

# IMPLICAȚIILE UTILIZĂRII ZGURII DE OȚELĂRIE LA FABRICAREA CLINCHERULUI: REZULTATELE TESTELOR DE LABORATOR

## IMPLICATIONS OF THE USE OF STEEL SLAG TO CLINKER MANUFACTURE: LABORATORY TEST RESULTS

JENICA PACEAGIU\*, ELENA RĂDULESCU, ANA MARIA DRAGOMIR, RAMONA HOTNOG

SC CEPROCIM SA, Bd. Preciziei nr. 6, sector 6, cod 062232, București, România

*Această lucrare prezintă rezultatele investigațiilor de laborator privind comportarea tehnologică a amestecului brut care conține zgură de oțelărie (un deșeu non-carbonat) ca substituent parțial al argilei, comparativ cu amestecul brut uzual (care conține calcar, argilă și cenușă de pirită). S-a urmărit influența celor două amestecuri brute asupra aptitudinii la măcinare și la clincherizare și asupra caracteristicilor clincherelor obținute. De asemenea, s-au estimat consumul teoretic de căldură și emisiile de CO<sub>2</sub> la formarea celor două clinchere. În final s-a evaluat influența zgurii de oțelărie asupra proprietăților fizico-mecanice (apă de consistență standard, timp de priză, stabilitate, rezistență la compresiune) ale cimentului obținut prin măcinarea clincherului cu ghips la o finețe de circa 3500 cm<sup>2</sup>/g comparativ cu cimentul de referință. Prezența zgurii de oțelărie în amestecul brut determină o mai bună aptitudine la clincherizare a amestecului brut. Fiind o sursă de oxid de calciu non-carbonatată (conține oxidul de calciu legat sub formă de silicați și alumino-silicați), permite reducerea atât a necesarului de căldură cât și a emisiilor de CO<sub>2</sub> la fabricarea clincherului.*

*This paper presents results of laboratory investigations on the technological behavior of the raw mix containing slag steel (a non-carbonated waste) as a partial substitute of clay, compared with typical raw mix (containing limestone, clay and pyrite cinder). It followed the influence on the grindability and burnability of the two raw mixtures and the characteristics of obtained clinkers. Also, were estimated theoretical heat consumption and CO<sub>2</sub> emissions generated by the formation of the two clinkers. Finally, it assessed the influence of steel slag on physical and mechanical properties (water demand, setting time, soundness, compressive strength) of cement obtained by grinding clinker with gypsum up to a fineness of approx. 3500 cm<sup>2</sup>/g as compared with reference cement. The presence of steel slag introduced in the raw meal promoted better raw mix burnability. Being a non-carbonated source of lime (it contains calcium oxide bonded as silicates and alumino-silicates forms), it allows a reduction of both thermal requirement and emission of CO<sub>2</sub> at clinker manufacture.*

**Keywords:** steel slag, sintering, clinker, microstructure, cement properties

### 1. Introducere

În procesul de producție a cimentului sunt consumate cantități uriașe de resurse naturale și sunt generate cantități mari de poluanți care includ dioxidul de carbon responsabil pentru efectul de seră și care provine din descompunerea termică a calcarului și din combustia combustibililor fosili.

Arderea amestecului brut pentru obținerea clincherului reprezintă procesul energetic cel mai intensiv din întregul proces de fabricare a cimentului portland și este un proces care produce circa 50% din emisiile de CO<sub>2</sub> eliberate în procesul de producere a cimentului [1]. În ultimii ani a crescut interesul pentru utilizarea ca materii prime sau combustibili alternativi a reziduurilor solide și sub-produselor derivate din alte activități, oferind o contribuție semnificativă la o dezvoltare durabilă [2-6]. În același timp, există o preocupare puternică pentru obținerea unui clincher de bună calitate în condiții de mediu prietenoase.

### 1. Introduction

Huge amounts of natural resources are consumed and large quantities of pollutants are generated, including also carbon dioxide responsible for the greenhouse effect and originating from both fossil fuel combustion and limestone thermal decomposition in cement manufacture. Raw mix burning to obtain clinker is the most energy-intensive process of all Portland cement fabrication processes and also a process which causes approx. 50% of the CO<sub>2</sub> emissions released from cement production [1]. In the last years the interest for utilization as alternative fuels or raw materials of solid residues and by-products derived from other activities was increased, giving a significant contribution to a sustainable development [2-6]. In the same time there is a major concern preoccupation to obtain a good quality clinker in a friendly environmental condition.

Large amounts of steel slag resulting from

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel.: +40 213188893, e-mail: [jenica.paceagiu@ceprocim.ro](mailto:jenica.paceagiu@ceprocim.ro)

Cantități mari de zgură de oțelărie rezultată prin conversia fierului în procesul de obținere a oțelului au fost depozitate în timp în România, iar ca o consecință negativă a condus la ocuparea de suprafețe mari de terenuri agricole și la poluarea mediului înconjurător. În prezent în România zgurile de oțelărie sunt depozitate în halde separate și apoi procesate (deferizare și sortate), principalul lor domeniu de aplicație fiind în sectorul construcțiilor de drumuri unde se poate utiliza ca agregat. O aplicație valoroasă a zgurii de oțelărie poate fi ca materie primă în procesul de producție a clincherului de ciment portland. Există câteva lucrări dedicate utilizării zgurii de furnal sau zgurii de oțelărie în amestecul brut pentru producerea clincherului de ciment portland [7-9].

