

به نام خدا

بررسی تاثیر افزودن آهک به کلینکرهای هیدراته شده بر روی خواص سیمان

سام صارمی^a، علیرضا فلاح^b، میثم علیپور^c

^aسرپرست کنترل کیفیت سیمان گیلان سبز - کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

^bمسئول کیفی آزمایشگاه سیمان گیلان سبز - مهندس شیمی

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

چکیده:

به علت رکود صنعت سیمان و کاهش فروش این محصول، طی سالهای اخیر شاهد ایجاد دپوهای کلینکر در کارخانجات کشورمان هستیم که در برخی موارد به علت افزایش زمان ماندگاری این دپوها، شاهد افت کیفیت آنها و مشکلاتی در نحوه مصرف آنها می‌باشیم. مطمئناً با مصرف این دپوها می‌توان سرمایه‌ای که به صورت راکد وجود دارد را به توسعه اقتصادی هر کارخانه‌ای بدل نمود.

در این مقاله به تغییرات فیزیکی و شیمیایی کلینکری که به مدت ۲ تا ۳ سال در کارخانه سیمان گیلان سبز دپو گردیده و مشکلات واحد تولید در مصرف این کلینکرها در آسیاب‌های غلطکی خواهیم پرداخت و اینکه با افزودن آهک به این کلینکرها قابلیت سایش در آسیاب غلطکی بهبود یافته، به‌طوری‌که محصول تولیدی دارای کیفیتی مطلوب شود.

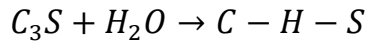
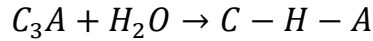
واژه‌های کلیدی: کلینکر هیدراته، آسیاب غلطکی، آهک با عیار بالا، فازهای کلینکر

۱- مقدمه

۱-۱ تاریخچه تحقیق:

سیمان پرتلند، کلینکر خردایش شده‌ای است که حاوی سیلیکات‌های هیدرولیکی کلسیم می‌باشد که ممکن است در حین تولید به آن سولفات کلسیم، آهک، آب و افزودنی‌های فرایندی اضافه گردد. [1]

گاهی اوقات کارخانجات تولید سیمان به علت کاهش فروش و رکود بازار، ناچار به دپو سازی کلینکر تولیدی می‌شوند. این کلینکرها به علت شرایط نامناسب دپوسازی و تحت تاثیر عوامل مختلف به خصوص رطوبت، دچار تخریب ساختاری می‌شوند، به طوری که ترکیب درصد فازهایشان در اثر هیدراته شدن تغییر می‌کند. مهمترین تخریب‌های فازی در کلینکرهای هیدراته را می‌توان با فرمولاسیون‌های زیر نمایش داد:



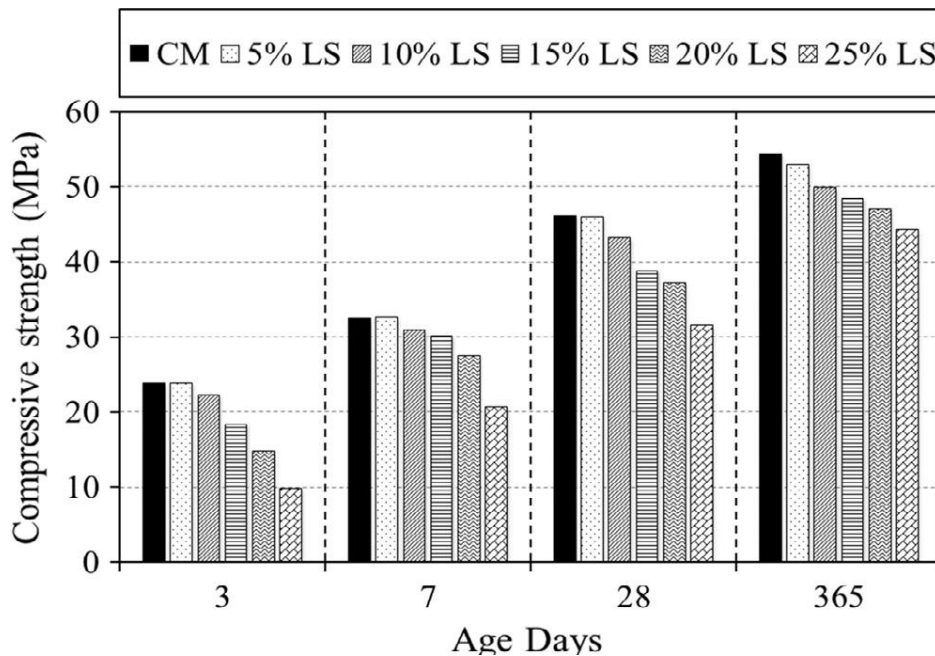
که در نتیجه آن، کلینکرها به علت جذب رطوبت هیدراته شده، به شکل کلوخه ای در آمده و مشکلات فراوانی جهت حمل و خردایش آن به وجود می آید. (گهگاه برای رسیدن به دانه بندی مطلوب بایستی آنرا در سنگ شکن خردایش نمود).

