تولید سیمان پرتلند با استفاده از سرباره‌های کوره‌بلند و کنورتور و سنگ آهک

مسعود کثیری[۱]، احمد منشی،[۲]
۱- مربی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد
۲-استادیار، دانشگاه صنعتی اصفهان
A-monshi@cc.iut.ac.ir

چکیده

سرباره‌های کوره بلند (چدن‌سازی) و کنورتور (فولادسازی) را بعد از جداسازی مغناطیسی با سنگ آهک مخلوط نموده و شش نمونه با نسبت‌های مختلف از ترکیبات فوق تهیه گردید. مواد خرد شده در یک کوره دوار نیمه صنعتی ۱ ساعت در دمای 1350^0C پخته شد. کلینکرهای حاصل سرد، خرد و با ۳ درصد ژیپس مخلوط و سپس آسیاب‌کاری شده تا حدی که نرمی آن به $3300\ cm^2/g$ رسید. زمان‌های گیرش، اولیه و نهایی، درصد آب برای گیرش، ثبات حجم، آهک آزاد و استحکام فشاری و شکست آن بعد از ۳، ۷ و ۲۸ اندازه‌گیری شد. نمونه‌هایی که دارای فاکتور آهک اشباع بالاترهستند دارای C_3S بالاتر و خواص مکانیکی بهترمی‌باشند. سیمان حاصل از مخلوط ۴۹ درصد سرباره کوره بلند و ۴۳ درصد سنگ آهک و ۸ درصد سرباره کوره بلند را با ۱۰ درصد سرباره کوره بلند مخلوط کرده و ملاحظه گردید که استحکام بتن آن بالاتر از استاندارد سیمان پرتلند نوع اول می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

کلین کر، سیمان پرتلند، سرباره گرانوله شده کوره بلند، استحکام فشاری

۱- مقدمه

سیمان پرتلند مخلوطی از سنگ آهک، مواد رسی و مواد حاوی سیلیس و اکسید آهن می‌باشد. این مواد، مخلوط، آسیاب‌کاری و حرارت داده می‌شوند تا در نهایت کلینکر تولید گردد. بنا به استاندارد آمریکا (ASTM C150 – 84) و استاندارد انگلیس (BS 12:1978) هیچ ماده‌ای دیگر بجز ژیپس بعد از پخت نبایستی به آن اضافه شود[۱]. سیمان پرتلند دارای انواع مختلفی می‌باشد که آنها به نوع معمول (تیپ یک)، اصلاح شده (تیپ دو) زود سفت شونده (تیپ سه)، با حرارت‌زایی کم (تیپ چهار)

جدول (۱): آنالیز چند نمونه از سرباره کوره بلند

	کوره بلند شماره ۱		کوره بلند شماره ۲		سرباره دپو شده
	Min	Max	Min	Max	
CaO	۳۲/۶۰	۳۵/۰۸	۳۲/۴۹	۳۵/۹۱	۳۹/۵۰
SiO_2	۳۲/۸۳	۳۶/۸۰	۳۲/۱۶	۳۴/۵۹	۳۶/۴۰
Al_2O_3	۹/۰۸	۹/۸۴	۹/۱۵	۹/۹۰	۴/۵۵
Fe_2O_3	۰/۷۷	۱/۵۰	۰/۷۷	۱/۴۹	۰/۴۱
MgO	۱۰/۴۶	۱۱/۹۳	۱۰/۵۸	۱۲/۰۵	۶/۹۹
MnO	۰/۵۸	۱/۸۸	۰/۴۹	۱/۵۷	۰/۸۲
S	۱/۰۵	۱/۱۹	۱/۰۸	۱/۲۳	۱/۸۱
TiO_2	۴/۰۵	۴/۸۱	۳/۹۴	۵/۱۰	۴/۷۷
V_2O_5	۰/۱۰	۰/۱۷	۰/۰۹	۰/۲۵	–
Na_2O+K_2O	–	۰/۱۵	–	۰/۱۶	۰/۹۱

و ضد سولفات (تیپ پنج) دسته‌بندی می‌کنند. البته انواع خاص دیگری از این سیمان وجود دارد که سیمان پرتلند سرباره‌ای (تیپ IS) یکی از آنها می‌باشد و در آن سرباره کوره بلند که از ضایعات بخش تولید چدن می‌باشد قبل از آسیاب‌کاری به کلینکر اضافه می‌شود.

