both water consistency, which influences water demand (an important workability factor), and initial set (a

Tablica 10 / Table 10

ZAPOTRZEBOWANIE WODY DLA UZYSKANIA NORMOWEJ KONSYSTENCJI ZACZYNU CEMENTOWEGO: KAŻDY KLINKIER Z RÓŻNYMI GIPSAMI

CEMENT WATER CONSISTENCIES: EACH GYPSUM WITH DIFFERENT CLINKERS

Cyfry oznaczają rodzaj klinkieru, a litery rodzaj gipsu w wytworzonych cementach

Letters indicate the gypsum types and numbers the clinker types in the cements produced

Użyty cement:

Gypsum used:

	A		B		C		D		E		F		G
Zapotrzebowanie wody w % dla różnych cementów podane dla każdego rodzaju klinkieru Water Consistencies (%) for the different cements given under each gypsum type													
1A	26,50	1B	27,25	1C	26,25	1D	25,75	1E	–	1F	–	1G	–
2A	26,00	2B	25,25	2C	27,50	2D	24,00	2E	264,75	2F	27,75	2G	26,50
3A	27,25	3B	27,50	3C	27,75	3D	26,75	3E	295,75	3F	27,75	3G	26,50
4A	28,25	4B	28,50	4C	28,75	4D	27,00	4E	27,50	4F	29,25	4G	28,50
5A	25,50	5B	26,75	5C	29,00	5D	27,00	5E	27,75	5F	28,50	5G	27,50
6A	26,75	6B	27,00	6C	27,50	6D	26,50	6E	25,75	6F	28,75	6G	29,25
Średnia Average	26,75		27,00		27,75		26,25		26,25		28,50		27,75

Tablica 11 / Table 11

POCZĄTKI WIĄZANIA CEMENTÓW: KAŻDY KLINKIER Z RÓŻNYMI GIPSAMI

CEMENT INITIAL SETTING TIMES: EACH CLINKER WITH DIFFERENT GYPSUMS

Cyfry oznaczają rodzaj klinkieru, a litery rodzaj gipsu w wytworzonych cementach

Numbers indicate the clinker types and letters the gypsum types in the cements produced

Użyty klinkier:

Clinker used:

	1		2		3		4		5		6
Początek wiązania w min dla poszczególnych cementów jest podany dla każdego rodzaju klinkieru Initial setting time (minutes) for the different cements are given under each clinker type											
1A	245	2A	230	3A	200	4A	28,25	5A	25,50	6A	26,75
1B	195	2B	165	3B	220	4B	28,50	5B	26,75	6B	27,00
1C	190	2C	140	3C	255	4C	28,75	5C	29,00	6C	27,50
1D	220	2D	135	3D	270	4D	27,00	5D	27,00	6D	26,50
1E	–	2E	160	3E	225	4E	27,50	5E	27,75	6E	25,75
1F	–	2F	195	3F	225	4F	29,25	5F	28,50	6F	28,75
1G	–	2G	205	3G	205	4G	28,50	5G	27,50	6G	29,25
Średnia Average	215		175		230		28,25		27,00		27,50

ściami danego składnika, a nie są oparte na porównaniach zawartości składników występujących w każdym z dwóch rozważanych składników cementu: klinkieru lub gipsu. Na przykład w klinkierach portlandzkich 1,0% to duża zawartość w przypadku alkaliów, ale 58% to mała zawartość w przypadku C₃S.

Jest jasne, że zarówno parametry klinkieru jak i parametry gipsu wpływają na hydratację cementu w początkowym okresie, w tym na skłonność lub brak skłonności do tężenia. W rezultacie zarówno konsystencja, która wpływa na zapotrzebowanie wody (ważny parametr urabialności), jak i początek wiązania (miara reaktywności cementu szybkotwardniejącego) zależą od odpowiednich składów klinkieru i gipsu.

Co do klinkierów to duża zawartość wolnego wapna i duża zawartość alkaliów sprzyjają przedwczesnemu tężeniu. Wolne wapno reaguje tworząc wodorotlenek: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$; reagując

measure of high early cement reactivity) are dependent upon the respective compositions of the clinker and the gypsum for their overall performance.

For the clinkers, high free lime and high alkali contents favour early stiffening. Free lime reacts by forming the hydroxide $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$, which in reacting with water stiffens the cementitious mix and subsequently enhances formation of the binder C-S-H from C₃S (alite) and also ferrite hydration in addition to C₃A hydration. High alkali contents accelerate C-S-H formation directly, which stiffens up the mix at early stages of hydration.

Ettringite formation can assist stiffening in sulphate-resisting Portland cement (SRPC) and in white Portland cement (WPC) by forming at a slower rate than in ordinary Portland cement (OPC) (8). In the latter most ettringite is formed during the first minute or so of hydration during normal mixing and thus avoiding subsequent

Tablica 12 / Table 12

POCZĄTEK WIĄZANIA CEMENTÓW: KAŻDY GIPS Z RÓŻNYMI KLINKIERAMI
 CEMENT INITIAL SETTING TIMES: EACH GYPSUM WITH DIFFERENT CLINKERS

Cyfry oznaczają rodzaj klinkieru, a litery rodzaj gipsu w wytworzonych cementach

Letters indicate the gypsum types and numbers the clinker types in the cements produced

Użyty gips:

Gypsum used:

	A		B		C		D		E		F		G
Początek wiązania w min dla poszczególnych cementów jest podany dla każdego rodzaju klinkieru: Initial setting times (<i>minutes</i>) for the different cements are given under each clinker type:													
1A	245	1B	195	1C	190	1D	220	1E	–	1F	–	1G	–
2A	230	2B	165	2C	140	2D	135	2E	160	2F	195	2G	205
3A	200	3B	220	3C	255	3D	270	3E	225	3F	225	3G	205
4A	205	4B	185	4C	175	4D	195	4E	205	4F	180	4G	175
5A	165	5B	150	5C	195	5D	180	5E	155	5F	180	5G	175
6A	170	6B	160	6C	185	6D	165	6E	100	6F	165	6G	155
Średnia Average	205		180		190		195		175		190		185

