

# INFLUENȚA CONDIȚIILOR ȘI DURATEI DE PĂSTRARE A CLINCHERULUI ȘI ZGURII GRANULATE DE FURNAL ASUPRA CARACTERISTICILOR CIMENTULUI

## INFLUENCE OF CONDITIONS AND PERIOD OF STORAGE FOR CLINKER AND GRANULATED FURNACE SLAG ON CEMENT CHARACTERISTICS

ILEANA MOHANU<sup>1\*</sup>, NICOLETA VLAD<sup>1</sup>, GEORGE STANCIU<sup>2</sup>, ROXANA FECHET<sup>1</sup>

<sup>1</sup>S.C. CEPROCIM S.A., Bd. Preciziei, nr. 6, sector 6, București, România

<sup>2</sup> Universitatea POLITEHNICA București, str. Gheorghe Polizu nr. 1, sector 1, București, România

*Clincherul este componentul de bază al cimentului Portland, care participă la formarea structurii de rezistență a matricei liante. Păstrarea clincherului în condiții improprii poate conduce la modificarea caracteristicilor lui și, implicit, a calității cimentului.*

*Lucrarea urmărește influența depozitării în halde neacoperite a clincherului și zgurii granulate de furnal asupra caracteristicilor acestora și asupra performanțelor unui ciment tip CEM II/A-S cu 20% zgură granulată de furnal. În acest sens, sunt efectuate la diferite termene, investigații chimice și mineralogice (difracție de raze X, microscopie optică). Se prezintă, de asemenea, influența activității hidraulice a clincherului și zgurii granulate asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale cimentului.*

*Clinker is the basis component of Portland cement, which participate in forming of the strength structure of the binder matrix. Clinker storage in improper conditions may have as consequence modification of its characteristics and implicitly, of the cement preformances. The work follows storage influence in uncover stockpiles of clinker and granulated furnace slag on their characteristics and on the performances of a cement type CEM II/A-S with 20% granulated furnace slag. In this way, at different periods, chemical and mineralogical investigations (X-ray diffraction, optical microscopy) are carried out. Also, hydraulic activity influence of the clinker and granulated furnace slag on physical-mechanical characteristics of the cement is presented.*

**Keywords:** clinker, blast furnace slag, storage

### 1. Introducere

Pentru ca fluxul tehnologic de obținere a cimentului să aibă continuitate, este necesar ca materialele, cum ar fi calcarul, argila, făina de ciment, clincherul și, de asemenea, adaosurile, ca de exemplu, cenușă zburătoare sau zgură granulată de furnal, să fie depozitate, uneori în cantități mari [1].

Dintre acestea clincherul de ciment joacă un rol special, fiind componentul de bază al cimentului Portland, el participând la formarea structurii de rezistență a matricei liante [2, 3]. Depozitarea lui trebuie să se facă în spații închise pentru a asigura calitatea cimentului și protejarea mediului [1, 4 - 6].

Totuși, ocazional, poate apărea necesitatea depozitării în halde neacoperite, pe perioade scurte de timp, a clincherului sau a celorlalte materiale componente ale cimentului.

Lucrarea de față urmărește influența depozitării în halde neacoperite a clincherului și zgurii granulate de furnal asupra caracteristicilor acestora și asupra performanțelor unui ciment tip CEM II/A-S.

### 1. Introduction

In order that technological flow for cement manufacturing to have continuity, it is necessary that the materials such as the limestone, the clay, the raw meal, the clinker and also the additions, for example, fly ash or granulated furnace slag, to be stored, sometimes in big quantities [1].

From these, cement clinker has a special role, being basis component of Portland cement, it participating at forming strength structure of binder matrix [2, 3]. Its storage must be carried out in closed spaces in order to assure cement quality and environment protection [1, 4 - 6].

However, occasionally, may appear the necessity for storage in uncovered stockpiles, on short periods of time, of the clinker and of other component materials of the cement.

Present work follows storage influence in uncovered stockpiles of the clinker and granulated furnace slag on their characteristics and on performances of a cement type CEM II/A-S.

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel.: +40 21 318.88.84 , e-mail: [ileana.mohanu@ceprocim.ro](mailto:ileana.mohanu@ceprocim.ro)

## 2. Determinări experimentale

### 2.1. Materiale utilizate

Pentru realizarea experimentărilor s-au utilizat ca materiale clincher portland industrial, zgură granulată de furnal, ghips. Clincherul portland și zgura granulată au fost păstrate în aer liber, în depozite descoperite pe o perioadă de 9 luni.

La momentul inițial, toate materialele au fost caracterizate din punct de vedere chimic conform cerințelor SR EN 197-1. În tabelul 1 sunt prezentate compozițiile mineralogică și modulară ale clincherului, iar în tabelul 2 caracteristicile zgurii granulate de furnal. Materialele utilizate se încadrează în condițiile impuse de standardul SR EN 197-1.

Tabelul 1

Compoziția mineralogică și modulară a clincherului  
*Mineralogical and modular composition of the clinker*

Caracteristica <i>Characteristic</i>	Clincher Clinker	Condiții / <i>Conditions</i> SR EN 197-1
<i>Compoziția mineralogică / Mineralogical composition (%)</i>		
C <sub>3</sub> S (%)	65.19	
C <sub>2</sub> S (%)	8.90	
C <sub>3</sub> A (%)	10.08	
C <sub>4</sub> AF (%)	12.04	
C <sub>3</sub> S + C <sub>2</sub> S	74.09	min. 2/3 from mass
CaO/SiO <sub>2</sub>	3.27	min. 2
<i>Compoziția modulară / Modular composition</i>		
LSF	0.99	
SIM	1.93	
AIM	1.60	

Ghipsul utilizat în realizarea unui ciment CEM II/A-S a avut un conținut de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O de 76,05%.

### 2.2. Condiții experimentale

Evaluarea comportării materialelor s-a efectuat după depozitarea acestora timp de 9 luni în perioada ianuarie – septembrie. Condițiile atmosferice au fost:

- în primele 3 luni: temperatura ziua 5...16°C, noaptea 3...-5°C, cu precipitații slabe, în câteva zile ale perioadei, sub formă de zapadă și ploi;
- în următoarele 6 luni: temperatura ziua 16...34°C, noaptea 4...11°C, cu precipitații frecvente, sub formă de ploi, pe tot parcursul perioadei.

Aprecierea influenței condițiilor și duratei de păstrare a materialelor s-a realizat prin raportare la caracteristicile acestora înainte de momentul depozitării lor în aer liber.

Pentru verificarea comportării în timp, în condițiile menționate, la cele 3 termene au fost prelevate probe medii din întreaga cantitate de clincher (nesortat), precum și din fracțiile sub, respectiv, peste 1 mm, acestea fiind notate conform tabelului 3.