این سیمان از نظر نرمی، زمان گیرش، ثبات حجم با سیمان پرتلند تیپ یک قابل مقایسه است، ولی از نظر استحکام پایین‌تر می‌باشد. سیمان سرباره‌ای به میزان زیادی در بتن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد زیرا دارای حرارت‌زایی کم می‌باشد از طرفی به علت کم بودن مقدار C_3A خواص ضد سولفاتی داشته و بکارگیری آن در آب دریا نیز مناسب است.

در فرآیند تولید فولاد در کنورتور مقدار زیادی سرباره ایجاد شده که دارای خاصیت قلیایی است. بکارگیری این سرباره در سیمان پرتلند مفید نیست. این سرباره به میزان بسیار جزئی در سدسازی، سدهای خاکی، خاکریزها، کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

از مهمترین مسائلی که باعث کاربرد محدود این ماده در مهندسی عمران شده است، وجود آهک آزاد و بخصوص بزرگ بودن اندازه ذرات آن است که حل شدن کامل آن را در آهک با مشکل مواجه می‌کند و در موقع هیدارته شدن حجم آنها افزایش یافته که استحکام بتن کاهش خواهد یافت. از طرف دیگر وجود اکسید آهن زیاد درآن نیز باعث کاهش استحکام خواهد شد[۲].

در این تحقیق به‌طور همزمان از دو سرباره کوره بلند و کنورتور به‌عنوان مواد اولیه و قبل از پخت استفاده می‌شود و همچنین بعد از تهیه سیمان از این مواد، سرباره کوره بلند نیز مجدداً به کلینکر آن اضافه می‌شود.

۲- روش تحقیق

۱- مواد خام

کیفیت کلینکر سیمان پرتلند بستگی به ترکیب شیمیایی و میزان مینرال‌های آن دارد. خاک رس اساساً شامل اکسید اصلی SiO_2، Al_2O_3، Fe_2O_3 می‌باشد.

جدول (۲): آنالیز متوسط ترکیب سرباره کوره بلند که از سه منبع متفاوت تهیه و برای کلیه آزمایشات به‌کار رفته است .

Na_2O+K_2O	V_2O_5	TiO_2	S	MnO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO
۰/۴	۰/۱	۴/۷	۱/۵	۰/۹	۱۰/۳	۰/۷	۰/۸	۳۶/۲	۳۷/۲

جدول (۳): آنالیز سرباره کنورتور ذوب‌آهن اصفهان بعد از جداسازی مغناطیسی

Na_2O+K_2O	V_2O_5	TiO_2	S	MnO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO
۰/۳	۲/۴	۳/۱	۰/۲	۲/۵	۱/۷	۲۱/۰	۲/۰	۱۰/۴	۵۶/۴

سنگ آهک نیز در حین حرارت به CaO، CO_2 تبدیل می‌شود که CO_2 از محیط خارج شده و CaO در اثر واکنش با سایر اکسیدها به‌شکل آلیت ($3CaO.SiO_2$)، بلیت ($2CaO\ SiO_2$)، سیلیت ($3CaO\ Al_2O_3$) تتراکسید آلومینو فریت ($CaO\ Al_2O_3\ Fe_2O_3$) که به‌ترتیب با C_3S، C_2S، C_3A و C_4AF نشان می‌دهند، ظاهر می‌شود.