Tablica 13 / Table 13

PRZEDZIAŁY ŚREDNICH CZASÓW WIĄZANIA CEMENTÓW
 RANGES OF AVERAGED SETTING TIMES FOR THE CEMENTS

<ul style="list-style-type: none"> Przedział średnich czasów wiązania cementów z różnymi gipsami = 170–205 minut, co daje całkowitą uśrednioną wariację 35 minut. Range of averaged setting times for cements with different gypsums = 170-205 minutes, thus giving 35 minutes total averaged variation.
<p>Przedział średnich czasów wiązania cementów z różnych klinkierów = 155–230 minut, co daje całkowitą uśrednioną wariację 75 minut.</p> <ul style="list-style-type: none"> Range of averaged setting times for cements with different clinkers = 155-230 minutes, thus giving 75 minutes total averaged variation.
<ul style="list-style-type: none"> Świadczy to o tym, że jakość gipsu wyrażona jego składem mineralnym jest również ważna dla ogólnej jakości cementu, ale jest stosunkowo <i>nieco</i> mniej ważna niż jakość klinkieru (także wyrażona składem mineralnym). This indicates that gypsum quality in terms of mineral composition is also important for overall cement quality, but is relatively <i>somewhat</i> less important than clinker quality (also in terms of mineral composition) in this respect.

z wodą powoduje ono tężenie mieszanki cementowej, a następnie wzmaga tworzenie się C-S-H z C₃S (alitu), a także hydratację żelazianu i C₃A. Duża zawartość alkaliów wyraźnie przyspiesza tworzenie się C-S-H, który powoduje tężenie mieszanki w początkowym stadium hydratacji.

Powstawaniu ettringitu może towarzyszyć tężenie w przypadku cementu portlandzkiego odpornego na siarczan (SRPC) i białego cementu portlandzkiego (WPC), gdyż tworzy on się z mniejszą szybkością niż w zwykłym cemencie portlandzkim (OPC) (8). W tym ostatnim większość ettringitu powstaje mniej więcej w pierwszej minucie hydratacji podczas normalnego mieszania i dzięki temu unika się późniejszego tężenia. W przypadku SRPC i WPC większość ettringitu powstaje już po wstępnym zmieszaniu i w tej sytuacji tężenie powodowane tworzeniem się ettringitu może być ważnym czynnikiem w początkowym okresie hydratacji. *Mała zawartość wolnego wapna, jak w portlandzkich cementach wiertniczych odpornych na siarczan, takich jak cementy klas G i H, ogranicza szybkość, z jaką może się tworzyć ettringit, ponieważ w tym przypadku większa jego część powstaje z żelazianu, a nie z C₃A, co redukuje do minimum możliwość pojawienia się przedwczesnego tężenia powodowanego powstawaniem ettringitu.*

stiffening. With SRPC and WPC much of this ettringite forms subsequent to initial mixing and thus stiffening due to ettringite being formed can be an important factor during early hydration. *Low free lime, as in SRP oilwell cements like Class G and H, restricts the rate at which ettringite can be formed, since most arises from ferrite and not from C₃A here, and therefore minimises the advent of early stiffening from ettringite formation.*

For the gypsums, the presence of anhydrite (otherwise known as β-CaSO₄, natural or insoluble anhydrite) is beneficial for alleviating or minimising the propensity to stiffen. This action results from anhydrite reacting directly to form gypsum and not passing through the hemihydrate stage, thereby diluting the effect of gypsum that has been dehydrated to hemihydrate rehydrating back to the more insoluble dihydrate gypsum.

Clay minerals can cause severe stiffening and impart a much greater water demand to the cement. Not only do they cause false set when the clinker-gypsum grinding temperature is 120°C, but at lower temperatures (even worse), such as 90°C (see next section) flash set can arise from the water sorption effects of the clay minerals, with montmorillonite being worse than illite. Hence high

Co do gipsów, to obecność anhydrytu (skądinąd znanego jako β -CaSO₄, anhydryt naturalny lub anhydryt nierozpuszczalny) jest korzystna dla złagodzenia lub zredukowania do minimum skłonności do tężenia. To działanie wynika z tego, że anhydryt reaguje przechodząc bezpośrednio w gips, nie przechodząc przez stadium gipsu półwodnego, osłabiając przez to wpływ gipsu który odwodnił się do gipsu półwodnego i uwodnił z powrotem do słabiej rozpuszczalnego gipsu dwuwodnego.

Minerały ilaste mogą wywoływać intensywne tężenie cementu i zwiększyć znacznie jego zapotrzebowanie wody. Nie tylko powodują one fałszywe wiązanie kiedy temperatura mielenia klinkieru z gipsem wynosi 120°C, ale nawet gorzej jest w niższych temperaturach, takich jak 90°C (patrz następny rozdział), kiedy może zajść błyskawiczne wiązanie, wywołane zjawiskiem sorpcji wody w minerałach ilastych, przy czym montmoryllonit jest groźniejszy niż illit. A zatem stosowanie gipsów o dużej zawartości gliny nie jest zalecane w przypadku cementów które mają mieć dobrą urabialność, takich jak cementy wiertnicze.

Węglany i kwarc nie wywołują przedwczesnego tężenia przy zawartościach normalnie spotykanych w cementach i generalnie nie są szkodliwe.

4. Dodatkowe doświadczenia

Podane wyżej wyniki pokazują, że naturalny anhydryt w gipsie jest korzystny dla urabialności cementu, podczas gdy minerały ilaste są szkodliwe. By uzyskać lepszą ocenę wpływu zanieczyszczeń w gipsie na skłonność cementu do przedwczesnego tężenia przeprowadzono kilka dalszych doświadczeń. W badaniach tych zastosowano cement 3E, który dla celów porównawczych zawiera czysty gips.

Dodatki zanieczyszczeń do gipsu wprowadzono w ilości 30% masowych, tak by zapewnić wpływ różnych minerałów na przedwczesne tężenie. Przeprowadzono oznaczenia początku wiązania oraz badania fałszywego wiązania zaprawy według normy ASTM C451. Opisane tu cementy doświadczalne zostały – podobnie jak inne opisane w tej pracy – zmielone do powierzchni 330 m²/kg i zawierały 2,4% SO₃. Jednak w badaniach tych prze-miały klinkieru z gipsem były przeprowadzane w 90°C (przed całkowitym rozkładem gipsu na gips półwodny) i w 120°C (kiedy nie pozostało już nic gipsu dwuwodnego), dla celów porównawczych.

Wyniki podano w tablicy 14.

Wyniki te są bardzo interesujące i mogą być podsumowane następująco:

Mielone w 90°C nie wykazały dostrzegalnego tężenia: cement kontrolny (z czystym gipsem) oraz cementy z dodatkiem kalcytu, magnezytu, naturalnego anhydrytu i kwarcu. Minerały ilaste powodowały intensywne tężenie, które nie zniknęło przy powtórnym wymieszaniu, lecz prowadziło do szybkiego (błyskawicznego) wiązania, przy czym montmoryllonit wpływał stosunkowo silniej niż

clay-containing gypsums are not to be recommended in cements that need very good workability characteristics, such as oilwell cements.

