

Prof. Tamara Wasiliewna Kuzniecowa

Instytut im. Mendelejewa, Moskwa

Wytwarzanie cementu glinowego w Rosji High alumina cement production in Russia

1. Wstęp

W 1908 roku firma Lafarge zgłosiła w Urzędzie Patentowym nowy rodzaj cementu, znacznie różniącego się właściwościami od znanego cementu portlandzkiego, przede wszystkim dużą wytrzymałością we wczesnym okresie twardnienia. Typową wytrzymałość osiągał on po 3 dniach twardnienia, podczas gdy cement portlandzki dopiero po 28 dniach. Równocześnie ten nowy cement wyróżniał się dużą odpornością na siarczany oraz ogniotrwałością.

Przez długi okres skład tego cementu był tajemnicą wytwórcy. Niezależnie od tego, że patent został uzyskany w 1908 roku, jego przemysłowa produkcja rozpoczęła się pięć lat później. Rozwój produkcji był długi i trudny. Wielu badaczy pracowało nad otrzymaniem cementu portlandzkiego o składzie wzbogaconym w tlenek glinu. Z układu równowagowego $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (rysunek 1) wynika, że w tym celu należy zastąpić tlenek krzemu częściowo lub całkowicie tlenkiem glinu.

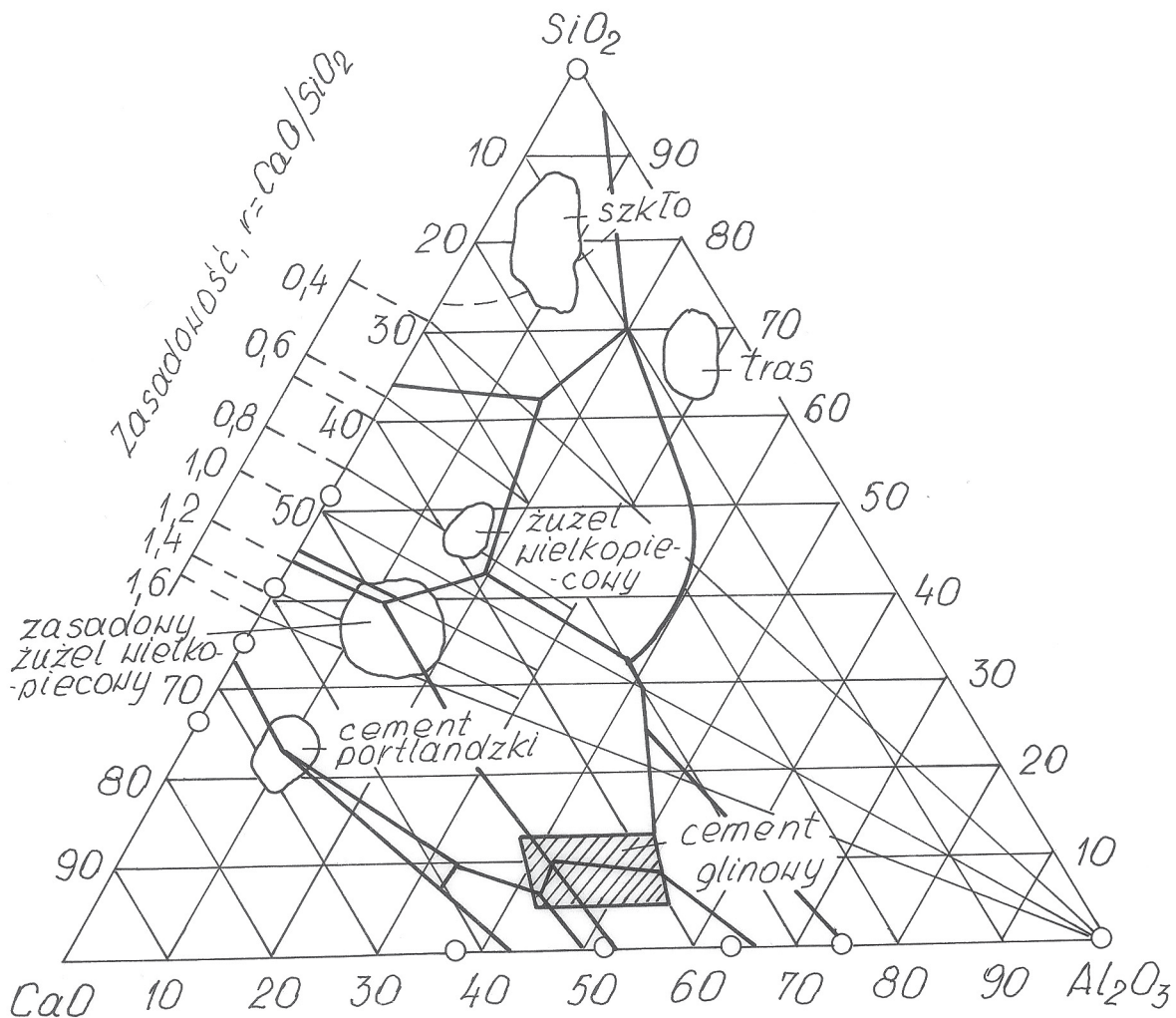
W tym układzie nowy materiał wiążący znajduje się poza polem cementu portlandzkiego. Wiadomo, że układ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dzieli się podwójnymi eutektykami na 14 pól, które odpowiadają 14 związkom chemicznym. Pola te obejmują 8 potrójnych i 8 podwójnych eutektyk. Równocześnie układ zawiera 14 podstawowych trójkątów, z których część obejmuje fazy związane z cementem portlandzkim ($\text{CaO-C}_3\text{S-C}_3\text{A}$; $\text{C}_3\text{S-C}_3\text{A-C}_2\text{S}$), kolejne fazy znane w ceramice, a następnie fazy należące do cementów glinowych, a mianowicie: $\text{C}_2\text{S-C}_5\text{A}_3\text{-CA}$, $\text{C}_2\text{AS-C}_3\text{A}_5\text{-CA}$. W tym obszarze

