

به نام خدا

تولید سیمان پرتلند آهکی PKZ در جهت ایجاد تنوع در محصولات

علیرضا فلاح^a، میثم علیپور^b، سمیرا عابدی^c

^aمسئول کیفی آزمایشگاه سیمان گیلان سبز - مهندس شیمی

^bمسئول فنی آزمایشگاه سیمان گیلان سبز - کارشناسی ارشد شیمی آلی

^cآزمایشگاه شیمی سیمان گیلان سبز - کارشناس ارشد مهندسی شیمی

چکیده

از جمله چالش های اساسی بنگاه های اقتصادی امروز، رقابت است که نه تصادفی است و نه مبتنی بر اقبال و بخت. برای پیروزی در این عرصه، تدابیری نظیر انعطاف پذیر ساختن سیستم های تولید و محصول در راستای پاسخگویی به نیازهای بازار و مشتریان مورد تاکید قرار گرفته است. در همین رابطه سیمان گیلان سبز با توجه به شرایط جغرافیایی، کیفیت محصول و همچنین دارا بودن سیستم تولید خود اقدام به تولید سیمان پرتلند آهکی PKZ به شماره استاندارد ملی ۴۲۲۰ نمود.

در این مقاله به مرور تولید این سیمان از ابتدا در واحد کنترل کیفیت تا تولید نهایی خواهیم پرداخت و سایر فواید آن نظیر سازگاری بیشتر با محیط زیست و ویژگی های خاص این محصول بیان خواهد شد.

واژه های کلیدی: سیمان پرتلند آهکی (PKZ)، استاندارد ملی، آزمونهای سیمان

۱- مقدمه

آهک یکی از مهم ترین سنگ های رسوبی است که بیشتر حاوی کلسیت معدنی است. و همچنین شامل دیگر کربنات های معدنی و چندین ناخالصی غیر کربنی می باشد [1]. این ماده در تولید سیمان پرتلند، که پرکاربردترین کالای ساخت بشر بر روی زمین می باشد (۲۵ میلیارد تن در سال)، به کار برده می شود. البته تولید سیمان پرتلند سالانه در حدود ۷٪ از انتشار دی اکسید کربن را سبب مبد گردد [2]. سیمان پرتلند آهکی یا همان PKZ، به شماره استاندارد ملی ۴۲۲۰ ایران و مطابق استاندارد اروپایی EN197-1، ماده چسبنده هیدرولیکی از خانواده سیمان پرتلند می باشد که ۶-۲۰٪ آهک. این نوع سیمان در تهیه ملات و بتن و در کلیه مواردی که سیمان پرتلند نوع ۳۲۵-۱ به کار می رود، قابلیت کاربرد دارد [3]. افزودن سنگ آهک به خمیر سیمان، بر روی فعالیت هیدراتاسیون و کریستالیزاسیون CSH اثر می گذارد که تاثیر به سزایی بر خواص فیزیکی- شیمیایی سیمان می گذارد [4].

اشاره به نکات ذیل ضروری می باشد:

- ۱- بتن حاصل از این نوع سیمان در برابر دوره های یخ زدن و آب شدن مقاوم می باشد. (مقاوم در برابر سیکل یخ بندان)
- ۲- توصیه می گردد به منظور ارتقاء کیفیت، علی الخصوص مقاومت فشاری، در زمان ساختن بتن از روان کننده (Superplasticizer) استفاده شود.
- ۳- در این نوع سیمان نفوذ پذیری به دلیل پرشدن خلل و فرج کاهش می یابد.
- ۴- کاهش شوره زدن در بتن حاصل از این سیمان، از جمله برتری های این سیمان نسبت به سیمان پرتلند معمولی ۳۲۵-۱ می باشد.
- ۵- با توجه به حرارت هیدراتاسیون پائین تر این نوع سیمان نسبت به سیمان پرتلند نوع ۳۲۵-۱، بتن ریزی با این نوع سیمان در هوای سرد نیاز به دقت بیشتری دارد.
- ۶- با توجه به حفظ آب بهتر، اولاً از بروز پدیده آب افتادگی جلوگیری و ثانیاً با کاهش نسبت آب به سیمان مصرفی در اسلامپ ثابت بتن، قابلیت پمپاژ مطلوب تر بتن تازه را در پی دارد.
- ۷- قیمت ارزان و کاهش آلودگی محیط زیست از مزایای دیگر این نوع سیمان است. [3]