## 2. Experimentals

### 2.1. Used materials

In order to perform the experiments, materials as industrial Portland clinker, granulated furnace slag, gypsum were used. Portland clinker and granulated furnace slag were outdoor stored, in uncovered storages on a period of 9 months.

At initial moment, all materials were characterized from chemical point of view according to SR EN 197-1 requirements. In the table 1, mineralogical and modular compositions of the clinker are presented and in the table 2 granulated furnace slag characteristics. Used materials are within the conditions imposed by the SR EN 197-1 standard.

Tabelul 2

Caracteristici zgură granulată de furnal  
*Characteristics for granulated furnace slag*

Caracteristica <i>Characteristic</i>	Zgură granulată de furnal <i>Granulated furnace slag</i>	Condiții <i>Conditions</i> SR EN 197-1
CaO + MgO + SiO <sub>2</sub> (%)	84.73	min. 66%
(CaO + MgO) / SiO <sub>2</sub>	1.35	min. 1,0

The gypsum used in performing of a cement CEM II/A-S had a content of CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O of 76.05%.

### 2.2. Experimental conditions

Assessment of materials behavior was carried out after their storage for a period of 9 months in the period January – September. Atmospheric conditions were as follow:

- in the first 3 months: temperature day 5...16°C, night 3...-5°C, with low precipitations, in a few days of the period, as snow and rains;
- in the following 6 months: temperature day 16...34°C, night 4...11°C, with frequent precipitations, as rains, on whole period.

Appreciation of conditions influence and storage period of the materials was carried out through reporting at their characteristics before their outdoor storage moment.

For checking the behavior on time, in the mentioned conditions, at the 3 terms, average samples were taken from whole clinker quantity (unsorted), and also from the fractions below, over 1 mm respectively, these being noted according to table 3.

Granulated furnace slag was noted as follow:

- Z for initial moment of determinations;
- Z-3 for the term of 3 months of outdoor storage;
- Z-9 for the term of 9 months of outdoor storage.

Tabelul 3

Notății clinchere / <i>Notations clinkers</i>		
Notăție clincher <i>Clinker symbol</i>	Felul probei / <i>Sample type</i>	Termen <i>Term</i>
Cl-0	proba medie din clincher nesortat / <i>average sample from unsorted clinker</i>	inițial / <i>initial</i>
Cl-a	proba medie din fracția < 1 mm / <i>average sample from fraction &lt; 1 mm</i>	inițial / <i>initial</i>
Cl-b	proba medie din fracția > 1 mm / <i>average sample from fraction &gt; 1 mm</i>	inițial / <i>initial</i>
C-3	proba medie din clincher nesortat / <i>average sample from unsorted clinker</i>	3 luni / <i>months</i>
Cl-c	proba medie din fracția < 1 mm / <i>average sample from fraction &lt; 1 mm</i>	3 luni / <i>months</i>
Cl-d	proba medie din fracția > 1 mm / <i>average sample from fraction &gt; 1 mm</i>	3 luni / <i>months</i>
C-9	proba medie din total clincher / <i>average sample from total clinker</i>	9 luni / <i>months</i>
Cl-e	proba medie din fracția < 1 mm / <i>average sample from fraction &lt; 1 mm</i>	9 luni / <i>months</i>
Cl-f	proba medie din fracția > 1 mm / <i>average sample from fraction &gt; 1 mm</i>	9 luni / <i>months</i>

Zgura granulată de furnal a fost notată astfel:

- Z pentru momentul inițial al determinărilor;
- Z-3 pentru termenul de 3 luni de păstrare în aer liber;
- Z-9 pentru termenul de 9 luni de păstrare în aer liber.

### 2.3. Metode de încercare

Verificarea comportării în timp, în condițiile de păstrare menționate, a clincherului și zgurii granulate de furnal s-a efectuat la termenul inițial și termenele de 3 luni și, respectiv 9 luni. În acest scop:

- zgura granulată a fost caracterizată din punct de vedere:
  - fizic: distribuție granulometrică, pe ciururi cu latura ochiului de 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 30, 35, 40, 50 mm;
  - al aptitudinii la măcinare, conform metodei CEPROCIM, în moara cu contor, capacitate 20 kg;
  - al activității hidraulice, conform SR 648 și anume, pe amestecuri realizate din 50% ciment CEM I 42,5 și 50% zgură măcinată la suprafață specifică a cimentului, prin încercarea de rezistență la compresiune la termenele 7 și 28 zile;
- clincherul a fost caracterizat din punct de vedere:
  - fizic: distribuție granulometrică, pe ciururi cu latura ochiului de 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 30, 35, 40, 50 mm;
  - chimic, determinându-se
    - pierderea la calcinare, conform SR EN 196-2;
    - conținutul de CO<sub>2</sub>, conform SR EN 196-2;
    - oxid de calciu liber, conform SR EN 196-2;
    - apa legată chimic, conform metodei CEPROCIM;
  - mineralogic: difracție de raze X, cu un difractometru pe pulberi DRON 3, utilizând radiație CuK $\alpha$ , conform procedurii CEPROCIM PSL 011 și microscopie optică cu un microscop optic Karl Zeiss Axio Imager A1M, conform procedurii CEPROCIM PSL 014
    - al aptitudinii la măcinare, conform

### 2.3. Methods of testing

Checking of behavior on time, in the mentioned preserve conditions, of the clinker and granulated furnace slag was carried out at initial terms and at the terms of 3 months, 9 months respectively. For this purpose:

- granulated slag was characterized from the following point of view:
  - physical: size distribution, on screens with mesh of 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 30, 35, 40, 50 mm;
  - of grindability, according to CEPROCIM method, in the mill with counter, capacity 20 kg;
  - of hydraulic activity, according to SR 648 such as, on mixtures carried out from 50% cement CEM I 42,5 and 50% grinded slag at specific surface of cement, through testing the compression strength at the terms of 7 and 28 days;
- clinker was characterized from the following point of view:
  - physical: size distribution, on screens with mesh of 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 30, 35, 40, 50 mm;
  - chemical, it will be determined as follow:
    - loss on ignition, according to SR EN 196-2;
    - content of CO<sub>2</sub>, according to SR EN 196-2;
    - free calcium oxide, according to SR EN 196-2;
    - chemical bound water, according to CEPROCIM method;
  - mineralogical: X-ray diffraction, with a X-ray diffractometer on powders DRON 3, using CuK $\alpha$  radiation, according to CEPROCIM PSL 011 procedure and optical microscopy with an optic microscope Karl Zeiss Axio Imager A1M, according to CEPROCIM PSL 014 procedure
  - of grindability, according to CEPROCIM procedure, in the mill with counter, capacity 20 kg;
- at each term cements type CEM II/A-S were carried out and characterized, using clinker and granulated furnace slag stored in mentioned conditions.

metodei CEPROCIM, în moara cu contor, capacitate 20 kg;

- la fiecare termen au fost realizate și caracterizate cimenturi tip CEM II/A-S, conform SR EN 197-1, utilizând clincher și zgură granulată de furnal depozitate în condițiile menționate.