Scopul prezentei lucrări este investigarea influenței adăugării zgurii de oțelărie în amestecul brut pentru producerea clincherului de ciment portland. Lucrarea prezintă rezultatele investigațiilor fizice, chimice și mecanice cu privire la efectul zgurii de oțelărie asupra comportării tehnologice a amestecului brut, a formării clincherului și caracteristicilor cimentului.

## 2. Experimentări

### 2.1 Materiale

În acest studiu s-au utilizat următoarele materiale: calcar, argilă, cenușă de pirită, zgură de oțelărie și ghips.

Pentru testarea comportării zgurii de oțelărie la producerea clincherului portland s-a utilizat o probă provenită de la ArcelorMittal Hunedoara, fracțiunea 8-16 mm. Aceasta a fost caracterizată din punct de vedere chimic și mineralogic. Spectrul de difracție cu raze X al zgurii de oțelărie (fig. 1) a indicat drept compuși principali: akermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_7$ ), gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) și merwinit ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ ), alături de cantități mici de hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alit ( $\text{C}_3\text{S}$ ) și feldspat ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

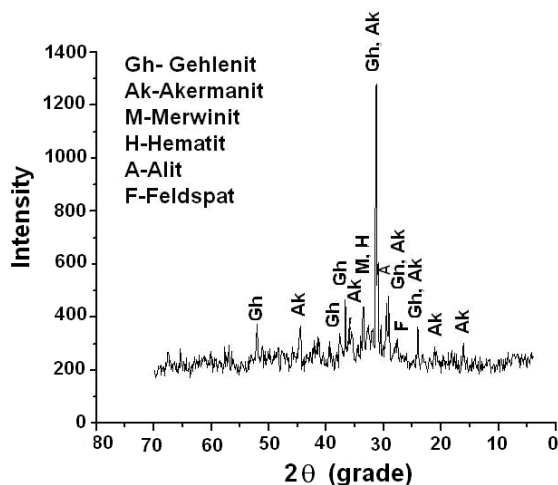


Fig. 1 - Spectru de difracție de raze X al zgurii de oțelărie  
XRD spectra of the steel slag.

the conversion of iron to steel process have been amassed in Romania over the time, and as a negative consequence led to occupation of vast areas of cultivated land and to environmental pollution. Now in Romania, steelworks slag is heaped on separate dumping grounds and then processed (deferrisation and grading), with the main application field being the road construction sector where it may be used as aggregate. A valuable application of steel slag may be as raw material in Portland cement clinker manufacture. There are a few articles dedicated to the use of blast furnace slag or steel slag in the raw meal for the production of Portland cement clinker [7-9].

The aim of the present research work is to investigate the possibility of adding of the steel slag in the raw meal for the production of Portland cement clinker. The paper presents the results of physical, mechanical and chemical investigations regarding the effect of steel slag on Portland cement clinker formation and characteristics of resulted cement.

## 2. Experimentals

### 2.1 Materials

In this study were used the following materials: limestone, clay, pyrite cinder, steel slag and gypsum.

In order to test the behaviour of steel slag in the Portland clinker manufacture was used a sample from ArcelorMittal Hunedoara, 8-16 mm fraction. The steel slag was characterized from mineralogical and chemical points of view. The X-ray diffraction pattern of steel slag (Fig.1) indicated as principal compounds akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_7$ ), gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) and small quantities of merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ) and feldspar ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). The examination by optical microscope confirmed the presence of melilite crystals (akermanite and gehlenite) and

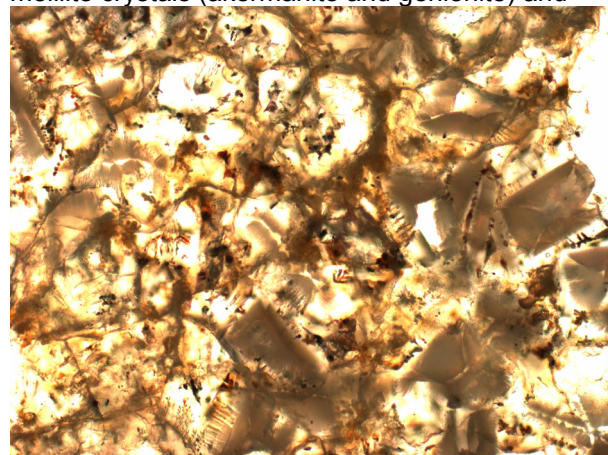


Fig. 2 - Micrografia zgurii de oțelărie (x 100): granule mici de hematit printre cristale de melilită și merwinită  
Micrograph of steel slag(x100): small granules of hematite besides melilite and merwinite crystals.

Analiza chimică a zgurii de oțelărie este prezentată în tabelul 1, alături de cea a calcarului, argilei și cenușii de pirită.

mervinite, besides small granules of hematite (fig.2).

Tabelul 1

Analiza chimică a materiilor prime utilizate pentru producerea clincherului  
Chemical analysis of raw materials used for the clinkers production

Caracteristica/ Characteristic	Calcar/ Limestone	Argilă/ Clay	Zgură de oțelărie Steel slag	Cenușă de pirită Pyrite cinder
P.C/ L.O.I	□3.26	8.00	6.21	ned
CaO	53.98	3.80	34.08	ned
SiO <sub>2</sub>	0.73	59.09	25.95	ned
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	17.01	7.48	ned
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	6.51	10.13	79.96
MgO	0.60	1.08	9.96	ned
SO <sub>3</sub>	0.08	0.20	0.74	4.83
Na <sub>2</sub> O	0.24	1.01	0.26	0.44
K <sub>2</sub> O	0.09	2.82	0.25	0.25

Tabelul 2

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

Amestec brut Raw mix	Dozaj/Dosage (%)				Compoziție modulară Modular composition		
	Calcar Limestone	Argilă Clay	Cenușă pirită Pyrite cinder	Zgură oțelărie Steel slag	S <sub>k</sub>	M <sub>Si</sub>	M <sub>Al</sub>
C0	77.07	21.46	1.47	-	0.98	2.00	1.43
C1	69.16	15.49	-	15.35	0.98	2.00	1.50

Au fost preparate două amestecuri caracterizate prin grad de saturare în calce de 0,98 și modul de silice 2: amestecul de referință care conține calcar, argilă, cenușă de pirită (notat C0) și altul care conține calcar, argilă și zgură de oțelărie (notat C1). Dozajul celor două amestecuri (tabelul 2) a fost calculat pe baza analizelor chimice.

