

سیمان. فرآیند تولید و تکنولوژی آن

۱- مقدمه

بیش از ۱۶۵ سال از شروع مصرف انبوه سیمان پرتلند می‌گذرد و هم اکنون بصورت یکی از مهمترین مصالح ساختمانی درآمده است. تولید و مصرف جهانی این فرآورده در سال ۱۹۸۶ از مرز یک میلیارد تن گذشت و در سال ۲۰۰۶ رقم ۲ میلیارد تن را پشت سر خواهد گذاشت. این ارقام به مفهوم اینست که سیمان به عنوان یک کالای صنعتی بالاترین رقم تولید را در میان تمام کالاهای صنعتی دیگر دار است و جالب اینکه سیمان اولین کالای صنعتی استاندارد شده آن هم در ۱۲۶ سال پیش است.

در تعریف سیمان گفته شد که کلمه سیمان یعنی چسب و منظور از سیمان در مصالح ساختمانی چسبی است که در اثر ترکیب با آب قادر به چسباندن ذرات شن و ماسه (سنگدانه) است و پس از سفت و سخت شدن، در آب حل نمی‌شود. به همین خاطر به این سیمان، سیمان هیدرولیک گفته می‌شود و اساساً از اکسید کلسیم تشکیل شده است و این اکسید با اکسیدهای سلیسیم، آلومینیوم و آهن ترکیب می‌شود و ترکیبات مینرالی یا فازهایی با خاصیت سیمانی را به وجود می‌آورد. آشنایی بشر با ملات‌ها یا مصالحی که خاصیت هیدرولیکی (میل ترکیبی با آب) دارند، یا به عبارت دیگر ملات‌های آبی که پس از سخت شدن در آب حل نمی‌شوند، سابقه چند هزار ساله دارد، اما از حدود ۲۱۰ سال پیش بود که بررسی‌های علمی و سیستماتیک روی اینگونه ملات‌ها و عوامل اصلی سیمانی بودن آن‌ها شروع شد.

در ابتدای کار از کوره‌هایی مشابه کوره‌های آهک‌پزی برای تولید سیمان استفاده می‌شد و به دلیل استقبال زیاد از این کالای معجزه‌گر، در اواخر قرن نوزدهم کوره‌های دوار ابداع شد و هم اکنون تکنولوژی به حدی است که با حداقل ممکن انرژی مصرفی و نیروی انسانی کوره‌هایی با ظرفیت ۱۰۰۰۰ تن در روز عرضه می‌شود.

۲- ترکیبات سیمان (مواد اولیه برای تولید سیمان)

مواد اصلی به منظور تولید سیمان عبارتند از سنگ آهک و خاک رس (سیلس و آلومین) که در طبیعت به وفور یافت می‌شوند ولی به شکلی نیستند که بتوان مستقیماً در تولید سیمان از آن‌ها استفاده نمود. سنگ‌های آهکی بیش از ۷۵ درصد CaCO_3 و سنگ‌های آهکی همراه با خاک رس بین ۷۵-۴۰ درصد CaCO_3 و خاک‌های آهکی کمتر از ۴۰ درصد CaCO_3 دارند و از مخلوط این مواد می‌توان مخلوط لازم را برای تهیه سیمان به دست آورد.

آهک زنده یا اکسید کلسیم (CaO)

آهک از مهمترین و اصلی‌ترین مواد مورد استفاده در ساخت سیمان است، اکسید کلسیم از پختن سنگ آهک یا کربنات-کلسیم در حرارت حدود هزار درجه سانتیگراد به دست می‌آید. این عمل به طور جداگانه صورت نمی‌گیرد، بلکه در فرآیند تولید سیمان و در موقع حرارت دادن پودر مخلوط آهک و خاک رس ابتدا ذرات آهک (کربنات کلسیم) در حرارت حدود

۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پخته شده و تبدیل به اکسید کلسیم و یا آهک زنده می‌شود. در این گرما آب شیمیایی خاک رس نیز از آن جدا می‌شود. در درجه حرارت بیشتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، اکسید کلسیم (آهک زنده) با اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیوم و آهن ترکیب شده و فازهای سیمان تشکیل می‌شوند.