1. Introduction

In 1908 the new cement material, significantly different as compared to the Portland cement invented previously, because of the high early strength, has been patented by LAFARGE. The assumed strength class of this new material was achieved after 3-day hardening, while that of Portland cement – after 28 days. Simultaneously, the new binder exhibited high sulfate corrosion resistance and refractoriness.

The new cement technology was kept in secrete. The production of calcium aluminate cement (CAC) started 5 years after as it has been patented in 1908; its long way to the production on industrial scale and practical implementation was rather difficult. Many research workers focused on the projects dealing with the production of Portland cement basing on the raw meal enriched with alumina. From the classic phase diagram $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Fig.1), one can conclude that the alumina should partially or totally replace silica.

This new binding material is outside the field of Portland cement. It is commonly known that on the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ phase diagram the 17 areas corresponding to the 14 individual chemical compounds can be distinguished. There are 8 three-components and 8 two-components eutectics in the primary fields of their crystallization. They form 14 elementary composition triangles. Part of them relate to the Portland cement phases ($\text{CaO-C}_3\text{S-C}_3\text{A}$; $\text{C}_3\text{S-C}_3\text{A-C}_2\text{S}$). The others are of ceramic character or correspond to the compositions attributed to the CAC. The latter ones are $\text{C}_2\text{S-C}_5\text{A}_3\text{-CA}$



Rys. 1. Układ CaO-Al₂O₃-SiO₂

Fig. 1. CaO-Al₂O₃-SiO₂ system

właściwości wiążące cementu określają nie krzemiany a gliny wapniowe.

Ciekawe badania przeprowadzono w latach 1908-1913. Obejmowały one opracowanie technologii przemysłowego wytwarzania cementu bogatego w tlenek glinu. W roku 1913 rozpoczęła się produkcja tego cementu, który początkowo nazywał się boksytowym, a następnie glinowym.

Równocześnie badano właściwości glinianów wapniowych. W zaraniu XX wieku znano już złą odporność na siarczan cementu portlandzkiego. Liczne konstrukcje z cementu portlandzkiego uległy zniszczeniu pod działaniem wód gruntowych. Ustalono, że gliny wapniowe ubogie w CaO wykazują lepszą odporność na korozyjne działanie siarczanów niż cement portlandzki.

W związku ze stwierdzonymi cennymi właściwościami nowego cementu, a przede wszystkim dużą wczesną wytrzymałością i odpornością na siarczan rozpoczęto jego stosowanie w Wielkiej Brytanii już w 1916 roku, a następnie w okresie 1929-1930 w USA, Niemczech, Włoszech, Hiszpanii, na Węgrzech i w innych krajach. Duży wkład w rozwój cementów glinowych wnieśli następujący

and C₂AS-C₃A₅-CA, of which the hydraulic properties are bound to the calcium aluminates.

The intensive studies between 1908 and 1913 aimed in the development of calcium aluminate cement production on larger, industrial scale. It started in 1913; in the beginning this material was named as the bauxite cement, later on as the calcium aluminate one (CAC).

At the same time the properties of calcium aluminates were investigated. The poor sulfate resistance of the ordinary Portland cement was commonly known in the beginning of the XX century; the deterioration of many Portland cement based civil structures under the operation of ground waters was observed. It has been found that the CAC of low in CaO are better resistant to the corrosive action of sulfate environment than the Portland cement.

Because of the advantageous features, such as high early strength and resistance to the sulfate corrosion, the calcium aluminate cement was easily approved and came into use in 1916 in Great Britain; further, in 1929 - 1930 also in the United States of America, Germany, Italy, Spain, Hungary and in other countries. H. Midgley

Nazwa/Type of cement	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Inne domieszki Minor constituents
Klasyczny cement Ordinary CAC	9-12	1-5	40-42	39-42	5-7
Wysokoglinowy, monoglinianowy High alumina monoaluminate cement	1-2	0.5-1	60-65	30-32	2-3
Wysokoglinowy, dwuglinianowy High alumina dialuminate cement	1-2	0.2-0.5	72-78	26-27	0.5-0.6
Wysokoglinowy, o dużej czystości High aluminate cement of high purity	1	0,2	74-75	24-25	0,1

badacze: H. G. Midgley (1), T. D. Robbison (2), C. M. George (3), J. Talaber (4) i J. Grzymek (5)*.

W Rosji pierwsze prace związane z otrzymaniem cementu glinowego i określeniem jego właściwości zostały przeprowadzone w latach 1928-1938 przez szereg badaczy; a mianowicie: W. W. Sierowa, N. N. Toropowa, O. M. Astrejewa (6), M. F. Czebukową (7), I. W. Krawczenko (8), a w 1938 roku podjęto produkcję przemysłową w Paszyńskim Hutniczo-Cementowym Zakładzie. To jedyna fabryka, która produkowała ten rodzaj cementu. Po 1972 roku rozpoczęto wytwarzanie cementu glinowego, zawierającego powyżej 60% tlenku glinowego (9).

