

ROLA ALKALIÓW W CEMENCIE Z UWZGLĘDNIENIEM ZWIĄZKU MIĘDZY ICH ILOŚCIĄ A MOŻLIWOŚCIĄ ZASTOSOWANIA DO PRODUKCJI BETONÓW RÓŻNYCH RODZAJÓW KRUSZYW ŁAMANYCH

Część I*

UKD 666.94.014:543.241.2:666.972.1:630.19

Tabela I
PRODUKCJA KRUSZYW W POLSCE W LATACH 1965—1974

Rok	Wielkość prod. kruszyw w tys. t
1965	35 450,7
1970	55 456,9
1971	61 020,0
1972	64 522,7
1973	74 980,6
1974	90 833,3

Rozwój budownictwa betonowego, tak znaczny ostatnio, jest związany nie tylko ze wzrostem popytu na wysokojakościowe spoiwa wiążące, ale łączy się także z koniecznością dostarczenia dla przemysłu betonowego i na wielkie place budowy ogromnych ilości kruszyw. Wagowy stosunek kruszywa do spoiwa w mieszance betonowej waha się w granicach od 5 do 8. Dlatego nie dziwi dynamiczny rozwój produkcji kruszyw w Polsce (tab. I). Obecnie produkcja kruszyw przekroczyła już znacznie 100 mln t rocznie. W tej potężnej masie poczesne miejsce zajmują mineralne kruszywa łamane.

Osiągnięcie tak wysokiej produkcji kruszyw zmusza do sięgnięcia po złoża dotychczas nie eksploatowane, po surowce, które do tej pory nie były w Polsce wykorzystywane na większą skalę jako kruszywa. Najciekawsze perspektywy otwierają się tu przed kruszywami wapiennymi. Możliwość powiększenia asortymentu kruszyw i bezpiecznego wykorzystania ich w różnych warunkach jest uzależniona nie tylko od jakości surowców, ale także (w nie mniejszym stopniu) od własności zastosowanego wspólnie z kruszywem cementu. Wysoka alkaliczność cementu, a więc wysoka sumaryczna zawartość w nim tlenków sodu i potasu, stwarza barierę ograniczającą lub wręcz* uniemożliwiającą wykorzystanie wielu rodzajów kruszyw.

Czy określony poziom alkaliów w cemencie jest sprawą nieuniknioną, czy można wpływać na jego ograniczenie, czy podwyższenie alkaliczności cementu ułatwia technologię jego produkcji oraz polepsza własności cementu, jaka graniczna zawartość alkaliów w cemencie może być uznana za niebezpieczną dla kruszyw?, oto zagadnienia stanowiące treść niniejszego artykułu.

ALKALIA — JAKO NIEUNIKNIONY SKŁADNIK KLINKIERU CEMENTU PORTLANDZKIEGO

Zawartość alkaliów w surowcach do produkcji cementów. Głównym źródłem alkaliów w klinkierze cementu portlandzkiego są minerały o wysokiej zawartości tlenków sodu i potasu, które występują na ogół w niewielkich ilościach w surowcach do produkcji cementu. Najczęściej spotykane są skalenie i skałeniowce alkaliczne, łyszczyki (miki) oraz z grupy minerałów ilastych minerały z szeregu hydromuskowitu i montmorylonitu. Biorąc pod uwagę występowanie tych minerałów w skorupie ziemskiej, miki 3,4%, minerały ilaste 1% (13) — nie ulega wątpliwości, że tak potężna masa surowców do produkcji cementu zawiera zawsze pewną ich ilość.

Do skałeni alkalicznych występujących najczęściej w surowcach cementowych należą skalenie potasowe: ortoklaz — $K[AlSi_3O_8]$ i jego modyfikacje polimorficzne — adular, mikroklin i sanidyn. Spotykany jest także skałen sodowy albit — $Na[AlSi_3O_8]$ oraz niektóre minerały z nieciągłego szeregu izomorficznego albit — ortoklaz. Skalenie stanowią ponad 60% wagowych skał magmowych oraz około 30% skał metamorficznych; w skałach osadowych występują na ogół w bardzo nieznacznych ilościach (5). Spośród skałeniowców spotyka się często w surowcach cementowych leucyt — $KAlSi_2O_6$ oraz nefelin — $KNa[AlSi_4O_{14}]$. W

grupie mik do minerałów zauważalnych w niektórych surowcach do produkcji cementu należą biotyt — $K/(Mg, Fe, Mn)_3[OH,F]_2[AlSi_3O_{10}]$, a także muskowit — $KAl_2[OH,F]_2[AlSi_3O_{10}]$.

