

EFFECT OF MINERAL STERILE FROM TAILING PONDS USED THAT THE ADDITION OF THE RAW MIX, ON THE PROPERTIES OF CLINKER AND PORTLAND CEMENT

ROXANA FECHET^{1*}, MARIUS ZLĂGNEAN², ADRIANA MOANȚĂ¹, ILEANA MOHANU¹,

¹CEPROCIM S.A., B-dul Preciziei nr.6, sector 6, cod 062232, București, România

²INCDMRR, B-dul Carol I, nr. 70, sector 2, cod 010362, București, România

Lucrarea prezintă aspecte legate de obținerea de clinchere și cimenturi portland, prin valorificarea sterilelor minerale din iazuri de decantare din România. Procesarea sterilelor minerale solide și obținerea de subproduse utilizabile economic are importanță majoră, atât din punct de vedere economic cât și ecologic, prin protejarea mediului înconjurător. Cercetările de laborator au urmărit elaborarea de tehnologii ecologice de procesare a sterilelor minerale de iaz, în vederea obținerii de produse valorificabile. În principal, fluxurile tehnologice elaborate cuprind o primă etapă de concentrare hidrogravitațională urmată de separarea magnetică și electrică a concentratelor obținute. Sterilul obținut, poate fi utilizat și ca materie primă pentru obținerea de materiale de construcții. Utilizarea ca adaos de corecție în amestecul brut pentru fabricarea cimentului, a sterilului mineral de iaz, a condus la obținerea de clinchere cu compoziție modulară uzuală. Prezența sterilelor minerale de iaz a condus la o reducere a consumului teoretic de căldură necesar formării clincherului, comparativ cu consumul necesar formării clincherului obținut din materii prime curențe. Din punct de vedere structural – mineralogic, s-au obținut clinchere portland alitice de bună calitate. Cimenturile de tip CEM I, realizate prin măcinarea clincherelor cu ghips, la o finețe de aproximativ 3500 cm²/g, au prezentat caracteristici fizico – mecanice corespunzătoare condițiilor de calitate impuse de norma SR EN 197 -1:2002.

The paper presents aspects concerning the obtaining of clinkers and Portland by using minerals from tailings ponds from Romania. Processing of solid minerals sterile and obtaining of subproducts which are economically usable has major importance, both from economical and ecological point of view, through environment protection.

The laboratory researches had followed elaboration of ecological technologies of processing the waste as mineral sterile, in order to obtain recovered products. Mainly, elaborated technological flows contain a first stage of hydro-gravitational concentration followed by a magnetic and electric separation of obtained concentrates. Thus, obtained sterile may be also used as raw material in order to obtain building materials. the use of the wastes as mineral sterile from settling ponds as a corrective addition to the raw mix in cement manufacturing have led to obtaining of clinkers with ordinary modular composition. From structural - mineralogical point of view, the quality of the obtained clinkers is good, being typical alite Portland clinkers. Cements of type CEM I, obtained through grinding of the clinkers with gypsum, at a fineness of about 3500cm²/g have presented physical mechanical characteristics in accordance with quality requirements imposed by SR-EN 197-1:2002 norm.

Keywords: mineral steriles, tailing ponds, ecological technologies, cement Portland

1. Introducere

În urma activității extractive și în special a celei de procesare rezultă o cantitate importantă de deșeurii sub formă de steril mineral, care în mare parte sunt depozitate în halde sau iazuri de decantare. Iazurile de steril rezultate în urma exploatării minereurilor, prezintă o compoziție variată, de la o exploatare la alta, funcție de tipul și geneza zăcămintului, de compoziția mineralogică și petrografică și de modul și tehnicile de procesare utilizate. Atât pe plan mondial, cât și național, deșeurile solide miniere au fost considerate ca deșeurii fără utilizare, generând o serie de probleme ecologice în ceea ce privește depozitarea acestora.

1. Introduction

Following to extractive activity and of the processing one specially, an important quantity of wastes as mineral sterile result, which in high proportion are deposited in dumps or tailing ponds. The tailing ponds resulted as consequence of ores exploitation, presents a different composition from a exploitation to another, depending on type and ore genesis, of mineralogical and petrographic composition and of the way and used necessary techniques. Both national and abroad, the mining solid wastes were considered as wastes without using, generating a series of ecological problems regarding its depositing. Presently, worldwide it is

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. 0040-21-3188893, e-mail: roxana.fechet@ceprocim.ro

În prezent, pe plan mondial se estimează că aproximativ 70% din sterilul minier va fi reciclat. Proiectele de cercetare care au la bază reciclarea sterilelor miniere din iazuri de decantare ținesc spre cercetarea utilizării deșeurilor minerale ca surse de materiale de construcție. Interesul pentru soluționarea problemei ecologizării perimetrelor miniere ocupate de iazuri de decantare se poate aprecia după instituțiile de cercetare care au luat ființă în acest scop în diverse țări ca: America, Marea Britanie, Franța, Japonia [1-4].