The carbonates and quartz do not appear to have adverse effects upon early stiffening at the levels normally encountered in the cements and are generally not harmful.

4. Additional Experimentation

The above results show that natural anhydrite in gypsum is beneficial to cement workability, whilst clay minerals are detrimental. In order to obtain a better appreciation of the effects of impurities in gypsum upon the propensity of the cement to stiffen up, some further experiments have been undertaken. These have been based upon cement 3E, which contains a pure gypsum for reference purposes.

Impurity additions to the gypsum were made at the 30% wt level, so as to ascertain the effects of the different minerals on early stiffening. Initial setting time and ASTM C451 false set mortar tests were carried out. The experimental cements described here had, like the others described in this report, been ground to the surface area 330 m²/kg and SO₃ content of 2.4%. However, in these experiments the clinker-gypsum grinds were carried out at both 90°C (before gypsum has fully decomposed to hemihydrate) and 120°C (when no residual dihydrate gypsum is left) for comparison purposes.

The results are summarised in Table 14 below.

The results are very interesting and can be summarised thus:

At 90°C there is no appreciable stiffening from the control cement (with pure gypsum), or those cements with calcite, magnesite, natural anhydrite, or quartz additions. The clay minerals revealed severe stiffening which was not dispersed upon remixing, thus giving quick (or flash) set, with montmorillonite being relatively worse than illite. The water consistency was much higher for the cements when the clays were present. For the other gypsum impurities (calcite, magnesite, natural anhydrite and quartz) the water demand was barely affected. Calcite and magnesite had a slight acceleratory effect upon initial setting, whilst natural anhydrite and quartz were effectively neutral in this respect. The high water demand and severe stiffening shown by the clay minerals is due to their sorption of water in competition with water being needed to 'lubricate' the cement particles for setting and hardening to take place.

At 120°C, with no residual dihydrate gypsum remaining, a different situation mostly arose. Only natural anhydrite gave 'protection' against stiffening, with severe false set being present in the other instances, including the clay minerals. The latter were actually worse in propensity to stiffen at 90°C than at 120°C, presumably because of loss in competition for water as a result of decreased sorption at 120°C. Initial set was again slightly accelerated

illit. Zapotrzebowanie wody było znacznie większe dla cementów w których obecny był dodatek minerałów ilastych. W przypadku innych zanieczyszczeń gipsu (kalcytu, magnezytu, naturalnego anhydrytu i kwarcu) wpływ na zapotrzebowanie wody był ledwie zaznaczony. Kalcyt i magnezyt miał lekko przyspieszający wpływ na początek wiązania, podczas gdy naturalny anhydryt i kwarc były pod tym względem obojętne. Duże zapotrzebowanie wody i intensywne tężenie wykazywane przez cementy z dodatkiem minerałów ilastych spowodowane było sorpcją wody przez te minerały, stanowiącą konkurencję w stosunku do wody potrzebnej do „smarowania” cząstek cementu, by nastąpiło wiązanie i twardnienie.

W 120°C, kiedy nie pozostał już resztkowy gips dwuwodny, mamy przeważnie do czynienia z odmienną sytuacją. Tylko naturalny anhydryt dawał „ochronę” przed tężeniem, przy czym w pozostałych przypadkach, w tym przy dodatku minerałów ilastych, występowało intensywne wiązanie błyskawiczne. Minerale ilaste zwiększały nawet bardziej skłonność do tężenia w 90° niż w 120°C, przypuszczalnie w wyniku zmniejszonej sorpcji w 120°C i braku konkurencji wobec wody. Początek wiązania był znowu nieco przyspieszany przez kalcyt i magnezyt, podczas gdy wpływ naturalnego anhydrytu i kwarcu był obojętny. Minerale ilaste wykazywały lekkie działanie opóźniające początek wiązania.

Doświadczenia te wyraźnie pokazują, że dla poprawy odporności na tężenie najlepszy jest naturalny anhydryt stosowany w połączeniu z gipsem. Minerale ilaste mają szczególną skłonność do wywoływania intensywnego tężenia, podczas gdy kwarc, kalcyt i magnezyt robią to tylko wtedy kiedy resztkowy gips dwuwodny jest jeszcze obecny w cemencie (jak w 90°C). Zasadniczą sprawą dla produkcji cementu dobrej jakości jest utrzymywanie optymalnie niskich temperatur w młynie do cementu.

Należy zauważyć, że anhydryt, choć ma podobną ogólną rozpusz-

Tablica 14 / Table 14

WŁASNOŚCI CEMENTÓW ZAWIERAJĄCYCH ZANIECZYSZCZENIA (SPORZĄDZONYCH Z CEMENTU 3E ZAWIERAJĄCEGO CZYSTY GIPS)
 PROPERTIES OF CEMENTS CONTAINING GYPSUM IMPURITIES (BASED UPON CEMENT 3E CONTAINING A PURE GYPSUM)

Minerał stanowiący zanieczyszczenie (30% masy gipsu) Impurity Mineral (30% by weight of gypsum)	Oznaczenie czasu wiązania wg BS12 BS12 setting time set		Fałszywe wiązanie wg ASTM C359 – zaprawa ASTM C359 False Set Mortar Zagłębienie, mm Penetration, mm					Powtórne wymieszanie Remix
	Zapotrz. wody % Water Consistency %	Początek wiązania min Initial Set minutes	3 min	5 min	8 min	11 min		
Przemiał w 90°C 90°C Grind								
–	24,50	270	50+	49	48	47	50+	
Kalcyt Calcite	24,75	245	50+	48	48	46	50+	
Magnezyt Magnesite	24,75	255	50+	47	47	46	50+	
Anhydryt Anhydrite	24,75	275	50+	49	49	47	50+	
Illit Illite	27,25	285	7	5	3	2	5	
Monmoryllonit Montmorillonite	27,75	290	4	2	1	0	3	
Kwarc Quartz	24,75	265	50+	48	47	46	50+	
Przemiał w 120°C 120°C Grind								
–	25,00	210	50+	0	0	0	50+	
Kalcyt Calcite	25,25	195	50+	0	0	0	50+	
Magnezyt Magnesite	25,00	200	50+	0	0	0	50+	
Anhydryt Anhydrite	25,25	205	50+	47	46	46	50+	
Illit Illite	26,75	220	50+	1	0	0	50+	
Montmoryllonit Montmorillonite	27,00	25	50+	0	0	0	50+	
Kwarc Quartz	25,25	205	50+	0	0	0	50+	

by calcite and magnesite, with natural anhydrite and quartz having a neutral effect. The clay minerals showed slight retardation towards initial set here.