Głównym nosicielem alkaliów w cementowych mieszankach surowcowych są jednak na ogół minerały ilaste. Powstają one w czasie wietrzenia skał magmowych lub metamorficznych, zawierających glino-krzemiany alkaliczne. Substancje ilaste wzbogacają się w alkalia przez przyłączanie tlenków sodu i potasu z roztworów, do których tlenki te dostały się głównie wskutek wietrzenia skał magmowych bogatych w skalenie. Ponieważ skały ilaste wykazują zdolność selektywnego sorbowania kationów, przy czym potas sorbuje 30-krotnie silniej niż sód, ich moduł potasowy — $MP = K_2O\%/Na_2O\%$ jest wysoki i zwykle przekracza 3. W związku z tym już tylko minimalne ilości potasu dochodzą do mórz (39). H. Salmang (37) przedstawia następujące możliwości występowania alkaliów w minerałach ilastych:

— jako drobnoziarnisty skałen, tam gdzie powstawanie gliny ze skalenia nie zostało jeszcze zakończono;

— jako subtelnie rozproszona w minerałach ilastych mika;

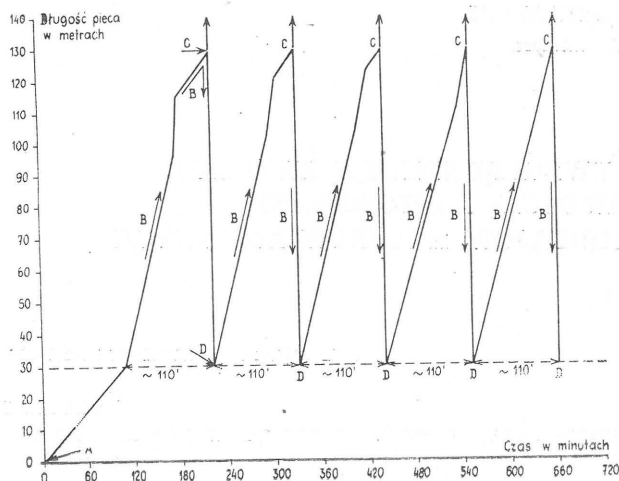
— w składzie minerałów, takich jak: illit, glaukonit, hydrobiotyt;

— w formie kationów lub soli zaadsorbowanych przez kaolinit, a przede wszystkim przez montmorylonity.

Cementowe mieszaniny surowcowe zawierają przeciętnie 0,5—1,5% alkaliów. Na wartość tę rzutuje przede wszystkim ilość alkaliów w surowcu niskowapiennym; ilość alkaliów w wapieniach nie przekracza na ogół 0,1% (19). W wyjątkowych wypadkach zastosowanie surowca niskowapiennego, w którego składzie przeważają wymienione wyżej minerały alkaliczne, powodują podwyższenie zawartości alkaliów w cementowej mieszaninie surowcowej do 4—5%. Stwarza to możliwość kompleksowej produkcji cementu portlandzkiego i soli potasowych (17, 19).

Występowanie alkaliów w popiołach paliw używanych do wypalania klinkieru. Pewna dodatkowa ilość alkaliów dostaje się do klinkieru cementu portlandzkiego przy wypalaniu go w piecach obrotowych opalanych miałem węglowym. Alkalia te pochodzą z popiołu pozostałego po spalonym miale; ich zawartość w popiołach wynosi 1—3% (21). Uwzględniając zużycie węgla na jednostkę wagową wyprodukowanego klinkieru oraz procentową zawartość popiołu w węglu, można założyć ze przychód alkaliów pochodzących z paliwa wynosi w stosunku do masy klinkieru 0,1—

* Część II ukaże się w następnym numerze. Literatura jest wspólna dla obu części.



Ryc. 1. Cykulacja alkaliów w długim piecu obrotowym określona za pomocą dodatku promieniotwórczego izotopu K^{42} .

A — wlot do pieca, B — wędrówka aktywnego materiału oznaczona na podstawie przesuwania się maksimum aktywności promieniotwórczej, C — parowanie alkaliów, D — konsolidacja alkaliów.

Fig. 1. Circulation of alkalis in long rotary oven, traced with the use of addition of K^{42} radioactive isotope.

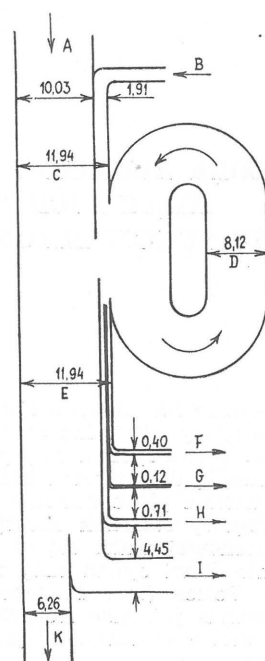
A — oven inlet, B — migration of active matter reconstructed on the basis of shift of maximum of radioactivity, C — evaporation of alkalis, D — consolidation of alkalis.

—0,2%. Możliwe jest jeszcze wprowadzenie nieznacznych ilości alkaliów przy stosowaniu upłynniaczy szlamu surowcowego, takich jak NaOH lub ługi posiarzynowe. Ilość alkaliów wprowadzona tą drogą jest jednak tak niska, że nie odgrywa praktycznie żadnego znaczenia.

Obieg alkaliów w piecu cementowym. W trakcie wypalania klinkieru cementu portlandzkiego znaczna ilość alkaliów obecnych w mące surowcowej ułatwia się i w strumieniu gazów jest unoszona w stronę zimniejszego końca pieca. Najpełniej alkalia wydzielają się z minerałów mikowych i ilastych; minerały z grupy skaleni rozkładają się znacznie trudniej. Stwierdzono przy tym, że potas jest znacznie bardziej lotny niż sód. Przyczyną większej lotności potasu jest jego słabszy związek w sieci krystalicznej tworzących się w czasie wypalania minerałów klinkierowych. Sód, którego promień jonowy (0,099 nm) jest bliski promieniowi jonowemu wapnia (0,106 nm), przy wymianie tego ostatniego nie wywołuje znaczniejszych zakłóceń w budowie sieci krystalicznej minerałów klinkierowych: $3CaO$, SiO_2 , $2CaO \cdot SiO_2$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$. W następstwie tego sód jest mocniej związany niż potas, mający duży promień jonowy (0,133 nm) i powodujący przy rozwijaniu się wymiany jonowej $2K^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$ pewne deformacje struktury i zmianę kierunku sił wiązania w minerałach klinkierowych (10).