## 2.2 Metode

Aptitudinea la măcinare a amestecurilor brute s-a determinat prin aplicarea metodei CEPROCIM [10], care se bazează pe măcinarea unei anumite șarje de material (calculată în funcție de densitatea aparentă a componentelor amestecului și volumul util al morii) într-o moară de laborator cu tambur rotativ cu funcționare discontinuă cuplată la un contor electric. Periodic s-a determinat finețea materialului, exprimată ca reziduu pe sita de 90 μm (R<sub>009</sub>). Consumul specific de energie înregistrat în laborator s-a determinat prin raportarea consumului total de energie la masa șarjei.

Amestecurile brute au fost obținute prin măcinarea materiilor prime într-o moară de laborator până la o finețe, exprimată ca reziduu pe sita de 90 μm, de 12%. Ulterior, amestecurile de materii prime au fost supuse brichetării și sinterizării în cuptor cameră cu gaz metan. Aptitudinea la clincherizare a fost evaluată prin determinarea conținutului de oxid de calciu liber la temperaturile de 1300°C, 1350°C, 1400°C și 1450°C, utilizând metoda standard cu etilen-glicol. Amestecul brut de referință (C0) a fost tratat termic la temperatura de 1450 °C iar cel care conține zgură de oțelărie (C1) la 1400 °C, cu menținerea unui palier de 30 minute. Răcirea s-a făcut rapid, în aer. Clincherele obținute au fost analizate prin

The chemical analysis of steel slag is presented in Table 1, besides of the limestone, clay and pyrite cinder.

## 2.2 Methods

The grindability of the raw mixes was determined by applying the CEPROCIM method [10] which is based on grinding a charge of material with a weight that was calculated in relation to the apparent density of the raw mix components and the mill volume in a batch-operated laboratory tube mill that was connected to an electric counter. Regularly, the fineness of the material was done by determining the residue on the sieve of 90 μm (R<sub>009</sub>). The specific power consumption in the laboratory experiments was determined by dividing the overall power consumption by the charge weight.

The raw mixes were obtained by grinding the raw materials in a laboratory mill up to finesses, expressed as residue on 90 μm sieve, of 12%. Afterwards, the raw mixes underwent a process of briquetting and drying followed by sintering in a methane furnace. Burnability of raw mixes was evaluated by determination of free lime content on samples thermally treated at 1300°C, 1350°C, 1400°C and 1450°C using the standard ethylene glycol method. The control raw mix was sintered at 1450°C, while the raw mix containing steel slag at 1400°C, in both cases maintaining a plateau of 30 minutes. Fast cooling was done in the air. Obtained clinkers were analyzed by chemical analyses, X-ray diffraction and optical microscopy. Identification of mineral phases formed during in the sintering of clinkers was carried out by means of the DRON 3 diffractometer

analize chimice, difracție de raze X și microscopie optică. Identificarea fazelor de minerale formate în timpul sinterizării s-a efectuat prin intermediul unui difractometru DRON 3 (CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1,5405\text{\AA}$ ) și a unui microscop optic Carl Zeiss AXIO IMAGERA 1m cu nicoli paraleli. Evaluarea cantitativă a compuşilor mineralogici s-a realizat prin numărarea particulelor aferente fiecărei faze cristaline care ocupă o anumită suprafață.

Calculul consumului teoretic de căldură necesară formării clincherului s-a efectuat după metoda descrisă de Jons și Hundebol în lucrarea [11]. Calculul emisiilor de CO<sub>2</sub> provenite din arderea combustibilului s-a efectuat considerând următoarele elemente: combustibilul, care constă dintr-o combinație de cocs și cărbune, raport 1/1, având o putere calorică inferioară de 6611 kcal/kg, o compoziție elementară de 71,34% C, 3,56% H, 1,31% S, și consumul specific de căldură pentru formarea clincherului. Calculul emisiilor de CO<sub>2</sub> rezultate din decarbonatarea amestecului brut s-a făcut ținând seama de proporția de CaCO<sub>3</sub> și MgCO<sub>3</sub> din amestecul brut.

Cimenturile obținute din clinchere măcinate cu 5% ghips au fost testate pentru determinarea consistenței standard, timpului de priză și stabilității conform standardului SR EN 196-3 [12]. Rezistența la compresiune s-a determinat pe prisme de mortar, conform SR EN 196-1 [13] după 2, 7 and 28 zile de întărire.

Ghipsul utilizat în procesul de măcinare s-a caracterizat printr-un conținut în CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O de 84,46%.

### 3. Rezultate și discuții

#### 3.1 Aptitudinea la măcinare a amestecurilor de materii prime

În figura 3 sunt prezentate curbele de variație a consumului specific de energie  $w$  în funcție de reziduul  $R_{009}$  al materialului. Se consideră ca indice de aptitudine la măcinare valoarea  $w_{10}$ , corespunzătoare unui reziduu  $R_{009}=10\%$ .

