



بررسی و مطالعه بر روی آب درون سیستمی سیمان و تاثیر آن بر روی کیفیت سیمان

- مرتضی خیرخواه گیلده¹، محمود نوروزی²، مهدی ساکی³، مجید لک⁴**
- 1- کارشناسی ارشد مدیریت، مدیر آزمایشگاه شرکت سیمان نزار قم
 - 2- کارشناسی ارشد شیمی آلی، سرپرست آزمایشگاه شیمی شرکت سیمان نزار قم
 - 3- کارشناسی ارشد شیمی آلی، مدیر فنی آزمایشگاه شرکت سیمان نزار قم
 - 4- کارشناسی بهره برداری صنعت سیمان، سرپرست آزمایشگاه بتن شرکت سیمان نزار قم

چکیده

در این مطالعه تاثیر آب درون سیستمی و رطوبت موجود در سیمان بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که با کاهش آب درون سیستمی، مقاومت فشاری و تا حدی گیرش سیمان بهبود پیدا کرده و بیشترین تاثیر را در رشد مقاومتی 7 به 28 روزه ایفا می نماید. لکن عملکرد آن در بتن های ساخته شده بی تاثیر می باشد.

کلمات کلیدی: آب درون سیستمی، گیرش، مقاومت فشاری، سیمان، فازهای سیمان، بتن

1. مقدمه

در چند سال اخیر مصرف کنندگان سیمان توجه ویژه ای به کیفیت سیمان نشان داده اند. از آنجا که آزمایشگاه های همکار استاندارد بر پروژه های مسکونی و عمرانی نظارت ویژه ای دارند، نقش کیفیت مصالح و سیمان مصرفی نسبت به گذشته پر رنگ تر شده و به عنوان یک مزیت رقابتی در کارخانجات سیمان، نگرش جدیدی به کیفیت ایجاد کرده است. پارامترهای بسیار زیادی وجود دارد که در کارخانجات سیمان با رعایت کردن آن کیفیت افزایش پیدا می کند. یکی از این موارد رطوبت موجود در سیمان است که در اصطلاح به آن آب درون سیستمی¹ و به اختصار W_k اطلاق می شود. در فرایند تولید سیمان و در مرحله آسیاب کردن همواره آب زنی به آسیاب جهت کاهش حرارت ناشی از اصطکاک وجود دارد. در آسیاب های گلوله ای جهت کاهش حرارت و در آسیاب غلطکی علاوه بر آن، جهت بستر سازی نیز آب زنی انجام می شود. [1]

مقدار آب زنی در آسیاب های مختلف تحت شرایط راهبری و کیفیت مورد نظر سیمان تولیدی متغیر می باشد. بر اساس پایش از چند کارخانه داخلی، این مقدار بین 0 تا 55 لیتر به ازای هر تن متغیر است. در فرایند تولید، حمل و مصرف سیمان عوامل بسیاری می تواند کیفیت آن و نهایتاً کیفیت ملات و بتن تولیدی از آن را تحت تاثیر قرار دهد. یکی از این عوامل که در صنعت سیمان و انبارش در سیلو نسبتاً پنهان بوده و توجه کمتری به آن می شود آب درون سیستمی سیمان می باشد. سیمان به علت دارا بودن سطح ویژه بسیار بالا و همچنین وجود سه کلسیم آلومینات در ترکیبات خود قادر است ناچیز ترین رطوبت را

¹ Measure of pre-hydration water lost from cement



جذب نماید. لذا بالا رفتن میزان آب زنی و عدم خروج رطوبت ناشی از آن می تواند باعث گرفتگی هایی در مسیرهای حمل سیمان به سیلو، ایجاد کلوخه در سیلو و مسدود کردن درجه های آنها، نوسانات در گیرش و کاهش مقاومت فشاری بخصوص رشد مقاومت سنین 7 به 28 روز ملات ایجاد نماید. در این پژوهش روش آزمون بدست آوردن آب درون سیستمی چند نمونه سیمان مطابق دستورالعمل شرکت FLSMIDTH انجام و آزمایش نمونه ملات، گیرش و بتن ساخته شده از آنها مطابق با استاندارد های ملی ایران انجام شده است. [2]

2. سیمان پرتلند

سیمان پرتلند ماده ای است که از اختلاط و آسیا نمودن کلینکر، سنگ گچ یا سنگ انیدرید و حداکثر 20% مواد افزودنی دیگر تولید می گردد. اجزا اصلی تشکیل دهنده سیمان عبارتند از: اکسید کلسیم، اکسید سیلیسیم، اکسید آلومینیوم و اکسید آهن. همچنین اکسید منیزیم، اکسید پتاسیم و اکسید سدیم نیز در سیمان وجود دارند که مجموع درصد وزنی آنها معمولاً کمتر از 5% است.