Wyparowane alkalia występują w fazie gazowej początkowo w postaci zdysocjowanej jako jony, a następnie łączą się z anionotwórczymi składnikami gazów. W ten sposób tworzą się przede wszystkim siarczany — przez połączenie z SO_2 i następnie utlenienie, dalej chlorki, a także węglany alkaliów (30). Część alkaliów ulega kondensacji na surowym materiale w chłodniejszych częściach pieca, reszta zaś jest unoszona razem z gazami spalinowymi i w większości zostaje zatrzymana z pyłem lotnym w urządzeniach odpylających. Alkalia, które uległy kondensacji, mogą się w strefie wysokich temperatur ponownie ulotnić i przejść do fazy gazowej. Cykliczny obieg alkaliów w długim piecu obrotowym pracującym metodą moką, przedstawia ryc. 1 (22), bilans zaś tlenu potasu w takim piecu ukazano na ryc. 2 (10).

Formy występowania alkaliów w klinkierze portlandzkim. Tlenki alkaliczne pozostałe w składzie klinkieru w pierwszej kolejności wstępują w reakcje ze związkami zawierającymi siarkę, tworząc K_2SO_4 i



Ryc. 2. Bilans tlenu potasu w długim piecu obrotowym pracującym metodą moką (w g K_2O na 1 kg klinkieru).

A — mąka surowcowa, B — popiół z paliwa, C — przychód tlenu potasu, D — obieg tlenu potasu wewnątrz pieca, E — rozchód tlenu potasu, F — gazy odlotowe, G — pyły odlotowe (niewychwycone), H — inne straty tlenu potasu, I — pyły odlotowe wychwycone w elektrofiltrach, K — klinkier.

Fig. 2. Balance of potassium oxide in long rotary oven working on wet method basis (in g K_2O per 1 kg of klinker).

A — powdered raw material, B — ash from fuel, C — increase in amount of K_2O , D — circulation of K_2O in oven, E — outgoings of K_2O , F — emitted gases, G — emitted (non-trapped) dust, H — other losses of K_2O , I — emitted dust trapped on electrical filter, K — klinker.

Na_2SO_4 . Wymienione związki są stabilne w obecności wszystkich podstawowych minerałów klinkierowych i mogą występować zarówno w postaci samodzielnych faz, jak i sodowo-potasowego roztworu stałego — afitalitu, o wzorze chemicznym $K_3Na[SO_4]_2$ (10, 42, 43).

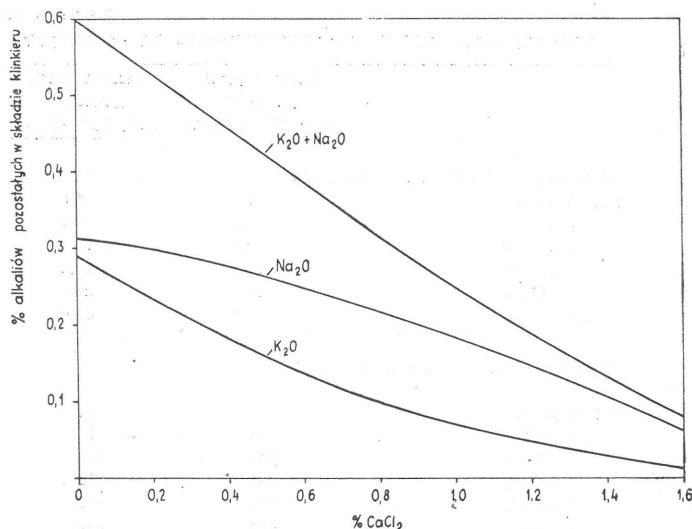
Przy niedostatku siarki pozostałe wolne K_2O i Na_2O wstępują w reakcje z minerałami klinkierowymi, doprowadzając do powstania alkalicznych krzemianów i glinianów wapniowych. Przy szybkim ochładzaniu klinkieru duża część alkaliów wchodzi w skład szkliwa klinkierowego.

Tlenek potasu tworzy roztwór stały z $\alpha\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ w myśl reakcji: $12(2CaO \cdot SiO_2) + K_2O = K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2 + CaO$. Przy ochładzaniu klinkieru większa część K_2O wydzielą się z fazy $2CaO \cdot SiO_2$, a pozostały w roztworze stałym tlenek potasu stabilizuje odmianę $\beta\text{-}2Ca \cdot SiO_2$ (28, 30). Stwierdzono, że pewne niewielkie ilości K_2O mogą również tworzyć roztwór stały z glinianem trójwapniowym: $3(3CaO \cdot Al_2O_3) + K_2O = K_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3 + CaO$ (42).

Tlenek sodowy tworzy przede wszystkim roztwór stały z $3CaO \cdot Al_2O_3$ według reakcji: $3(3CaO \cdot Al_2O_3) + Na_2O = Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3 + CaO$. Faza $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ krystalizuje w postaci dobrze uformowanych, pryzmatycznych wielościannów. Pewne ilości Na_2O wchodzi do sieci krzemianów: dwuwapniowego i trójwapniowego, wpływając na stabilizację ich form wysokotemperaturowych (10, 11).