These experiments clearly show that for improving resistance to stiffening, natural anhydrite is best used in combination with gypsum. Clay minerals are particularly prone to giving severe stiffening, whilst quartz, calcite and magnesite only do so when residual dihydrate gypsum is still present in the cement (as at 90°C). Keeping cement mill grinding temperatures optimally low is essential for producing good quality cement.

Note that anhydrite, although having a similar overall solubility to dihydrate gypsum, actually has a more sluggish rate of solution. This means that 100% replacement of gypsum by pure anhydrite might give rise to flash set because of delays in the sulphate solu-

czalność co gips dwuwodny, ma jednak mniejszą szybkość rozpuszczania. Oznacza to, że zastąpienie w 100% gipsu przez czysty anhydryt może prowadzić do błyskawicznego wiązania, gdyż spowolnienie rozpuszczania siarczanu opóźnia regulację wiązania. Ponadto anhydryt trudniej się miele niż gips z powodu braku wody, która zawarta w hydracie może działać jak dodatek ułatwiający mielenie. *Tak więc ilość anhydrytu jest zwykle ustalana tak, by zastąpił on gips w stosunku masowym 50/50 i w praktyce stosunek ten rzadko przekracza 75/25.*

5. Obliczanie „metodą Bogue'a” składu mineralnego surowych gipsów

Skład mineralny surowych gipsów może być obliczony z analizy chemicznej i procedura tych obliczeń jest tu podana (7). Składy niektórych minerałów znajdujących w naturalnych gipsach jako zanieczyszczenia są podane w tabelicy 15. Metoda obliczania jest zilustrowana danymi analitycznymi podanymi w tabelicy 2 dla gipsu D, który ma dużą zawartość naturalnego anhydrytu i węglanów.

Półwodny siarczan wapniowy (basanit) nie jest uwzględniony w tym obliczeniu, ponieważ w naturze został on znaleziony tylko w rzadkich osadach wulkanicznych, a nie w złożach gipsu.

Etap 1

Strata przy ogrzewaniu przez 1 godzinę w 50°C:

Podaje ona zawartość wilgoci. Tak więc **wilgoć = 0,4%**.

Etap 2

Strata przy ogrzewaniu przez 1 godzinę w przedziale temperatur 50°–250°C:

- Ogrzewanie to może być przeprowadzone albo w 250°C na próbce ze Etapu 1, albo przez ogrzewanie świeżej próbki w 250°C i odjęcie straty w 50°C by uzyskać stratę przy ogrzewaniu w przedziale 50°–250°C.
- Strata w przedziale 50°–250°C odpowiada reakcji: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, z czego można znaleźć ilość samego gipsu dwuwodnego ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Strata w przedziale 50°–250°C wynosi 9,9% i, ponieważ zawartość wody w czystym gipsie wynosi 20,93%, ilość obecnego tu **gipsu dwuwodnego** wynosi $9,9 \times 100/20,93 = 47,3\%$.

Etap 3

Obliczenie anhydrytu:

- Z wyniku uzyskanego w Etapie 2 znajduje się ilość SO_3 w $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Różnica pomiędzy tą wartością i całkowitą ilością SO_3 uzyskaną z analizy chemicznej gipsu odpowiada SO_3 z naturalnego anhydrytu (CaSO_4); można zatem w ten sposób obliczyć ilość naturalnego anhydrytu.

bility delaying set regulation. Also, anhydrite is more difficult to grind than gypsum because of the lack of hydrate water that can function as a grinding aid. *So anhydrite levels are commonly set at 50/50 wt replacement of gypsum and rarely exceed 75/25 in practice.*

5. 'Bogue Style' Calculation for Evaluating Mineral Compositions of Raw Gypsums

Mineralogical compositions for raw gypsums can be calculated from the chemical analysis and the procedure is shown here (7). The compositions of some minerals found as impurities in natural gypsums are shown in Table 15 below. The calculation method is illustrated with analytical data obtained for the gypsum D in Table 2, which has high natural anhydrite and carbonate contents.

Calcium sulphate hemihydrate (bassanite) is not included in this calculation, as it is only found in nature in rare volcanic deposits and not in normal gypsum deposits.

Stage 1

Loss on heating for 1 hour at 50°C:

This gives the moisture content. Thus **moisture = 0.4%**.

Stage 2

Loss on heating for 1 hour at 50–250°C:

- This can be carried out either at 250°C on the sample from Stage 1, or by heating a fresh sample at 250°C and deducting the loss on heating at 50°C to obtain the 50–250°C loss on heating.
- The 50–250°C loss corresponds to the reaction: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, from which the quantity of dihydrate gypsum itself ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) can be derived.
- Loss at 50–250°C is 9.9% and, since water content of pure gypsum is 20.93%, the amount of **dihydrate gypsum** present here is $9.9 \times 100/20.93 = 47.3\%$.

Stage 3

Anhydrite calculation:

- From the Stage 2 result the amount of SO_3 as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is deduced.
- The difference between this value and the total SO_3 obtained from chemical analysis of the gypsum corresponds to SO_3 ex natural anhydrite (CaSO_4), thus enabling the quantity of natural anhydrite to be calculated.
- Natural hemihydrate (bassanite) is very rare and does not occur in natural gypsum deposits used for cement manufacture, and hence does not interfere with this calculation.
- Gypsum contains 46.50% SO_3 . Thus SO_3 in gypsum = $47.3 \times 46.50/100 = 22.0\%$. Total $\text{SO}_3 = 35.3\%$. Hence SO_3 as anhydrite = $35.3 - 22.0 = 13.3\%$.

- Naturalny gips półwodny (basanit) jest bardzo rzadki i nie występuje w złożach naturalnego gipsu używanego w produkcji cementu, a zatem nie przeszkadza w tym obliczeniu.
- Gips zawiera 46,50% SO₃. Tak więc SO₃ w gipsie = $47,3 \times 46,50/100 = 22,0\%$. Całkowita zawartość SO₃ = 35,3%. Stąd SO₃ w anhydrycie = $35,3 - 22,0 = 13,2\%$.
- Anhydryt zawiera 58,81% SO₃. A zatem obecny **anhydryt** = $13,3 \times 100/58,81 = 22,6\%$.