### 3. Rezultate și discuții

#### 3.1. Verificarea comportării în timp a zgurii granulate de furnal

- Distribuția granulometrică* a zgurii granulate de furnal este prezentată în tabelul 4.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Checking of behavior on time of granulated furnace slag

- Size distribution* of granulated furnace slag is presented in the table 4.

Storage on a period until 9 months had determined a low crushing of granulated furnace slag granules. In this way, a decreasing of granulometric fraction over 25 mm was stated from 1.81% at initial moment, at 1.59 % after 3 months and at 1.20% after 9 months, respectively.

Tabelul 4

Zgura Slag	Distribuția granulometrică a zgurii la diferite termene de depozitare / <i>Size distribution of slag at different storage periods</i>										
	Frația granulometrică / <i>Granulometric fractions (%)</i>										
	>50 mm	50-40 mm	40-30 mm	30-25 mm	25-15 mm	15-10 mm	10-7 mm	7-5 mm	5-3 mm	3-1 mm	<1 mm
Z	0	0.40	1.01	0.40	1.72	2.83	4.14	7.41	21.58	35.50	25.01
Z-3	0	0	0.55	1.04	2.11	2.05	5.04	5.07	16.22	40.81	27.11
Z-9	0	0	0.4	0.8	1.25	2.0	3.65	4.45	18.52	40.93	28.0

Depozitarea pe o perioadă de până la 9 luni a determinat o ușoară sfărâmare a granulelor de zgură granulată de furnal. În acest sens s-a constatat o micșorare a fracției granulometrice peste 25 mm de la 1,81% la momentul inițial, la 1,59 % după 3 luni și, respectiv, la 1,20% după 9 luni.

- Aptitudinea la măcinare.* Rezultatele aptitudinii la măcinare, efectuată conform metodei CEPROCIM, sunt reprezentate grafic în figura 1.

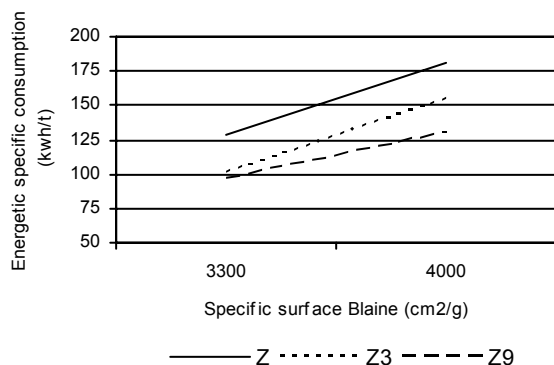


Fig. 1 - Variația consumului specific de energie la măcinarea zgurii: la momentul inițial (curba Z), după 3 luni de depozitare (curba Z3), după 9 luni de depozitare (curba Z9) / *Variation of energetic specific consumption at slag grinding: at initial moment (curve Z), after 3 months of storage (curve Z3), after 9 months of storage (curve Z9).*

Zgura păstrată în aer liber, în condițiile menționate la pct. 2.1., după o perioadă de 9 luni, are o aptitudine la măcinare mai bună, comparativ cu termenul inițial și cel de 3 luni, consumul specific de energie scăzând, în cazul unei măcinări la 3300cm<sup>2</sup>/g, cu aproximativ 21% la termenul de 3

- Grindability.* Results of grindability, carried out according to CEPROCIM method, are graphically represented in the figure 1.

The slag outdoor stored, in the conditions mentioned at the point 2.1, after a period of 9 months, has a better grindability, in comparison with initial term and that of 3 months, energetic specific consumption decreasing, in case of a grinding at 3300 cm<sup>2</sup>/g, with about 21% at the term of 3 months and with about 25% at the term of 9 months, respectively.

- Hydraulic activity* of granulated furnace slag was assessed through tests of compression strength according to SR 648. The results are presented in the table 5, together with those of physical characteristics.

After 9 months of storage was remarked a slight decrease of compression strength at 28 days, with about 8% and, implicitly of the hydraulic activity of slag. Under these conditions, the compressive strength values remain above the limit allowed by SR 648.

#### 3.2. Checking the behavior on time of the clinker

- Size distributions* of the clinker, carried out at initial moment and after the terms of 3 and 9 months respectively, of outdoor storage, are presented in the diagram from the figure 2.

From the data presented in the diagram from the figure 2, accentuation of damaging on time of the clinkers outdoor stored is stated, manifested through diminishing of clinker granules dimension, as consequence of the tendency of crushing for granules. In this way:

luni și, respectiv, cu aproximativ 25% la termenul de 9 luni.

- **Activitatea hidraulică** a zgurii granulate de furnal a fost evaluată prin încercări de rezistență la compresiune conform SR 648.

- the clinker presents a weight of granulometric fraction higher than 25 mm of 0.40% after 3 months, 0.35% after 9 months respectively, in comparison with 0,70% at initial moment, which means a decreasing on time, with about 43%, with about 50%, respectively.

**Tabelul 5**

Caracteristici fizico-mecanice ale cimenturilor cu zgură (SR 648), la diferite termene de depozitare  
*Physical-mechanical characteristics of the slag at different storage terms*

Simbol ciment Cement symbol	S. sp. Blaine Specific surface Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Apa de consist. st. Water of standard consistency, (%)	Timp de priză Setting time		Stabilitate Stability  (mm)	Rezistența mecanică (MPa) la Mechanical strength			
			Început Beginning  (min.)	Sfârșit (ore-min.) End (hours- min.)		încovoiere flexural		compresiune compression	
						7 zile days	28 zile days	7 zile days	28 zile days
CZ	4000	27.2	210	4-45	0.5	5.92	9.27	30.0	54.1
CZ-3	4000	26.4	210	4-30	0.0	6.65	9.65	32.6	53.7
CZ-9	4000	27.2	200	4-00	0.0	5.92	8.69	29.6	49.6
Condiții standard / Standard conditions									
			min.60		max.10			min.12.0	min.32.5

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5, împreună cu cele ale caracteristicilor fizice.

După 9 luni de depozitare, se constată o ușoară scădere a rezistențelor la compresiune, la 28 de zile, cu circa 8% și implicit a activității hidraulice a zgurii. În condițiile date, valorile rezistenței la compresiune, se mențin peste limita minimă admisă de SR 648.