پدلیل درجات حرارت بالا در منطقه پخت کوره، بخشی از این مواد بصورت مذاب در می آیند و در نتیجه در چنین محیطی اکسیدهای مذکور با یکدیگر ترکیب شده و ترکیبات چندتایی (چند اکسیدی) که موسوم به مینرال یا فازهای سیمان هستند، پدید می آورند. [3]

1.2 اجزا تشکیل دهنده فرآورده ی کوره(کلینکر) عبارتند از:

1.1.2 سه کلسیم سیلیکات (($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$) یا آلایت

آلایت بصورت خالص در کلینکر وجود ندارد و همراه با ناخالصی است. بیشترین سهم را در کلینکر داشته و بعلت داشتن بالاترین گیرش اولیه مهمترین فاز کلینکر است. منظور از آلایت محلول جامد C_3S با اکسیدهای دیگر است. مقاومت ملات سیمان و بتن تا سن 28 روزه تحت تاثیر این فاز می باشد.

2.1.2 دوکلسیم سیلیکات (($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$) یا بلیت

بلیت نیز مانند C_3S بصورت خالص وجود ندارد. مواقعی که ضریب اشباع آهک (LSF) بالاست مقادیر خیلی کمی از این ترکیب در کلینکر وجود دارد. C_2S و C_3S نقش مقاومت اولیه و نهایی سیمان را دارند.

3.1.2 سه کلسیم آلومینات (($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) یا آلومینات

آلومینات خاصیت میل ترکیبی شدید با آب را دارد و قادر است رطوبت ناچیز در هوا را نیز جذب نماید. تمامی رفتار بتن و ملات سیمان در ساعت اولیه تحت تاثیر این فاز می باشد. برای جلوگیری از گیرش سریع سیمان مقداری سنگ گچ بعنوان عامل بازدارنده (کند کننده) گیرش به سیمان اضافه می شود. سنگ گچ به عنوان یک غشا عمل کرده و گیرش سیمان را به تاخیر می اندازد.

4.1.2 چهار کلسیم آلومینو فريت (($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) یا فريت

فريت دارای ترکیب مشخصی نیست و بستگی به میزان آهن و آلومینیوم موجود در کلینکر دارد. رنگ سیمان وابسته به این فاز و مقدار آن می باشد و میل ترکیبی کمی دارد. جدول 1 واکنش های مربوط به فاز های سیمان را نشان می دهد. [2]

واکنش با آب	فرمول	علامت	نام فاز
-------------	-------	-------	---------



اختصاری	شیمیایی	
دو کلسیم سیلیکات	C2S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
سه کلسیم سیلیکات	C3S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
سه کلسیم آلومینات	C3A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
تترا کلسیم آلومینا فریت	C4AF	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

جدول 1- فازهای سیمان به همراه واکنشها

3. روش اندازه گیری آب درون سیستمی سیمان

همانطور که قبلاً هم ذکر شد اندازه گیری آب درون سیستمی مطابق با دستور العمل یکی از کمپانی های معتبر ساخت و بهره برداری کارخانجات سیمان به نام FLSMIDTH می باشد. مبنای این دستورالعمل ترمو گراویمتری (TGA)² است. TGA یک روش آنالیز گرمایی است که بوسیله آن تغییر جرم نمونه با تغییرات دما با گذشت زمان اندازه گیری می شود. این اندازه گیری اطلاعاتی راجع به پدیده های فیزیکی نظیر انتقال فاز، جذب و نشر و نیز پدیده های شیمیایی مانند تجزیه دمایی، واکنش های جامد - گاز ارائه میدهد. [4] [5] [6]