Etap 4

Obliczenie kalcytu:

- Obliczone być mogą ilości CaO z CaSO₄·2H₂O i CaO z CaSO₄.
- Różnica pomiędzy sumą tych dwóch wartości i całkowitą ilością CaO otrzymaną z analizy daje pozostałą ilość CaO, z której część albo całość może się połączyć z CO₂ i utworzyć kalcyt (CaCO₃).
- Przez dopasowanie tej wartości CaO i wyniku analitycznego oznaczenia CO₂ obliczyć można zawartość kalcytu.
- Ponieważ zawartość gipsu = 47,3%, a 32,57% gipsu to CaO, ilość CaO z gipsu = $22,6 \times 32,57/100 = 15,4\%$.
- Zawartość anhydrytu = 22,6% a sam anhydryt zawiera 41,19% SO₃. Tak więc ilość CaO z anhydrytu = $22,6 \times 41,19/100 = 9,3\%$.
- Ilość CaO związanego jako anhydryt i gips = $15,4 + 9,3 = 24,7\%$.
- Całkowita ilość CaO w próbce = 37,7%
- A zatem ilość pozostałego CaO = $37,7 - 24,7 = 13,0\%$.
- Kalcyt zawiera 56,03% CaO i 43,97% CO₂.
- Jeżeli wszystkie ten pozostały CaO może się związać z CO₂ by utworzyć kalcyt, zawartość kalcytu będzie $13,0 \times 100/56,03 = 23,2\%$.
- 23,2% kalcytu odpowiada zawartości CO₂ $23,2 \times 43,97/100 = 10,2\%$, co nie powinno przekraczać uzyskanej analitycznie zawartości CO₂ 10,5%.
- Tak więc zawartość **kalcytu** wynosi **23,2%**.

Etap 5

Obliczenie magnezytu:

- Cały pozostały CO₂ może być zbilansowany z MgO i w ten sposób może być otrzymana zawartość magnezytu (MgCO₃).
- Całkowita ilość CO₂ = 10,5%. Tak więc CO₂ w kalcyte = 10,2%.
- Tak więc CO₂ w magnezycie = 0,3%.
- Magnezyt zawiera 52,19% CO₂.
- A zatem zawartość **magnezytu** = $0,3 \times 100/52,19 = 0,6\%$.

Etap 6

Pozostały materiał jest wyznaczany z różnicy:

- Anhydryt zawiera 58,81% SO₃. Thus **anhydryt** present = $13,3 \times 100/58,81 = 22,6\%$.

Stage 4

Calcite calculation:

- The quantities of CaO ex CaSO₄·2H₂O and CaO ex CaSO₄ can then be calculated.
- The difference between the sums of these two values and the total CaO obtained upon analysis gives the residual amount of CaO, some or all of which is available for combining with CO₂ to give calcite (CaCO₃).
- By matching this value for CaO and the analytical result for CO₂, the calcite content can be calculated.
- Since gypsum content = 47.3% here and 32.57% of gypsum is CaO, the amount of CaO ex gypsum = $22.6 \times 32.57/100 = 15.4\%$.
- Anhydrite content = 22.6% and anhydrite itself contains 41.19% SO₃. Thus amount of CaO ex anhydrite = $22.6 \times 41.19/100 = 9.3\%$.
- Amount of CaO combined as anhydrite and gypsum = $15.4 + 9.3 = 24.7\%$.
- Total CaO in sample = 37.7%.
- Thus quantity of CaO remaining = $37.7 - 24.7 = 13.0\%$.
- Calcite contains 56.03% CaO and 43.97% CO₂.
- If all this remaining CaO could combine with CO₂ to form calcite, the calcite content would be $13.0 \times 100/56.03 = 23.2\%$.
- 23.2% calcite corresponds to a CO₂ content of $23.2 \times 43.97/100 = 10.2\%$, which does not exceed the analytical figure for CO₂ of 10.5%.
- Therefore **calcite** content is **23.2%**.

Stage 5

Magnesite calculation:

- Any residual CO₂ can be equated with some of the MgO and a value of magnesite (MgCO₃) thereby obtained.
- Total CO₂ = 10.5%. So, CO₂ as calcite = 10.2%.
- Thus CO₂ as magnesite = 0.3%.
- Magnesite contains 52.19% CO₂.
- Thus **magnesite** content = $0.3 \times 100/52.19 = 0.6\%$.

Stage 6

Residual material is determined by difference:

- Summation of the percentages for gypsum, anhydrite, calcite, magnesite and moisture enables the quantity of residual material (clay etc.) to be calculated.
- Gypsum + Anhydrite + Calcite + Magnesite + Moisture = $47.3 + 22.6 + 23.2 + 0.6 + 0.4 = 94.1\%$.

- Zsumowanie procentowych zawartości gipsu, anhydrytu, kalcytu, magnezytu i wilgoci pozwala obliczyć ilość pozostałego materiału (gliny itd.).
- Gips + anhydryt + kalcyt + magnezyt + wilgoć = 47,3 + 22,6 + 23,2 + 0,6 + 0,4 = 94,1%.
- A więc **pozostały materiał** (glina, skaleń, kwarc itd.) = 100 - 94,1 = **5,9%**.

Etap 7

Skład mineralny gipsu można teraz zestawić w tabeli:

	% masowe
CaSO ₄ ·2H ₂ O	47,3
CaSO ₄	22,6
CaCO ₃	23,2
MgCO ₃	0,6
Wilgoć	0,4
Glina itp.	5,9

UWAGI

Podana metoda obliczania składu mineralnego surowego gipsu jest tylko przybliżona, z wielu powodów:

- Od czasu do czasu występuje znaczny udział straty przy ogrzewaniu w przedziale temperatur 50°–250°C, która odpowiada wodzie z minerałów ilastych, zwłaszcza przy dużej zawartości zanieczyszczeń (takiej jak 35% lub więcej). Jeżeli wartość dla SO₃ obliczona tym sposobem przekracza całkowitą oznaczoną zawartość SO₃, albo jeżeli wartość dla CaO z CaSO₄·2H₂O przekracza całkowitą zawartość CaO, strata pochodząca od minerałów ilastych może być skompensowana, choć może w tych przypadkach występować niepewność co do poprawności wyników obliczenia zawartości gipsu i anhydrytu.
- MgCO₃ może być obecny nie tylko jako magnezyt, ale w połączeniu z CaCO₃ także jako dolomit CaMg(CO₃)₂. Jeżeli obecny jest dolomit, a nie magnezyt, wówczas skład mineralny może być wyliczony. Gdyby obecny był i dolomit i magnezyt, wówczas mogłoby nie być możliwe ścisłe ustalenie rzeczywistego podziału węglanu pomiędzy kalcyt, dolomit i magnezyt przez samo obliczenie.
- Zawartości różnych minerałów ilastych, skaleni, kwarcu itd. nie można oddzielnie obliczyć stosując to postępowanie i wszystkie one są potraktowane razem jako „glina itd.”.
- Gdyby znaczne ilości CaO były związane w pozostałym materiale „glina itd.”, ilość pozostałego CaO w Etapie 4 podanym wyżej może przekraczać to co może być związane z całym obecnym CO₂. W takim przypadku najprawdopodobniej na zawartość MgCO₃ uzyskana zostanie z obliczeń wartość zerowa, nawet jeżeli w rzeczywistości są obecne małe ilości tego minerału.
- Podana metoda obliczeń może być także stosowana do gipsów będących przemysłowymi produktami ubocznymi i wów-

- Therefore **Residual Material** (clays, feldspars, quartz etc.) = 100 - 94.1 = **5.9%**.