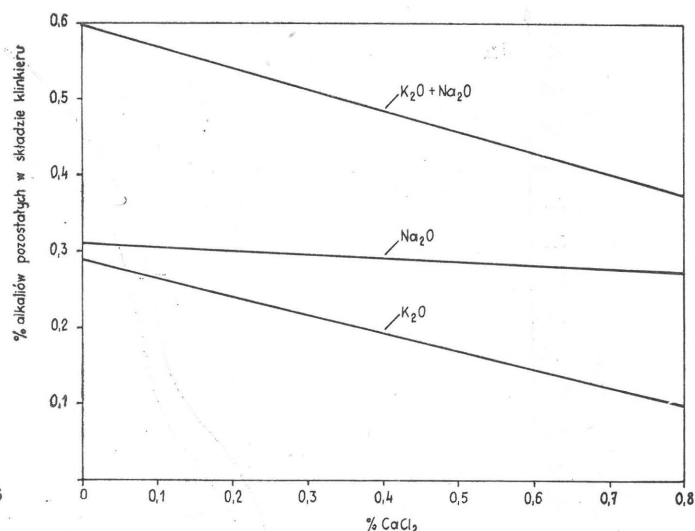
MOŻLIWOŚCI OGRANICZENIA ILOŚCI ALKALIÓW W KLINKIERZE ORAZ WYKORZYSTANIA WYSOKOALKALICZNYCH PYŁÓW ODLOTOWYCH

Ilość alkaliów w wypalonym klinkierze cementu portlandzkiego zależy od trzech czynników: od zawartości tlenków sodu i potasu w wyjściowym surowcu i ewentualnie w stosowanym paliwie, od stopnia ułat-



Rys. 3. Wpływ dodatku CaCl_2 na lotność alkaliów w piecu obrotowym pracującym metodą suchą.

Fig. 3. Influence of addition of CaCl_2 on volatility of alkalis in rotary oven working on dry method basis.



Ryc. 4. Wpływ dodatku CaCl_2 na lotność alkaliów w piecu obrotowym pracującym metodą moką.

Fig. 4. Influence of addition of CaCl_2 on volatility of alkalis in rotary oven working on wet method basis.

niania się alkaliów w piecu obrotowym oraz od tego czy pyły z pieca obrotowego są do niego ponownie zawracane. Sprawę zawartości alkaliów w surowcach cementowych i w paliwie omówiono w poprzednim rozdziale, natomiast niniejszy rozdział będzie poświęcony dwóm pozostałym czynnikom kształtującym poziom alkaliczności produkowanych klinkierów portlandzkich. Zwiększenie stopnia lotności alkaliów w piecu obrotowym, a tym samym ograniczenie ilości alkaliów w wypalonym klinkierze, można osiągnąć przez:

- podwyższenie temperatury wypalania oraz przedłużenie czasu jej oddziaływania (4, 10);
- zmniejszenie rozmiarów granul wypalanego materiału i ułatwienie przez to dyfuzji tlenków potasu i sodu na powierzchnię tych granul (10, 12);
- ograniczenie zawartości SO_3 w mieszaninie surowcowej oraz SO_2 w gazach odlotowych i tym samym niedopuszczenie do tworzenia się większych ilości trudno lotnych siarczanów potasu i sodu (10, 12);
- doprowadzenie do fazy gazowej pieca odpowiedniej ilości pary wodnej, co umożliwia powstawanie łatwo lotnych wodorotlenków alkalicznych (10, 12);
- zastosowanie dodatków podwyższających stopień ulatniania się alkaliów, z których najefektywniejszy jest chlorek wapniowy — CaCl_2 (10, 19, 20).

Wpływ dodatku CaCl_2 na lotność alkaliów w piecach obrotowych pracujących metodą suchą i moką, przedstawiono na ryc. 3 i 4 (20). Cała działalność zmierzająca do zmniejszenia ilości alkaliów w klinkierze traci oczywiście sens, gdy jednocześnie zawraca się do pieca obrotowego pyły odlotowe. Pyły te zawierają średnio 5–10% $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, a najdrobniejsze ich cząstki pochodzące z elektrolitów mogą nawet przekraczać 25% tlenków alkalicznych (10, 16). Stąd też możliwości produkcji klinkierów niskoalkalicznych związane są z utylizacją pyłów odlotowych poza procesem produkcji cementu.

Należy nadmienić, że w skład pyłu może wchodzić do 20% minerałów klinkierowych: β - i α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ oraz $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Przy wyższych zawartościach minerałów w klinkierowych w pyłe wzrasta w nim także ilość wolnego wapna — CaO z 2 do 14%. Alkalia występują w pyłe jako siarczany, węglany i kwaśne węglany, a także jako alkaliczne krzemiany. Ponadto w pyłe występują nie rozłożone lub częściowo rozłożone surowce cementowe (10). Skład chemiczny pyłów odlotowych jednej z polskich cementowni przedstawia tab. II (1).