Iazurile de decantare de pe teritoriul României reprezintă depozite de steril realizate prin transportul hidraulic al turburelii sterile de la uzinele de preparare. În orice fază de exploatare iazul de decantare trebuie să aibă o suprafață suficientă care să asigure o bună decantare a sterilului din turbureală, în așa fel încât apa limpezită care se evacuează să corespundă normelor în vigoare [5] privind dirijarea apei în emisar sau condițiilor tehnologice privitoare la instalația de preparare.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele obținute prin investigarea influenței adăugării sterilului mineral de iaz în amestecul brut pentru producerea clincherului de ciment portland.

2. Experimentări

2.1. Materiale

Pentru realizarea amestecurilor brute s-au utilizat materii prime curente (calcar, argilă și cenușă de pirită) și steril mineral de iaz.

Materia primă silico-aluminoasă este reprezentată printr-o marnă-argiloasă care geologic aparține Eocenului și care în amestec cu calcar de bună calitate duce la obținerea unei game variate de cimenturi. Calcarul, din punct de vedere geologic aparține Jurasicului și are un conținut ridicat de CaCO_3 .

Probele de materie primă au fost analizate atât din punct de vedere al principalilor compuși oxidici, cât și al componentilor minori. Caracterizarea chimică a calcarului a avut în vedere în primul rând, elementele de bază care iau parte la formarea mineralelor cu proprietăți hidraulice, respectiv CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , dar și alte elemente secundare care pot influența negativ atât calitatea cimentului, cât și funcționarea instalațiilor tehnologice – Na_2O , K_2O , Cl , MgO , TiO_2 , SO_3 .

Din punct de vedere microscopic, calcarul prezintă o textură masivă și o structură organogenă, masa fundamentală fiind reprezentată prin calcit micro și criptocristalin (fig.1a). Marnă-argiloasă prezintă o textură compactă și o structură aleuro-pelitică, masa fundamentală fiind reprezentată printr-un material fin, pelitic argilos asociat cu calcit microcristalin. În urma analizei microscopice s-au mai pus în evidență minerale ca: feldspați, cuarț, miche și clorit, dar în proporții reduse (fig.1b).

estimated that about 70% from the mineral sterile will be recycled. Research projects which had as base mineral sterile from tailing ponds have as target research of using mineral wastes as sources of building materials. The interest for solving the problem of mining perimeters ecology which are occupied by tailing ponds may be appreciated after the research institutes which were established for this purpose in different countries as follow: America, Great Britain, France, Japan [1-4].

The tailing ponds from Romanian territory represent sterile ores performed through hydraulic transport of sterile slurry from the plants of preparation. In any phase of exploitation, the tailing pond must have a sufficient surface to assure a good decantation of the sterile from slurry, so that the clear water which is exhausted to be in accordance with the norms in force [5] regarding water directed in emissary or technological conditions concerning to installation of preparation.

In this paper are presented the results obtained through investigation of the influence of adding mineral sterile in the raw mix for clinker of Portland cement manufacturing.

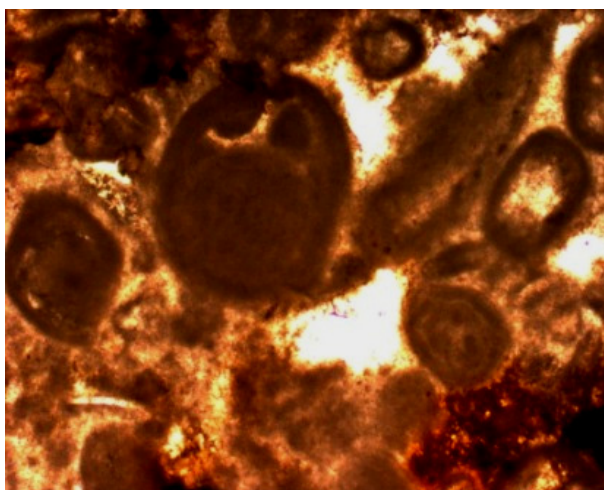
2.Experiments

2.1.Materials

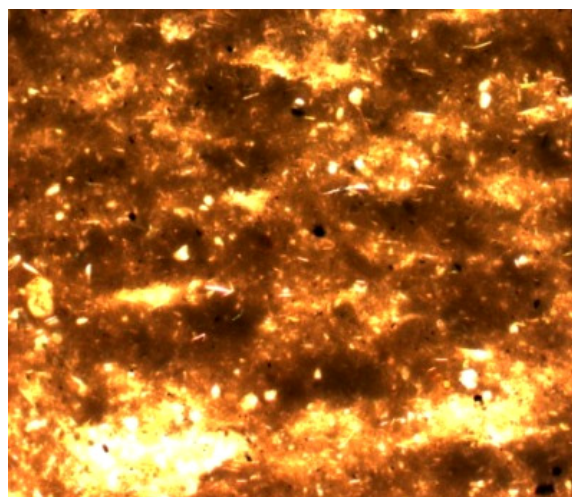
In order to carry out raw mixes, current raw materials (limestone, clay and pyrite ash) and mineral sterile were used.