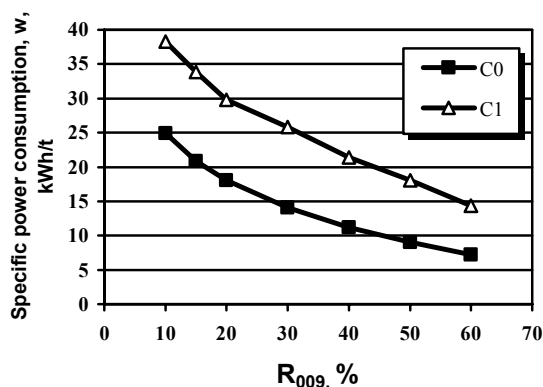


Fig. 3 - Variația consumului specific de energie la măcinarea amestecurilor brute/ Variation of the specific electric power consumption at grinding of the raw mix.

with CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1.5405\text{\AA}$  and Carl Zeiss AXIO IMAGERA 1m optical microscope with parallel Nicol prisms. The quantitative evaluation of the mineralogical compounds was carrying out by point counting of each crystalline phase occupying a certain area. Calculation of the theoretical consumption of heat required in clinker formation was done using method described by Jons and Hundebol [11]. Calculation of the CO<sub>2</sub> emissions by fuel combustion was done by taken into account the following elements: the fuel which consists from coal and coke ( 1/1 ratio), having a lower heating value of 6611 kcal/kg and an elemental composition of 71.34% C, 3.56% H, 1.31% S and 1.43% N and the specific heat consumption, too. Calculation of the CO<sub>2</sub> emissions generated by limestone decomposition was done by taken into account the proportions CaCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub> from raw mix.

Cements obtained from clinkers grounded with 5% gypsum were tested by determining the standard consistency, setting time and soundness according to the standard SR EN 196-3 [12]. Compressive strength were tested on mortar prisms (dimensions 40x40x160 mm) according to SR EN 196-1 [13] at ages of 2, 7 and 28 days.

Gypsum employed in the grinding process was characterized by content in CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O of 84.46%.

### 3. Results and discussions

#### 3.1 Grindability of raw mixes

Figure 3 illustrates the variation of the specific power consumption ( $w$ ) curves versus the fineness ( $R_{009}$ ) of material. It is considered as index of the grindability the value  $w_{10}$  corresponding of the  $R_{009}=10\%$ .

Using steel slag (raw mix C1) led to a substantial increase of the specific power consumption over the control raw mix (C0) from approx. 25 kWh/t raw meal to approx. 38 kWh/t raw meal. The grindability was hampered by the high proportion of approx. 95% by weight of crystalline phase in steel slag and the nature of his mineralogical compounds. Evaluation of the specific powder consumption at industrial scale was done by using the energetic coefficient of correlation with industrial mill ( $c$ ) [10] and the laboratory data obtaining for raw mix grinding up to a fineness,  $R_{009}$ , of 10% using the relation:

$$w_i = c \cdot w \quad (1)$$

where,  $w_i$  is the specific powder consumption of industrial mill,  $w$  –specific powder consumption determined in laboratory and  $c$  – energetic coefficient of correlation with industrial mills.

It were obtained a specific power consumption of 22.9 kWh/t at grinding raw mix C1 containing steel slag as compared with the value of 21.9 kWh/t for control raw mix (C0).

Utilizarea zgurii de oțelărie (amestecul C1) a condus la o creștere importantă a consumului specific de energie electrică comparativ cu amestecul de referință (amestecul C0), de la circa 25 kWh/t la circa 38 kWh/t. Aptitudinea la măcinare este înrăutățită de proporția ridicată de circa 95% fază cristalină în zgura de oțelărie și de natura constituenților săi mineralogici. Estimarea consumului specific de energie la scară industrială s-a făcut pe baza coeficientului energetic de corelare cu morile industriale, și a datelor obținute în laborator pentru măcinarea amestecului de materii prime la o finețe  $R_{009}$  de 10% [10], utilizând relația:

$$w_i = c \cdot w \quad (1)$$

unde  $w_i$  – consumul specific de energie al morii industriale,  $w$  – consumul specific de energie determinat în laborator,  $c$  - coeficient energetic de corelare cu morile industriale.

S-a obținut un consum specific de energie de 22,9 kWh/t la măcinarea amestecului C1 care conține zgură de oțelărie, comparativ cu valoarea de 21,9 kWh/t pentru amestecul de referință (C0).

### 3.2. Aptitudinea la clincherizare a amestecurilor de materii prime

Aptitudinea la clincherizare a amestecurilor de materii prime s-a evaluat prin determinarea cantității de CaO liber (oxid de calciu nelegat) prezentă la temperaturi cuprinse între 1300-1450°C. În tabelul 3 se prezintă rezultatele obținute.

Tabelul 3

Variația CaO liber funcție de temperatură  
Variation of free CaO versus temperature

Temperatura Temperature, °C	CaO liber determinat pe amestecul brut Free lime determined on raw mix, %	
	C0	C1
1300	12.79	13.99
1350	5.51	4.10
1400	2.15	1.00
1450	1.04	ned.