Stage 7

The mineral composition of the gypsum can now be tabulated:

	% wt
CaSO ₄ ·2H ₂ O	47.3
CaSO ₄	22.6
CaCO ₃	23.2
MgCO ₃	0.6
Moisture	0.4
Clay etc.	5.9

COMMENTS

This method for calculating the mineral compositions of raw gypsums is only approximate for a number of reasons:

- There is occasionally a significant contribution to loss-upon-heating at 50–250°C from water ex clay minerals, particularly at larger impurity levels (such as ca. 35% or more). If the value for SO₃ calculated by this means exceeds the total SO₃ determined, or if the value for CaO ex CaSO₄·2H₂O exceeds the total CaO, the loss from the clay minerals can be compensated for, although there may be some uncertainty about the true results for calculating the dihydrate gypsum and anhydrite contents in such instances.
- MgCO₃ can be present not only as magnesite but in combination with CaCO₃ as dolomite CaMg(CO₃)₂. If just dolomite is present, and not magnesite, then the mineral composition can be calculated. Should both dolomite and magnesite be present, then reliable proportioning of carbonate between calcite, dolomite and magnesite might not be possible to achieve accurately by calculation alone.
- Different clay minerals, feldspars, quartz etc. cannot be separately calculated by this procedure and are all 'lumped' together as clay etc.
- Should there be significant quantities of CaO combined in the 'clay etc.' residual material, the amount of residual CaO in Stage 4 above might exceed that which can combine with all the CO₂ present. In such an instance, a zero level will most likely be computed for MgCO₃ content, even though there may actually be small quantities of the latter present.
- This calculation method can also be applied to by-product gypsums and appropriate allowances made in the calculations for residual CaF₂ in fluorogypsum, Ca₃(PO₄)₂ in phosphogypsum, H₃BO₃ in borogypsum etc.
- Nevertheless, despite its approximations, this method is valuable for giving an assessment of raw gypsum composition and for indicating any significant variations in composition between different consignments of gypsum supplied.

czas należy uwzględnić odpowiednie pozycje obliczania resztkowego CaF_2 w fluorogipsie, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w fosfogipsie, H_3BO_3 w borogipsie itd.

- Niemniej jednak, mimo zastosowanych przybliżeń, metoda ta jest cenna, gdyż pozwala na ocenę składu surowego gipsu i wykazuje wszelkie istotne różnice składu pomiędzy dostarczonymi partiami gipsu.

6. Laboratoryjne oznaczanie stosunku gipsu do anhydrytu w dostawach gipsu (lub anhydrytu)

W cementowniach prowadzi się zwykle oznaczanie zawartości SO_3 w dostawach gipsu, a także w dostawach anhydrytu, jeżeli jest on stosowany w produkcji cementu (zwykle w ilościach 25–50% masy gipsu) by złagodzić przedwczesne tężenie. Ponieważ zarówno gips jak i anhydryt mogą zawierać zanieczyszczenia (jak również siebie nawzajem), może być przydatne dysponowanie prostą próbą laboratoryjną pozwalającą kontrolować zawartość SO_3 w tych minerałach, by ułatwić poprawne zestawianie proporcji przy mieleniu klinkieru z gipsem dla zapewnienia optymalnej zawartości SO_3 w cemencie (7).

Oznaczyć zawartość SO_3 stosując zwykłą procedurę analityczną.

Oznaczyć stratę przy ogrzewaniu przez jedną godzinę w 50°C by otrzymać wilgoc resztkową.

Oznaczyć stratę przy ogrzewaniu w 250°C . Po odjęciu wilgoci resztkowej wyznaczyć pozostałą utratę wody należącej do gipsu który uległ dehydratacji do gipsu półwodnego: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ i wyznaczyć ilość gipsu i SO_3 należącego do gipsu. Pozostały SO_3 może być przypisany do SO_3 .

Po obliczeniu zawartości wilgoci, gipsu i anhydrytu resztę można przypisać glinie, kwarcowi, węglanowi itd.

Należy zwrócić uwagę, że gipsy zawierają zwykle trochę anhydrytu. Także anhydryty (zwłaszcza minerały naturalne) zawierają zwykle pewną ilość gipsu.

Zawartość siarczanu w klinkierze zwykle może być pominięta w tych obliczeniach, ponieważ jest go znacznie mniej niż w gipsie i anhydrycie. Jeżeli są wątpliwości, kiedy zawartość SO_3 w klinkierze jest duża (powiedzmy powyżej 1,0%), może być ona ujęta w oznaczeniach analitycznych.

7. Laboratoryjna metoda oznaczania stanu zdehydratyzowania gipsu w cementach

Stan zdehydratyzowania gipsu w cementach portlandzkich może być oznaczony za pomocą termogravimetrii (TG), przy użyciu specjalnego pojemnika z wytwarzaniem własnej atmosfery (SGA) (9). Ten pojemnik SGA ma tylko wąski wylot, który pozwala rozkładającemu się gipsowi utrzymywać się w zakresie temperatur przez pewien czas w atmosferze pary wodnej. Tak więc z rozkładającego się gipsu powstaje gips półwodny, istnieje w swym za-

6. Laboratory Test to Determine Gypsum-Anhydrite Ratios in Gypsum (and Anhydrite) Consignments

At cement works SO_3 contents are normally undertaken on gypsum deliveries and upon anhydrite deliveries as well, when they are used in cement manufacture (commonly at levels 25–50% wt of gypsum) to alleviate early stiffening. Since both gypsum and anhydrite can contain impurities (including each other), it can be useful having a simple laboratory test to check on SO_3 levels in these minerals to facilitate correct proportioning during clinker-gypsum grinding for optimum cement SO_3 content (7).

Determine SO_3 by the normal analytical procedure(s).

Loss on heating 1 hour at 50°C to measure residual moisture.

Loss upon heating at 250°C . After subtracting residual moisture, apportion the remaining water loss to gypsum becoming dehydrated to the hemihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O}$ and evaluate amount of gypsum and SO_3 apportioned to gypsum. The remaining SO_3 can be apportioned to anhydrite.