Silica-aluminous raw material is represented by clayish marl which geological belongs to Eocene and which in mixture with limestone of good quality leads to obtaining of a different sort of cements. The limestone, from geological point of view belongs to Jurassic and has a high content of CaCO_3 .

The raw materials samples were analyzed both from main oxidic compounds and minor compounds point of view. Chemical characterization of the limestone took into consideration, first the base elements which take part at mineral formation with hydraulic properties, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , respectively but also secondary elements which may influence negative both cement quality and technological installations operation - Na_2O , K_2O , Cl , MgO , TiO_2 , SO_3 . From microscopic point of view, the limestone presents a massive structure and organogenous structure, fundamental mass being represented through micro calcite and crypto-crystalline (Fig.1a). Clayish marl presents a compact texture and an aleurite-pelitic structure, fundamental mass being represented through a fine material, clayish pelitic associated with micro-crystalline calcite. Following to microscopic analyze were put into evidence materials as: feldspars, quartz, mica and chlorite, but in low proportions (Fig.1b).



a



b

Fig. 1.a - Micrografie calcar (X 200)/ micrograph of limestone(X 200); b - Micrografie marnă (X 200)/ micrograph of shal X 200).

Probele de steril mineral prelevate din iazuri de pe teritoriul României, au fost studiate din punct de vedere chimic și mineralogic și s-a constatat că au un conținut ridicat în SiO_2 , ceea ce a condus la ideea că pot fi utilizate ca înlocuitor al argilei în amestecul brut, la fabricarea clincherului de ciment portland.

Având în vedere unele aspecte cum ar fi conținutul ridicat de MnO_2 în unele probe de steril precum și faptul că, utilizate alături de calcar și argilă unele sterile minerale conduc la un conținut ridicat de sulf din sulfuri în amestecul brut, dintr-un număr de 9 probe provenite din iazuri de decantare din țară, au fost selectate pentru utilizare ca adaos în amestecul brut, probele prelevate din două iazuri (Zlatna și Dorohoi), notate cu S_Z și respectiv S_D . Cele două sterile selectate au compoziția oxidică cea mai favorabilă pentru utilizarea ca adaos în amestecul brut.

Sterilele prelevate s-au prezentat sub formă de material pulverulent, având o finețe de 0,23 pentru S_D , respectiv 2,96 pentru S_Z , exprimată prin reziduu pe sita de 0,500 mm. Umiditatea probelor prelevate a fost cuprinsă între 6% și 11,19%, ceea ce a presupus uscarea probelor la o temperatură de 105°C , în vederea utilizării la fabricarea cimentului. Tonalitatea culorii variază funcție de locul prelevării, dar și de conținutul mineralogic, procentul ridicat de oxid de fier imprimând probelor o nuanță roșcată mai pronunțată.

Compoziția chimică a materiilor prime utilizate în vederea obținerii amestecului brut sunt prezentate în tabelul 1.

S-au preparat trei amestecuri brute cu adaos de steril mineral de iaz, pentru care s-au propus următoarele caracteristici modulare: $S_k \sim 0,98$ și modul de silice 2,20-2,40. Dozajul celor trei amestecuri brute (tabelul 2) a fost calculat pe baza analizelor chimice. De asemenea, pentru comparație, s-a preparat un amestec etalon, realizat din materii prime curente (calcar, argilă, cenușă de pirită).

The samples of mineral sterile taken from tailing ponds from Romanian territory, were studied from chemical and mineralogical point of view and it was stated that have a high content in SiO_2 , which lead to the idea that may be used as clay replacer in the raw mix, at clinker of Portland cement manufacturing.

Taking into consideration some aspects such as: high content of MnO_2 in some sterile samples and the fact that, used together with limestone and clay, some mineral steriles lead to a high content of sulphur from sulphides in the raw mix, from a number of 9 samples resulted from tailing ponds from country, were selected for using as addition in the raw mix, samples from two tailing ponds (Zlatna and Dorohoi), noted with S_Z and S_D , respectively. The two selected steriles have the most favorable oxidic composition for using as addition in the raw mix.

Sampled steriles were presented as powder material, having a fineness of 0.23 for S_D , 2.96 respectively for S_Z , expressed by residue on sieve of 0.500 mm. Moisture of taken samples was between 6% and 11.19%, which supposed samples drying at a temperature of 105°C , in order to be used at cement manufacturing. Color tone varies depending on sampling place, but also of mineralogical content, high percent of iron oxide, giving to samples a more pronounced nuance.