سیلیس (SiO_2)

این ماده که در اغلب سنگ‌های طبیعی یافت می‌شود یکی از مواد اصلی در ساخت سیمان پرتلند است. وقتی سیلیس حرارت داده می‌شود در ساختمان کریستالی آن یک سری تغییرات به وجود می‌آید. در کوره سیمان‌پزی در حدود ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد سیلیس با آهک ترکیب می‌شود و دو کلسیم و سه کلسیم سیلیکات تشکیل می‌شود. خاک رس معمولی دارای مقادیر زیادی سیلیس است. میزان سیلیس مورد نیاز ۱۷ تا ۲۶ درصد وزن سیمان است و چنانچه نتوان این مقادیر را با استفاده از خاک رس معمولی فراهم نمود، می‌توان آن را با استفاده از سایر منابع تامین کرد.

آلومینا (Al_2O_3)

آلومینا، همان اکسید آلومینیوم خالص است که مقادیر زیادی از آن در خاک رس وجود دارد. خالص‌ترین نوع خاک رس، کائولینیت ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) است که در آن آلومینا حدود ۴۰ درصد وزن مولکولی کل این ماده را دارد. آلومینا در سیمان‌پزی اثر کمک ذوب و در هنگام پخت سیمان، درجه حرارت پخت مواد خام را کاهش می‌دهد. از نظر شیمی سیمان، در اثر حرارت داخل کوره دوار، با آهک ترکیب شده و تشکیل سه کلسیم آلومینات را می‌دهد. وجود این اکسید مرکب در داخل سیمان تولیدی، باعث می‌شود سیمان زودگیرتر شود و در هنگام ترکیب سیمان با آب حرارت بیشتری ایجاد گردد. ملات سیمانی که اکسید سه کلسیم آلومینات کمتر از ۵ درصد باشد، در برابر آب دریا و سایر آب‌های سولفات‌دار مقاوم است و تخریب نمی‌شود.

اکسید آهن (Fe_2O_3)

اکسید فریک نیز همانند آلومینا در سیمان‌پزی نقش کمک ذوب را دارد و باعث کاهش درجه حرارت پخت مواد خام در داخل کوره می‌شود. این اکسید در داخل کوره و در هنگام پخت، به همراه آلومینا با آهک ترکیب شده و تشکیل اکسید مرکب چهار کلسیم آلومینوفریک را می‌دهد. اکسید آهن زیاد گیرش سیمان را کندتر و رنگ سیمان را نیزه تیره می‌کند، به همین دلیل برای ساخت سیمان سفید از این اکسید استفاده نمی‌شود. اکسید آهن جزء اصلی تشکیل دهنده اغلب سنگ آهن‌ها است، از این رو، اکسید فریک کم و بیش در اغلب کانی‌ها خصوصاً خاک رس، و در اغلب مواد اولیه ساخت سیمان به طور اجتناب‌ناپذیر وجود دارد. در سیمان پرتلند تولیدی نیز اکسید مرکب آن به وجود می‌آید که رنگ سیمان را تیره می‌کند. سیمان سفید فاقد اکسید آهن است. به علاوه تولید سیمان فاقد اکسید آهن (سیمان سفید) مشکلاتی را به وجود آورده و هزینه تولید افزایش می‌یابد.