Having evaluated moisture, gypsum and anhydrite, the remainder can be attributed to clays, quartz, carbonate etc.

NOTE that gypsums usually contain some anhydrite. Also, anhydrites (particularly the natural minerals) normally contain some gypsum.

Clinker sulphate contents can usually be ignored in these calculations, because their levels are so much smaller than those of gypsum and anhydrite. If in doubt, when clinker SO_3 levels are high (say, above 1.0%), they can be included in the analytical determination.

7. Laboratory Method for Determining State of Gypsum Dehydration in Cements

State of gypsum dehydration in portland cements can be determined by thermogravimetry (TG), using a special self generating atmosphere (SGA) container (9). This SGA container has only a narrow exit, which allows the decomposing gypsum to exist through a temperature range for a while in an atmosphere of water vapour. Thus hemihydrate is formed from the decomposing gypsum, exists over its stability range and then undergoes further decomposition to soluble anhydrite and eventually to insoluble anhydrite.

The advantage of the SGA technique is that in cements where partial decomposition of gypsum has taken place during the grinding of clinker with gypsum, the quantities of the residual gypsum and of hemihydrate can be calculated. The accuracy for % SO_3 as gypsum is around ± 0.01 n the calculated percentage. However, the value for hemihydrate is much less reliable because:

a) Dehydration of gypsum during grinding can proceed to a calcium sulphate composition below $0.5\text{H}_2\text{O}$ in the 'soluble anhydrite'

kresie stabilności, a następnie ulega dalszemu rozkładowi na anhydryt rozpuszczalny i ewentualnie anhydryt nierozpuszczalny.

Zaletą metody SGA jest to, że można obliczyć ilości resztkowego gipsu i gipsu półwodnego w cementach, w których w czasie mielenia klinkieru z gipsem zaszedł częściowy rozkład gipsu. Dokładność oznaczenia zawartości procentowej SO_3 jako gipsu jest około $\pm 0,01$ obliczonej zawartości procentowej. Jednak wartość dla gipsu półwodnego jest znacznie mniej pewna, ponieważ:

a) Dehydratacja gipsu podczas mielenia może przebiec do składu siarczanu wapniowego poniżej $0,5\text{H}_2\text{O}$ w zakresie „rozpuszczalnego anhydrytu”.

b) Oddawanie wody przez gips półwodny może się zacząć w niektórych przypadkach zanim ostatecznie odpędzona zostanie cała woda z dehydratacji gipsu dwuwodnego do półwodnego, zwłaszcza gdy w cemencie występują obok siebie gips i anhydryt. Zwykle zapobiega temu SGA, ale nie we wszystkich przypadkach w całości.

Oznaczenia rozpuszczalnych w wodzie alkaliów mogą być wykorzystane do obliczenia SO_3 obecnego nominalnie jako Na_2SO_4 i K_2SO_4 , a cały pozostały SO_3 nie wchodzący w skład gipsu, gipsu półwodnego, siarczanu sodu i siarczanu potasu może być przypisany anhydrytowi (naturalnemu lub „nierozpuszczalnemu”). Przydzielenie zawartości gipsu półwodnego z powrotem gipsowi i użycie tej ostatniej wielkości z całą pozostałą zawartością gipsu dwuwodnego powinno umożliwić otrzymanie stosunku gipsu wyjściowego do anhydrytu w cemencie. Jeżeli temperatury na wlocie i na wylocie z młyna nie przekraczają około 120°C , nie powinno być znaczących ilości „anhydrytu rozpuszczalnego”, który mógłby wprowadzać pewne wątpliwości przy przypisywaniu wody gipsowi półwodnemu.

8. Wnioski

- Jakość gipsu wywiera wpływ na jakość cementu. Ta ostatnia zależy nie tylko od jakości klinkieru i temperatury przemiału klinkieru z gipsem.
- Gips może mieć duży wpływ na urabialność i przebieg przedwczesnego tężenia hydratyzujących cementów. Na przykład anhydryt może być korzystny, gdyż łagodzi fałszywe wiązanie. Węglany takie jak kalcyt, dolomit i magnezyt, a także kwarc, mają minimalny wpływ na tężenie, przeciwnie niż minerały ilaste, o ile ich ilości nie są duże, gdyż wówczas mogą mieć niekorzystny wpływ na zapotrzebowanie wody. Złuszczają montmorillonity i illity powodują intensywne fałszywe wiązanie gdy nie ma już gipsu dwuwodnego w młynie przemielałym klinkier z gipsem, jak ma to miejsce w 120°C .
- Jednak te minerały ilaste są nawet silniejsze działanie ułatwiające błyskawiczne wiązanie przy niższych temperaturach przemiału, jak na przykład 90°C , w ponieważ własności sorpcyjne tych właśnie rozważanych minerałów powodują, że chłoną one wodę, co stanowi konkurencję dla zużywania dodawanej wody

te' range.

b) Loss of water ex hemihydrate may actually begin in some instances before all water is finally expelled as the gypsum dehydrates to hemihydrate, especially when both gypsum and hemihydrate coexist in the cement. Normally this is prevented by the SGA, but not in its entirety on all occasions.

Water soluble alkali determinations can be used to calculate SO_3 present nominally as Na_2SO_4 and K_2SO_4 , and any remaining SO_3 not allowed for as gypsum, hemihydrate, sodium sulphate and potassium sulphate can be apportioned to anhydrite (natural or 'insoluble'). Apportioning the hemihydrate content back to gypsum and using the latter figure with any residual dihydrate gypsum content, should enable a ratio of original gypsum-to-anhydrite in the cement to be obtained. If the mill inlet and exit temperatures do not exceed ca. 120°C , then no significant quantities of 'soluble anhydrite' should be present, which would present some uncertainties to the apportioning of water to hemihydrate.