در این آزمایش افت وزنی به چند دسته تقسیم می شود که مطابق با جدول شماره 2 می باشد. افت وزنی در مراحل مختلف دمایی متفاوت است. W_k درصد آب درون سیستمی اندازه گیری شده برای هیدراتاسیون اولیه سیمان را نشان می دهد و در منبع اصلی ارائه شده توسط شرکت FLSMIDTH از آن به عنوان آب از دست رفته جهت پیش هیدراتاسیون سیمان یا هیدروکسید کلسیم یاد می شود. مجموع افت وزنی مرحله 1+3 بعنوان پیش هیدراتاسیون با نام W_k اندازه گیری می شود. W_k بصورت تقریبی زیر 0.3% برای سیمان متداول است. کربوناتاسیون بعنوان افت وزنی در مرحله 5 مشخص شده است. میزان CO_2 معمولاً زیر 4/0% است. واکنش C_3A با $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ممکن است نشان دهنده گیرش کاذب باشد، زیرا سطح C_3A غیر فعال می شود که این امر سبب به تعویق افتادن واکنش معمول با گچ می شود. [7] [8]

افت وزنی	رنج دمایی تقریبی	توضیحات
1	25-110	آب (H_2O)

² Thermogravimetric Analysis



آب حاصل از دهیدراسیون گچ	110-150	2
آب (H ₂ O)	150-400	3
آب حاصل از دهیدراسیون Ca(OH) ₂	400-450	4
عمدتا کربن دی اکسید	450-900	5

جدول 2- تقسیم افت وزنی به پنج دسته

3.1 ابتدا یک بوته پلاتینی را توزین کرده و جرم بوته را یادداشت کنید. حدودا 1 گرم نمونه داخل بوته ریخته و داخل آون با دمای 110 درجه به مدت 15 دقیقه قرار دهید. بعد از 15 دقیقه بوته را داخل دسیکاتور به مدت 10 قرار داده سپس بوته را توزین کنید. اختلاف جرم بدست آمده تقسیم بر جرم نمونه مقدار از دست رفته در اثر حرارت 110 درجه را نشان می دهد که با ضرب در عدد 100 درصد کسر شده بدست می آید

$$LOI_{110} = \frac{((w_1 + m_1) - w_2)}{m_1} (1)$$

3.2 دمای آون را روی 150 درجه سانتی گراد قرار داده و بوته همراه با نمونه را بمدت 15 دقیقه در آون قرار داده و در ادامه 10 دقیقه داخل دسیکاتور قرار دهید و سپس آن را توزین کنید. درصد کسر شده در اثر حرارت 150 درجه را بدست آورده (L_{150}) و جرم کسر شده در مرحله قبل را از عدد حاصل کسر کنید تا درصد کسر شده در این دما بدست آید

$$LOI_{150} = L_{150} - LOI_{110} (2)$$

3.3 دمای کوره را روی 400 درجه سانتی گراد قرار داده و بوته همراه با نمونه را بمدت 15 دقیقه در کوره قرار داده و در ادامه 15 دقیقه داخل دسیکاتور قرار دهید و سپس آن را توزین کنید. درصد کسر شده در اثر حرارت 400 درجه را بدست آورده (L_{400}) و جرم کسر شده در مرحله قبل (بدون کم کردن) را از عدد حاصل کسر کنید تا درصد کسر شده در این دما بدست آید

$$LOI_{400} = L_{400} - L_{150} (3)$$

3.4 دمای کوره را روی 450 درجه سانتی گراد قرار داده و بوته همراه با نمونه را بمدت 15 دقیقه در کوره قرار داده و در ادامه 15 دقیقه داخل دسیکاتور قرار دهید و سپس آن را توزین کنید. درصد کسر شده در اثر حرارت 450 درجه را بدست آورده (L_{450}) و جرم کسر شده در مرحله قبل (بدون کم کردن) را از عدد حاصل کسر کنید تا درصد کسر شده در این دما بدست آید

$$LOI_{450} = L_{450} - L_{400} (4)$$

3.5 دمای کوره را روی 900 درجه سانتی گراد قرار داده و بوته همراه با نمونه را بمدت 15 دقیقه در کوره قرار داده و در ادامه 15 دقیقه داخل دسیکاتور قرار دهید و سپس آن را توزین کنید. درصد کسر شده در اثر حرارت 900 درجه را