Chemical composition of the raw materials used in order to obtain the raw mix is presented in the Table 1.

Three raw mixes were prepared with addition of mineral sterile of tailing pond, for which the following modular characteristics were prepared: $LSF \sim 0.98$ and silica module $SM \ 2.20-2.40$. The dosage of the three raw mixes (Table 2) was calculated based on chemical analyzes. Also, for comparison, a standard mixture was prepared, performed from current raw materials (limestone, clay, pyrite cinder).

Tabelul 1

Caracteristici chimice ale materiilor prime utilizate / The chemical characteristics of the raw materials

Caracteristica Characteristics [%]	Calcar Limestone	Argilă Clay	Steril mineral Mineral sterile S _Z	Steril mineral Mineral sterile S _D	Cenușă de pirită Pyrite cinder
P.C./L.O.I.	43.47	11.59	4.13	6.02	-
SiO ₂	0.42	50.61	77.79	83.70	-
Al ₂ O ₃	0.51	13.87	5.28	1.72	-
Fe ₂ O ₃	0.20	6.55	8.65	0.58	79.96
CaO	53.48	10.59	0.81	7.30	-
MgO	0.80	1.70	0.39	0.20	-
SO ₃	0.00	0.08	1.19	0.05	4.89
S _{sulfuri} /S _{sulphides}	0.03	0.02	0.01	0.03	0.16
Na ₂ O	0.42	1.52	0.13	0.10	0.44
K ₂ O	0.13	2.50	1.52	0.15	0.25
S _{total} /S _{total}	0.03	0.05	0.49	0.05	2.12
Cl	0.009	0.027	0.004	0.009	0.000

Tabelul 2

Dozajul amestecurilor brute și compoziția lor modulară / The dosage of raw mixes and their modular composition

Caracteristica / Characteristics	Amestec brut / Raw mixes			
Dozaj / Dosage:	E	E1	E2	E3
Calcar / Limestone, %	73.53	74.33	74.91	74.87
Argila / Clay, %	25.25	22.61	20.66	22.54
Cenușă de pirită / Pyrite cinder, %	1.21	1.19	1.05	-
S _D , %	-	1.94	3.38	-
S _Z , %	-	-	-	2.59
Compoziție modulară / Modular composition:	E	E1	E2	E3
M _{Si}	1.97	2.20	2.40	2.40
M _{Al}	1.40	1.40	1.40	1.40
S _k	0.98	0.98	0.98	0.98

2.2. Metode

Sterilele de iaz utilizate în etapele de cercetare au fost obținute în urma operației de probare. Probarea s-a realizat prin prospectare cu sonda de prelevare pe suprafața iazului de steril. Cantitatea de steril de iaz astfel prelevată, a fost supusă operațiilor de omogenizare și sfertuire în vederea obținerii probelor reprezentative necesare analizelor și încercărilor de laborator. Divizarea probelor de steril s-a realizat cu ajutorul divizoarelor de probare tip Jonson. Obținerea probelor reprezentative pentru analizele de laborator s-a efectuat cu ajutorul dispozitivului de reducere a probei, tip Jonson, respectiv a divizorului de probe tip Reach. Cu ajutorul divizorului de probe tip PT 100 Reach, au fost selectate atât probele reprezentative pentru fiecare tip de analiză de laborator în parte, precum și proba martor [6].

În compoziția amestecurilor brute E1 și E2 s-a utilizat ca adaos S_D, și respectiv S_Z pentru amestecul E3. Măcinarea s-a efectuat într-o moară de laborator cu tambur rotativ, cu funcționare discontinuă, până la finețea de 10% reziduu pe sita de 90μm.

Ulterior, amestecurile de materii prime au

2.2. Methods

The tailing ponds used in research stages were obtained as consequence of sampling operation. The sampling was performed through prospectation with sampling well on the surface of the tailing pond. Sterile quantity sampled this way was subject to homogenization and quartation operations in order to obtain representative samples necessary for laboratory analyzes and tests. Division of sterile samples was performed with aid of sampling dividers, Jonson type. Obtaining of representative samples for laboratory analyzes was performed with aid of the device for simple reducing, Jonson type, of samples divisor, Reach type, respectively. With aid of samples divisor PT 100 Reach type, were selected both representative samples for each type of laboratory analyze and also the standard sample [6].

In composition of the raw mixes E1 and E2 was used as addition S_D, and S_Z, respectively for the mixture E3. The grinding was performed in a laboratory mill with rotary drum, with discontinuous operation, up to the fineness of 10% residue on sieve of 90μm.