۲- پیشینه تحقیق

مطالعات بسیاری در مورد مزایا و خصوصیات بهینه سیمان پرتلند آهکی انجام گشته است. بسیاری از آنها به اثرات پرکنندگی ذرات ریز، افزایش نرخ حرارت هیدراتاسیون کلینکر، تشکیل مونوکربوآلومینات و تصحیح ریزساختار خمیر سیمان گرفته شده، پرداخته اند [5]. افزودن سنگ آهک به خمیر سیمان، بر روی فعالیت هیدراتاسیون و کریستالیزاسیون CSH اثر می گذارد که تاثیر به سزایی بر خواص فیزیکی- شیمیایی سیمان می گذارد [4].

بوآزا و همکارانش [1]، در تحقیقی تاثیر دوازده نوع سنگ آهک مختلف را بر روی خواص سیمان آهکی تولیدی واحد المشعر بررسی نمودند. آنها همچنین خواص ژئوشیمیایی این سنگ آهک ها را بررسی نمودند.

سلیک و همکارانش [2]، در مورد عملکرد مکانیکی و دوام مخلوط SCC که حاوی سیمان پرتلند به همراه سنگ آهک بسیار ریز و خاکستر بازالتی بسیار ریز تحقیق نمودند. آنها نشان دادند که می توان با افزودن این مواد حجم کلینکر استفاده شده را تا ۵۰٪ کم کرد.

شانون و همکارانش [6]، با ارزیابی و مقایسه ی مخلوط بتن ساخته شده از سیمان پرتلند معمولی و سیمان پرتلند آهکی با ساختار کروی و مقدار جایگزین خاکستر به این نتیجه رسیدند که مقاومت فشاری بهبود یافته است. زمان گیرش نیز در سیمان پرتلند آهکی کوتاهتر می باشد.

دیاب و همکارانش^[7]، در یک مطالعه، خصوصیات بتن حاصله از سیمان آهکی با افزودن سطوح پودر آهکی : ۰/۵٪، ۱/۰٪، ۱/۵٪، ۲/۰٪ و ۲/۵٪ را بررسی نمودند. پودر آهک آنها حاوی ۹۴٪ کلسیم کریئات و ۴٪ گچ بود. آنها به این نتیجه رسیدند که بهتر است در صورتی که سیمان در معرض سولفات باشد، از سیمان ترکیبی استفاده نشود.

الدیدامونی و الالفی^[5]، در یک کار تجربی، تاثیر جایگزینی ۴-۶٪ کلینکر با سنگ آهک بسیار ریز (۷۶ میکرون) بر خواص خمیر بتن سیمان پرتلند تا ۹۰ روز را بررسی نمودند و به این نتیجه رسیدند که نرخ هیدراتاسیون بهبود یافته است، به علاوه مقادیر سنگ آهک حرارت هیدراتاسیون را بهبود داده و آهک آزاد کمی بالا رفته است، در حالیکه خلل و فرج کل، کاهش یافته و در روزهای اول مقاومت فشاری افزایش یافته است.

سنگ آهک به اشتباه به عنوان پرکننده بی اثر در نظر گرفته می شد، در حالیکه بر روی هیدراتاسیون سیمان تاثیر گذاشته و منجر به تشکیل فازهای Aft و Afm با پایه ی یون کربنات می شود.

ماگیستری و پرستی^[8]، در مقاله ای اثر برخی از افزودنی های شیمیایی انتخابی سیمان (که به طور گسترده ای در فرمولاسیون کمک آسیاب ها و تقویت کننده های عملکرد استفاده می شوند) بر هیدراتاسیون و رفتار فیزیکی- مکانیکی سنگ آهک مخلوط شده با سیمان را، به طور دقیقی مورد بررسی قرار دادند. و با ترکیبی از پراش کمی X-Ray و تکنیک های کالریمتری با اندازه گیری از خواص ملات، برخی فرضیه ها را در مورد مکانیسم عمل افزودنی های سیمان ارائه دادند.