Viteza procesului de combinare a CaO liber este favorizată puternic în cazul amestecului care conține zgură de oțelărie în intervalul temperaturilor mai mari (1350–1400°C). Astfel, există o scădere a cantității de CaO liber cu circa 25-53% comparativ cu amestecul de referință. S-a constatat că prin utilizarea zgurii de oțelărie în locul cenușii de pirită și, parțial, a argilei aptitudinea la clincherizare este mai bună, temperatura de sinterizare diminuându-se cu 50°C față de cea specifică clincherului uzual (1450°C). O astfel de comportare se datorează faptului că zgura de oțelărie a suferit anterior clincherizării un proces de calcinare, iar conversia compușilor silicatici în constituenții mineralogici ai clincherului are loc cu un consum de energie mai mic.

### 3.3. Consumul teroretic de căldură la formarea clincherului

Evaluarea consumului teoretic de căldură

### 3.2. Burnability of raw mixes

Burnability of the raw mixes was evaluated by determining the amount of free lime (unreacted calcium oxide) present at temperatures between 1300-1450 °C. Table 3 presents the obtained results.

The rate of reaction of the free lime was highly favored in the case of the raw mix containing the steel slag over the higher temperatures interval (1350–1400°C). Therefore, there was a decrease in the free lime amount by approx. 25-53% as compared with the control raw mix. It was found that when using steel slag instead of pyrite cinder and partially of clay the burnability is better, the sintering temperature of clinker lowering by 50°C than for the ordinary clinker (1450°C). Such behaviour is due to the fact that the steel slag underwent a calcinations process previously of the clinker burning and the conversion of the silicate compounds into mineralogical constituents of clinker takes place with lower consumption of energy.

### 3.3. Theoretical consumption of heat at clinker formation

Calculation of the theoretical consumption of heat required in clinker formation, which was carried out by applying the method described of Jons and Hundebol in [11] showed a value of 443.7 kcal/kg clinker in case of reference raw mix and of 395.2 kcal/kg clinker for clinker C1, respectively. So, it is possible to decrease the heat consumption by 48.5 kcal/kg clinker (i.e. a decrease of 10.9%) in case of utilization of steel slag due to the lower ratio of CaCO<sub>3</sub> in the raw mix, the diminishing of endothermic effect associated with crystallization water (typical of clay) and the supply of calcium oxide in system from the calcium silicates present in the slag.

Considering a thermal efficiency of the clinker burning plant of about 55%, the specific heat consumption for the two raw mixes may be estimated using the relationship (2):

$$\eta = (q_r/q_{sp}) \cdot 100 \quad (2)$$

where  $\eta$  -thermal efficiency of the clinker burning plant,  $q_r$  -theoretic heat consumption, kcal/kg cl. and  $q_{sp}$  -specific heat consumption, kcal/kg cl.

Thus, a specific heat consumption of 807 kcal/kg clinker was calculated for reference raw mix and of 718 kcal/kg clinker for raw mix containing the steel slag.

### 3.4. Characteristics of obtained clinkers

The chemical analysis and the potential composition (according to Bogue) of the two clinkers sintered at 1450°C, respectively 1400°C, with maintaining of 30 minutes of plateau, are given in Table 4. The content of MgO is higher in

necesar formării clincherului, care s-a efectuat prin aplicarea metodei descrise de John și Hundebol în lucrarea [11], a indicat o valoare de 443,7 kcal/kg clincher în cazul amestecului de referință și respectiv de 395,2 kcal/kg clincher pentru clincherului C1. Deci este posibilă scăderea consumului teoretic de căldură cu 48,5 kcal/kg (adică o scădere cu 10,9%) la utilizarea zgurii de oțelărie în amestecul brut datorită proporției mai mici de CaCO<sub>3</sub> din amestec, diminuării efectului endotermic asociat apei de cristalizare (caracteristic argilei) și furnizării oxidului de calciu în sistem sub formă de silicați de calciu prezenți în zgură.

Considerând o eficiență termică a instalației de ardere de circa 55% se poate estima consumul specific de căldură pentru cele două amestecuri folosind relația:

$$\eta = (q_r/q_{sp}) \cdot 100 \quad (2)$$

unde  $\eta$  - randamentul instalației de ardere,  $q_r$  – consum teoretic de căldură, kcal/kg cl. și  $q_{sp}$  –consum specific de căldura, kcal/kg cl.

Astfel, s-a estimat un consum specific de căldură de 807 kcal/kg clincher în cazul amestecului de referință și de 718 kcal/kg clincher pentru amestecul care conține zgură de oțelărie.

### 3.4. Caracteristicile chimice și mineralogice ale clincherelor obținute

Analiza chimică și compoziția mineralogică potențială (după Bogue) a celor două clinchere sinterizate la 1450°C, și respectiv 1400°C, cu menținerea unui palier de 30 minute, sunt indicate în tabelul 4.

Conținutul de MgO este mai mare în clincherul C1 decât cel al clincherului de referință, însă se situează sub valoarea limită maximă admisă de 5%. Utilizarea zgurii de oțelărie în amestecul de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment pare să nu-i afecteze compoziția mineralogică.

Compoziția fazală calitativă a celor două clinchere este asemănătoare, așa cum indică analizele difractometrice cu raze X (fig. 4a și b).

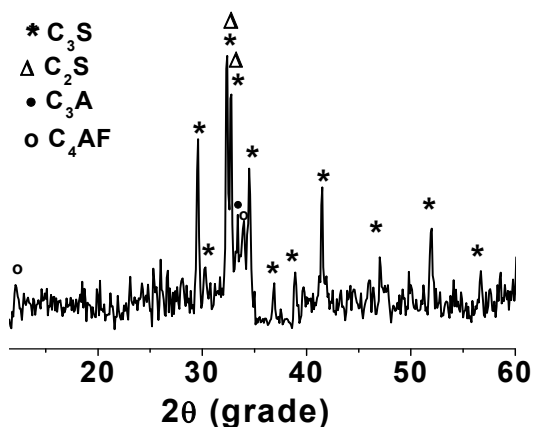


Fig. 4a - Spectrul difractometric al clincherului de referință C0  
X-ray pattern of the reference clinker C0.

clinker C1 that reference clinker C0, but below the permissible maximum limit value of 5%.