### 3.2. Verificarea comportării în timp a clincherului

- **Distribuțiile granulometrice** ale clincherului, efectuate la momentul inițial și după termenele de 3 și, respectiv, 9 luni de păstrare în aer liber, sunt prezentate în diagrama din figura 2.

Din datele prezentate în diagrama din figura 2, se constată accentuarea degradării în timp a clincherelor depozitate în aer liber, manifestată prin diminuarea dimensiunii granulelor de clincher, ca urmare a tendinței de sfărâmare a granulelor. În acest sens:

- clincherul prezintă o pondere a fracțiunii granulometrice mai mare de 25 mm de 0,40% după 3 luni, respectiv, 0,35% după 9 luni, comparativ cu 0,70% la momentul inițial, ceea ce înseamnă o scădere, în timp, cu circa 43%, respectiv cu circa 50%;

- în același timp, la termenul de 9 luni, spre deosebire de termenul de 3 luni unde nu se înregistrează modificări semnificative, clincherul prezintă, față de termenul inițial, o diminuare a cantității de material aferentă fracțiilor granulometrice peste 3 mm și o creștere puternică a acesteia în cazul fracțiilor sub 3 mm.

Această modificare a granulometriei clincherului constituie un indiciu al degradării acestuia sub influența condițiilor atmosferice.

- **Din punct de vedere chimic**, au fost analizate acele caracteristici, care pun în evidență fenomenul de degradare al clincherului, sub influența

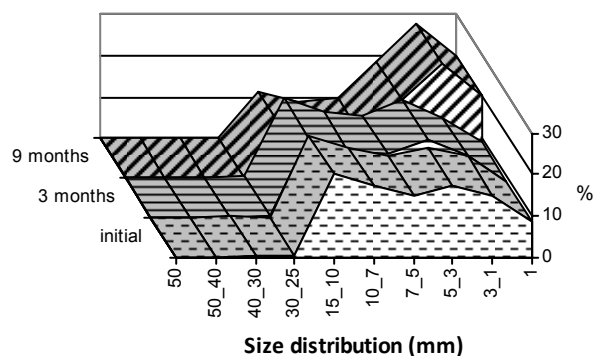


Fig. 2 - Diagrama distribuției granulometrice a clincherului, la termenele: inițial, 3 luni, 9 luni / Diagram of grading distribution of clinker, at the terms: initial, 3 months, 9 months.

- in the same time, at the term of 9 months, unlike the term of 3 months where significant modifications are not registered, the clinker presents, in comparison with initial term, a decreasing of material quantity afferent to granulometric fractions over 3 mm and a powerful increasing of this in the case of the fractions below 3 mm.

This modification of size distribution of the clinker constitutes an indication of its damaging under influence of atmospheric conditions.

- **From chemical point of view**, those characteristics which put into evidence damaging phenomenon of the clinker, under influence of atmospheric conditions were analyzed. These are:

- loss on ignition – may be an indication of some incipient reactions of hydration and carbonation;
- content of CO<sub>2</sub> – may signalize the unpleasant phenomenon, of clinker carbonation;
- free calcium oxide and chemical bound

ența factorilor atmosferici. Acestea sunt:

- pierderea la calcinare – poate fi un indiciu al unor reacții incipiente de hidratare și carbonatare;
- conținutul de CO<sub>2</sub> – poate semnala fenomenul, nedorit, de carbonatare a clincherului;
- oxidul de calciu liber și apa legată chimic – pot fi puse, de asemenea, în legătură cu reacții incipiente de hidratare-hidroliză.

Valorile determinate la momentul inițial și până la 9 luni de depozitare sunt prezentate în tabelul 6.

water – may be also put in connection with incipient reactions of hydration-hydrolysis.

The values determined at initial moment and until 9 months of storage are presented in the table 6.

Analyzing the results presented in the table 6, the following remarks may be done on chemical characteristics of the clinker:

- At initial term, and also at the term of 3 months, the values of the content of CO<sub>2</sub>, free CaO, chemical bound water, and also of loss on ignition are higher in the fraction below 1 mm, in comparison with respective values from the

**Tabelul 6**

Caracteristicile chimice ale clincherului la diferite termene de depozitare  
*Chemical characteristics of the clinker at different storage periods*

Clinker <i>Clinker</i>	Fracția granulometrică <i>Granulometric fraction</i>	Durata de depozitare (luni) <i>Storage period (months)</i>	P.C. <i>L.O.I (%)</i>	Conținut CO <sub>2</sub> <i>Content CO<sub>2</sub> (%)</i>	CaO liber <i>Free CaO (%)</i>	Apa legată chimic <i>Chemical bound water (%)</i>
Cl-0	nesortat	0	1.01	0.80	1.60	0.36
Cl a	fracția < 1 mm	0	1.70	0.82	1.57	0.65
Cl b	fracția > 1 mm	0	1.25	0.79	1.59	0.33
Cl-3	nesortat	3	3.60	2.21	1.32	1.63
Cl c	fracția < 1 mm	3	5.85	3.63	0.60	2.21
Cl d	fracția > 1 mm	3	2.49	1.47	1.42	1.09
Cl-9	nesortat	9	6.93	3.79	1.09	2.84
Cl e	fracția < 1 mm	9	13.02	6.88	2.29	6.06
Cl f	fracția > 1 mm	9	6.59	3.65	1.53	2.64

Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul 6 se pot face următoarele observații asupra caracteristicilor chimice ale clincherului:

- La termenul inițial, precum și la termenul de 3 luni valorile conținutului de CO<sub>2</sub>, CaO liber, apa legată chimic, precum și ale pierderii la calcinare sunt mai mari în fracția sub 1 mm, față de valorile respective din fracția mai mare de 1 mm.

Spre exemplu, pierderea la calcinare este de 1,70%, față de, respectiv, 1,25%.

- Pierderea la calcinare, conținutul de CO<sub>2</sub> și apa legată chimic continuă să crească pentru fiecare probă, până la termenul de 9 luni. Astfel, conținutul de CO<sub>2</sub> crește de la 0,80% la 2,21% și, respectiv, la 3,79% iar pierderea la calcinare crește de la 1,01% la 3,60% și, respectiv, la 6,93% pentru proba nesortată de clincher.

- De asemenea, ca și în cazul probelor de la termenul inițial și de 3 luni, probele de la termenul de 9 luni prezintă valori mai mari ale acestor caracteristici în cazul fracției sub 1 mm, față de cele ale fracției peste 1 mm. Spre exemplu, pierderea la calcinare este de 13,02%, față de respectiv, 6,59% în cazul clincherului nesortat.