۳- روش تحقیق

شرکت صنایع سیمان گیلان سبز (دیلمان) در آبان ماه سال ۱۳۹۴ به تولید و عرضه ی سیمان پرتلند آهکی (با ۲۰٪ سنگ آهک ویژه و درصد مناسبی از سنگ گچ و حدوداً ۷۵٪ کلینکر سیمان پرتلند) مبادرت ورزید. این تصمیم علاوه بر خصوصیات منحصر به فرد سیمان پرتلند آهکی، به دلایل زیر نیز مربوط بود:

این شرکت تا آن زمان، تنها یک نوع سیمان (پرتلند تیپ II) را تولید می کرد. پس از بررسی های مختلف برای انتخاب گزینه ای دیگر در تولید یک سیمان دیگر، به تولید سیمان پرتلند آهکی رای داده شد زیرا آهک ماده ای بود که در فاصله ای نزدیک و در معادن خود شرکت به سهولت یافت می شد. بنابراین گزینه ی مناسبی برای افزودن به کلینکر تولیدی شرکت و تولید سیمان ترکیبی بود. از طرفی دیگر به این علت که با افزودن درصدی از آهک به کلینکر، هزینه ی همان مقدار درصد از کلینکر جایگزین شده ذخیره می شود و از آهکی که هزینه اش بسیار کمتر از کلینکر است استفاده می گردد، در سرمایه صرفه جویی خوبی می شود. با همین استدلال مقدار آلاینده گی برای تولید مقدار مشخصی سیمان کمتر خواهد بود و این از مزایای زیست محیطی تولید این نوع سیمان می باشد.

ما در این تحقیق یک نمونه کلینکر تولیدی در شرکت گیلان سبز آنالیز ذکر شده در جدول ۱، را با درصدهای مختلفی از آهک (۰٪، ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪، ۲۵٪ و ۳۰٪) و همچنین ۳،۵٪ گچ مخلوط کرده و خصوصیات آن را از نظر مقاومت های ۳، ۷ و ۲۸ روزه، بلین و انبساط اتوکلاو، گیرش اولیه و نهایی بررسی نمودیم.

(سیمان سازی در شرکت سیمان آبیگ و با آسیاب گلوله ای انجام شد).

همچنین به برآورد هزینه تولید این نوع سیمان و توجیه اقتصادی آن پرداختیم.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی کلینکر مصرفی در آزمون.

I.R	SO ₃ (%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	L.O.I(%)	فاکتور آنالیزی
0.12	0.24	1.05	65.18	3.68	4.80	21.76	0.36	مقدار

فازهای کلینکر مصرف شده در این آزمون براساس روابط بوگ در جدول ۲ قابل مشاهده می باشد.

جدول ۲- فازهای کلینکر مصرفی در آزمون.

C ₃ AF	C ₃ A	C ₂ S	C ₃ S	فازها
11.20	6.49	15.91	61.61	مقادیر

- درصد وزنی کل کربن آلی در نمونه (TOC) آهک مورد استفاده در این تحقیق، برابر با 0.01 می باشد. اندازه گیری این پارامتر در پژوهشگاه صنعت نفت صورت گرفته است.

نمونه ی کلینکر، با شرایط و دستگاه های شرکت صنایع سیمان گیلان سبز تولید شده است.

۴- نتایج تجربی

داده های به دست آمده از آزمون های مختلف بر روی سیمان پرتلند آهکی به صورت زیر می باشد.

خصوصیات سیمان به دست آمده از افزودن آهک به کلینکر شرکت سیمان گیلان سبز، در جدول ۴ آورده شده است. همچنین انبساط اتوکلاو این سیمان و حداکثر مقدار مجاز نیز در جدول ۵ آمده است.