این اندازه از دانه بندی، در عملکرد آسیاب های سیمان غلطکی تاثیر منفی می گذارد. همچنین این تغییرات باعث پایین آمدن کیفیت کلینکر در تولید محصول نهایی (سیمان) می گردد و این خود باعث هدر رفت سرمایه و انرژی میگردد.

ذکر این نکته نیز ضروریست که نمی توان به اثرات مخرب زیست محیطی دپوهای کلینکر طولانی مدت در کارخانجات تولید سیمان اشاره نکرد لذا بایستی سریعاً راهکارهایی برای حل این قبیل از مشکلات ارائه نمود.

۲-۱ پیشنهاد:

دیاب و همکاران^[2] در یک مطالعه، خصوصیات بتن حاصله از سیمان آهکی با افزودن سطوح پودر آهکی به میزان ۰ تا ۲۵٪ را بررسی نمودند. پودر آهک آنها حاوی ۹۴٪ کرینات کلسیم 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 زیرا افزودن آهک باعث کاهش مقاومت در سنین مختلف می گردد. (شکل ۱)



شکل ۱ - مقاومت فشاری بتن حاصله از سیمان آهکی در زمان های مختلف [2].

همچنین الیدامونی و اللفی^[3] 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 میزان هیدراتاسیون بهبود یافته است، به علاوه مقادیر سنگ آهک، حرارت هیدراتاسیون را بهبود داده و آهک آزاد کمی بالا رفته است، در حالیکه میزان خلل و فرج کل، کاهش یافته و در روزهای اول مقاومت فشاری افزایش یافته است.

چندین تحقیق نشان داده اند که جایگزینی کلینکر پرتلند معمولی با آهک و خاک رس کلسینه شده، به میزان قابل توجه تری خواص سیمان را بهبود می بخشد. به طوریکه دریافتند آهک در حضور هیدروکسید کلسیم با آلومینا واکنش می دهد [4-6].

۲- محتوا

۱-۲ روش تحقیق:

مطالعات صورت گرفته در این تحقیق، نشان دهنده بهبود نحوه استفاده از کلینکرهای تخریب شده‌ی ناشی از هیدراته شدن در شرکت صنایع سیمان گیلان سبز (دیلمان) هنگام استفاده از آهک می باشد.

نمونه های کلینکر دپو شده، دارای نرمه ها و کلوخه های ناشی از تخریب کلینکر بوده است، بطوریکه که در عملکرد آسیاب های سیمان غلطکی تاثیر منفی گذاشته است و شاهد توقف های پی در پی این دیپارتمان به این دلیل بودیم. بنابراین پس از بررسی فراوان در جهت استفاده ی مجدد از این کلینکرها بر آن شدیم که از مقدار مجاز آهک (با عیار بالا) به عنوان یک افزودنی فرعی استفاده نمائیم.

از مشکلات مصرف کلینکرهای هیدراته که علت عمده آنها توزیع نامناسب دانه بندی کلینکر می باشد، در بهره برداری آسیاب غلطکی (فایفر ۱۲۰ تن/ساعت) می توان به موارد زیر اشاره نمود:

- ۱- به دلیل مقدار بالای نرمه کلینکر، آسیاب سیمان دچار خفگی (ورود و خروج هوا دچار مشکل می گردد)
- ۲- به دلیل منظم نبودن هوای ورودی و خروجی، بستر آسیاب (روی سینی) دچار نوسان می گردد که خود باعث تماس مستقیم غلطک با سینی گردیده که در نهایت بالا رفتن ویبره و آمپر موتور اصلی آسیاب می گردد.
- ۳- به علت رطوبت بالای کلینکرهای هیدراته، دمای خروجی آسیاب به شدت دچار افت می شود.
- ۴- مورد بالا خود باعث گرفتگی ایراسلایدهای ترانسپورت، و گرفتگی کوتینگ در سیلوا می گردد.
- ۵- با سایش این نوع کلینکر بلین بالای بدست می آید ولی زبره بسیار بالا می رود زیرا اپراتور مجبور به تخلیه مداوم آسیاب از نرمه های موجود در کلینکر توسط سپراتور می گردد تا آسیاب دچار خفگی نگردد.