اکسید منیزیم (MgO)

این اکسید در فرآیند پخت، نقش کمک ذوب را ایفا می‌نماید و نباید از مقدار معینی (۵ درصد) بیشتر باشد، زیرا با سایر

ترکیبات سیمان ترکیب و وارد فازهای سیمانی نمی‌شود و آزاد در سیمان باقی می‌ماند. نظر به اینکه MgO پس از گرفتن ملات سیمان خیلی به کندی با آب ترکیب گشته و شکفته می‌شود و این شکفتگی منجر به انبساط حجمی می‌گردد. در نتیجه ترک‌های موئی در ملات سیمان و بتن ایجاد می‌شود که در طول زمان باعث تخریب آنها می‌گردد. از این رو MgO در سیمان نباید بیشتر از ۵٪ وزنی آن باشد. شایان ذکر است که کلینکرسیمان یک ماده هیدرولیکی است که حداقل دوسوم آن از کلسیم سیلیکات $2CaO.SiO_2$ یا $3CaO.SiO_2$ و بقیه شامل $(3CaO.Al_2O_3)$ و $(4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3)$ و سایر ترکیبات می‌باشد. ضمناً نسبت CaO به SiO_2 باید حداقل ۲ باشد.

قلیائی‌ها

سدیم (Na)، پتاسیم (K)، در سیمان نقش روانساز دارند، اگر مقدار آن‌ها در سیمان زیاد باشد، تنظیم گیرش مختل می‌گردد، بدین جهت مجموع این دو عنصر نباید از ۱ درصد وزن آن بیشتر گردد. مقدار کلر در کلیه سیمان‌ها به جهت نقش تخریبی آن در بتن، بایستی کمتر از ۰/۱۰ درصد وزنی آن‌ها باشد.

مقدار قابل قبول انیدرید سولفوریک (SO_3) در سیمان پرتلند و در سیمان‌های روبراه‌ای و پوزولانی بستگی به میزان سطح مخصوص (بلین) آنها دارد. اگر سطح مخصوص آنها بین ۲۰۰۰ الی ۴۰۰۰ سانتیمتر مربع بر گرم باشد ۳/۵ درصد وزنی سیمان است و اگر چنانچه سطح ویژه سیمان‌ها بیش از ۴۰۰۰ سانتیمتر مربع گردد، چهار درصد وزنی سیمان است. ضمناً خاطر نشان می‌گردد که سنگ آهن (Fe_2O_3) به عنوان کمک ذوب به مواد اولیه افزوده می‌گردد.

۳- مشخصات شیمیائی و فیزیکی سیمان

همانطور که قبلاً گفته شد سیمان پودری است جاذب آب و چسباننده خرده سنگ (شن و ماسه) که از ترکیب و پختن و گداختن اکسید کلسیم با کسیدهای نظیر اکسید آلومینیوم، سیلیسیم، آهن، منیزیم و ... بدست می‌آید. با توجه به این تعریف و با توجه به انتظارتی که از جنبه فیزیکی و کاربردی از سیمان و بتن حاصله مورد نیاز است، ایجاد می‌گردد که انواع و اقسام سیمان‌ها با خصوصیات کاربردی متفاوت ساخته شود. به عنوان مثال سیمان نوع یک یا سیمان معمولی دارای کاربرد در ساختمان سازی معمولی است. در ساختمان سدهای عظیم واسکه‌ها که هر آن مورد تهاجم املاح موجود در آب می‌باشند، مصرف این نوع سیمان مصلحت نیست و از این رو از سیمان مخصوص یا سیمان دارای مقاومت شیمیایی بالا استفاده می‌شود. این سیمان علاوه بر دارا بودن مشخصات عمومی سیمان‌ها دارای مشخصه مقاومت شیمیایی در مقابل سولفات‌ها و مواد قلیائی موجود در آب و خاک نیز می‌باشد. با ذکر مجدد این که انواع گوناگون سیمان وجود دارد، به نوعی دیگر که به نام سیمان چاه نفت معروف است و مورد کاربرد در حفاری چاه‌های نفت دارد، اشاره می‌شود. این سیمان علاوه بر دارا بودن مشخصه‌های عمومی سیمان‌ها و مقاومت لازم در مقابل سولفات‌ها و قلیائی‌ها دارای خصوصیات لازم جهت کاربرد در اعماق زمین که درجه حرارت و فشار بیش از حد متعارف است نیز می‌باشد. خوشبختانه با توجه به قدمت هفتاد و پنج ساله صنعت سیمان در ایران، هم اکنون کارخانجات سیمان ایران دارای قابلیت و تجربه لازم برای ساخت انواع سیمان‌ها هستند.