2. Podział cementów

W zależności od zawartości tlenku glinu i domieszek w składzie cementu wyróżnia się następujące rodzaje cementów:

- klasyczny cement glinowy,
- cement wysoko-glinowy.

Ten ostatni dzieli się na następujące rodzaje:

- monoglinianowy, który zawiera co najmniej 60% tlenku glinu,
- dwuglinianowy zawierający nie mniej niż 70% Al₂O₃
- cement wysoko-glinowy o dużej czystości, w którym obowiązują większe ograniczenia zawartości domieszek: SiO₂, Fe₂O₃, siarczany wapnia (tablica 1)

3. Skład fazowy

W zależności od stosunku CaO/Al₂O₃ w cemencie glinowym powstają następujące fazy: 12CaO·7Al₂O₃(C₁₂A₇), CaO·Al₂O₃ (CA), CaO·2Al₂O₃ (CA₂) i CaO·6Al₂O₃ (CA₆). Klasyczny cement glinowy

* Nie umniejszając wkładu tych autorów trzeba podkreślić, że podstawowe znaczenie miały niepublikowane prace prowadzone w Laboratorium badawczym firmy Lafarge (przyp. redakcji)

(1), T. Robson (2), C. George (3), J. Talaber (4) and J. Grzymek (5) should be mentioned as the investigators whose experiments contributed to the CAC development*.

In Russia the studies dealing with the calcium aluminate cement (determined as aluminous one) technology and properties were carried out in 1928 – 38 by several research workers, such as V. V. Sierov, N. N. Toropov, O. M. Astreeva (6), M. F. Tchebukova (7), I. V. Kravtchenko (8). The production started in 1938 in Paszynsk Metallurgical – Cement plant. It was the only one CAC producing plant until 1972. From 1972 the

high calcium aluminate cement with alumina content higher than 60% was manufactured (9).

2. Classification of cements

The classification of CAC, based upon the alumina content and additions, is as follows:

- ordinary Calcium Aluminate Cement;
- High Alumina Cement (HAC), subdivides to the following types: calcium monoaluminate cement with alumina content not lower than 60%, calcium dialuminate with alumina content not lower than 70%.
- High Alumina Cement of high purity with the same compositional versions, but with very low impurities (silica, iron, calcium sulfate) level, as it is shown in Table 1.

3. Phase composition

Depending of the CaO:Al₂O₃ ratio, the following minerals are formed in calcium aluminate cements: 12CaO·7Al₂O₃ (C₁₂A₇), CaO·Al₂O₃ (CA), CaO·2Al₂O₃ (CA₂) and CaO·6Al₂O₃ (CA₆). Ordinary calcium aluminate cement is basically composed of the two phases: calcium monoaluminate (CA) and gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂), accompanied by the small content of calcium aluminate C₁₂A₇, dicalcium silicate C₂S, calcium aluminoferrite C₆A₂F. There are also some accessory constituents (perovskite, spinel and the others).

The high alumina cements, depending upon the raw mixture composition and technological parameters, contain different proportions of CA and CA₂, some C₁₂A₇ percentage and uncombined alumina.

* Independently of these authors it must be mentioned that the main achievements in this field had the no published works of LAFARGE Central Laboratory (footnote of Editor)

zawiera głównie glinian jednowapniowy CA, a w małej ilości gehlenit C_2AS ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) i niewielką domieszkę $C_{12}A_7$, a także krzemian dwuwapniowy C_2S , glinożelaziany C_6A_2F i małe ilości innych związków (perowskit, spinel i inne).

Cementy wysoko-glinowe w zależności od składu mieszaniny surowcowej, metody produkcji i warunków technologicznych, mają różną zawartość CA i CA_2 , niewielkie ilości glinianu wapniowego $C_{12}A_7$ i wolny tlenek glinu.

Specjalne odmiany cementów glinowych mogą zawierać, oprócz CA i CA_2 , gliniany baru, strontu, związki trójskładnikowe zawierające glin, wapń i cyrkon.

Każda z faz cementowych wykazuje inne właściwości, a szczególnie reaktywność w stosunku do wody i z tego względu duże znaczenie ma kontrola laboratoryjna i technologiczna. W tym celu dla oceny składu klinkieru i cementu wykorzystuje się analizę chemiczną, rentgenografię, mikroskopię optyczną.

3.1. $C_{12}A_7$

Faza ta nazywana w literaturze czasem $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ ma dwie odmiany: trwałą α i metatrwałą α' . Trwała forma $C_{12}A_7$ jest regularna, ma gęstość $2,70 \text{ g/cm}^3$, twardość 5 w skali Mohsa, temperatura topnienia 1455°C . α' – $C_{12}A_7$ odróżnia się tym, że może zawierać grupy OH, jony fluoru, chloru dające skład $C_{12}A_7 \cdot CaX_2$ gdzie: X – OH, F, Cl. Pociąga to za sobą zmiany komórki jednostkowej i szybkości hydratacji. Faza $C_{12}A_7$ wpływa znacząco na szybkość wiązania cementu.