محدوده این اکسیدها در سیمان‌های پرتلند CaO به‌میزان ٪ ۶۸-۶۲، SiO_2 به‌میزان ٪ ۲۴-۲۱، Al_2O_3 به‌میزان ٪ ۸-۴، Fe_2O_3 به‌میزان ٪ ۵-۲ می‌باشد. همچنین فازها C_3S به میزان ٪ ۶۵-۴۵، C_2S به میزان ٪ ۳۵-۱۵، C_3A به‌میزان ٪ ۱۴-۴ و C_4AF به‌میزان ٪ ۱۸-۱۰ را در سیمان حاصل می‌کنند[۳].

سایر ناخالصی‌های اکسیدی دیگر می‌توانند اثر مضری بر کیفیت سیمان داشته باشند که از آن جمله می‌توان به MgO اشاره کرد. این اکسید در گیرش سیمان به آهستگی با آب هیدراته شده و به عبارتی گیرش با تأخیر دارد و در حین هیدراته شدن افزایش حجم داشته که باعث ایجاد ترک می‌گردد بنابراین میزان آن نبایستی از ٪۵ بیشتر باشد.

حضور اکسیدهای قلیایی Na_2O و CaO به‌میزان بیش از ٪۱ باعث تخریب بتن خواهد شد. وجود CaO آزاد نیز مثل وجود MgO باعث تخریب بتن بعد از سفت شدن می‌شود.

به منظور انجام آزمایشات این تحقیق از سرباره‌های کوره بلند و کنورتور ذوب‌آهن اصفهان و نیز رسوبات آهکی صخره‌های نزدیک ذوب‌آهن استفاده شده است (جدول‌های ۱، ۲، ۳ و ۴).

۱-۲- سرباره کوره بلند

از کوره‌های بلند شماره ۱ و ۲ ذوب‌آهن اصفهان حدود ۶۰۰/۰۰۰ تن سرباره در سال تولید می‌شود. همچنین میزان ده میلیون تن از آن در کنار کارخانه دپو شده است. جدول شماره (۱) آنالیز شیمیایی چند نمونه آن که به روش EDX انجام شده است را نشان می‌دهد.

۱۰۰ کیلوگرم از منابع و نقاط مختلف این سرباره تهیه و با هم مخلوط شد که ترکیب متوسط آن در جدول شماره (۲) آمده است. مطالعات XRD این سرباره نشان می‌دهد مقدار زیادی از آن را فاز شیشه‌ای و مقادیر جزئی آن را ژلانیت ($Ca_2Al_2SiO_2$) و آرمانیت ($Ca_2\ Mg\ Si_2O_7$) تشکیل داده‌است.

۲-۲- سرباره کنورتور

تقریباً روزانه به همان میزان سرباره کوره بلند، سرباره کنورتور نیز تولید می‌شود. هر چند در این سرباره به اندازه کافی CaO و SiO_2 وجود دارد، ولی به‌علت وجود اکسیدهای آهن (Fe_2O_3، Fe_3O_4) و نیز ذرات آهن فلزی در آن، هیچگونه استفاده‌ای از آن در ساخت سیمان به‌کار برده نمی‌شود و روزبه‌روز به‌میزان دیوی آن در محوطه کنار ذوب آهن اضافه می‌گردد. حدود ٪۱۵ این سرباره به علت دارا بودن آهن جذب آهن‌ربا می‌شود و آنالیز متوسط ٪۸۵ دیگر آن که به روش‌های EDX و WDX و آنالیز شیمی‌تر تهیه شده در جدول شماره (۳) آمده است.