بنابراین با افزودن ۲ تا ۵٪ آهک به کلینکر برای سیمان پرتلند تیپ II، و ۵ تا ۲۰٪ برای سیمان پرتلند آهکی، پارامترهای فیزیکی و شیمیایی آن را مورد بررسی قرار دادیم. به همین شکل اثر این افزودن آهک را بر روی کلینکر کوره نیز بررسی کردیم. از جمله آزمون‌های شیمیایی صورت گرفته می‌توان به تعیین درصد عناصر اصلی و ترکیب فازها پس از هیدراته شدن کلینکر اشاره کرد. به همین ترتیب آزمون‌های فیزیکی آن نیز شامل بلین، زبره و گیرش و ... می‌باشد.

شکل ۲ تصویری از نمونه کلینکر هیدراته شده دپو را در شرکت سیمان گیلان سبز (دیلمان) نشان می‌دهد.



شکل ۲- کلینکر هیدراته شده دپو شرکت سیمان گیلان سبز

۲-۲ نتایج تجربی:

جدول ۱- آنالیز شیمیایی کلینکر کوره (غیر هیدراته)

I.R	SO ₃ (%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	L.O.I(%)	فاکتور
۰,۴۱	۰,۳۵	۱,۱۲	۶۴,۴۶	۳,۸۵	۵,۱۲	۲۱,۸۵	۱,۴۰	مقدار

فازهای کلینکر براساس روابط بوگ:

C ₃ AF	C ₃ A	C ₂ S	C ₃ S	فازها
۱۱,۷	۷,۱	۲۰,۸	۵۵,۵	مقادیر

جدول ۲- آنالیز شیمیایی کلینکر دپو (هیدراته)

I.R	SO ₃ (%)	MgO(%)	CaO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	L.O.I(%)	فاکتور
۰,۵۷	۰,۶۵	۱,۲۲	۶۰,۵۰	۳,۵۰	۵,۴۵	۲۳,۵۷	۴,۱۰	مقدار

فازهای کلینکر براساس روابط بوگ:

C ₃ AF	C ₃ A	C ₂ S	C ₃ S	فازها
۱۰,۶	۸,۵	۴۹,۷	۲۳,۷	مقادیر

جدول ۳- نتایج آنالیز کلینکر غیر هیدراته (کوره) پس از افزودن آهک:

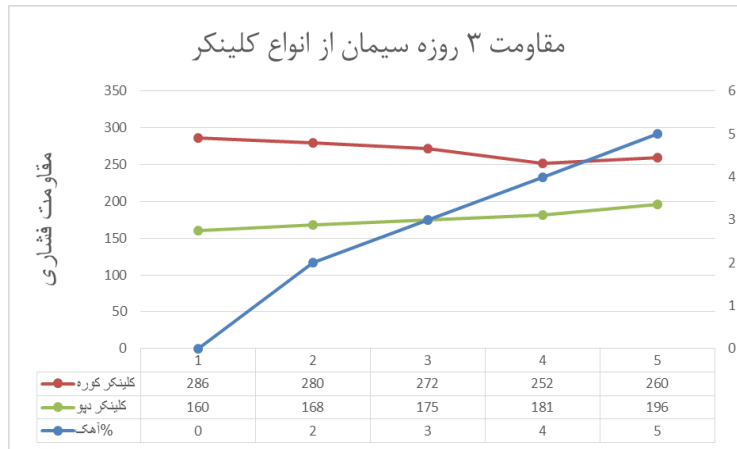
زمان گیرش اولیه (min)	بلین (cm ² /s)	الک ۱۷۰ (μ)	آهک آزاد (%)	آهک افزوده (%)
۱۲۵	۳۰۳۰	۲/۲	۱/۴۲	۰
۱۲۵	۳۰۵۰	۲/۸	۰/۹۸	۲
۱۲۰	۳۰۳۰	۳/۶	۰/۹۰	۳
۱۲۰	۳۰۷۰	۴/۷	۰/۹۶	۴
۱۱۵	۳۱۰۰	۴/۸	۰/۹۵	۵

جدول ۴- نتایج آنالیز کلینکر هیدراته (دپو) پس از افزودن آهک:

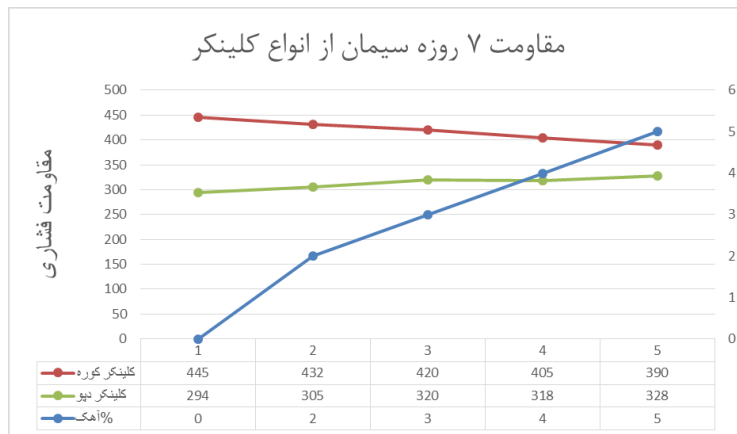
زمان گیرش اولیه (min)	بلین (cm ² /s)	الک ۱۷۰ (μ)	آهک آزاد (%)	آهک افزوده (%)
۱۵۰	۳۱۲۰	۶/۲	۲/۳۸	۰
۱۴۵	۳۲۵۰	۷/۰	۲/۲۵	۲
۱۳۵	۳۱۷۵	۸/۵	۲/۱۴	۳
۱۳۵	۳۱۹۰	۹/۲	۲/۰۹	۴
۱۲۵	۳۲۲۰	۹/۴	۱/۹۲	۵

جدول ۵- مقایسه نتایج مقاومت سیمان حاصل از کلینکر هیدراته و غیر هیدراته:

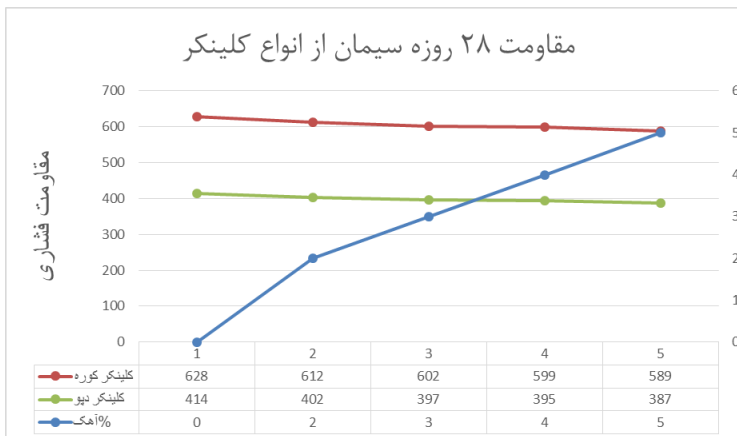
کلینکر غیر هیدراته (کوره)			کلینکر هیدراته (دپو)			آهک افزوده (%)
۲۸ روزه	۷ روزه	۳ روزه	۲۸ روزه	۷ روزه	۳ روزه	(%)
۶۲۸	۴۴۵	۲۸۶	۴۱۴	۲۹۴	۱۶۰	۰
۶۱۲	۴۳۲	۲۸۰	۴۰۲	۳۰۵	۱۶۸	۲
۶۰۲	۴۲۰	۲۷۲	۳۹۷	۳۲۰	۱۷۵	۳
۵۹۹	۴۰۵	۲۵۲	۳۹۵	۳۱۸	۱۸۱	۴
۵۸۹	۳۹۰	۲۶۰	۳۸۷	۳۲۸	۱۹۶	۵



نمودار ۱-مقاومت ۳ روزه سیمان حاصل از کلینکر هیدراته و غیر هیدراته



نمودار ۲-مقاومت ۷ روزه سیمان حاصل از کلینکر هیدراته و غیر هیدراته



نمودار ۳-مقاومت ۲۸ روزه سیمان حاصل از کلینکر هیدراته و غیر هیدراته

بحث و نتیجه گیری:

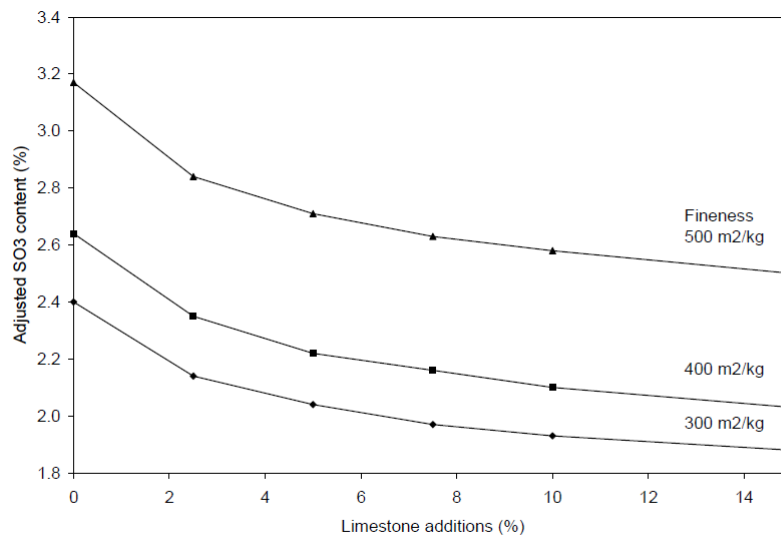
همانطور که از نتایج بر می آید، درصد آهک آزاد کلینکر دپو شده نسبت به درصد آهک آزاد کلینکر معمولی بالاتر است. علت آن را می توان به تجزیه ی فازهای تشکیل دهنده ی کلینکر در اثر هیدراته شدن نسبت داد.

مهمترین نتیجه ی به دست آمده از این تحقیق را می توان در ایجاد بستر مناسب جهت بهبود چشمگیر عملکرد آسیاب کلینکرهای هیدراته شده با درصد خاکه ی بالاتر دانست به طوریکه مواردی که تحت عنوان مشکلات بهره برداری پیش از این ذکر گردید، به طور چشمگیری مرتفع گردید.

با بالاتر رفتن درصد آهک افزوده شده، میزان بلین نیز افزایش یافته، که علت آن را می توان در اندازه ی ریز ذرات آهک پس از آسیاب شدن جست. علت کاهش زمان گیرش اولیه ی سیمان را می توان در افزایش گرمای هیدراسیون با افزودن آهک، یافت. زبره آن نیز با افزودن آهک به طور محسوسی افزایش می یابد که این تاثیر در کلینکرهای کوره نسبت به دپو بیشتر است. همچنین نتایج مقاومت ۳ روزه، ۷ روزه و ۲۸ روزه، روندی نزولی را هم در کلینکر دپو و هم در کلینکر کوره نشان می دهند. که علت آن را می توان به حذف درصد کلینکر (کاهش میزان فازهای تشکیل دهنده ی کلینکر در سیمان) دانست.

توجه شود که درصد گچ اضافه شده به سیمان در این بررسی مقداری ثابت (۳/۷٪) در نظر گرفته شده است. البته با افزودن آهک به کلینکر مقدار گچ مصرفی کاهش می یابد. نمودار شکل زیر موید همین مساله می باشد.

که این برای کارخانجاتی که منبع تامین آهک آن نزدیک به خط تولید بوده و هزینه ی آهک نسبت به تامین گچ بسیار کمتر است، از نظر اقتصادی به صرفه تر می باشد.



شکل - مقدار گچ بهینه مورد نیاز برای تولید سیمان با درصد آهک های مختلف

نتیجه گیری و پیشنهادات:

ما در این تحقیق، تاثیر افزودن آهک به کلینکرهای هیدراته شده ی شرکت صنایع سیمان گیلان سبز (دیلمان) را سنجیدیم. نتایج نشان داد که افزودن آهک تاثیر مثبتی بر عملکرد آسیاب سیمان غلطکی دارد. بنابراین بهتر است برای جلوگیری از هدر رفت سرمایه و انرژی و استفاده از این کلینکر، از افزودن مقدار مجاز آهک سود بچونیم.

پیشنهاد می گردد دپو کردن کلینکرهایی در مکانی مسقف صورت گیرد و در غیر این صورت، بهتر است که انباشت دپو به صورت مخروطی انجام پذیرد تا هیدراته شدن کلینکر، فقط در لایه های بیرونی صورت گیرد.

منابع:

- [1] Hawkins, Peter, Tennis, Paul D., and Detwiler, Rachel J., The Use of Limestone in Portland Cement: A State-of-the- Art Review, EB227, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2003, 44 pages.
- [2] 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>
- [3] 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
- [4] Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D., Glasser, F.P., 2011. Thermodynamics and cement science. Cem. Concr. Res. 41, 679e695. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.018>.
- [5] Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K., 2008. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. Cem. Concr. Res. 38, 848e860. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>.
- [6] Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., 2007. The role of calcium carbonate in cement hydration. Cem. Concr. Res. 37, 551e558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013>.