3.2. Glinian jednowapniowy

$CaO \cdot Al_2O_3$ występuje w tabliczkowatych kryształach z prostym ściemnianiem i umiarkowaną dwójłomnością. Współczynniki załamania światła mają wartość $n_e = 1,663$ i $n_o = 1,643$; $n_e - n_o = 0,02$. Kryształy CA wykazują doskonałą tępliwość i zbliżnięcia. CA ma symetrię jednoskośną. Struktura tej fazy składa się z tetraedów $[AlO_4]^{5-}$ i kationów wapnia o nieregularnej liczbie koordynacyjnej wynoszącej sześć lub siedem atomów tlenu. Dwa kationy wapniowe (Ca_2 i Ca_3) są skoordynowane sześcioma atomami tlenu tworzącymi oktaedry, a odległość Ca – O mieści się w przedziale od 0,231 do 0,271. Trzeci wapń (Ca_1) jest skoordynowany sześcioma atomami tlenu, a odległość Ca – O mieści się w przedziale od 0,24 do 0,29 nm. Z nieregularną koordynacją jonów wapniowych jest związana duża aktywność hydrauliczna CA, dzięki czemu cement ma dużą wytrzymałość i krótki okres twardnienia.

3.3. Dwuglinian wapniowy $CaO \cdot 2Al_2O_3$

Faza o symetrii jednoskośnej, występująca w kryształach dwuosio- wych z małym kątem pomiędzy osiami optycznymi. Temperatura topnienia mieści się w przedziale od 1762 do 1789°C . CA_2 może tworzyć roztwory stałe z Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} i z innymi domieszkami. W świetle przechodzącym jest bezbarwna, a przy nikolach skrzy- żowanych barwa interferencyjna staje się błękitna, zielona lub czerwona w zależności od grubości kryształu i obecności domie- szek. Szybkość hydratacji mniejsza od glinianu jednowapniowego,

In some special alumina cements there are the barium, strontium aluminates, as well as the alumina, lime and zirconia threefold compounds.

Every mineral constituent of alumina cement exhibits some indi- vidual features and hydraulic activity and this creates the need of thorough laboratory control. For this purpose the chemical methods and X-ray diffraction examinations, as well as the microscopic observations are used and the quick assessment of clinker and cement composition can be done.

3.1. $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$) phase

The calcium aluminate phase of composition corresponding to $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$), in some works described as $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ occurs as a stable α form and as an unstable α' one. The stable $C_{12}A_7$ aluminate shows the cubic symmetry with density 2.70 g/cm^3 and hardness index 5 according to the Mohs' scale. This phase crystallizes at 1455°C . α' – $C_{12}A_7$ phase takes up water va- por, fluorine ions, chlorine ions with the formation of $C_{12}A_7 \cdot CaX_2$ type compounds, where X – OH, F, Cl. Simultaneously the unit cell parameters and rate of hydration change. The rate of cement paste setting is then affected significantly.

3.2. Calcium monoaluminate $CaO \cdot Al_2O_3$

Calcium monoaluminate $CaO \cdot Al_2O_3$ occurs in the form of plate-like crystals. They exhibit extinction and moderate birefringence; the refractive indices $n_e = 1.663$ and $n_o = 1.643$; $n_e - n_o = 0.02$. The CA crystals are twinned and well coherent. CA is monoclinic; the three-dimensional framework is composed of $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedra and calcium atoms of irregular coordination, with six or seven oxygen atoms. Two calcium atoms (Ca_2 and Ca_3) are surrounded by six oxygen atoms with octahedral arrangement and with Ca—O bonds from 0.24 to 0.29 nm. The third one (Ca_1) is surrounded by nine oxygen atoms and bonds Ca—O change from 0.24 to 0.29 nm. The high hydraulic activity of CA is attributed to the irregular coordination of calcium atom in the structure. Consequently, ce- ment shows high strength at early age of hardening.

3.3. Calcium dialuminate $CaO \cdot 2Al_2O_3$

Calcium dialuminate $CaO \cdot 2Al_2O_3$ occurs as a monoclinic mineral. The CA_2 crystals show a positive relief; they are bi-axial, with low angle between the two optical axis. Its melting point is between 1762 and 1789°C . The Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} and other ions can be incor- porated to the CA_2 structure. The crystals are colourless under the microscope, however when the analyzer is used they may appear to be blue, green or red, depending on the crystal thickness and the presence of impurities. CA_2 reacts with water with lower rate, however at later age (7 to 28 days) the compressive strength $70 - 100 \text{ MPa}$ or even higher is attained. CA_2 is the source of cement paste high refractoriness.

3.4. Calcium hexaaluminate $CaO \cdot 6Al_2O_3$

Calcium hexaaluminate $CaO \cdot 6Al_2O_3$ is hexagonal, closely related to β – alumina. The optical properties are similar to those of co-

jednak w późniejszym okresie (7-28 dni) osiąga wytrzymałość 70-100 MPa, a nawet wyższą. Nadaje stwardniałemu zaczynowi dużą ogniotrwałość.

3.4. Sześcioglinian wapnia $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$

Ma symetrię heksagonalną analogiczną do tlenku glinu β . Właściwości optyczne bliskie do korundu. Tworzy kryształy w formie listewek z ujemną elongacją. Jest fazą inertną, nie ulega hydratacji i z tego względu jej obecność zmniejsza wytrzymałość stwardniałej zaprawy, jednak zapewnia dużą ogniotrwałość.

3.5. Inne fazy

Obok głównych składników CaO i Al_2O_3 w składzie chemicznym cementu glinowego występują inne tlenki, a mianowicie żelaza, magnezu, krzemu, zawartość których zależy od składu stosowanych surowców. Z tego względu obok glinianów wapniowych w cemencie występują inne fazy. Krzem występuje na ogół w krzemianie dwuwapniowym C_2S oraz w gehlenicie C_2AS oraz może tworzyć połączenie trójskładnikowe $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Tlenek magnezu tworzy spinel $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ lub może występować w złożonej fazie w rodzaju glinokrzemianu, w skład której wchodzi także magnez $6\text{CaO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$.