جدول ۴ : آنالیز صخره های آهکی نزدیک به ذوب آهن

شماره نمونه	CaO(٪)	SiO_2(٪)	Al_2O_3(٪)	Fe_2O_3(٪)	MgO(٪)	Na_2O+K_2O(٪)	تقلیل وزن حرارتی(٪)
۱	۵۱/۴۲	۴/۲۴	۰/۵۵	۰/۳۹	۱/۶۳	۰/۳۳	۴۱/۱۲
۲	۵۲/۱۰	۳/۱۳	۰/۳۰	۰/۳۱	۱/۷۵	۰/۲۳	۴۲/۱۲
۳	۵۱/۹۰	۳/۶۷	۰/۳۶	۰/۲۶	۱/۰۱	۰/۲۶	۴۲/۲۴
۴	۵۱/۹۴	۴/۱۲	۰/۴۷	۰/۳۹	۱/۱۲	۰/۳۷	۴۱/۵۷
۵	۵۱/۳۵	۳/۹۵	۰/۵۷	۰/۳۵	۱/۳۷	۰/۳۷	۴۱/۶۵
۶	۵۲/۱۲	۴/۰۱	۰/۴۶	۰/۳۶	۱/۰۷	۰/۳۷	۴۱/۶۹
۷	۴۹/۲۲	۸/۰۷	۱/۱۳	۰/۸۰	۱/۲۷	۰/۲۹	۳۹/۱۱
۸	۵۲/۱۴	۳/۳۳	۰/۳۶	۰/۲۴	۰/۹۸	۰/۲۶	۴۲/۳۴
۹	۵۱/۴۶	۴/۲۶	۰/۴۶	۰/۳۴	۱/۰۶	۰/۲۶	۴۱/۸۶
۱۰	۵۰/۴۵	۳/۶۸	۰/۵۵	۰/۳۳	۰/۹۷	۰/۳۸	۴۱/۸۵
۱۱	۵۰/۲۶	۳/۹۸	۰/۴۵	۰/۳۱	۱/۰۰	۰/۲۶	۴۱/۸۲
۱۲	۵۰/۲۵	۵/۲۳	۰/۳۸	۰/۵۱	۱/۱۰	۰/۲۷	۴۱/۵۱
۱۳	۵۰/۷۵	۴/۴۵	۰/۴۹	۰/۳۲	۰/۹۹	۰/۲۷	۴۱/۶۸
۱۴	۵۰/۷۰	۴/۴۰	۰/۵۰	۰/۴۰	۱/۰۰	۰/۳۰	۴۱/۶۰

جدول شماره (۵) : آنالیز سنگ آهک قبل و بعد از کلسیته شدن

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O+K_2O	تقلیل وزن حرارتی(٪)
قبل از کلسیته شدن	۵۱/۲	۴/۳	۰/۵	۰/۴	۱/۲	۰/۶	۴۱/۸
بعد از کلسیته شدن	۸۷/۷	۷/۳	۰/۹	۰/۶	۲/۰	۱/۰	–

آنالیز XRD این سرباره، اکسید کلسیم هیدراته، فازهای CaO–FeO، CaO آزاد، CaO_2، CaO_4، C_2S با هماتیت و مگنتیت را نشان می‌دهد.

۳-۲- صخره های آهکی

آنالیز رسوبات آهکی نزدیک به کارخانه ذوب‌آهن اصفهان که به روش WDX در مرکز تحقیقات نسوزآذر تهیه شده در جدول ۴ قابل مشاهده می‌باشد. برای انجام آزمایشات از این صخره‌ها نمونه‌های تهیه، خرد و آسیاب شده که آنالیز آن قبل و بعد از کلسینه شدن در جدول (۵) آمده است.

۳- آزمایشات

به منظور انتخاب مناسب ترکیب شیمیایی از مواد یاد شده برنامه کامپیوتری براساس فاکتور اشباع آهک (LSF)، نسبت سیلیس (SR) و نسبت آلومین (AR) تهیه گردید.

$$LSF=100\ (CaO+1.5)\ /\ (2.85\ SiO_2+1.18\ Al_2O_3+0.65\ Fe_2O_3) \quad (۱)$$

$$SR = SiO_2\ /\ (Al_2O_3 + Fe_2O_3) \quad (۲)$$

$$AR=Al_2O_3/Fe_2O_3 \quad (۳)$$

و بر این اساس شش مخلوط M1 تا M6 موجود در جدول (۶) تهیه گردید.