Subsequently, the raw materials mixtures were subject to briquetting and sintering in

fost supuse brichetării și sinterizării în cuptor cameră cu gaz metan, la temperatura de 1450°C, cu menținerea unui palier de 30 minute și răcite rapid în aer.

Aptitudinea la clincherizare a fost evaluată prin determinarea conținutului de oxid de calciu liber la temperaturile de 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, utilizând metoda standard cu etilen-glicol. Clincherele obținute au fost analizate prin analize chimice și microscopie optică [6].

Compușii cristalini din clinchere, formați în procesul de ardere au fost caracterizați și determinați cantitativ cu ajutorul microscopului Carl Zeiss AXIO IMAGER 1m.

Calculul consumului teoretic de căldură necesară formării clincherului s-a efectuat după metoda descrisă de Jons și Hundebol[7].

Cimenturile au fost obținute prin măcinarea clincherelor E, E1, E2, E3, cu 5% ghips cu un conținut de 85% CaSO₄·2H₂O. Măcinarea cimenturilor s-a efectuat la o finețe exprimată prin suprafața specifică Blaine de circa 3500 cm²/g. Cimenturile obținute au fost testate pentru determinarea proprietăților fizice conform SR EN 196-3 [8]. Rezistențele mecanice ale epruvetelor de mortar s-au determinat conform SR EN 196-1 [9] după 2, 7 și 28 zile de întărire.

3. Rezultate și discuții

3.1. Aptitudinea la clincherizare a amestecurilor de materii prime

Conținuturile de CaO liber ale probelor tratate termic la diferite temperaturi sunt prezentate în tabelul 3.

chamber kiln with methane gas, at the temperature of 1450°C, with keeping of a plateau of 30 minutes and cooled fast in air.

The burnability was assessed through determination of free calcium oxide content at the temperatures of 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, using the standard method with ethylene-glycol. Obtained clinkers were analyzed through chemical analyzes and optical microscopy [6].

Crystalline compounds from clinkers, formed in the burning process were characterized and quantitative determined with aid of microscope Carl Zeiss AXIO IMAGER 1m.

Calculation of theoretical consumption of heat necessary for clinker formation was performed after the method described by Jons and Hundebol[7].

The cements were obtained through clinkers grinding E, E1, E2, E3, with 5% gypsum and with a content of 85% CaSO₄·2H₂O. Cements grinding was performed at a fineness expressed by Blaine specific surface Blaine of about 3500 cm²/g. Obtained cements were tested for determination of physical properties in accordance with SR EN 196-3 [8]. Mechanical strengths of mortar samples were determined in accordance with SR EN 196-1 [9] after 2, 7 and 28 days of hardening.

3. Results and discussions

3.1. Burnability of the raw materials mixtures

The contents of free CaO of the samples which are thermal treated at different temperatures are presented in the Table 3.

Tabelul 3

Variația CaO_{liber} în amestecurile brute în funcție de temperatură / Variation of free CaO in the raw mixes versus temperature

Temperatura, °C Temperature, °C	CaO _{liber} / Free lime, %			
	Amestec E Raw mix E	Amestec E1 Raw mix E1	Amestec E2 Raw mix E2	Amestec E3 Raw mix E3
1300	9.91	12.30	9.52	9.77
1350	8.10	5.42	6.62	5.32
1400	5.39	2.99	2.91	2.78
1430	4.25	1.92	2.21	1.85
1450	3.17 / 1.44*	1.00 / 0.96*	1.41 / 0.67*	0.86 / 0.61*

*) După 30 de minute / after 30 minutes

Conținuturile de CaO liber, determinate pe amestecurile E1 și E2, obținute cu adaos de steril mineral din iazul de la Dorohoi - S_D, arată că temperatura de clincherizare a fost de 1450°C și au o aptitudine la clincherizare mai bună decât a amestecului etalon E. Amestecul E1, caracterizat prin modulul de silice M_{si} = 2,2, a avut o aptitudine la clincherizare, după cum era de așteptat, mai bună decât amestecul E2, caracterizat printr-un modul de silice M_{si} = 2,4. Amestecul E3, în care sterilul mineral din iazul Zlatna s-a utilizat drept corectant silicios, s-a clincherizat la 1450°C și a avut o aptitudine la clincherizare mai bună decât a

The contents of free CaO liber, determined on the mixtures E1 and E2, obtained with addition of mineral sterile from the tailing pond from Dorohoi - S_D, shows that burnability temperature was of 1450°C and have a better burnability in comparison with standard mixture E. The mixture E1, characterized by silica module SM = 2.2, had a burnability, as it was expected, better than the mixture E2, characterized by a silica module SM = 2.4. The mixture E3, in which the mineral sterile from Zlatna tailing pond was used as silica corrector, was burnt at 1450°C and had a better burnability in comparison with that of E2, although

amestecului E2, cu toate că M_{Si} s-a păstrat la aceeași valoare, de 2,42. Aceasta se poate explica atât prin conținutul de Fe_2O_3 mai ridicat din sterilul S_Z , cât și prin gradul de saturare mai scăzut din amestecul E3.