Gehlenit ma strukturę melilitu i wykazuje tendencję do krystalizacji w formie czworościanów lub tworzy przerosty małych kryształów z glinianem jednowapniowym. FeO tworzy roztwory stałe z akermanitem ferrytowym o nieco zwiększonych współczynnikach załamania światła. Gehlenit nie reaguje z wodą i jego występowanie w cemencie zmniejsza wytrzymałość stwardniałego zaczynu.

Krzemian dwuwapniowy występuje w cemencie glinowym w fazach β i γ . Ich charakterystyka mikroskopowa jest identyczna jak w cemencie portlandzkim.

Jako fazy domieszkowe spotyka się w cemencie glinowym oldhamit CaS , który wykazuje duży współczynnik załamania światła $n = 2,137$. Krystalizuje w formie małych kryształów tworzących zrosty w formie gwiazdek.

Faza zawierająca kationy żelaza może występować w cemencie glinowym w formie wüstytu, ferrytu z kationami Fe^{3+} i Fe^{2+} oraz szeregu roztworów stałych głównie w formie $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$.

Tlenek tytanu tworzy perowskit $\text{CaO}\cdot \text{TiO}_2$, który krystalizuje w formie czworościanów z bardzo wysokim współczynnikiem załamania światła $n = 2,38$.

Oprócz wymienionych faz w cemencie glinowym mogą występować alkalia, które przy szybkim chłodzeniu klinkieru przechodzą do szkła.

Wszystkie fazy cementu glinowego występują w formie wieloskładnikowych roztworów stałych co wpływa na właściwości cementu glinowego.

rundum, the crystals are plate-like with negative elongation. This aluminate is inert and does not react with water. Therefore in the presence of calcium hexaaluminate the strength of cement paste decreases, however the refractoriness becomes higher.

3.5. Another phases

In the aluminate cement, apart from the basic CaO and Al_2O_3 oxides there is also iron oxide, as well the magnesium and silicon oxides, of which content relates to the composition of raw materials and therefore the other phases are present

Silica is combined together with alumina and calcium oxide in gehlenite $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (C_2AS), it can also form C_2S or the three-component $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ compound.

Manganese oxide reacts with Al_2O_3 to form the $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel or more complex manganese oxide containing compounds of aluminosilicate type, such as $6\text{CaO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$.

Gehlenite C_2AS has a melilite structure and shows the tendency to form the rectangular, cross-like prisms or the thin intergrowths with calcium monoaluminate. In the presence of FeO the solid solutions with the iron containing akermanite are found, with higher refractive index. Gehlenite shows no hydraulic activity and therefore it lowers the strength of cement paste.

In the calcium aluminate cements the β - and γ - polymorphs of dicalcium silicate are found. Their optical characteristics are the same as in Portland cement.

Among the minor constituents of aluminate cements the oldhamite CaS should be mentioned, which is characterized by a high refractive index $n = 2.137$. It occurs as star-like aggregates of small grains.

The iron containing phases are: wüstite, ferrite with cations Fe^{3+} and Fe^{2+} ; and calcium aluminoferrite forming the series of solid solution, basically $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$.

The titanium oxide is present in perovskite, which occurs as octahedral crystals with very high refractive index $n = 2.38$.

Beside of the constituents discussed above there are also alkalis in calcium aluminate cements; at rapid cooling they transform into the vitreous phase.

All the phase constituents of aluminate cements are the solid solutions with numerous oxides. Therefore the properties of cements are modified.

4. Production problem of calcium aluminate cements in Russia

There are two essential methods of CAC production: sintering - the clinker is formed principally in solid state reactions and in second melting of the raw mixture.

4. Problemy produkcyjne cementów glinowych w Rosji

Znane są dwie metody produkcji; pierwszą jest spiekanie, w której klinkier powstaje głównie w wyniku reakcji w stanie stałym, drugą topienie mieszaniny surowcowej. W Rosji stosowana jest metoda topienia, w wielkich piecach hutniczych. W piecach tych panuje atmosfera redukująca, w której zachodzi redukcja żelaza i ten ostatni występuje w formie surówki, a pozostałe składniki tworzą stop żuźlowy.