8. Conclusions

- Gypsum quality makes an impact upon overall cement quality. The latter is not governed just by clinker quality and the clinker-gypsum grinding temperature.
- Gypsum can have a big influence on workability and early stiffening characteristics of hydrating cements. For example, anhydrite can be beneficial by alleviating false set. Carbonates like calcite, dolomite and magnesite and also quartz have a minimal impact upon stiffening, unlike clay minerals, unless quantities are high when water demand might be adversely affected. Montmorillonites in particular and illites give severe false set when there is no longer any dihydrate gypsum left in the clinker gypsum grinding mill, as at 120°C .
- However, these clay minerals are even worse at lower grinding temperatures like 90°C in facilitating flash set, because the sorption properties of the particular clay in question sorb water, which is in competition with water addition for 'lubrication' of the cement mix necessary for giving good workability. Clay mineral levels of over 10% by weight of gypsum are not recommended for use in Portland cement production because of the likely adverse effects upon water demand and the setting characteristics.
- Clinker quality can impose its presence on the gypsum, particularly at high free lime and alkali levels, which can adversely affect the setting characteristics of the cement.
- Pure gypsum at the 98% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wt level for instance is fine if there is still some residual gypsum present in the grinding mill, so that it can act as a surface for smooth nucleation for hemihydrate conversion into gypsum. However, if pure gypsum is fully hydrated then the stiffening can be particularly bad, because there is relatively more rehydration of hemihydrate to gypsum as compared with the impure gypsums.

- na „smarowanie” ziaren cementowych, niezbędne dla zapewnienia dobrej urabialności. Zawartości minerałów ilastych powyżej 10% masy gipsu nie są zalecane w produkcji cementów portlandzkich ze względu na mogący wystąpić ich niekorzystny wpływ na zapotrzebowanie wody i przebieg wiązania.
- Jakość klinkieru może wywierać wpływ na gips, zwłaszcza przy dużych zawartościach wolnego wapna i alkaliów, które mogą niekorzystnie oddziaływać na przebieg wiązania cementu.
 - Czysty gips przy zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na przykład 98% masowych jest świetny, jeżeli w młynie pozostaje jeszcze reszkowy gips, tak że może on działać jak powierzchnia ułatwiająca powstawanie zarodków dla przemiany gipsu półwodnego w gips. Jednak jeżeli czysty gips jest całkowicie zhydratyzowany, tężenie może być szczególnie intensywne, ponieważ zachodzi tam w większym stopniu ponowna hydratacja gipsu półwodnego do gipsu dwuwodnego w porównaniu z gipsami zanieczyszczonymi.
 - Określenie „czysty gips” jest stosowane nieściśle i często odnosi się do gipsów zawierających około 90% lub więcej gipsu dwuwodnego, w których zawartość zanieczyszczeń może mieć jeszcze znaczny wpływ na wytwarzany cement. Niektórzy uważają bardziej ściśle gips za czysty gdy zawiera około 97-98% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 - Częściowe zastąpienie gipsu przez anhydryt może poprawić urabialność. Całkowite zastąpienie nie jest wskazane, ponieważ mała szybkość rozpuszczania anhydrytu może powodować fałszywe wiązanie.
 - Zastosowanie „metody Bogue'a” do wyznaczenia przybliżonej zawartości poszczególnych minerałów w zanieczyszczonych gipsach może być bardzo użyteczne dla prognozowania możliwego przedwczesnego tężenia (przechodzenie w żel, fałszywe wiązanie) w procesie hydratacji cementu.
 - Laboratoryjna metoda szybkiego kontrolowania zawartości gipsu lub anhydrytu używanych w produkcji cementu jest przydatna, wraz z metodą termogravimetryczną, do stwierdzenia stopnia zdehydratyzowania gipsu i powiązania tego wstecz z ilościami gipsu lub anhydrytu obecnymi w mieszaninie klinkieru z cementem przed jej zmieleniem.
 - Obliczenia te i metody doświadczalne mogą mieć wartość przy podejmowaniu decyzji który gips jest lepszy do stosowania w danej cementowni by zapewnić uzyskiwanie możliwej do przyjęcia urabialności i narastania wytrzymałości na ściskanie dostosowanych do określonych zastosowań.
 - Potrzebna jest większa świadomość znaczenia ząębienia się problemu jakości gipsu z problemem jakości klinkieru dla podniesienia jakości cementu. Może to być bardzo ważne zwłaszcza w specjalnych zastosowaniach cementów, zapraw i betonów.
 - Tak więc dla zapewnienia optymalnych własności cementu jakość gipsu powinna być optymalizowana razem z jakością klinkieru.
 - The term 'pure gypsum' is used loosely and often refers to gypsums containing around 90% or more dihydrate gypsum, where the impurity content can still have a significant effect upon the cement produced. Some people regard pure gypsum more strictly as ca. 97–98% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ content.
 - Partial replacement of gypsum by anhydrite can aid workability. Total replacement is unwise because of the slow rate of solution of anhydrite which might cause flash set.
 - A 'Bogue style' calculation for approximate mineral content determination in impure gypsums can be very useful for predicting likely early stiffening (gelation, false set) upon cement hydration.
 - A laboratory method for quickly checking the mineral content of gypsum and/or anhydrite being used for Portland cement manufacture is useful, along with a thermogravimetric method for looking into the extent of gypsum dehydration and relating this back to the gypsum and/or anhydrite quantities present in the cement mix prior to clinker-gypsum grinding.
 - These calculations and experimental methods can be of value for deciding which gypsum is best to use at a given cement plant in order to have acceptable cement workability and compressive strength development for particular uses.
 - There needs to be greater awareness of the importance of gypsum quality impinging with clinker quality for underpinning overall cement quality. This can be very important in particular applications of cements, mortars and concretes.
 - So, gypsum quality should be optimised along with the clinker quality for optimum cement performance.

References/Literatura

1. J. Bensted: unpublished results.
2. J. Bensted: Gypsum in cements, in "Structure and Performance of Cements", 2nd Edition, (Eds. J. Bensted and P. Barnes), pp.253-264. Spon Press, London and New York (2002).
3. J. Bensted: Un esame dell'anidrite solubile./An examination of soluble anhydrite. *Il Cemento* 72, No. 3, 139-145 (1976).
4. J. Bensted and G.C. Bye: Limitations of standard tests in the evaluation of cement workability. *Cement and Concrete Research* 16, No. 1, 115-118 (1986).
5. J. Bensted: Untersuchungen des Systems Calciumsulfat-Wasser mittels Raman-Spektroskopie. *Zement-Kalk-Gips* 29, No. 9, 416-418 (1976).
6. J. Bensted: Hochtemperatur-Anhydrit ($\alpha\text{-CaSO}_4$). *Zement-Kalk-Gips* 28, No. 9, 401-402 (1975).
7. J. Bensted: Effects of natural gypsum quality upon early Portland cement hydration. *World Cement* 26, No. 9, 97-104 (1995).
8. J. Bensted: Early hydration behaviour of sulphate-resisting and white Portland cement. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980, Vol. II: Communications, pp. II/1-6. Editions Septima, Paris (1980).
9. J. Bensted: Alcune applicazioni della termogravimetria al cemento portland./Some applications of thermogravimetry to Portland cement. *Il Cemento* 77, No. 3, 169-182 (1980).