Este de subliniat faptul că utilizarea sterilelor de iaz (S_D și S_Z) în amestecul brut de materii prime, determină o comportare mai bună la clincherizare comparativ cu amestecul brut etalon. La $1450^{\circ}C$ început palier, valorile CaO liber în cazurile E1-E3 au fost sub 1,5 % față de 3,17% la amestecul brut etalon (E).

3.2. Caracteristicile chimice și mineralogice ale clincherelor obținute

Compoziția chimică și modular – mineralogică (după Boque) ale clincherelor obținute sunt redată în tabelul 4.

SM was kept at same value, of 2.42. This fact may be explained both by higher content of Fe_2O_3 from the sterile S_Z , and by lower saturation degree from the mixture E3.

It may point out the fact that the using of the steriles from tailing ponds (S_D and S_Z) in the raw mix of raw materials, determine a better behavior at burnability in comparison with the standard raw mix. At $1450^{\circ}C$ for plateau beginning, the values of free CaO in the cases E1-E3 were below 1.5 % in comparison with 3.17% at standard raw mix (E).

3.2. Chemical and mineralogical characteristics of obtained clinkers

Chemical and modular mineralogical composition (after Bogue) of obtained clinkers is given in the Table 4.

Tabelul 4

Compoziția chimică și modulară determinată ale clincherelor obținute / The chemical and modular composition of the clinker

Caracteristica Characteristics, %	Clincher E Clinker E	Clincher E 1 Clinker E1	Clincher E 2 Clinker E2	Clincher E 3 Clinker E3
PC/L.O.I.	0.28	0.31	0.15	0.22
SiO ₂	20.74	20.84	21.47	21.92
Al ₂ O ₃	5.78	5.58	5.11	5.47
Fe ₂ O ₃	4.18	3.97	3.76	3.59
CaO	67.61	67.77	68.22	68.13
MgO	1.00	0.90	0.90	0.40
SO ₃	0.00	0.10	0.02	0.00
Na ₂ O	0.18	0.15	0.11	0.14
K ₂ O	0.06	0.03	0.01	0.02
Res ins	0.15	0.13	0.22	0.16
Compoziția modulară/Modular composition				
M _{si} / SR	2.08	2.18	2.42	2.42
M _A / AR	1.40	1.41	1.36	1.52
S _K / LSF	0.99	0.98	0.98	0.96
Compoziția mineralogică a clincherelor obținute/Clinker potential mineral composition				
% C ₃ S	68.05	68.04	70.37	65.96
% C ₂ S	8.97	8.78	8.84	13.44
% C ₃ A	8.25	8.08	7.19	8.43
% C ₄ AF	12.71	12.07	11.43	10.91

Tabelul 5

Compoziția mineralogică a clincherelor obținute / The mineral composition of the clinker

Faza mineralogică Mineral phase, %	Clincher E Clinker E	Clincher E1 Clinker E1	Clincher E2 Clinker E2	Clincher E3 Clinker E3
Alite (C ₃ S)	70	65-70	70	65
Belite (C ₂ S)	10	10-15	10	15

Clincherelor obținute sunt de bună calitate, având conținuturi în C₃S ridicate (66-70%).

Rezultatele obținute la examinarea prin microscopie optică a probelor de clincher sunt prezentate în tabelul 5 și figura 2.

În ceea ce privește influența utilizării sterilelor minerale de iaz în amestecul de materii prime, s-a constatat că din punct de vedere al compoziției mineralogice nu apar modificări semnificative comparativ cu un clincher care are aceleași caracteristici modulare, dar care nu conține steril mineral de iaz. Examinarea clincherelor la microscop a evidențiat un conținut în C₃S ridicat (65-70%). Cristalele de alit, în clincherul etalon, sunt în general de dimensiuni

Obtained clinkers are of good quality, having high contents in C₃S (66-70%).

Obtained results at examination through optical microscopy of the clinker samples are presented in the Table 5 and Figure 2.

Concerning the influence of using mineral sterile from tailing ponds in the raw materials mixture, it was stated that from mineralogical composition point of view not appear significant modifications in comparison with a clinker which has same modular characteristics, but which does not contain mineral sterile of tailing pond.