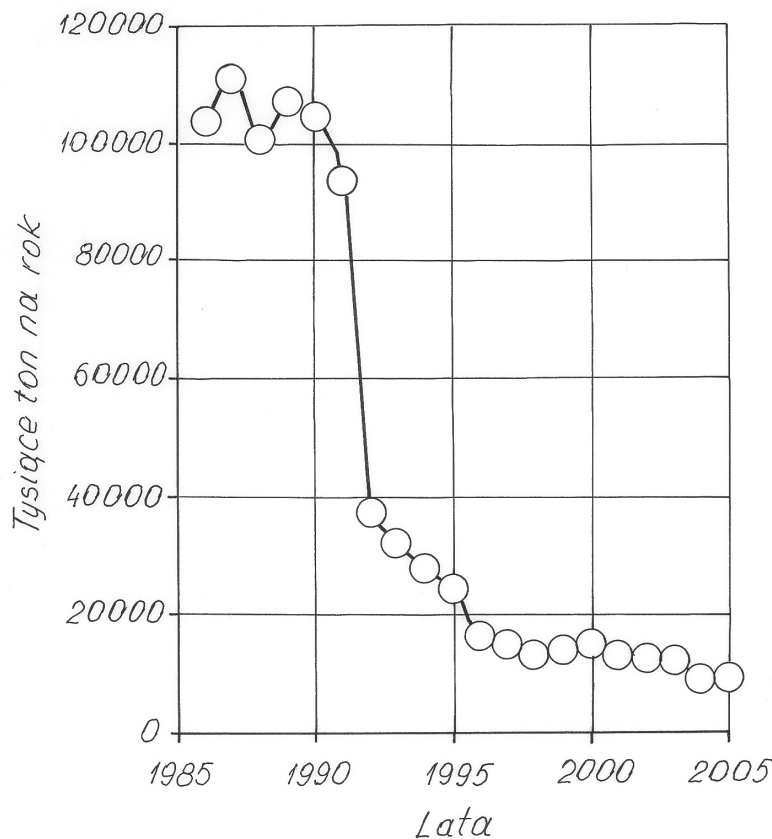
Od rozpoczęcia procesu wytwarzania w roku 1938 Paszyński Zakład stopniowo zwiększał wydajność produkcyjną. Największą produkcję cementu glinowego osiągnięto w 1985 roku (rysunek 2). Następnie począwszy od 1991 roku postępuje znaczne zmniejszenie produkcji, podobnie jak w całym kraju zachodzi zmniejszenie ilości wytwarzanych cementów.

Dochodzi do tego znaczne pogorszenie jakości stosowanych surowców, głównie boksytów o zwiększonej zawartości krzemionki, co pociąga za sobą wytwarzanie cementu o zwiększonej zawartości gehlenitu, a więc o gorszej wytrzymałości.

Skład fazowy klinkieru wytwarzanego tą metodą zależy w dużym stopniu od szybkości chłodzenia. Szybkie chłodzenie ma niekorzystny wpływ na właściwości cementu glinowego, gdyż fazy klinkierowe w tym przypadku występują w formie szkła, którego aktywność hydrauliczna jest znacznie mniejsza niż związków krystalicznych. Jednak gehlenit, którego duża zawartość spowodowana większą ilością krzemionki jest główną przyczyną małej aktywności hydratacyjnej cementu, wykazuje wówczas pewną reaktywność gdy stop zastyga w formie szkła, a jego faza występuje w formie bardzo małych przerostów w mieszaninie eutektycznej z innymi składnikami. W przemysłowej produkcji klinkieru nie można zapewnić całkowitego przeprowadzenia gehlenitu w szklistą formę, w związku z czym opracowano metodę ograniczającą krystalizację tej fazy.

Można zapobiec ujemnemu wpływowi gehlenitu na właściwości cementu glinowego pod warunkiem związania SiO_2 w fazę o większej trwałości niż C_2AS . W oparciu o obliczenia termodynamiczne ustalono, że można to osiągnąć wprowadzając do mieszaniny surowcowej tlenki sodu, manganu i baru. Korzystny wpływ wymienionych kationów jest związany z mniejszym powinowactwem do tlenu w porównaniu z Al_2O_3 i SiO_2 co pociąga za sobą mniejsze straty energii powodującej dysocjację. Kationy Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} i Mn^{2+} reagując z SiO_2 powodują powstawanie trwalszych krzemianów zapobiegając powstawaniu gehlenitu.

Badania mikroskopowe wolno chłodzonego stopu nie zawierającego domieszek wykazały obecność w próbkach gehlenitu w formie dużych kryształów z charakterystycznymi pasmami na ich powierzchni. Mają one żółtawe zabarwienie ze współczynnikami załamania światła $n_e = 1,669$ i $n_o = 1,658$. W przypadku szybkiego



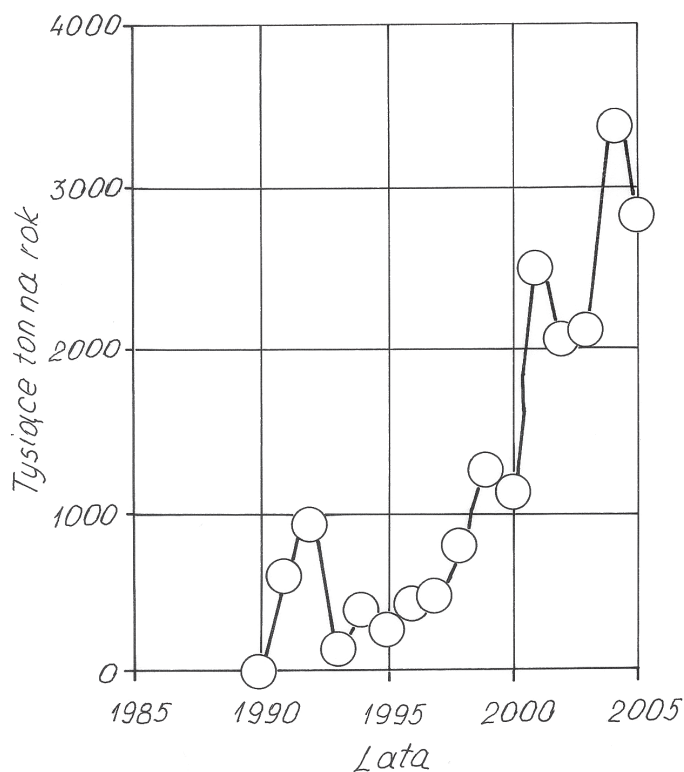
Rys. 2. Produkcja cementu glinowego w okresie 1985-2005

Fig. 2. The annual output of CAC in 1985 – 2005

In Russia melting is performed in the blast furnace, in reducing atmosphere, where iron is released and transforms into the pig iron; the residual part of material charge is forming the molten slag. The annual production in Paszynsk increased starting from 1938 and achieved the maximum capacity in 1985 (see Fig. 2). Subsequently, the annual output was reduced; a significant decrease was noticed in 1991. This situation was observed for all the cement industry in Russia. Simultaneously the quality of the raw materials used in CAC production lowered because of the delivery of bauxites with higher silica level. Consequently, the gehlenite content in cement became higher and strength decreased.