- Conținutul de CaO liber continuă să scadă până la termenul de 9 luni. În acest sens, la termenul de 3 luni față de termenul inițial, valorile conținutului de CaO liber scad cu 17,5% în cazul clincherului nesortat. La termenul de 9 luni aceste valori scad în continuare cu încă 17% în cazul clincherului nesortat.

- Aceste variații au loc datorită avansării

fracția higher than 1 mm. For example, loss on ignition is of 1.70%, in comparison with 1.25%, respectively.

- Loss on ignition, content of CO<sub>2</sub> and chemical bound water continue to increase for each sample, until the term of 9 months. content of CO<sub>2</sub> increases from 0.80% to 2.21% and to 3.79% respectively, for unsorted sample of clinker.

- Also, as in the case of the samples from initial terms and of 3 months, samples from the term of 9 months present higher values of these characteristics in case of the fraction below 1 mm, in comparison with those of the fraction over 1 mm. For example, loss on ignition is of 13.02%, in comparison with 6.59%, respectively, in case of unsorted clinker.

- Content of free CaO continues to decrease until the term of 9 months. In this way, at the term of 3 months in comparison with initial term, the values of the content of free CaO decrease with 17.5% in case of unsorted clinker. At the term of 9 months these values decrease with still 17% in case of unsorted clinker.

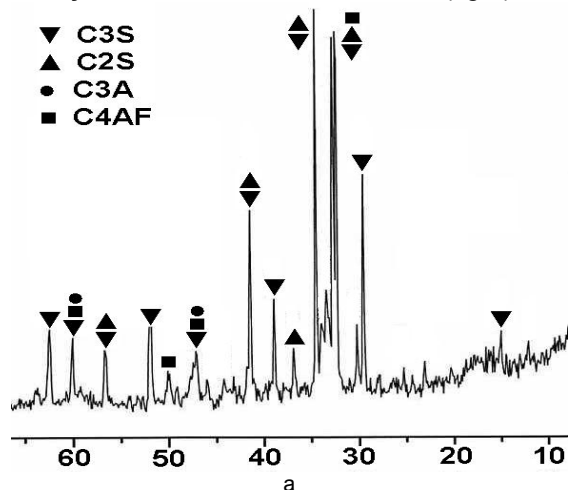
These variations take place because of advancing of the phenomena signalized at the term of 3 months as follow: a beginning of hydration and carbonation at the surface of clinker granules – as it is also remarked in the images of optical microscopy, in the situation of a outdoor storage, in conditions specific to analyzed period.

Also, these results are in full correlation with X-rays diagrams, in which a diminishing of the peaks specific to mineralogical compounds of the

fenomenelor semnalate la termenul de 3 luni și anume, un început de hidratare și de carbonatare la suprafața granulelor de clincher, în situația unei depozitări în aer liber, în condițiile specifice perioadei analizate. De asemenea, aceste rezultate sunt în deplină corelație cu difractogramele de raze X, în care se evidențiază o diminuare a picurilor specifice compușilor mineralogici ai clincherului și apariția picului specific  $\text{Ca(OH)}_2$ .

• **Caracteristici mineralogice.** Clincherul, la cele trei termene de pastrare, a fost caracterizat din punct de vedere mineralogic prin difracție de raze X și microscopie optică.

**Analiza de difracție cu raze X.** Din difractogramele de raze X se constată o diminuare a intensității picurilor compușilor mineralogici la termenul de 9 luni față de momentul inițial, fapt ce indică trecerea acestora din forme cristalizate spre compuși necristalizați, gelici, specifici inițierii procesului de hidratare. De asemenea, în difractograme se evidențiază formarea hidroxidului de calciu (portlandit), prin apariția picului specific la 4,85 Å și intensificarea celui de 2,60 Å (fig.3).



clinker and occurrence of the peak specific to  $\text{Ca(OH)}_2$  is pointed out.

• **Mineralogical characteristics.** The clinker, at the three terms, was characterized from mineralogical point of view through X-ray diffraction and optical microscopy.

**X-rays diffraction analysis.** From X-rays diagrams, a diminishing of the intensity for mineralogical compounds intensity at 9 months in comparison with initial moment is stated, fact that indicate their passing from crystallized shapes to non-crystallized, gel compounds specific to initiation of hydration process. Also, in X-rays diagrams, is highlighted formation of the calcium hydroxide (portlandite), through occurrence of the specific peak to 4.85 Å and intensification of that of 2.60 Å (fig.3).

Portlandite forming is a proof that, through clinker outdoor maintaining, under direct influence of atmospheric conditions, take place a partial hydration-hydrolysis of this.

**Optical microscopy analysis.** Through optical microscopy was intended to obtain

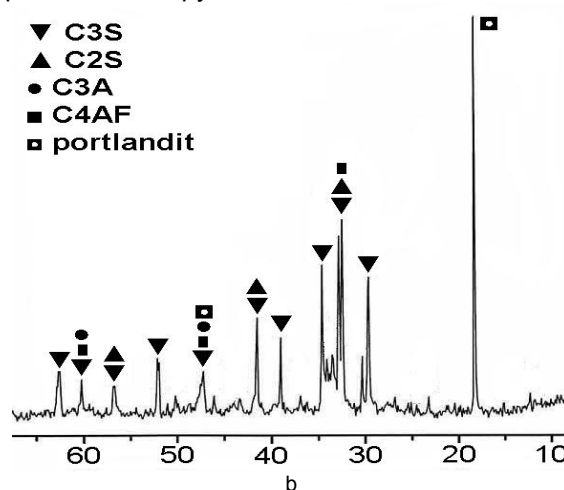


Fig. 3 - Difractograme ale clincherului: a – momentul inițial; b – depozitare 9 luni, se observă prezența portlanditului / X-rays diagrams of the clinker: a – initial moment; b – storage 9 months, portlandite presence is remarked.

Formarea portlanditului este o dovadă că, prin menținerea clincherului în aer liber, sub directă influență a condițiilor atmosferice, are loc o hidratare-hidroliză parțială a acestuia.

**Analiza de microscopie optică.** Prin analiza de microscopie optică s-a urmărit obținerea de informații referitoare la structura mineralogică, structura porilor clincherului, precum și cu privire la apariția fisurilor datorate fenomenelor de degradare. Toți acești parametri influențează caracteristicile chimice, fizice, precum și potențialul hidraulic al clincherului.

Din punct de vedere microstructural, așa cum rezultă din figura 4, probele de clincher, la momentul inițial și la termenele de 3 și 9 luni, se caracterizează prin:

**Caracteristici structurale.** Clincherul este

information on mineralogical composition, pore structure of clinker, and the occurrence of cracks due to degradation phenomena. All these parameters influence chemical, physical characteristics and also hydraulic potential of the clinker.