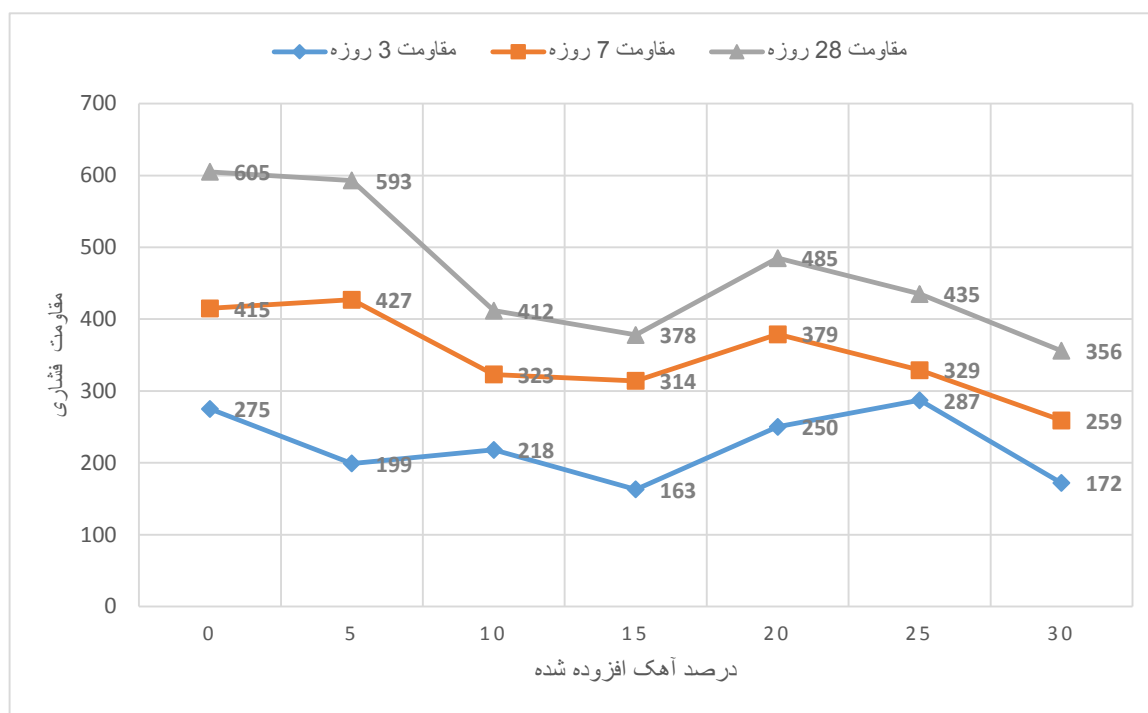
جدول ۳- خصوصیات سیمان به دست آمده از افزودن آهک به کلینکر در شرکت سیمان گیلان سبز.

آهک	گیرش	گیرش	Blaine	مقاومت	مقاومت ۷	مقاومت ۳	%	% سنگ
آزاد	نهایی	اولیه		۲۸ روزه	روزه	روزه	آهک	گچ
1.09	195	140	3080	605	415	275	0	3.5
1.03	190	135	3180	593	427	199	5	3.5
1.02	185	135	3220	412	323	218	10	3.5
0.98	180	120	3350	378	314	163	15	3.5
0.96	175	115	3380	485	379	250	20	3.5
0.94	170	115	3585	435	329	287	25	3.5
1.00	170	110	3560	356	259	172	30	3.5

جدول ۵- انبساط اتوکلاو سیمان های حاصله از افزودن درصد آهک های مختلف به کلینکر پرتلند.

درصد انبساط مجاز	درصد انبساط نمونه های سیمان	% آهک
	0.17	0
	0.16	5
	0.14	10
MAX 0.8%	0.14	15
	0.13	20
	0.13	25
	0.15	30

شکل ۱ نشان دهنده ی نمودار به دست آمده از مقاومتهای فشاری ۳، ۷ و ۲۸ روزه اندازه گیری شده از سیمان حاصل از افزودن درصدهای مختلف آهک می باشد.



شکل ۱- نمودار مقاومت های ۳، ۷ و ۲۸ روزه برای سیمان پرتلند حاوی درصد های آهک مختلف.

محاسبات هزینه ای

هزینه ی تقریبی تولید یک تن سیمان با درصد های مختلف آهک را در جدول ۶ می بینید.

جدول ۴- محاسبات هزینه ای

نوع سیمان	PKZ-0	PKZ-5	PKZ-10	PKZ-15	PKZ-20	PKZ-25	PKZ-30
هزینه	۵۹۶,۳۷۰	۵۸۷,۵۲۰	۵۶۱,۱۷۰	۵۳۴,۸۲۰	۵۰۸,۴۷۰	۴۸۲,۱۲۰	۴۵۵,۷۷۰

توجه شود که این هزینه ها تقریبی بوده و هزینه ی آسیاب سیمان و پس از آن را که بین تمام سیمان ها تقریباً مشابه است، در بر نمی گیرد.

۵- تحلیل نتایج

همانطور که مشاهده می شود با افزودن آهک به سیمان، مقاومت فشاری سیمان با ۵٪ آهک تفاوت چندانی با سیمان پرتلند بدون آهک ندارد. توجه نمایید که معمولاً سازمان استاندارد تمامی کشورها افزودن تا ۵٪ آهک به پرتلند معمولی را مجاز می دانند.