The phase composition of clinker produced by melting is highly related to the rate of cooling. Rapid cooling has a negative effect on the properties of aluminate cement, because the aluminate clinker minerals become highly vitrified and their hydraulic activity is much lower than the activity of crystalline phases. Gehlenite, however, occurring particularly in relatively high proportion when silica is present in the raw mixture and of which activity is not sufficient, in this case shows better hydraulic properties, resulting from the of vitreous state or if it exists as small inclusions being the component of eutectic mixture with the other minerals. The complete vitrification of gehlenite is not possible on industrial scale; therefore the method of delayed gehlenite crystallization has been developed.

Unfavorable effect of gehlenite on the properties of CAC can be prevented by combination of SiO_2 in the compound more stable than C_2AS . It has been found by means of thermodynamic calculations that this can be achieved by introducing sodium,



Rys. 3. Produkcja cementu glinowego klasy 50 w okresie 1985-2005

Fig. 3. Annual production of the calcium aluminate cement class 50 in 1985 - 2005

chłodzenia stop pieni się, ma żółtawe zabarwienie i po zastygnięciu zawiera 58% gehlenitu, a resztę szkła.

Dodanie do stopu chlorków i fluorków wapnia, sodu i potasu powoduje zmianę jego składu fazowego, po ochłodzeniu. Zawartość gehlenitu ulega zmniejszeniu, przy czym spadek ten jest największy w przypadku chlorków. Obserwacja próbki pod mikroskopem optycznym wykazuje jej wielofazowość: obok gehlenitu występują kryształy krzemianu dwuwapniowego, zawierającego w swoim składzie Na^+ i K^+ , w przypadku ich dodatku oraz glinian wapniowy $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaCl}_2$. Badanie stopu gehlenitowego w obecności fluorków wykazało także zmniejszenie gehlenitu, a pojawienie się krzemianu dwuwapniowego i glinianu wapniowego $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$.

Mikroanaliza rentgenowska wykazała, że alkalia wchodzi w skład krzemianu i glinianu wapniowego. W odróżnieniu od chlorków w przypadku dodatku fluorków sodu lub potasu i ziem alkalicznych powstaje szkło o średnim współczynniku załamania światła $n = 1,55$.

Zmniejszenie zawartości gehlenitu i występowanie krzemianu dwuwapniowego oraz glinianów wapniowych powoduje przyspieszenie hydratacji i zwiększenie wytrzymałości stwardniałego zaczynu. Zmiany w procesie krystalizacji, jak i korzystne zmiany w składzie fazowym klinkierów otrzymanywanych z mieszanin surowcowych zawierających omówione domieszki pociąga za sobą zwiększenie aktywności hydraulicznej cementów glinowych. Przeprowadzone badania pozwoliły na zwiększenie produkcji cementu glinowego klasy 50 (rysunek 3).

manganese or barium oxides to the raw mixture. The advantageous effect of these oxides can be explained by the fact that the energy of chemical compounds formation in this case is lower than the energy of Al_2O_3 and SiO_2 combination. That means that the energy of their dissociation (decomposition) is also lower. The Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} cations reacting with SiO_2 brings about the combination of silicon in more stable silicates, thus preventing the gehlenite formation.

The microscopic examination of the slowly cooled melt free from impurities reveals the presence of large gehlenite crystals, with characteristic streaks on the surfaces. These crystals are yellow and white; the refractive indices are: $n_e = 1.669$ and $n_o = 1.658$ respectively. At rapid cooling the sample of melt seems to be foamed, yellow; gehlenite content is on the level of 58%, accompanied by the vitreous substance.

Addition of potassium, sodium and calcium chlorides and fluorides to the raw mixture leads to the change of phase composition of solidified melt. The gehlenite content decreases, particularly in the presence of chlorides. The microscopic examination shows the multiphase character of solidified product. Apart from gehlenite crystals there are also the dicalcium silicate ones doped with Na^+ , K^+ ions as well as the calcium aluminate $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaCl}_2$. The examination of gehlenite melt with fluorides shows that the proportion of gehlenite is lower, the dicalcium silicate appears and the calcium aluminate with calcium fluoride is detected. The alkalis are built to the silicate and aluminate structure as it has been detected by EDS. In the presence of alkaline and alkaline earth fluorides, contrary to chlorides, the vitreous phase, with refractive index $n = 1.55$ appears.

The reduction of gehlenite content with simultaneous growth of dicalcium silicate and calcium aluminate improves the hydration rate and strength development of hardened paste. The modification of hydration process and the other beneficial changes are the consequence of the minor components addition. Subsequently the phase composition changes and brings about the CAC hydraulic activity increase. The investigations presented in this work resulted in the higher annual output of CAC class 50 (Fig. 3).

In the calcium aluminate cement plant the sulphate – aluminate cement is produced; this material is used in the shrinkage compensation mixtures preparation, for repairing works where the water permeability should be avoided.