From micro-structural point of view, as shown in figure 4, clinker samples, at initial moment and at the terms of 3 and 9 months, is characterized by:

**Structural characteristics.** The clinker is small crystallized, crystals of alite are strong fragmented and longitudinal cracked and have a prismatic shape up to prismatic-extended. In clinker mass nests or concrescences of alite of higher dimensions are found. Crystals of belite, xenomorphous, appear disposed in nests in sample mass. Interstitial mass is represented

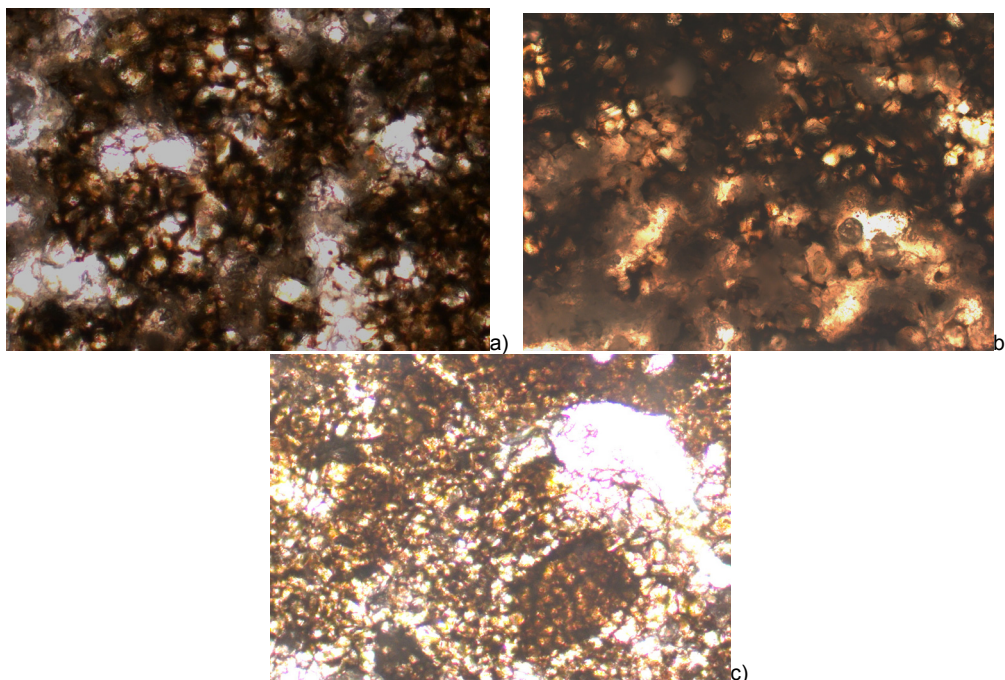


Fig. 4 - Imaginea de microscopie optică a clincherului: a – proba prelevată, la termenul de 3 luni, de la suprafața grămezii de clincher; b – proba prelevată, la termenul de 9 luni, de la suprafața grămezii de clincher; c – proba inițială de clincher / Image of clinker optical microscopy: a – taken sample, at the term of 3 months, from the surface of clinker pile; b – taken sample, at the term of 9 months, from the surface of clinker pile; in the samples a and b, carbonation products are remarked, identified through a grey outline on pores walls; c – initial sample of clinker: carbonation products on pores walls are not detectable.

mărunt cristalizat, cristalele de alit sunt puternic fragmentate și fisurate longitudinal și au o formă prismatică până la prismatic-alungită. Se întâlnesc, în masa clincherului, cuiburi sau concreșteri de alit de dimensiuni mai mari. Cristalele de belit, xenomorfe, apar dispuse în cuiburi în masa probei. Masa interstițială este reprezentată de brownmillerit fin granular, de culoare brun-roșcată.

**Porozitatea.** Din imaginile de microscopie optică se observă o porozitate avansată, pe probele de clincher prelevate de la suprafața, respectiv din interiorul grămezii, pentru toate termenele de păstrare. Este de menționat faptul că, pentru termenele de 3 și 9 luni, se constată apariția unei porozități mai accentuate pe probele de clincher studiate.

Creșterea porozității clincherului pe perioada de depozitare, indică degradarea acestuia sub influența directă a condițiilor atmosferice. Prezența porozității în masa granulelor de clincher, împreună cu modul impropriu de păstrare a acestuia, favorizează apariția reacțiilor de carbonatare și hidratare ale compușilor mineralogici ai clincherului. Această observație este în bună corelație cu creșterea valorilor pierderii la calcinare, conținutului de  $\text{CO}_2$ , apei legate chimic și scăderea conținutului de  $\text{CaO}$  liber, determinate pe parcursul depozitării.

De asemenea, creșterea porozității, observată pe perioada de depozitare, determină o aptitudine la măcinare mai bună a clincherului și, implicit, scăderea consumului specific de energie,

of fine granular brownmillerite, of brown-reddish color.

**Porosity.** From the optical microscopy images a advanced porosity on clinker samples, taken from surface and inside the pile, for all periods of storage is observed. It should be noted that for periods of 3 and 9 months, it occurs an increase in the porosity of clinker samples studied.

Increasing of clinker porosity on storage period, indicate its damaging under direct influence of atmospheric conditions. Porosity presence in mass of clinker granules, together with improper way of its storage encourages occurrence of carbonation and hydration reactions of mineralogical compounds of the clinker. This remark is in good correlation with increasing of loss on ignitions values, content of  $\text{CO}_2$ , chemical bound water and decreasing of the content of free  $\text{CaO}$ , determined on storage period.

Also, porosity increasing, remarked on storage period, determines a better grindability of the clinker, and implicitly, decreasing of energetic specific consumption, as it can be seen further on.

**Cracks** are presented in the mass of all analyzed clinker samples. In the same measure as porosity, existing cracks in the mass of clinker samples, under influence of some improper conditions of storage, constitute a damage factor, encouraging initiation of hydration reactions of mineralogical compounds, and also of carbonation process of these. The remark is in good correlation



după cum se va vedea în continuare.

**Fisuri.** Sunt prezente fisuri în masa tuturor probelor de clincher analizate. În aceeași măsură ca și porozitatea, fisurile existente în masa probelor de clincher, sub influența unor condiții improprii de depozitare, constituie un factor de degradare, favorizând inițierea reacțiilor de hidratare a compușilor mineralogici, precum și a procesului de carbonatare a acestora. Observația este în bună corelație cu variațiile caracteristicilor chimice la termenele de 3 și 9 luni.

**Carbonatare.** În cazul clincherului depozitat 3 și 9 luni în aer liber, pe suprafața granulelor prelevate de la suprafață cât și din interiorul grămezii de clincher, se observă un început de carbonatare. Acest fenomen nedorit este identificat în imaginile de microscopie optică printr-un contur gri al porilor granulei. Spre exemplu, în probele depozitate 3 și, respectiv, 9 luni în aer liber se observă acest fenomen (fig.4.a, b), spre deosebire de proba inițială, în care nu este semnalat fenomenul (fig. 4.c).