Pyły z cementowych pieców obrotowych mogą być stosowane przede wszystkim:

- w rolnictwie w charakterze nawozów wapienno-potasowych; pożądane jest tu $> 10\%$ zawartości K_2O w pyłe (23, 24, 26, 29);

Tabela II

SKŁAD CHEMICZNY PYŁU ODLOTOWEGO
Z PIECA CEMENTOWEGO

Składnik	Zawartość w % wag.
str. praż.	13,88
SiO_2	27,43
Fe_2O_3	5,90
Al_2O_3	16,13
CaO	24,73
MgO	1,98
SO_3	0,96
K_2O	7,84
Na_2O	0,22
reszta	0,98

- w przemyśle chemicznym do produkcji soli potasowych, przede wszystkim K_2SO_4 . Ten sposób spożytkowania pyłów jest najbardziej opłacalny przy stosowaniu do produkcji cementu surowców wysokoalkalicznych; pozwala to bowiem na uzyskiwanie pyłów, w których zawartość K_2O osiąga 20–40% (1, 15, 16, 17, 38);

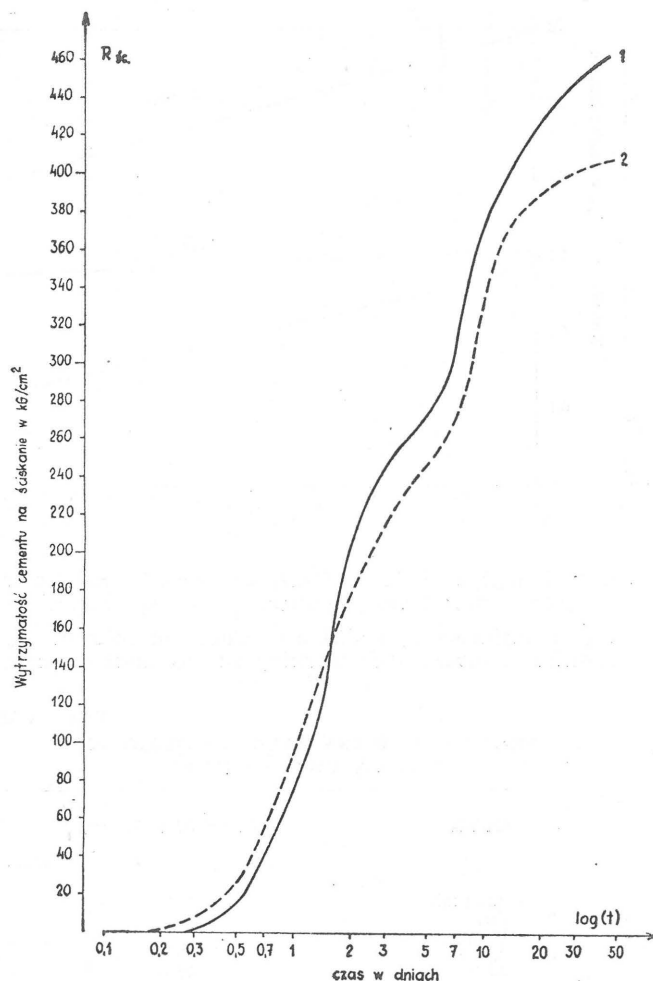
- w drogownictwie do utwardzania poboczy dróg oraz do utwardzania podkładowych warstw pod twarde nawierzchnie. Dla potrzeb drogownictwa nadają się pyły o stosunkowo małej ($< 10\%$) zawartości alkaliów (3);

- w przemyśle materiałów budowlanych do produkcji lokalnych spoiw hydraulicznych oraz do produkcji elementów budowlanych. Najekonomiczniejszy sposób wytwarzania spoiw hydraulicznych jest oparty na jednoczesnym mieleniu jednakowych ilości pyłów i żużla wielkopiecowego z 5% dodatkiem gipsu. Natomiast elementy budowlane wykonuje się z mas, w których pyły stanowią 20–70%, a pozostałymi składnikami mogą być piasek, żużel wielkopiecowy, wapno, gips oraz inne materiały. Elementy te wykonuje się przy zastosowaniu dwóch podstawowych technologii:

- sprasowywania wilgotnej masy oraz autoklawizowania wyprasek,

- wibrowania plastycznej masy i następnie jej naparzenia (3).

Unoszenie pyłów odlotowych z pieców obrotowych do wypalania cementu metodą moką jest bardzo



Ryc. 5. Wpływ dodatku alkaliów na wytrzymałość cementu.

1 — cement portlandzki „Cheim” 0,6% $K_2O + Na_2O$, 2 — cement portlandzki „Cheim” 1,6% $K_2O + Na_2O$.

Fig. 5. Influence of addition of alkalis on strength properties of cement.

1 — „Cheim” Portland cement, 0,6% $K_2O + Na_2O$, 2 — „Cheim” Portland cement, 1,6% $K_2O + Na_2O$.

duże i wynosi 5—25% (śr. ok. 10%) masy wypalanego klinkieru. Daje to w skali kraju rocznie ok. 750 tys. t, nie licząc dodatkowych, choć w sumie znacznie mniejszych, ilości pyłów pochodzących z pieców pracujących metodą suchą (3). Przy tak potężnych masach pyłu nie zawsze istnieją możliwości pełnego ich wykorzystania poza procesem produkcji cementu, według któregoś z podanych uprzednio sposobów. W związku z koniecznością spożytkowania pyłów wewnątrz cementowni, najwłaściwszym rozwiązaniem wydaje się wypalanie pyłów, po uprzednim ich skorygowaniu, w specjalnie do tego przeznaczonym piecu obrotowym lub też szybowym. Pozwala to na uzyskanie dodatkowych ilości cementu z materiału wstępnie już wyprażonego, a więc niższym kosztem i przy mniejszym zużyciu energii niż w normalnym cyklu produkcyjnym.