**Tabelul 4**

Analiza chimică și compoziția mineralogică potențială a clincherelor / Chemical analysis and the potential mineralogical composition of the clinkers

Parametru / Parameter,	Clinker C0	Clinker C1
CaO, %	65.83	65.72
SiO <sub>2</sub> , %	20.62	19.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	6.07	6.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	4.35	5.09
MgO, %	1.08	1.65
Na <sub>2</sub> O, %	0.64	0.16
K <sub>2</sub> O, %	1.06	0.15
Free CaO, %	0.85	0.61
Reziduu insolubil / Insoluble residue, %	0.22	0.17
C <sub>3</sub> S	61.15	57.90
C <sub>2</sub> S	13.01	12.28
C <sub>3</sub> A	8.73	7.35
C <sub>4</sub> AF	13.22	15.47

Using the steel slag in raw mix to obtain cement clinker did not seem to affect its mineralogical composition. The qualitative phase composition of the two clinkers is similar, as indicates the XRD analysis (Figures 4a and 4b). The peaks related to the four clinkers major phases, namely alite (C<sub>3</sub>S), belite (C<sub>2</sub>S), ferrite (C<sub>4</sub>AF) and celit (C<sub>3</sub>A) were detected. The optical microscopy examination of the clinker samples revealed a content of approx. 65% C<sub>3</sub>S, 15% C<sub>2</sub>S and 20% vitreous phase in reference clinker C0, and approx. 65% C<sub>3</sub>S, 10% C<sub>2</sub>S and 25% vitreous phase in clinker C1 (Table 5). The presence of steel slag does not modify the morphology of the crystals, but only its size. The optical micrographs of the two clinkers are shown in figure 5 and 6.

### 3.5. Evaluation of CO<sub>2</sub> emissions

Evaluation of CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion was performed considering the following elements: the fuel which consisting of a combination coal and coke ( 1/1 ratio), having a lower heating value of 6611 kcal/kg and an ele-

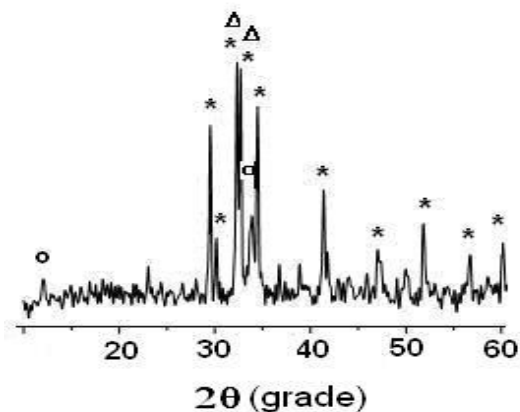


Fig. 4b - Spectrul difractometric al clincherului C1  
X-ray pattern of the clinker C1.

Au fost detectate interferenţe specifice celor patru faze majoritare ale clincherului, adică alit ( $C_3S$ ), belit ( $C_2S$ ), ferit ( $C_4AF$ ) şi celit ( $C_3A$ ).

Examinarea prin microscopie optică a probelor de clincher a evidenţiat un conţinut de cca. 65%  $C_3S$ , 15%  $C_2S$  şi 20% fază vitroasă în cazul clincherului de referinţă C0, şi circa 65%  $C_3S$ , 10%  $C_2S$  şi 25% fază vitroasă în cazul clincherului C1 (tabelul 5).

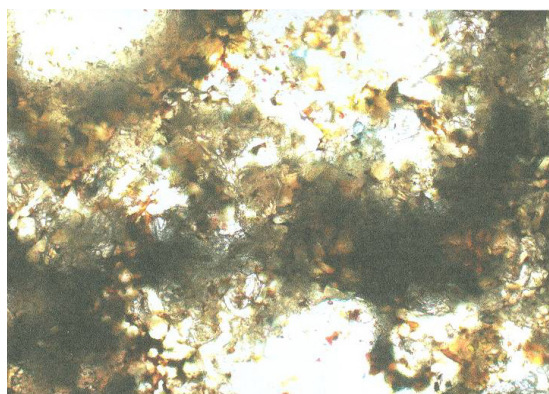
mental composition of 71.34% C, 3.56% H, 1.31% S and 1.43% N and the specific heat consumption determined at cap. 3.3. Evaluation of  $CO_2$  emissions generated by decarbonation of raw mix was done by taken into account of the proportion of  $CaCO_3$  and  $MgCO_3$  from raw mix.