جدول (۶): ترکیب شیمیایی و آنالیز شش مخلوط مختلف

نمونه	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6
آهک کلسینه شده (٪)	۲۸/۰	۳۶/۰	۴۳/۰	۲۸/۰	۳۱/۰	۵۱/۰
سرباره کوره بلند (٪)	۴۸/۰	۵۱/۰	۴۹/۰	۵۴/۰	۴۲/۰	۴۹/۰
سرباره کنورتور (٪)	۲۴/۰	۱۳/۰	۸/۰	۱۸/۰	۲۷/۰	۰/۰
سنگ آهک (٪)	۴۰/۰	۴۹/۰	۵۷/۰	۴۰/۰	۴۴/۰	۶۴/۰
سرباره کوره بلند (٪)	۴۰/۰	۴۱/۰	۳۷/۰	۴۵/۰	۳۴/۰	۳۶/۰
سرباره کنورتور (٪)	۲۰/۰	۱۰/۰	۶/۰	۱۵/۰	۲۲/۰	۰/۰
آنالیز شیمیایی محاسبه شده						
CaO (٪)	۵۶/۰	۵۷/۹	۶۰/۵	۵۴/۸	۵۸/۰	۶۳/۰
SiO_2 (٪)	۲۱/۹	۲۲/۴	۲۱/۷	۲۳/۵	۲۰/۳	۲۱/۵
Al_2O_3 (٪)	۴/۶	۴/۷	۴/۵	۴/۹	۴/۲	۴/۴
Fe_2O_3 (٪)	۵/۵	۳/۳	۲/۳	۴/۳	۶/۲	۰/۷
MgO (٪)	۵/۹	۶/۲	۶/۰	۶/۴	۵/۴	۶/۱
سایر (٪)	۶/۱	۵/۵	۵/۰	۶/۱	۵/۹	۴/۳
LSF	۸۰/۵	۸۳/۰	۹۰/۳	۷۴/۸	۸۹/۰	۹۶
SR	۲/۳	۲/۸	۳/۲	۲/۵	۲/۰	۴/۲
AR	۰/۸	۱/۴	۲/۰	۱/۱	۰/۷	۶/۳
آنالیز شیمیایی اندازه‌گیری شده						
CaO (٪)	۵۴/۲	۵۸/۲	۵۸/۷	۵۷/۷	۵۸/۴	۶۱/۸
SiO_2 (٪)	۱۹/۹	۱۹/۹	۱۹/۰	۲۰/۹	۱۷/۹	۱۸/۳
Fe_2O_3 (٪)	۵/۴	۳/۰	۲/۶	۳/۸	۶/۶	۱/۵
MgO (٪)	۵/۹	۴/۸	۵/۱	۶/۰	۶/۶	۵/۸

۳-نتایج و مباحث

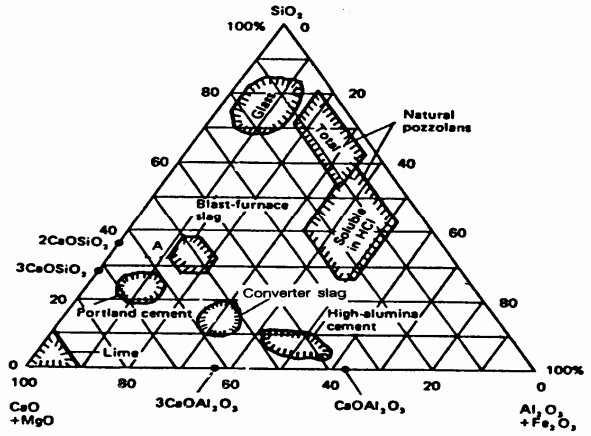
حدود ۱۵ کیلوگرم از هر نمونه در کارخانه سیمان اصفهان تهیه و در کوره دوار نیمه صنعتی موجود در ذوب آهن به قطر خارجی ۶۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۴۰ سانتی‌متر و طول ۲۲۰ سانتی‌متر با سرعت یک دور در دقیقه با در دمای 1350^0C به مدت ۱ ساعت پخت داده شدند.