DZIAŁANIA TECHNOLOGICZNE POWODUJĄCE PODWYŻSZENIE IŁOŚCI ALKALIÓW W KLINKIERZE I CEMENTIE

Zawracanie pyłów z pieców cementowych do ponownego wypału. Obecnie w całym polskim przemyśle cementowym podstawowym sposobem wykorzystywania pyłów odlotowych z pieców obrotowych jest ponowne zawracanie ich do pieców. Istnieje wiele metod wprowadzania pyłów do pieców, które najogólniej można podzielić na sposoby zawracania pyłów od strony zimnego końca pieca oraz od strony

Tabela III
WPŁYW ALKALIÓW NA WYTRZYMAŁOŚĆ CEMENTU

	Cement portl. „Cheim” 0,6% $K_2O + Na_2O$	Cement portl. „Cheim” 1,6% $K_2O + Na_2O$
Wytrzymałość na zginanie		
po: 12 godz.	5,9	6,3
1 dniu	21,7	22,9
3 dniach	52,8	54,2
7 dniach	67,1	67,1
14 dniach	83,8	83,2
28 dniach	85,7	84,8
Wytrzymałość na ściskanie		
po: 12 godz.	14	23
1 dniu	78	93
3 dniach	246	215
7 dniach	291	260
14 dniach	399	375
28 dniach	443	398

jego gorącego końca (3, 6). Bez względu jednak na rodzaj metody, zawracanie pyłów do pieca, w związku z nieuniknionymi wahaniami ilości i składu pyłów, powoduje niestalość obciążenia cieplnego strefy spiekania pieca. Pociąga to za sobą konieczność zmian zużycia paliwa i powietrza, co wpływa na zmiany szybkości gazów odlotowych i ich temperatury oraz narusza stabilność reżimów temperaturowych we wszystkich strefach pieca (10). Zawracanie pyłów do pieca — obok utrudniania i komplikowania technologii wypału cementu — wpływa także na pogorszenie własności uzyskiwanego klinkieru, w tym na podniesienie zawartości alkaliów w klinkierze. Ten wzrost można określić na podstawie bilansu tlenku potasu dla pieca cementowego. W konkretnym przypadku, dla którego bilans taki podano na ryc. 2, zawracanie pyłów powoduje podwyższenie zawartości K_2O w klinkierze z 0,62% do 1,07%.

Stosowanie do produkcji cementu dodatków o znacznej zawartości alkaliów. Na alkalizację cementów składa się przede wszystkim alkalizacja wyjściowych klinkierów, niemniej jednak pewne i to niekiedy duże ilości alkaliów są wprowadzane do cementów przy stosowaniu do nich niektórych dodatków. Wykorzystywany w Polsce jako najczęstszy dodatek — żużel wielkopiecowy zawiera niewielkie ilości tlenków sodu i potasu. Popioły lotne z elektrowni mają co prawda w swym składzie 1—3% $K_2O + Na_2O$ (21), jednak przy stosowanych obecnie w praktyce niedużych (< 10%) ich dodatkach także nie mają znaczącego wpływu na wzrost alkalizacji cementów.

Poważniejsze podwyższenie ilości tlenków sodu i potasu w cementie mogło natomiast spowodować zastosowanie w ostatnim czasie do niektórych cementów 15% dodatku tufu filipowickiego, w którym zawartość K_2O dochodzi do 10%. Zdecydowanie jednak najwięcej alkaliów i to w postaci najbardziej dla spoiwa niekorzystnej, dostaje się do cementów wraz z dodatkami pyłów odlotowych pochodzących z cementowych pieców obrotowych. Niestety, w przemyśle cementowym coraz częściej ten niewygodny odpad wykorzystywany jest ze szkodą dla cementu właśnie w charakterze dodatku do cementu. Taki sposób utylizacji pyłów cementowych doczekał się już nawet szeregu modyfikacji technologicznych, które m. in. przewidują doprowadzanie pyłów do cementu już poza młynem cementowym (3). Powoduje to bardzo znaczny wzrost alkalizacji cementu i jednocześnie duże podwyższenie zawartości wolnego wapna w cementie.

Przy dodawaniu pyłów poza młynem cementu nie ma gwarancji należytego ich wymieszania w masie cementu. W wyjątkowych wypadkach dodatek alkaliów do cementu może spełniać określone, pozytywne zadanie. Taką rolę odgrywa niewielki dodatek K_2SO_4 do cementów szybkoosprawnych, który — dzięki własnościom zarodnikującym — intensyfikuje twardnienie cementów w początkowym okresie ich hydratacji (18).

Obecność alkaliów w wypalonym materiale powoduje obniżenie temperatury pojawienia się fazy ciekłej, a nawet wzrost jej ilości w piecu cementowym. Mogłoby się wydać, że jest to zjawisko korzystne, ułatwiające syntezę krzemianu trójskwapniowego (alitu) — $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ z krzemianu dwuwapniowego — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i tlenku wapniowego. Jest jednak odwrotnie; otóż tlenki alkaliczne, głównie przez wiązanie się z krzemianem dwuwapniowym, hamują syntezę alitu i obniżają ilość utworzonego $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, natomiast podwyższają zawartość wolnego wapna. Przeprowadzone badania wykazały, że spośród tlenków alkalicznych najbardziej przeciwdziała syntezie alitu dodatek Li_2O , następnie Na_2O i stosunkowo najmniej K_2O (2). W praktyce przemysłowej pierwszy z tych tlenków nie odgrywa praktycznie żadnej roli, a hamowanie syntezy alitu powodowane jest przede wszystkim przez K_2O . Stwierdzono że synteza alitu z $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i CaO rozpoczyna się w temp. 1300°C , natomiast z $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ i CaO w temp. 1380°C (30).