بدست آورده (L_{900}) و جرم کسر شده در مرحله قبل (بدون کم کردن) را از عدد حاصل کسر کنید تا درصد کسر شده در این دما بدست آید

$$LOI_{900} = L_{900} - L_{450} \quad (5)$$

3.6 حال مقدار WK از رابطه شماره 6 محاسبه می شود

$$Wk = (3) + (1)(6)$$

4. شرح آزمایشات انجام شده

4.1 آزمونهای فیزیکی سیمان

بر روی سه نمونه سیمان، تست آب درون سیستمی انجام شد و نتایج مطابق جدول شماره 3 می باشد. در این آزمایشات از دمای 450 درجه صرف نظر گردید زیرا در حالت مقایسه این تست با دمای 450 و بدون ایجاد این دما در کوره انجام شد و تاثیری در نتایج حاصله نداشت. با توجه به بی تاثیر بودن و نزدیکی به دمای 400 درجه سانتی گراد و افزایش سرعت عمل کاربر، این دما در این پژوهش حذف گردید. با همین نمونه های سیمان تست گیرش و ملات سیمان مطابق با استاندارد های ملی ایران انجام شد. نتایج کلی نشان می دهد که با افزایش مقدار آب درون سیستمی و افزایش آن از 56/0 درصد، با افزایش میزان زمان گیرش اولیه و افت مقاومت 28 روزه و کاهش رشد نمونه ها از سن 7 به 28 روزه همراه است. همچنین نتایج گیرش نشان می دهد که تاثیر چندانی روی گیرش نهایی ندارد. نتایج آزمون های فیزیکی مطابق جدول شماره 4 و رشد مقاومت شکل شماره 1 می باشد.

پیش هیدراتاسیون سیمان هنگام عبور از سطح مشخص (5/0%) منجر به کاهش واکنش پذیری سیمان می شود. بنابراین زمان گیرش طولانی تر و مقاومت کاهش می یابد، مخصوصاً در مقاومت نهایی این پدیده تاثیر منفی بیشتری را بروز می دهد. پیش هیدراتاسیون همچنین می تواند میل به گیرش کاذب در سیمان را با میزان بالای گچ دهیدراته افزایش دهد. پیش هیدراتاسیون واکنش ناخواسته سیمان با آب یا بخار آب می باشد و کربوناتسیون واکنش ناخواسته بین سیمان با دی اکسید کربن در جو است. پیش هیدراتاسیون و کربوناتسیون هر دو با آنالیز ترمو گراویمتری (TGA) مشخص می شوند و افت نمونه بصورت تابعی از دمای سیمان اندازه گیری می شود. [9]

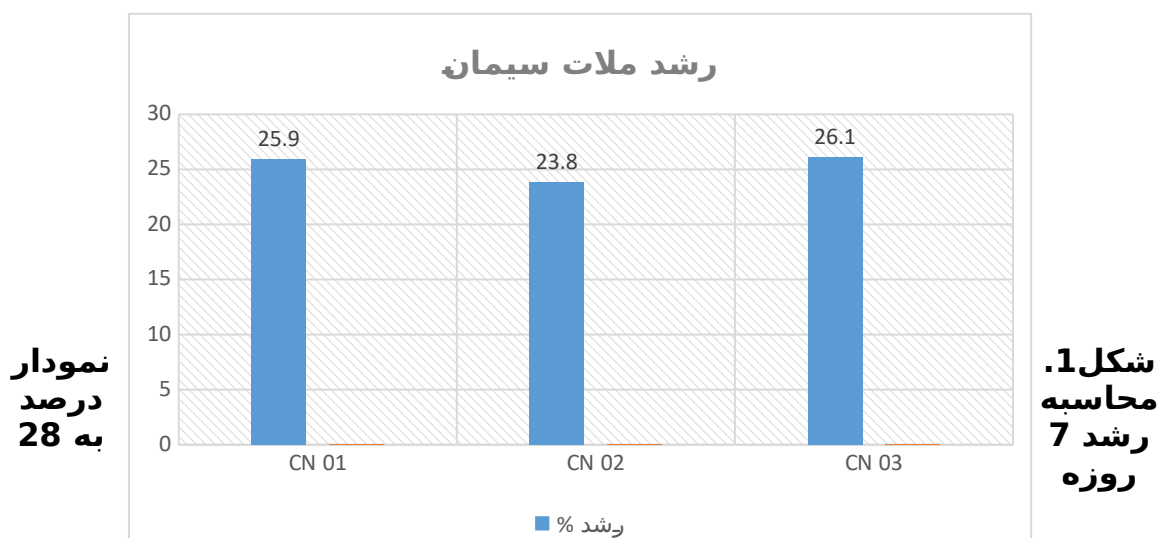
جدول 3- نتایج آزمایش اندازه گیری آب درون سیستمی