Examination of clinkers at microscope pointed out a high content in C₃S (65- 70%). Alite

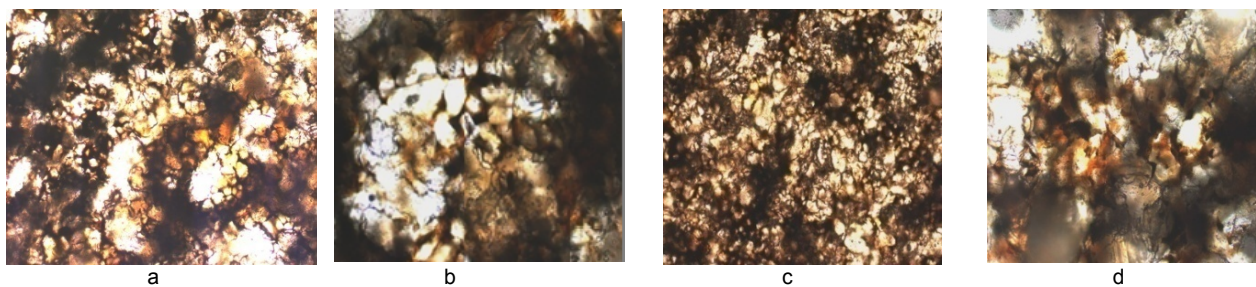


Fig. 2 - Micrografia clincherului etalon: a - E (x 200) comparativ cu cea a clincherelor cu steril mineral de iaz: b- E1 , c- E2, d- E3 (x 200) / Optical micrography of: a- E clinker and b-E1, c-E2, d-E3 clinker with mineral wastes (X200).

reduse (10-25 μ m). Sunt prezente și cristale mai grosiere, dar într-un procent scăzut, acestea atingând 50 μ m în dimensiuni. Forma cristalelor este euedrală, până la subhedrală. În clincherele cu steril mineral de iaz, cristalele cu dimensiuni mai mari prezintă o frecvență mai ridicată, în unele zone atingând chiar 60 μ m.

Cristalele de belit sunt dispuse în cuiburi sau printre cristalele de alit și prezintă dimensiuni cuprinse în intervalul 15-30 μ m. În general sunt rotunde, structura lamelară fiind rară. Toate cristalele sunt înglobate într-o masă interstițială de culoare brun-roșcată, reprezentată prin brownmillerit, bine diferențiată.

3.3. Consumul teoretic de căldură la formarea clincherului

Consumului teoretic de căldură necesar formării clincherului a fost determinat prin metoda de calcul elaborată de Jons și Hundebold.

Calculul a indicat o valoare de 449,31 kcal/kg clincher în cazul amestecului etalon și respectiv de 448,48 kcal/kg, 438,44 kcal/kg, 445,40 kcal/kg clincher în cazul amestecului E1, E2 și respectiv E3. Se observă scăderea ușoară (de la 449,08 la 448,43, respectiv 445,40) a consumului teoretic de căldură pentru amestecul E1 și E3 față de amestecul etalon E și o scădere cu ~ 10 kcal/kg în cazul amestecului E2 comparativ cu amestecul etalon. Este de subliniat corelarea cu aptitudinea la clincherizare.

3.4. Proprietățile cimentului

Caracteristicile fizico-mecanice ale cimenturilor de tip CEM I, obținute prin măcinarea clincherelor E, E1, E2, E3, cu adaos de ghips, sunt prezentate în tabelul 6.

Caracteristicile cimenturilor obținute prin utilizarea sterilelor minerale de iaz (S_D și S_Z) în amestecul brut, sunt în conformitate cu cerințele standardului în vigoare (SR EN 197), încadrându-se în clasa de rezistență 42,5 N, aceeași clasă cu cea a cimentului etalon.

crystals, in standard clinker, are generally of low dimensions (10-25 μ m). Also coarser crystals are present, but in a low percent, these reaching 50 μ m in dimensions. Crystals shape is euedral, up to subhedral. In the clinkers with mineral sterile of tailing pond, the crystals with higher dimensions presents a higher frequency, in some zones reaching even 60 μ m. Belite crystals are disposed in nests or between the alite crystals and present dimensions contained in the interval 15-30 μ m. Generally they are of round shape, the lamellar structure being rare. All crystals are embedded in an interstitial mass of brown-reddish color, represented by brownmillerite, well differentiated.

3.3 Theoretical heat consumption at clinker formation

Theoretical heat consumption necessary for clinker formation was determined by calculation method, elaborated by Jons and Hundebold. Calculation indicated a value of 449.31 kcal/kg clinker in case of standard mixture and respectively of 448.48 kcal/kg, 438.44 kcal/kg, 445.40 kcal/kg clinker in case of the mixture E1, E2 and E3, respectively. It is remarked low decreasing (from 449.08 to 448.43, 445.40 respectively) of theoretical heat consumption for the mixture E1 and E3 in comparison with the standard mixture E and a decrease with ~ 10 kcal/kg in case of the mixture E2 comparative with the standard mixture. It may be point out the correlation with the burnability.

3.4. Cement properties

Physical-mechanical properties of the cements CEM I type, obtained by clinkers grinding E, E1, E2, E3, with addition of gypsum, are presented in the Table 6.