در ادامه و با افزودن مقدار ۱۰ و ۱۵٪ آهک، روند نزولی را برای مقاومت ها داریم. این کاهش مقاومت را می توان به تاثیر رقت محتوای سیمان از نظر فازهای اصلی دانست که نقش به سزایی در مقاومت سیمان دارند.

با افزودن ۲۰٪ آهک می بینیم که میزان مقاومت افزایش پیدا کرد. می توان این طور استدلال نمود که ذرات آهک ریز بوده و بین ذرات کلینکر قرار گرفته و آن را پر می کنند، که باعث افزایش مقاومت می گردد. سطح ویژه ی ذرات نیز به دلیل ریز بودن آهک نسبت به کلینکر افزایش می یابد که خود یکی از دلایل افزایش مقاومت می باشد. در ادامه باز هم مقاومت کاهش یافت که می توان گفت نسبت تاثیر رقت محتوای مقاوم ساز سیمان به ریز بودن ذرات آهک کمتر بوده و باعث این مساله شده است.

از طرفی دیگر می بینیم که مقدار درصد آهک آزاد در حال کاهش یافتن است. که علتش رقیق شدن سیمان از کلینکر است، زیرا آهکی که ما به کلینکر می افزاییم سنگ آهک خام است. این خصوصیت یکی از مزیت های PKZ است.

ضمناً با توجه به اینکه چگالی آهک نسبت به کلینکر کمتر بوده و در آسیاب، هنگام جداسازی با مکش، ذرات درشت تر آن هم به راحتی بالا کشیده می شوند و در نتیجه مقدار ذرات درشت بیشتر شده و درصد بیشتری روی الک هنگام استفاده از درصد بیشتر آهک، باقی می ماند.

نتایج گیرش، کاهش در زمان گیرش را نشان می دهد. توجه کنید که فاز C_3A و آهک آزاد با افزایش درصد آهک افزوده شده، رقیق شده و زمان گیرش را افزایش می دهند و از طرفی $CaCO_3$ با C_3A واکنش داده و کلسیم کربو آلومینات تولید می کند. در نتیجه میزان C_3A باز هم کاهش می یابد.

اما دو دلیل دیگر هم بر روی زمان گیرش تاثیر دارند. جذب آب $CaCO_3$ بالاست و بلین هم بالاتر رفته (ذرات ریزتر، واکنش سریعتر)، هر دو زمان گیرش را کاهش می دهند. که تاثیر این دو عامل خیلی بیشتر از عوامل قبلی است.

از محاسبات هزینه ای هم بر می آید که قیمت تمام شده ی سیمان با افزایش درصد آهک افزوده شده، کاهش می یابد، علاوه بر کاهش هزینه ی تولید کلینکر برای مقدار معینی سیمان، با مقدار مصرف برق ثابت، به دلیل بستر سازی مناسب آهک در آسیاب و بهبود عملکرد آسیاب سیمان، مقدار بیشتری PKZ نسبت به سیمان تیپ II تولید می شود که نشان می دهد تولید این محصول برای این شرکت، علاوه بر تنوع بخشیدن به محصولات، مقرون به صرفه نیز می باشد.

از آنجایی که افزودن تا ۵٪ آهک به سیمان پرتلند معمولی مجاز است، به نظر می رسد در بازه ی بیشتر از ۵٪ آهک، افزودن ۲۰٪ آهک به کلینکر بیشترین بهبود کیفیت را به ما می دهد. بنابراین بهتر است این مقدار آهک به سیمان افزوده شده و سیمان پرتلند آهکی با کیفیتی حاصل شود (همانگونه که خط مشی شرکت سیمان گیلان سبز می باشد).

حد قابل قبول برای خواص شیمیایی سیمان پرتلند آهکی ۲۰٪ با شماره استاندارد ۴۲۲۰ به ترتیب در جدول ۷ و جدول ۸ آمده است. ضمناً ویژگی های سنگ آهک این نوع سیمان نیز در جدول ۹ آورده شده است.