The date regarding the  $CO_2$  emissions taken into consideration from fuel combustion and from limestone decarbonation when using steel

Tabelul 5

Caracteristici mineralogice ale clincherelor determinate prin microscopie optică  
Mineralogical characteristics of clinkers determined by optical microscopy

Caracteristicile mineralogice ale clincherului/ Mineralogical characteristics of clinker:	
Clincher de referinţă C0/Reference clinker C0 (1450°C-30min)	Clincher C1 /Clinker C1 (1400°C-30min)
Alit/Alite: ~65%, dimensiune cristale/crystals size 5–30 µm	Alit/Alite : ~65%, dimensiune cristale/ crystals size 5–35 µm
Belit/Belite: ~15%; dimensiune cristale/ crystals size 5–10 µm	Belit/Belite: ~10%; dimensiune cristale/ crystals size 5–15 µm
Fază interstiţială/Interstitial phase: ~ 20%	Fază interstiţială/Interstitial phase : ~ 25%



x 300, N II

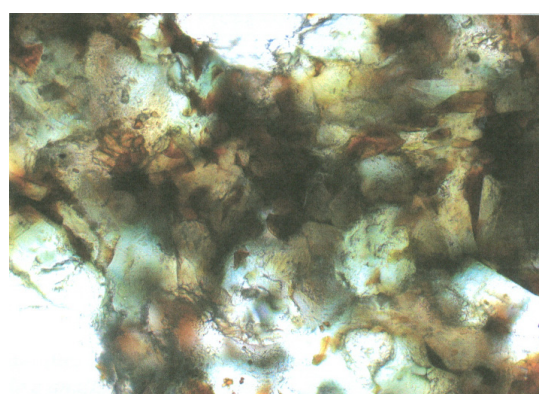
Fig. 5 - Micrografia clincherului de referinţă C0 /Micrograph of clinker C0 (x 300) cristale incolore de alit prismatiche, fisurate longitudinal, printre care se pot observa pori şi granule fine de brownmilerit de culoare brun-roşcată /incolore crystals of alite having prismatic shape and longitudinal cracked besides fine granular brownmillerite coloured redish-brown.

Prezenţa zgurii de oţelărie nu modifică morfologia cristalelor, ci doar mărimea acestora. Micrografiile optice ale celor două clinchere sunt prezentate în figurile 5 şi 6.

### 3.5. Evaluarea emisiilor de $CO_2$

Evaluarea emisiilor de  $CO_2$  din arderea combustibilului s-a realizat considerând următoarele elemente: combustibilul – care constă dintr-o combinaţie de cărbune şi cocs (raport 1/1), având o putere calorifică inferioară de 6611 kcal/kg, o compoziţie elementară de 71,34% C, 3,56% H, 1,31% S, 1,43% N şi consumul specific de căldură determinat la punctul 3.3. Evaluarea emisiilor de  $CO_2$  rezultate din decarbonatarea amestecului brut s-a făcut ţinând seama de proporţia de  $CaCO_3$  şi  $MgCO_3$  din amestecul brut.

Datele privind emisiile de  $CO_2$  provenite din combustie şi din decarbonatarea calcarului atunci când se utilizează zgură de oţelărie în amestecul brut sunt prezentate în tabelul 6, comparativ cu



x 500, N II

Fig. 6 - Micrografia clincherului C1 / Micrograph of clinker C1 (x 500): cristale incolore de alit prismatiche, fisurate longitudinal, printre care se pot observa pori şi granule fine de brownmilerit de culoare brun-roşcată / incolore crystals of alite having prismatic shape and longitudinal cracked besides fine granular brownmillerite coloured redish-brown and pores.

slag in the raw mix are presented in Table 6 as compared to the raw mix control. It is worthy to notice that  $CO_2$  emissions generated by limestone decarbonation are reduced in the case of use of steel slag, by approx. 11%.

Tabelul 6

Emisiile de  $CO_2$  la fabricarea clincherului  
The  $CO_2$  emission in clinker manufacture

Emisii de $CO_2$ / $CO_2$ emission	Amestec brut Raw mix	
	C0	C1
Din arderea combustibilului From fuel combustion, kg/ t clinker	319	284
Din decarbonatare From decarbonation, kg/t clinker	516	444
Total	835	728

### 3.6. Cement properties

Table 7 presents the characteristics of the cements CEM I obtained by grinding clinkers together with gypsum.

The data in Table 7 suggests that the

amestecul brut de referință.

Este de remarcă faptul că emisiile de CO<sub>2</sub> din decarbonatarea calcarului se reduc în cazul utilizării zgurii de oțelărie cu circa 11%.

### 3.6. Proprietățile cimenturilor

În tabelul 7 se prezintă caracteristicile cimenturilor CEM I obținute prin măcinarea clincherelor cu ghips.

partially substitution of clay and limestone with steel slag in the raw mix induces no special changes to the physical and mechanical characteristics of the obtained cement. The quality of cements is in conformity with the requirements in SR EN 197-1, being in the same strength class (42.5N).

**Tabelul 7**

Caracteristicile fizice și chimice ale cimenturilor obținute în laborator  
*Physical and mechanical characteristics of laboratory-obtained cements*

Ciment Cement	Apa pentru consistența standard Water for standard consistency,%	Timp de priză/Setting time		Stabilitate Soundness, mm	Rezistența la compresiune Compressive strength, MPa		
		Initial, minute Initial minutes	Final ore-minute Final hours–minutes		2zile 2days	7zile 7days	28zile 28days
C0	25.1	130	3-45	0.0	17.9	36.7	54.9
C1	24.0	145	3-00	1.5	17.6	33.9	55.6

Datele din tabelul 7 sugerează că substituția parțială a argilei și calcarului cu zgură de oțelărie în amestecul brut nu induce modificări importante în caracteristicile fizice și mecanice ale cimentului obținut. Calitatea cimenturilor este în conformitate cu cerințele din SR EN 197-1, încadrându-se în aceeași clasă de rezistență (42,5N).