Cements characteristics obtained by using the tailing ponds sterile (S_D and S_Z) in the raw mix, are in accordance with the requirements of the standard in force (SR EN 197), being within the strength class 42.5 N, same class with that of standard cement.

Tabelul 6

Caracteristici fizico – mecanice ale cimenturilor realizate / Physical and mechanical characteristics of laboratory-obtained cements

Caracteristica Characteristics		Ciment E Cement E	Ciment E1 Cement E1	Ciment E2 Cement E2	Ciment E3 Cement E3
Suprafața specifică Blaine, cm ² /g Blaine specific surface area, cm ² /g		3590	3510	3530	3.500
Apa de consistență standard, % Water demand, %		26.6	24.2	24.0	24.2
Timp de priză Setting time	Inițial, min.	120	135	110	190
	Final, h–min.	3-15	3–00	2–30	4–00
Stabilitate, mm Soundness, mm		2.0	0.5	1.0	0.0
Rezistența la încovoiere, Flexural strength, N/mm ²	2 zile/days	3.39	3.67	3.45	3.51
	7 zile/days	7.03	6.48	6.30	6.59
	28 zile/days	8.14	8.10	8.77	8.62
Rezistența la compresiune, Compressive strength, N/mm ²	2 zile/days	15.5	18.6	17.0	15.3
	7 zile/days	42.1	37.9	26.9	34.0
	28 zile/days	58.0	56.6	57.9	60.6
Clasa de rezistență/ Resistance class		42.5 N	42.5 N	42.5 N	42.5 N

4. Concluzii

Cercetările de laborator privind utilizarea ca adaos de corecție a sterilului mineral de iaz, în proporție de 1,94, 2,38 (în cazul sterilului S_D) și respectiv 3,59% (în cazul sterilului S_Z) în amestecul brut pentru fabricarea cimentului, au condus la:

- obținerea de amestecuri de materii prime care s-au clincherizat la temperatura de 1450⁰C;
- o ușoară diminuare a consumului teoretic de căldură necesar formării clincherului;
- obținerea de cimenturi încadrate la clasa de rezistență superioară – similară cu cea a cimentului obținut din materii prime curente;
- posibilitatea de reducere a depozitelor de steril mineral de iaz, prin utilizarea acestuia ca adaos corector, la fabricarea clincherului de ciment portland.

Mulțumiri

Autorii mulțumesc pentru sprijinul financiar acordat de Ministerul Educației și Cercetării, prin programul Național de Cercetare, Dezvoltare – Inovare PNCDI II (CNMP – contract nr. 31-011).

REFERENCES

1. M. Michael, and J. Petruska, 1982, Final Report: Industrial Resource Recovery Particles, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, SUA.
2. B.V. Venkotarama (Departament of Civil Engineering & Centre for Sustainable Technologies), 2004, Bangalore, Sustainable building technologie, Bucharest, vol.87.
3. H.M. Silla,(Bauverlang GmbH), 1993, Process Technology of Cement Manufacturing, Wiesbaden.
4. V.Dima, M. Gheorghe, M. Eftimie, and A. Teacă, Recovery of electrosetting waste for glass coloring. Romanian Journal of Materials 2007, 37 (2), 134.
5. xxx, NTPA 011-2005 - Tehnical regulations for the collection, treatment and disposal of municipal wastewater (DG nr.352/2005)

3.Conclusions

Laboratory research regarding using as correction addition of tailing ponds sterile, in proportion of 1.94, 2.38 (in case of the sterile S_D) and 3.59%, respectively (in case of the sterile S_Z) in the raw mix for cement manufacturing, lead to:

- obtaining of raw materials mixtures, which were burnt at the temperature of 1450⁰C;
- a low decreasing of theoretical heat consumption necessary for clinker formation;
- obtaining of cements within class of superior strength – similar with that of the cement obtained from current raw materials;
- possibility of decreasing the ores of tailing ponds sterile, through using of this as corrector addition, at clinker of Portland cement manufacturing.

Thank

The authors thank for financial support given by Ministry of Education and Research, by the National Program of Research, Development – Innovation PNCDI II (CNMP – contract no. 31-011).

6. M. Zlăgnea, and R. Fechet, PNCDI 2 Project - Rehabilitation eco-technologies and ecological reconstruction for the mining perimeters affected by the settling ponds pollution ECOTAILING, Contract no. 31-011/2007, Report of INCDMRR, Bucharest, Romania, since 2007-2009.
7. Von E Jons, and S. Hundebol, Prediction of heat of reaction of cement raw meal. Zement Kalk Gips International, 1995, 9, 453.
8. xxx, SR EN 196 -3, Methods of testing cement – Part 3: Determination of setting time and soudness, 2006.
9. xxx, SR EN 196-1, Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength, 2006.