Sole alkaliów przenikają przez ogniotrwałą wymurówkę aż do samego płaszcza pieca, atakują go, szczególnie w pobliżu młotów, i powodują osłabienie płaszcza oraz zmniejszenie jego wytrzymałości. Badania produktów korozji płaszcza pieca wykazały — obok tlenków żelaza — obecność do 41% K_2SO_4 (19). Wpływ alkaliów na procesy hydratacji cementów, a więc także na własności techniczne i użytkowe spoiw cementowych nie został w pełni rozpoznany. Fazy alkaliczne po zarobieniu cementu wodą przechodzą do roztworu bardzo szybko. Przeciętnie 70–80% K_2SO_4 rozpuszcza się w ciągu pierwszych 7 min. hydratacji cementu; Na_2SO_4 przechodzi do roztworu niewiele wolniej.

Szybka hydratacja alkaliów oraz związane z nią obniżenie koncentracji wodorotlenku wapniowego w roztworze powodują znaczne skrócenie czasów wiązania cementu. Nie jest to z reguły zjawisko pożądane, gdyż utrzymanie czasów wiązania na normalnym poziomie nie wymaga stosowania dodatkowych ilości gipsu (43, 44). Najmniej korzystne jest występowanie alkaliów w postaci K_2CO_3 i Na_2CO_3 . Stwierdzono bowiem, że węglany te reagując z $\text{Ca}(\text{OH})_2$, powstałym z szybkiej hydrolizy $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, wytrącają z roztworu CaCO_3 , czego efektem jest natychmiastowe wiązanie cementu. Taka karbonizacja może również przebiegać w nie zarobionym cemencie przy składowaniu go w wilgotnej atmosferze, a rezultatem jej jest w tym wypadku niszczenie zapasów cementu (19).

Szybka hydratacja faz alkalicznych oraz związane z nią przyspieszenie czasu wiązania cementu przyczyniają się do zwiększenia początkowych wytrzymałości spoiwa cementowego (4, 18). Z drugiej jednak strony ostateczne wytrzymałości, po dłuższych terminach badań, są wyższe dla cementów z ograniczoną zawartością alkaliów (2, 9). Taki wpływ alkaliów na wytrzymałości cementu potwierdziły badania autora (tab. III, ryc. 5).

LITERATURA

- Andrzejewski R., Grzywnowicz J., Miśkula K. — Pył z pieca cementowego jako surowiec dla przemysłu chemicznego. Cement 1955 nr 4.
- Azelickaja R. D. — Wpływanie szczeloczych oksydów (Li_2O , Na_2O , K_2O) na proces mineralizacji i obrazowania ciemnego klinkiera. Żurnal Prikl. Chimii 1955 nr 10.
- Bethke S. — Utylizacja pyłów z pieców obrotowych. Cement 1976 nr 7.
- Bogue R. H. — The chemistry of portland cement. New York 1955.
- Bolewski A. — Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geol. 1965.
- Bornschein G. — Powstawanie i strącanie pyłu lotnego pochodzącego z pieców obrotowych. Cement 1961 nr 8/9.
- Bosschart R. A. J. — Alkali — Reaktionen des Zuschlags im Beton. Zement 1958 nr 3.
- Bredsdorf I., Idorn G., Crizier A., Ploem N. M., Powlson E. — Chemical reactions of alkalies in concretes. Proceedings of the Fourth International Symposium Chemistry of Cement. Washington 1960.
- Butt J. M., Myszlajewa W. W., Osokina T. A. — Wzajemnej zależności szczeloczej ciemienia z reakcjonnosposobnymi zapożnitielami betona. Stroit. Materialy 1958 nr 4.
- Butt J. M., Okorokow S. D., Syczew M. M., Timaszew W. W. — Technologie wiazuszczich wieszczestw. Izd. Wys. Szk. Moskwa 1965.
- Eubank W. R. — Phase equilibrium studies of high-lime portion of the quinary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. J. Res. Nat. Bur. Stand. 1948 no. 3.
- Goes C. — Über das Verhalten der Alkalien beim Zementthrenen. Schriftenreihe der Zement-Industrie 1960 No 24.
- Görlich E. — Chemia krzemianów. Wyd. Geol. 1957.
- Görlich E., Ciach T. — Zachowanie się kruszywa w betonie ze szczególnym uwzględnieniem strefy reakcyjnej. AGH 1975 (praca nie publikowana).
- Gregor M. — Przemysł cementowy w państwach skandynawskich. Cement 1948 nr 5.
- Gregor M., Hives L. — Badania nad możliwością wykorzystania potasu zawartego w pyłach odlotowych z cementowni. Ibidem 1963 nr 12.
- Grzymek J. — Siarczan potasu jako produkt uboczny przy fabrykacji cementu na bazie tufów filipowickich. Ibidem. 1952 nr 12.
- Grzymek J. — Znaczenie soli podwójnych tworzących się pod wpływem K_2SO_4 i CaCl_2 w procesach dojrzewania zapraw cementowych i betonów. Ibidem 1963 nr 3.
- Harańczyk C. — Alkalie w cemencie portlandzkim. Ibidem 1955 nr 1.
- Holden E. R. — Reduction of alkalies in portland cement use of calcium chloride. Ind. a. Eng. Chem. 1950 no 2.
- Kołąkowski J., Tyszką K. — Właściwości popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego. [W:] Popioły lotne. Ośr. Inf. Techn. i Ekon. w Budownictwie Warszawa 1965.
- Lehmann W. S., Plassmann E. — Feststellung der Alkalizirkulation mit Hilfe des Radioisotops K^{42} in einem langen Nassdrehofen. Zement 1957 Nr 10.
- Lityński T. — Krajowe surowce jako źródło potasu dla rolnictwa. Przem. Chem. 1956 nr 12.
- Lityński T., Jurkowska H., Gorlach E. — Wstępne doświadczenia nad wartością pyłu cementowego z elektrofiltrów jako nawozu potasowego. Cement 1955 nr 3.
- Locher F. W. — Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion. Schriftenr. Zementind. 1973 Nr 40.
- Mazur K. — Wartość nawozowa pyłów cementowych. Cement 1960. nr 7/8.
- Nerens P. — Destruction concrete buildings. The Danish Nat. Inst. of Build. Res. Studies. Copenhagen 1952.
- Nurse R. W. — The Dicalcium Silicate Phase. The Third Intern. Symp. on the Chem. of Cement, London 1956.
- Oleksynowa K. — Charakterystyka chemiczna cementowych pyłów odlotowych i ich wartość dla rolnictwa. Cement 1955 nr 3.
- Paluch E. — Synteza krzemianu potasowo-wapniowego o składzie $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ oraz zbadanie jego reakcji z tlenkiem wapniowym. Pr. dokt. Kraków 1966.
- Paprocki A. — Reaktywność kruszyw węglanowych. VII Konf. Nauk-Techn. Przem. Bet. Kruszywo-Beton. Jadwisin 1976.
- Penkala B., Zasun H. — Nadmierna ekspansja betonów wykonywanych z kruszyw żwirowych Niżu Polskiego i cementów o wysokiej zawartości alkali. Ibidem.