Sample Code	loss in 25-110 °c	loss in 110-150 °c	loss in 150-400 °c	loss in 400-450 °c	loss in 450-900 °c	wk(must be under 0.3)
CN 01	0.06	0.28	0.71	---	2.66	0.77
CN 02	0.44	0.31	0.49	---	1.71	0.93
CN 03	0.18	0.22	0.38	---	2.12	0.56



جدول 4- نتایج آزمون‌های فیزیکی نمونه‌های سیمان

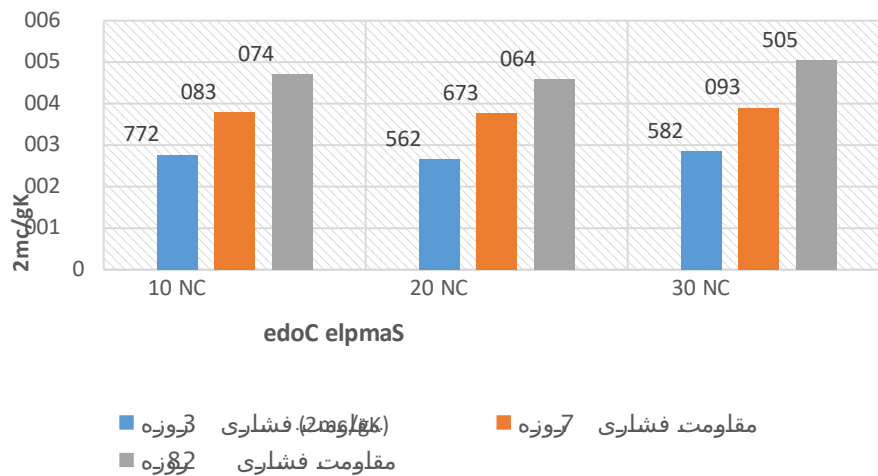
Sample Code	Setting Time (min)	Final Setting Time (min)	روش آزمون	مقاومت فشاری 3 روزه (Kg/cm ²)	مقاومت فشاری 7 روزه (Kg/cm ²)	مقاومت فشاری 28 روزه (Kg/cm ²)	محاسبه به درصد رشد (%)	آزمون به روش استاندارد ملی ایران
CN 01	175	255	استاندارد ملی ایران ISIRI 392	267	363	490	25.9	استاندارد ملی ایران ISIRI 393
CN 02	190	260		284	380	499	23.8	
CN 03	160	250		274	373	505	26.1	



نتایج مقاومت فشاری ملات سیمان مطابق با شکل شماره 2 می باشد.



شکل 2. نتایج مقاومت فشاری ملات سیمان



شکل 2. نتایج مقاومت فشاری ملات سیمان

4.2 نتایج آنالیز شیمیایی سیمان:

هر سه نمونه فوق آنالیز شیمیایی آنها به روش تر در آزمایشگاه شیمی شرکت سیمان نیزار قم انجام شد.

جدول 3. آنالیز شیمیایی نمونه های سیمان

Sample Code	Sio ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI	Sum	ISF	SI M	Al M
CN 01	20.32	4.70	3.65	63.78	2.52	1.69	0.75	0.30	2.14	100.01	95.68	2.43	1.29
CN 02	20.25	4.68	3.64	63.35	2.54	1.65	0.73	0.31	2.90	100.05	95.33	2.43	1.29
CN 03	20.30	4.65	3.64	63.94	2.57	1.70	0.71	0.28	2.32	100.09	96.06	2.45	1.28

4.3 نتایج بتن

طرح اختلاط بتن با رده مقاومتی C25 مطابق طرح ملی مخلوط بتن ایران به روش حجمی ساخته شد. در این مطالعه سه طرح اختلاط در شرایط کاملاً یکسان با سه نوع سیمان با کد های مختلف انجام شد.