بعد از پخت، کلینرهای تولیدی خنک، خرد و با ۳ درصد ژیپس مخلوط و سپس آسیاب‌کاری شدند. خواص فیزیکی و مکانیکی براساس استانداردی مشخص شده در آزمایشگاه سیمان اصفهان اندازه‌گیری شد. با استفاده از روش نسبت شیب‌ها[۴].

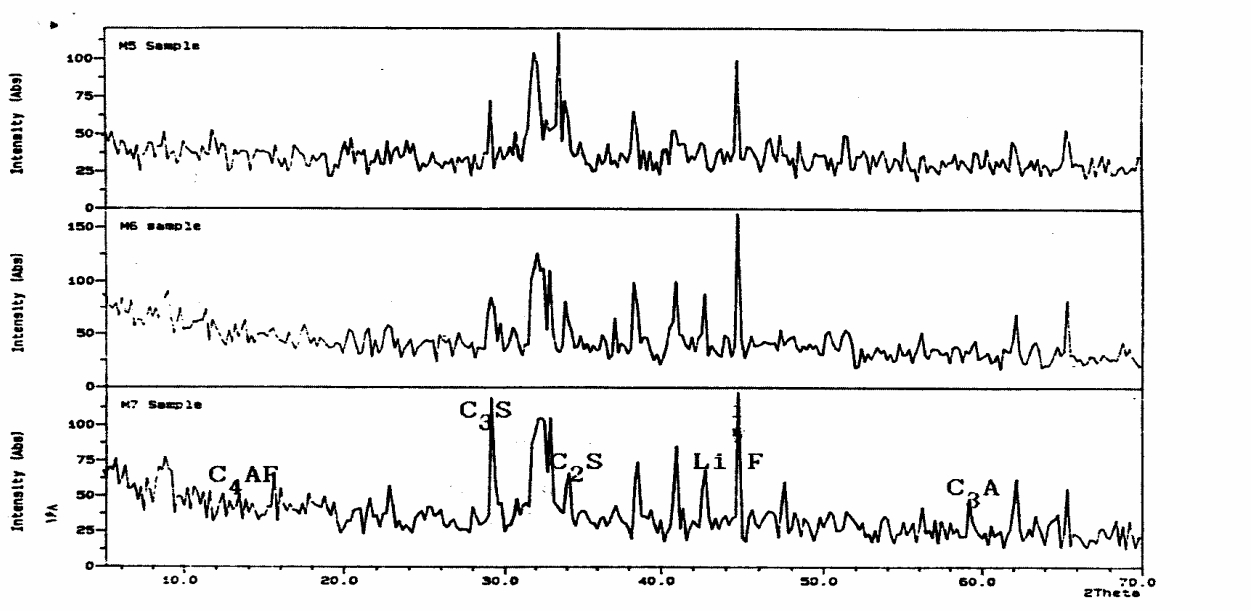
در آنالیز پراش پرتو ایکس فازهای حاصله با فازهای موجود در سیمان پرتلند معمولی مقایسه گردید (آنالیز نیمه کمی).

جدول (۷): خواص فیزیکی و مکانیکی و همچنین آنالیز نیمه کمی با کمک اشعه ایکس از ۶ نمونه