33. Piasta J. — *Technologia betonów z kruszyw łamanych*. Arkady 1974.
34. Pike R. G., Hubbard D. — Research of alkali reactions in concrete. Highway Res. Board Bull. 1958 no. 171.
35. Powers T. C., Steinhour H. H. — Reactions between alkali from cement and aggregate in concrete. Proc. Am. Concrete Inst. 1955 vol. 51.
36. Przegląd Statystyczny Ministerstwa Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych 1975. Centr. Ośr. Inf. Bud. Warszawa 1975.
37. Salmang H. — *Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik*. Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.
38. Saumann Z. — Studie podminek k ziskavani alkalických soli z cement. prachu. Brno 1950.
39. Smulikowski K. — *Geochemia*. Wyd. Geol. 1953.
40. Sprung S. — Einfluss von Zement und Zusätzen auf die Alkalireaktion. Schriftenr. Zementind. 1973 Nr 40.
41. Stephensen S. W. — Betongarbaider i Etiopia. Betongen idag 1956 nr 21.
42. Suzukawa Y. — Die Alkaliphasen im Portlandzement. II. Die Kaliumphase. Zement 1956 nr 9.
43. Taylor H. F. W. — *The chemistry of cements*. vol. I., London a. New York 1964.
44. Toropow N. A. — *Chimija ciementow*. Gosud. Izd. Lit. po Strit. Mat. Moskwa 1951.
45. Vogel E. — Zum Problem der Stauringsbildung in Zementdrehöfen. Silikattechnik 1958 Nr 11.
46. Wischers G. — Vorbeugende Massnahmen gegen Alkalireaktion im Beton. Schriftenr. Zementind. 1973 Nr 40.

SUMMARY

The paper discusses the problem of alkalinity of cements, which is directly connected with the possibility of their utilization for production of artificial aggregates containing components which react with.

It is shown that alkaline oxides make inevitable components of Portland klinker; however, through a number of technological operations, the amount of alkalis in cement can be reduced or increased. The paper further discusses negative effect of alkaline oxides both on the process of production of cements and on their technical properties. Aggression of alkalis in relation to certain aggregates in concrete and resulting alkaline corrosion of concrete segments and buildings resulting from this aggression are illustrated. It is found that the production of low-alkaline cements makes it possible to eliminate corrosion of concrete caused by alkalis, and thus to make optimal use of a wide array of artificial aggregates.

РЕЗЮМЕ

В статье представлен вопрос щелочности цементов, с которым непосредственно связана возможность использования для производства бетона дробленной крошки содержащей компоненты реактивные по отношению к элементам подгруппы калия. Выказано, что щелочные окисы являются необходимым компонентом портландцементного клинкера, но при помощи технологических операций возможно увеличение или уменьшение количества щелочей в цементе. Описано отрицательное влияние щелочных окисей как на сам процесс производства цемента, так и на его технические свойства. Представлено агрессивное действие щелочей по отношению к некоторой крошке в бетоне и вытекающая из этого действия щелочная коррозия элементов и бетонных зданий. Установлено, что производство цементов с низким содержанием щелочей позволяет элиминировать коррозию бетонов вызванную щелочами и делает возможным рациональное использование широкого ассортимента дробленной крошки.