4.3.1 نتایج بتن سخت شده



عمل آوری بتن به روش استاندارد ملی ایران شماره INSO 17040 انجام شد، نتایج بتن سخت شده مطابق جدول شماره 4 می باشد.

جدول 4. نتایج بتن سخت شده

ردم مقاومتی	مقاومت فشاری بر حسب Mpa	مقاومت فشاری بر حسب Kg/cm ²	سن نمونه (روز)	روش آزمون	Sample Number
C25	17.1	220	3	INSO 1608-3	CN 01
	23.3	283	7		
	27.8	329	28		
	16.7	216	3	INSO 1608-3	CN 02
	24.0	291	7		
	28.4	335	28		
	17.3	223	3	INSO 1608-3	CN 03
	24.6	295	7		
	28.5	330	28		

4.3.2 نتایج بتن تازه

آزمایشات بتن تازه مطابق با استاندارد های ملی ایران انجام شد. جدول شماره 5 نتایج بتن تازه را نشان می دهد.

جدول 5. نتایج بتن تازه

دمای بتن °C	اسلامپ mm	وزن مخصوص KG/CM ₃	Sample
25	100	2359	CN 01
25	100	2368	CN 02
25	100	2371	CN 03
INSO 11268	INSO 3203-2	INSO 3203-6	روش آزمون

ضمائم:

1. W_1 : جرم بوته خالی
2. W_2 : جرم بوته پر
3. m_1 : جرم نمونه
4. L_{150} : درصد کسر شده بعد از توزین
5. L_{150} : درصد کسر شده بعد از توزین
6. L_{400} : درصد کسر شده بعد از توزین
7. L_{400} : درصد کسر شده بعد از توزین
8. L_{450} : درصد کسر شده بعد از توزین
9. L_{450} : درصد کسر شده بعد از توزین
10. L_{900} : درصد کسر شده بعد از توزین

5. نتیجه گیری



1. افزایش W_K به دلیل ثابت بودن نسبت آب به سیمان در آزمون ملات، رشد مقاومت ملات سیمان را کاهش می دهد.
2. افزایش W_K گیرش سیمان را به دلیل هیدراتاسیون پیش هنگام فاز سه کلسیم سیلیکات (C_3A) به تاخیر می اندازد.
3. با افزایش بیش از 0.3 درصد W_K مقاومت ملات سیمان 8.8 درصد کاهش می یابد.
4. افزایش W_K در مقاومت بتن تاثیر منفی ندارد زیرا ساخت نمونه های آزمایشگاهی بتن با اسلامپ مشخص (آب متغیر) انجام می شود.

6. منابع

1. نظری، س. خیرخواه گیلده، م. (1396)، "بررسی علل تشکیل کلوخه و کوتینگ در سیلوهای سیمان و راهکاری آن"، مقاله ماهنامه سیمان بتن افزودنی ها، شماره 97، تهران.
2. عزیزیان س. 1385، "تکنولوژی پخت سیمان"، چاپ اول، ویرایش سوم شهرپور
3. بکائیان م. 1376، "هندبوك مهندسی سیمان"، چاپ اول
4. Bhadeshia H. K. D. H, "Thermal Analysis Technique," Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge, England
5. Gabrovšeka R. and Vukb T. and Kaučiča V. (2006), "Evaluation of the Hydration of Portland Cement Containing Various Carbonates by Means of Thermal Analysis," Acta Chim. Slov, 53, pp 159–165
6. Ridi F. , "Hydration of cement: still a lot of be understood," Dipartimento di Chimica & CSGI Università di Firenze Paris, Sciences et Lettres – PSL Research University Paris, France
7. Coats A. W. and REDFERN J.P., "Thermogravimetric Analysis Review," Chemistry Department, Battersea College of Technology, London
8. Banerjee D., "Experimental Techniques in Thermal Analysis Thermogravimetry (TG) & Differential Scanning Calorimetry (DSC)," Department of Chemical Engineering IIT Kanpur
9. نظری، س. خیرخواه گیلده، م. (1396)، "مقایسه آسیاب های گلوله ای و آسیاب های عمودی غلتکی در تولید سیمان (بخش 2)"، مقاله ماهنامه علمی تخصصی فن آوری سیمان، شماره 111، تهران.