نمونه	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6
نرمی (بلین) (cm^2/g)، براساس ASTMC204-84	۳۶۶۲	۳۳۹۷	۳۸۰۱	۳۶۱۹	۴۰۵۳	۵۴۵۳
درصد آب برای گیرش (سوزن ویکات)	۲۳/۶	۲۶/۴	۲۵/۴	۲۴/۳	۲۴/۴	۲۸/۰
زمان گیرش (min) و براساس ASTM C191-82						
گیرش اولیه	۱۳۶	۱۶۵	۱۱۳	۱۵	۲۵	۵۱
گیرش نهایی	۲۴۹	۲۶۵	۱۹۶	۳۳	۶۵	۶۵
ثبات حجم (mm) و براساس ASTM C151-84	۰	۰	۲	۱	۱	۴۱/۵
آهک آزاد (٪)	۰/۶	۰/۴	۱/۴	۰/۳	۰/۴	۷/۳
استحکام فشاری (kg/cm^2) و براساس ASTM C150-86						
۳ روزه	۱۲/۵	۱۶/۷	۱۵۶/۳	۱۸/۸	۱۰۰/۰	۱۳۹/۶
۷ روزه	۱۶/۵	۲۲/۹	۲۰۴/۲	۲۵/۰	۱۱۶/۷	۱۶۶/۷
۲۸ روزه	۲۰/۸	۹۱/۷	۳۶۲/۵	۳۳/۳	۲۵۶/۳	۳۱۲/۵
استحکام شکست (kg/cm^2) (ASTM C348-80)						
۳ روزه	–	–	۳۷/۰	–	۲۲/۰	۳۹/۰
۷ روزه	–	–	۵۰/۰	–	۲۹/۰	۴۲/۰
۲۸ روزه	–	۲۴/۰	۶۲/۰	–	۵۱/۰	۵۸/۰
درصد فازها نسبت به سیمان معمولی						
با استفاده از نسبت شیب ها [۴]						
C_3S	–	۰/۴۵	۰/۹۱	۰/۴۵	۱/۰۰	۱/۰۹
C_2S	–	۰/۷۰	۰/۵۵	۰/۵۵	۰/۵۲	۰/۵۲
C_3A	–	۱/۰۹	۰/۶۶	۰/۴۲	۰/۵۴	۰/۴۵
C_4AF	–	۰/۶۰	۱/۰۰	۱/۰۰	۰/۸۰	۰/۶۰



شکل (۱): موقعیت سربارههای کوره بلند و کنورتور نسبت به سیمان پرتلند در دیاگرام فازی $(SiO) - (CaO+MgO) (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$



شکل (۲): پراش پرتو اشعه ایکس نمونه‌های M_3، M_6 و پرتلند نوع اول (M_7) مخلوط با Lif

Lif نیز به‌عنوان استاندارد داخلی به آن اضافه شد نتایج به‌دست آمده در جدول شماره (۷) و شکل شماره (۲) آمده است.

٤- نتیجه‌گیری

از شش نمونه مورد آزمایش نمونه‌های M_3، M_5 و M_6 دارای خواص مکانیکی نسبتاً مناسبی هستند. در این نمونه‌ها میزان LSF و فاز آلیت (C3S) بیشتر از بقیه است. نمونه M_6 فاقد سرباره کنورتور بوده و مقدار اکسید آهن آن کم و SR و AR آن بالا است.

بنابراین برای پخت و حذف CaO آزاد به دمای بالاتر نیاز دارد.

به نمونه M_3، ۱۰٪ سرباره کوره بلند نیز اضافه شد بتن این سیمان دارای استحکام فشاری kg/cm^2 ۱۴۰/۳، ۱۹۳/۸ و ۳۳۳/۳ به ترتیب برای ۳، ۷ و ۲۸ روز بوده که طبق استاندارد ASTM C150-86 این مقادیر به‌ترتیب ۱۲۰، ۱۹۰ و ۲۸۰ kg/cm^2 می‌باشد. این سیمان در مجموع از ۷۰ درصد سرباره‌های کوره بلند و کنورتور تشکیل شد که بدین ترتیب موقعیت را با موفقیت به اثبات می‌رساند.

٥- مراجع

[1] p.8.، United Kingdom، Longman Scientific & Technical Publishers، Concrete Technology، J.J. Brooks، A.M. Neville, 1987.

[2] Committee on، International Iron and Steel Institute، Blast Furnace and BOF Slag Utilisation of، J.Philip
-16 pp. A2، Belgium، Environmental Affairs, 1984.

[3] p.163، Moscow، MIR Publishers، Building Materials and Components ،A.Komar,1987.

[4] J Mater Sci 26، Ratio of slopes method for quantitative x-ray diffraction analysis، P.F.Messer، A.Monshi 3623, 1991.