جدول ۵- ویژگی شیمیایی سیمان پرتلند آهکی [3]

ردیف	شرح آزمون	حدود قابل قبول (درصد وزنی)
۱	اکسید منیزیم (MgO) (حد اکثر)	۵
۲	تری اکسید گوگرد (SO_3) (حد اکثر)	۳/۵
۳	کلرید (Cl) (حد اکثر)	۰/۱۰
۴	کسر وزن در اثر سرخ شدن (حد اکثر)	۱۲

جدول ۶- ویژگی فیزیکی سیمان پرتلند آهکی [3]

ردیف	شرح آزمون	حدود قابل قبول
۱	سطح مخصوص - سانتیمتر مربع بر گرم (حداقل)	۳,۰۰۰
۲	درصد انبساط آزمون اتوکلاو (حد اکثر)	۰/۸۰
۳	زمان گیرش با آزمون ویکات	اولیه بر حسب دقیقه (حداقل) ۷۵
		نهایی بر حسب ساعت (حداکثر) ۸
۴	تاب فشاری بر حسب کیلوگرم بر سانتیمتر مربع (حداکثر)	۳ روزه ۱۲۰
		۷ روزه ۲۰۰
		۲۸ روزه ۳۳۰

جدول ۹- ویژگی فیزیکی سیمان پرتلند آهکی [۳]

۶ ویژگی‌های شیمیایی سنگ آهک ویژه

۱-۶ ویژگی های شیمیایی سنگ آهک ویژه مورد مصرف در تولید سیمان پرتلند آهکی باید با مشخصات مندرج در جدول سه مطابقت داشته باشد.

جدول ۳- ویژگی های شیمیایی سنگ آهک ویژه

ردیف	ویژگی	محدود قابل قبول (درصد وزنی)	روش آزمون طبق بند
۱	میزان کل کربن آلی TOC (حداکثر)	۰/۲۰	۹-۳
۲	میزان رس (روش آزمون جذب متیلن بلو) (حداکثر)	۱/۲۰	۱۰-۳
۳	میزان خلوص کربنات کلسیم در سنگ آهک ویژه (حداقل)	> ۹۰	از محاسبه کلسیم اکسید (Cao) بدست می آید.

۶- نتیجه گیری و پیشنهادات

ما در این تحقیق به امکان تولید سیمان پرتلند آهکی با کیفیت مناسب در شرکت صنایع سیمان گیلان سبز پرداخته و خواص سیمان پرتلند آهکی با درصدهای مختلف آهک را مورد بررسی قرار دادیم و بهترین درصد آهک را با شرایط تعریف شده یافتیم. توجه داشته باشید که با در نظر گرفتن مناسب بودن شرایط کیفی در حالتی که ۲۵٪ آهک به سیمان افزوده شود، و به دلیل هزینه ی کمتر تامین سنگ آهک نسبت به تولید کلینکر پرتلند، تولید چنین سیمان پرتلند آهکی نیز ممکن بوده و از نظر اقتصادی و زیست محیطی به صرفه تر می باشد.

پیشنهاد می شود در آینده در مورد نقش های زیست محیطی و اقتصادی افزودن دیگر مواد بومی و ارزان قیمت در منطقه نیز کارهای بیشتری صورت بگیرد و از لحاظ تولید محصولی دیگر امکان سنجی شود.

مراجع

- [1] N. Bouazza, A. El Mrihi, A. Maate. "Geochemical of Limestone for Cement Manufacturing". 9th International Conference Interdisciplinarity in Engineering, 2015, Tirgu-Mures, Romania.
- [2] K. Celik a, M.D. Jackson a, M. Mancio a,1, C. Meral a,2, A.-H. Emwas b, P.K. Mehta a, P.J.M. Monteiro. "High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for portland cement in self-compacting and sustainable concrete". Cement & Concrete Composites 45 (2014) 136–147
- [3] استاندارد ملی ایران - سیمان پرتلند آهکی به شماره ۴۲۲۰
- [4] Piasta J., Kraywoblocka-laurow R., Owsiak Z., Kniznice abd. Ved. Spisu, Vys. Ucemi Tech., Brne, Bl, 78, B 80, 7 (1980).
- [6] J. Shannon, I. Howard, V.T. Cost, W.M. Wilson. "Benefits of Portland- limestone cement for concrete with rounded gravel aggregates and higher fly ash replacement rates". 94th Annual Meeting of the Transportation Research Board. 2014.
- [7] A.M. Diab et al., Long term study of mechanical properties, durability and environmental impact of limestone cement concrete, Alexandria Eng. J. (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2016.01.031>
- [5] H. El-Didamony, E. El-Alfi. "Addition of limestone in the low heat Portland cement, part 2". Ceramics Silikaty 44(3):109-113 · September 2000
- [8] M. Magistri, A. Lo Presti. "Investigation on the reactivity of cement additives in blended cements".