### 4. Concluzii

Investigațiile de laborator au relevat faptul că utilizarea zgurii de oțelărie aduce următoarele beneficii în procesul de fabricare a clincherului de ciment portland:

- Reducerea temperaturii de sinterizare a amestecului brut cu 50°C și diminuarea consumului teoretic de căldură la formarea clincherului cu 48,5 kcal/kg.
- Reducerea impactului ecologic la fabricarea clincherului prin diminuarea emisiilor de CO<sub>2</sub> în aer cu aproximativ 11% datorită înlocuirii unei părți din calcar (circa 8%) și argilă (circa 6%) cu zgură de oțelărie și protejarea resurselor naturale.
- Obținerea unui clincher și a unui ciment de bună calitate, similară cu cea a unui ciment obținut din materii prime clasice.

Principalele dezavantaje la utilizarea zgurii de oțelărie în amestecul de materii prime pentru fabricarea clincherului este consumul energetic mai mare la măcinare (la nivel industrial cu 1 kWh/t pentru o finețe de 10%) și uzura mare a echipamentelor de măcinare.

Investigațiile ulterioare vor fi axate pe studierea hidratării pastelor de ciment și pe monitorizarea evoluției rezistențelor cimentului la termene mai lungi (90 de zile).

### Mulțumiri

Autorii mulțumesc pentru sprijinul financiar acordat de Ministerul Educației și Cercetării din România, prin Programul Național de Cercetare, Dezvoltare, Inovare –PNCDI II (CNMP Contract No. 31–029).

### 4. Concluzii

The laboratory investigations have emphasized the fact that the use of steel slag as raw material brings the following benefits in Portland clinker manufacture:

- Reducing the temperature of the sintering temperature of raw meal by 50°C and a diminishing of the theoretic heat consumption at clinker formation with 48.5 kcal/kg.
- Reducing the ecological impact of clinker manufacture by diminishing the CO<sub>2</sub> emissions in the air by approx. 11% due to replacing part of the limestone (ca.8%) and clay (ca.6%) in the raw mix, reducing of steel slag dumps and preservation of natural resources.
- Obtaining a clinker and cement of good quality, similarly to cement obtained from traditional raw mix.

Major disadvantages in employing steel slag in the raw mix designed for clinker manufacture are higher power consumption in grinding (at industrial level with 1 kWh/t for a fineness R<sub>009</sub> of 10%) and high wear of grinding facilities.

Further investigations will be focused on study of the cement pastes hydration processes and will assess the evolution of cement strength at longer terms, such as 90 day.

### Acknowledgments

The authors are grateful to the Ministry of Education and Research in Romania, without whose financial support, offered through the National Programme of Research, Development and Innovation PNCDI II (CNMP Contract No. 31–029), the present work could hardly be conducted.

\*\*\*\*\*



## REFERENCES

1. Kerton, P., Dedicated to making a difference, International Cement Review, 2005, **8**, 84.
2. M. MacGregor, Emerging technologies for utilizing waste in cement production, World Cement, 1994, **25** (1), 4.
3. M.A. Trezza, and A.N. Scian, Burning wastes as an industrial resource. Their effect on Portland cement clinker, Cement and Concrete Research, 2000, **30**, 137.
4. P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, and P. Oustadakis, Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker, Journal of Hazardous Materials, 2004, **B116**, 103.
5. I. Alp, H. Deveci, E.Y. Yazıcı, T. Türk, and Y.H. Süngün, Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: Results of industrial scale trial operations, Journal of Hazardous Materials 2009, **166**, 144.
6. G. Niculae, Wastes co – incineration in the clinker at Carpatcerment Holding – impact on emissions and on clinker quality, Romanian Journal of Materials, 2006, **36** (1), 42.
7. G. Bernardo, M. Marroccoli, M. Nobili, A. Telesca, and G.L. Valenti, The use of oil well-derived drilling waste and electric arc furnace slag as alternative raw materials in clinker production, Resources, Conservation and Recycling, 2007, **52**, .95.
8. A.C. Dimitrescu, and J. Paceaġiu, The use of blast furnace slag as a raw material in Portland clinker manufacture, Romanian Journal of Materials, 2007, **37** (1), 14.
9. P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, S. Tsvilis, and C. Koroneos, Utilization of steel slag for Portland cement clinker production, Journal of Hazardous Materials, 2008, **152**, 805.
10. Guidebook of the cement industry engineer, Technical Publishig House, Bucharest, 1994, edited by INC CEPROCIM S.A., p. 674
11. Von E. Jons, and S. Hundebol, Prediction of heat of reaction of cement raw meal”. Zement Kalk Gips International, 1995, **9**, 453.
12. xxx, SR EN 196 –3 Methods of testing cement–Part 3: Determination of setting time and soudness,2006.
13. xxx, SR EN 196–1 Methods of testing cement–Part 1: Determination of strength, 2006.

\*\*\*\*\*

## MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



**The 53<sup>rd</sup> Cement Industry Technical Conference,  
22 – 26 May, 2011 St. Louis, Missouri, USA**

**Main Topics:** general practices, automation, power generation and distribution, drives and related products, maintenance and safety, and energy, environment and sustainability, critical issues facing the cement industry and unique and innovative solutions

<http://www.ieeezcaconference.org>



**55. BetonTage: “Sustainable Innovation“** is the heading of Europe’s leading congress of the precast concrete industry to be held from 08 to 10 February 2011.

The BetonTage congress does not only offer a high-profile technical program – for several decades, it has also been a perfect venue for representatives of the European precast industry to share their experience, to establish contacts and to get new ideas and inspiration.

The great variety of topics to be dealt with will cover all relevant segments of precast, including presentations on concrete products for road construction, gardening and landscaping, pipeline construction and structural precast, as well as lightweight concrete and small wastewater treatment plants. Panels focusing on economic and legal aspects will complement the technical part of the program.

[www.betontage.de](http://www.betontage.de)

\*\*\*\*\*