- **Aptitudinea la măcinare** s-a realizat conform metodei CEPROCIM, în moara cu contor, de 20 kg. În tabelul 7 sunt prezentate valorile obținute pentru consumul specific de energie al clincherului la cele trei termene, determinat în laborator.

Din datele prezentate în tabelul 7 rezultă că menținerea clincherelor în aer liber, în condițiile menționate, a condus la o măcinabilitate mai ușoară a clincherului, exprimată printr-un consum specific mai redus. La termenul de 9 luni, pentru o măcinare la 3300 cm<sup>2</sup>/g, acesta scade față de termenul inițial, cu aproximativ 38%. Această comportare este datorată creșterii porozității și apariției fisurilor (observate în analiza de microscopie optică), ca urmare a depozitării în condiții improprii.

### 3.3. Caracterizarea cimenturilor tip CEM II/A-S

Influența condițiilor și duratei de depozitare a clincherului și zgurii granulate de furnal asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale cimenturilor CEM II/A-S s-a studiat pentru o compoziție de ciment realizată curent în fabrică și anume - conținut de zgură 20%. Cimentul a fost măcinat la suprafața specifică de 3300 cm<sup>2</sup>/g, practică de fabrică, precum și la 4000 cm<sup>2</sup>/g.

with the variations of chemical characteristics at the terms of 3 and 9 months.

**Carbonation.** In case of the clinker outdoor stored 3 and 9 months, on the surface of the granules sampled from surface and also inside of clinker pile, a beginning of carbonation is remarked. This unpleasant phenomenon is identified in the images of optical microscopy through a grey outline of granule pores. For example, in the samples stored 3 and 9 months respectively outdoor, this phenomenon is remarked (fig. 4 a, b), unlike initial sample, in which the phenomenon is not signaled (fig. 4.c).

- **Grindability** was carried out according to CEPROCIM method, in the mill with counter, of 20 kg. In the table 7 the values obtained for energetic specific consumption of the clinker at the three terms, determined in the laboratory are presented.

From the data presented in table 7 result that outdoor maintaining of clinkers, in mentioned conditions, lead to an easier grinding of the clinker, expressed through a lower specific consumption. At the term of 9 months, for a grinding of 3300 cm<sup>2</sup>/g, this decreases in comparison with initial term, with about 38%. This behavior is owned to increase of porosity and cracks appearance (remarked in analyze of optical microscopy), as consequence of storage in improper conditions.

### 3.3. Characterization of the cements type CEM II/A-S

Influence of the conditions and period of storage for clinker and granulated furnace slag on physical-mechanical characteristics of the cements type CEM II/A-S was studied for a cement composition currently carried out in plant such as – content of slag 20%. The cement was grinded at specific surface of 3300 cm<sup>2</sup>/g, practiced in plant and also at 4000 cm<sup>2</sup>/g.

Cements were noted as follow (table 8).

- **Grindability** was carried out in laboratory, in the same conditions as for clinker and slag, the results being represented in figure 5.

Through outdoor storage, in mentioned conditions at paragraph 2.2., on a period until 9 months, at grinding (e.g 3300 cm<sup>2</sup>/g) a decreasing of energetic specific consumption with about 13% at 3 months, about 36% at 9 months, respectively is registered.

Tabelul 7

Consum specific de energie la măcinarea clincherelor la diferite termene de depozitare  
*Energetic specific consumption at clinkers grinding at different storage terms*

Clincher Clinker	Durata de depozitare Storage period luni / months	Consum specific de energie (kwh/t) la Ssp Blaine (cm <sup>2</sup> /g) <i>Energetic specific consumption (kwh/t) at Specific surface Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</i>		
		2500	3300	4000
CI-0	0	62.09	93.68	136.61
CI-3	3	46.60	66.68	97.28
CI-9	9	42.50	58.07	77.19

Cimenturile au fost notate astfel (tabelul 8):

Tabelul 8

Notatii cimenturi / Notations cements		
Cod ciment Cement code	Termen Term	Finețe Ssp Blaine Fineness Specific surface Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
C a	inițial / initial	3300
C b	inițial / initial	4000
C c	3 luni / months	3300
C d	3 luni / months	4000
C e	9 luni / months	3300
C f	9 luni / months	4000

• *Aptitudinea la măcinare* s-a realizat în laborator, în aceleași condiții ca pentru clincher și zgură, rezultatele fiind prezentate în figura 5.

Prin depozitarea în aer liber, în condițiile menționate la punctul 2.2, pe o perioadă de până la 9 luni, la măcinare (de exemplu la 3300cm<sup>2</sup>/g) se înregistrează o scădere a consumului specific de energie cu circa 13% la 3 luni, respectiv cu circa 36% la 9 luni.

• *Caracteristici fizico-mecanice* ale cimenturilor au fost determinate conform SR EN 196-1,3, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 9.

Din datele prezentate în tabel se constată următoarele:

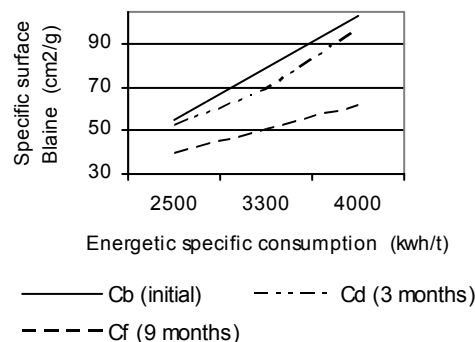


Fig. 5 - Variația consumului specific de energie la măcinare  
Variation of energetic specific consumption at initial term and after 3 months of clinker storage.

• *Physical-mechanical characteristics* of the cements were determined according to SR EN 196-1,3, obtained results being presented in the table 9.

From the data presented in the table the followings are stated:

-At initial term performed cements are within the class 32.5 R for a grinding fineness of 3300cm<sup>2</sup>/g, 42.5 N for a grinding fineness of 4000cm<sup>2</sup>/g, respectively.