CAC is the component of oil-well cements invented specially for the far North regions and applied in Arctica, where it hardens at -7°C .

5. High alumina cement (HAC)

HAC is produced in Russia by sintering method. There is no problem of uncombined lime as it may happen in case of the Portland cement clinker; the phase composition of final product is strongly dependent upon the temperature of clinker burning (Table 2).

Równocześnie fabryka w ostatnim okresie wytwarza cement siarczanowo-glinowy stosowany do wytwarzania zaczynów bezskurczowych stosowanych do łączenia elementów konstrukcyjnych, zabezpieczając przed przepuszczalnością wody.

Cement glinowy stanowi składnik cementu stosowanego w obszarach wiecznej zmarzliny, opracowanego specjalnie do stosowania w północnych rejonach Rosji, a który twardnieje w temperaturach do -7°C .

5. Cement wysoko-glinowy

Cement wysoko-glinowy wytwarza się w Rosji metodą spiekania. Wyróżnia on się tym, że nie ma problemu występowania niezwiązanego tlenku wapniowego, co ma znaczenie w procesie wypalania klinkieru portlandzkiego. Równocześnie ulegają zmianie udziały różnych faz w klinkierze. Zmiany składu fazowego klinkieru występują także już przy nieznacznych wahaniami temperatury wypalania (tablica 2).

W ostatnim okresie uruchomiono instalację, która umożliwia wytwarzanie cementów ogniotrwałych o różnym składzie i o dużej ogniotrwałości (10). Ta instalacja pozwala na wytwarzanie specjalnych cementów wysoko-glinowych, o ogniotrwałości wynoszącej 1900°C i wyższej w zależności od fazowego składu cementu: barowo-glinowego, barowo-cyrkonowego, glinianowo-cyrkonowego, glinianowo-magnezowego i innych.

6. Zastosowania cementów

Cementy glinowe i wysoko-glinowe stosuje się do wytwarzania szybkotwardniejących betonów ogniotrwałych i mas ogniotrwałych, które pracują w wysokich temperaturach jako wyłożenia wagoników w piecach tunelowych i jako osnowa suchych mieszanek. Cement glinowy stosuje się w przypadku prac betonowych w niskich temperaturach. Cement wysoko-glinowy znajduje głównie zastosowanie do wykonywania wymurówek urządzeń hutniczych, w przemyśle chemicznym, naftowym, maszynowym, energetyce, technikach próżniowych, w hutnictwie metali kolorowych, przemyśle szklarskim i ceramicznym.

Stosowanie cementów glinowych i wysoko-glinowych jako jednego ze składników suchych mieszanek umożliwia oddziaływanie na ich właściwości reologiczne, na szybkość wiązania i twardnienia, przyrost wytrzymałości nawet w niskich temperaturach oraz zmniejsza skurcz stwardniałego zaczynu.

Tablica 2 / Table 2

WPLYW TEMPERATURY WYPALANIA NA FAZOWY SKŁAD KLINKIERU
PHASE COMPOSITION OF CAC CLINKER AS A FUNCTION OF BURNING TEMPERATURE

Temperatura wypalania Burning temperature $^{\circ}\text{C}$	Zawartość, % masowe Phase content, % by mass			
	C_{12}A_7	CA	CA_2	Al_2O_3
1350	10	40	30	20
1400	-	50	35	15
1450	-	35	60	5

Recently, the technological line producing the refractory cements of high refractoriness for different purposes were put into operation (10). It is possible to produce the HAC with the refractoriness up to 1900°C or higher, depending on the cement phase composition: the barium-alumina, barium-zirconia, alumina-zirconia, alumina-magnesia and the others.

6. Application of CAC

CAC and HAC are used in the production of rapid hardening refractory concretes and materials working at high temperatures; for example as the lining of installations and wagons in tunnel furnaces. They are also the components of dry mixtures. CAC is also used as a component of concrete mixtures for low temperature concreting. HAC – is generally used as a material for linings in metallurgy, chemical industry, oil-well cementing, power industry, mechanical engineering, vacuum technology, oil and gas technology, glass, ceramic and cement industry.

CAC and HAC, when used as the components of dry mixtures, allow to control the rheology, setting time and strength development, even at low temperatures, as well as to reduce shrinkage of hardened material.

Literatura / References

1. H.G. Midgley, The mineralogy of set high alumina cement, Trans. Brit. Ceram. Soc. No 66, p. 161-187 (1967).
2. T.D. Robson, High Alumina Cements and Concretes, Contractors Record Ltd, London 1962.
3. C.M. George, Industrial Aluminous Cements, London and New York 1983.
4. J. Talaber, Glinoziemistyj Cement, 6th ICCS, Moskwa, tom 3, str. 124-134 (1976).
5. J. Grzymek, Wykorzystanie mineralnych odpadów wtórnych, Wydawnictwo PAN, str. 184 (1988).
6. N.N. Toropov, Chimia Cementow, Promstroizdat, Moskwa 1956.
7. M.F. Tchebukov, Glinoziemistyj Cement, GONTI, Moskwa 1938.
8. I.V. Kravtchenko, Glinoziemistyj Cement, Gosstroizdat, Moskwa 1960.
9. T.V. Kuzniecova, J. Talaber, Glinoziemistyj Cement, Stroizdat, Moskwa 1989.
10. T.V. Kuzniecova, N.S. Trietakova, I. Ju. Burlov. Sostav, poluczenije i swojstwa alumomagnezialnovo cemeinta. Nowyje Ognieupory, no 12, p. 18 (2004).