-After 3 months of storage of the clinker and slag in given conditions, as consequence of

Tabelul 9

Caracteristici fizico-mecanice ale cimenturilor / Physical-mechanical characteristics of the cements

Simbol ciment Cement symbol	S. sp. Blaine Spec. surf. Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Apa de consist. stand. Water of standard consistency (%)	Timp de priză Setting time		Stabilitate Stability (mm)	Rezistență mecanică (MPa) la Mechanical strength (Mpa)				Clasa de rezistență Strength class
			Început Beginning (min.)	Sfârșit (ore-min.) End (hours-min.)		Încovoiere flexural		compresiune compression		
						2 zile days	28 zile days	2 zile days	28 zile days	
inițial / initial										
C a	3300	25.8	190	4-00	1.0	3.70	7.80	15.1	37.5	32.5 R
C b	4000	25.0	150	3-00	1.0	4.44	8.44	18.2	44.9	42.5 N
după 3 luni de depozitare în aer liber / after 3 months of outdoor storage										
C c	3300	24.0	180	4-00	0.0	2.23	7.51	13.6	35.80	32.5 R
C d	4000	24.6	170	4-00	0.0	4.33	8.59	18.9	43.4	42.5 N
după 9 luni de depozitare în aer liber / after 3 months of outdoor storage										
C e	3300	23.8	265	5-30	0.0	0.85	4.08	4.0	18.70	-
C f	4000	24.0	250	5-15	0.0	1.46	5.38	7.50	25.50	-

-La termenul inițial, cimenturile realizate se încadrează în clasa 32,5 R pentru o finețe de măcinare de 3300 cm<sup>2</sup>/g, respectiv 42,5 N pentru o finețe de măcinare de 4000 cm<sup>2</sup>/g.

-După 3 luni de păstrare a clincherului și zgurii, în condițiile date, ca urmare a unor degradări chimico-structurale semnalate anterior, se observă ușoare scăderi ale valorilor de rezistență, cimenturile menținându-se, însă, în aceeași clasă de rezistență cu cele de la termenul inițial.

-La termenul de 9 luni de păstrare a clincherului și zgurii, în condițiile date, ca urmare a accentuării degradărilor chimico-structurale semnalate încă de la termenul de 3 luni, se observă scăderi majore ale valorilor de rezistență,

some chemical-structural damages, previous signalized, low decreases of strength values are remarked, but the cements are maintained in the same class of strength with those from initial term.

-At the term of 9 months of the clinker and slag in given conditions, as consequence of accentuation the chemical-structural damages, signalized from the term of 3 months, major decreases of strength values are remarked, which determine that the cements to not correspond to any strength class according to the standard SR EN 197-1.

#### 4. Conclusions

Results regarding influence of mentioned

cea ce determină ca cimenturile să nu mai corespundă nici unei clase de rezistență conform standardului SR EN 197-1.

#### 4. Concluzii

Rezultatele privind influența condițiilor de expunere menționate asupra caracteristicilor clincherului și zgurii granulate de furnal au condus la următoarele constatări:

➤ Din punct de vedere chimic și structural ușoara degradare a clincherului la termenul de 3 luni, observată pe probele medii, se accentuează la termenul de 9 luni, ca urmare a :

- ✓ creșterii valorilor de pierdere la calcinare, conținutului de CO<sub>2</sub> și apei legate chimic;
- ✓ scăderii valorilor oxidului de calciu liber;
- ✓ creșterii porozității granulelor, în special la suprafața acestora;
- ✓ accentuării prezenței fisurilor;

➤ Modificarea valorilor chimice și a aspectelor fizice, indică inițierea proceselor de hidratare-hidroliză și carbonatare, ca urmare a expunerii în condițiile de mediu menționate.

➤ Tendința de degradare este mai pronunțată în cazul fracției sub 1 mm, față de cea peste 1 mm.

➤ Rezistențele mecanice ale cimenturilor realizate din clincherul și zgura depozitate 3 și 9 luni în spații deschise, au suportat următoarele modificări:

- La termenul de 3 luni, în condițiile date, se observă ușoare scăderi ale valorilor de rezistență mecanică la 2 și 28 zile, cimenturile menținându-se practic, în aceeași clasă de rezistență.
- La termenul de 9 luni în condițiile date, ca urmare a scăderii drastice a valorilor de rezistență mecanică, cimenturile nu se mai încadrează în nici o clasă de rezistență prevăzută de SR EN 197-1.

➤ Din punct de vedere al aptitudinii la măcinare a clincherului și zgurii granulate de furnal, depozitate 3 luni în condițiile menționate, are loc o scădere a consumurilor specifice de energie, în principal ca urmare a modificărilor structurale (distribuție granulometrică, porozitate, fisuri) constatate atât la clincher cât și la zgură.

exposure conditions on characteristics of the clinker and granulated furnace slag lead to the following conclusions:

➤ From chemical and structural point of view, low damaging of the clinker at the term of 3 months, remarked on average samples, is accentuated at the term of 9 months, as consequence of:

- ✓ increasing of the values for loss on ignition, content of CO<sub>2</sub> and chemical bound water;
- ✓ decreasing of the values for free calcium oxide;
- ✓ increasing of granules porosity, especially at their surface;
- ✓ accentuation of cracks presence;

➤ Modification of chemical values and physical aspects, indicate initiation of the process of hydration/hydrolysis and carbonation, as consequence of exposure in mentioned environment conditions.

➤ Tendency of damaging is more accentuated in the case of fraction below 1 mm, in comparison with that over 1 mm.

➤ Mechanical resistance of cement made of clinker and slag, stored outdoors 3 and 9 months, took the following changes:

- At the term of 3 months, in given conditions, are notice slight decreases in strength values at 2 and 28 days, cements practically maintaining in the same strength class;
- At the term of 9 months, in given conditions, as consequence of drastic decreasing of the values for mechanical strength, cements are not within any class of strength provided by SR EN 197-1.

➤ From grindability point of view of clinker and granulated furnace slag, stored 3 months in mentioned conditions, a decreasing of energetic specific consumptions takes place, mainly as consequence of structural modifications (size distribution, porosity, cracks) stated at clinker and slag, respectively.

#### REFERENCES

1. J. Peter, Large silos for the cement industry, Zement Kalk Gips, 1997, (12), 657.
2. I. Teoreanu, and Ș. Stoleriu, High final strength hydraulic binders. Portland cements, Roumanian Journal of Materials, 2007, **37** (1), 3.
3. L. Black, A. Stumm, K. Garbev, P. Stemmermann, K. R. Hallam, and G. C. Allen, X-ray photoelectron spectroscopy of the cement clinker phases tricalcium silicate and β-dicalcium silicate, Cement and Concrete Research, 2003, **33** (10), 1561.

4. I. Jugănar, and E. Mosor, Influence of environmental factors on the open stored clinker characteristics, 7<sup>th</sup> CONSILOX, Conference of Science and Materials, Constanța, Romania, September 11-13, 1996.
5. Von W.Heine, Transport und Lagertechnik für Zement-Klinker, Zement Kalk Gips, 1996, (12), 665.
6. H. Niemeyer, and Th. Küster, The dome silo for storing cement clinker and cement raw materials, Zement Kalk Gips, 1997, (6), 301.

\*\*\*\*\*