اجزاء اصلی تشکیل دهنده ترکیب سیمان عبارتند از اکسید کلسیم، اکسید سیلیسیم، اکسید آلومینیوم، اکسید آهن همچنین، اکسید منیزیم، اکسید پتاسیم و اکسید سدیم نیز در سیمان وجود دارند که مجموعاً درصد وزنی این اکسیدهای فرعی کمتر از ۵ درصد است. به خاطر وجود درجات حرارت بالا در منطقه پخت کوره، بخشی از این مواد به صورت مذاب در می‌آیند و در

نتیجه در چنین محیطی اکسیدهای مذکور با یکدیگر ترکیب میگردند و ترکیبات چند تائی (چند اکسیدی) که موسوم به مینرال یا فازهای سیمان هستند پدید می آید.

البته آنچه که از کوره خارج می شود جسم تیره رنگ دانه دانه ایست که موسوم به کلینکر می باشد و اجزاء مینرال تشکیل دهنده آن عبارتند از:

۱. سه کلسیم سیلیکات $3CaO.SiO_2$ یا آلایت (Alite)
۲. دو کلسیم سیلیکات $2CaO.SiO_2$ یا بلیت (Belit)
۳. سه کلسیم آلومینات $3CaO.Al_2O_3$ یا آلومینات (Aluminate)
۴. چهار کلسیم آلومینو فریت $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ یا فریت (Ferrite)

همراه با مینرال های اصلی فوق ترکیبات دیگری نظیر TiO_2 و MgO و Na_2O و K_2O برخی اکسیدهای دیگر به مقدار جزئی وجود دارند که به صورت محلول جامد در شبکه کریستالی مینرال ها (فازهای) فوق جای گرفته اند. خواص سیمان ناشی از ترکیب خواص اجزاء تشکیل دهنده آنست، ولی عمده خواص آن مربوط به ترکیب موسوم به آلایت یا سه کلسیم سیلیکات می باشد. وجود ترکیباتی نظیر قلیائی ها، آهک ترکیب نشده، اکسید منیزیم و امثال آن، غالباً منشا اثرات منفی روی خواص سیمان هستند. از جهتی وجود اینگونه ترکیبات باعث می شود که نقطه ذوب و پخت مواد خام سیمان پائین بیاید و در نتیجه عمل پختن با سهولت بیشتری صورت گیرد. از جهت دیگر، اینگونه ترکیبات دارای میل ترکیبی زیاد با آب افزایش حجم پیدا می کنند. بهمین خاطر وجود آن ها باعث پائین آمدن مقاومت شیمیائی سیمان می گردد. در سطور بعد برخی خواص فازهای سیمان ذکر این نکته لازم است که به خاطر اختصار و سهولت بیان و نوشتن، اکسیدها و فازهای تشکیل دهنده سیمان را بصورت جدول ۱ نمایش می دهند.

CaO = C
SiO₂ = S
Al₂O₃ = A
Fe₂O₃ = Fe

جدول ۱- ترکیبات اصلی سیمان پرتلند

نام ترکیب	اکسیدهای ترکیب	علامت اختصاری
سه کلسیم سیلیکات	$3CaO.SiO_2$	C ₃ S
دو کلسیم سیلیکات	$2CaO.SiO_2$	C ₂ S
سه کلسیم آلومینات	$3CaO.Al_2O_3$	C ₃ A
چهار کلسیم آلومینو فریت	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C ₄ AF

۴- فازهای موجود در سیمان

آلایت (C₃S):

معمولاً این ترکیب بصورت خالص در کلینکر وجود ندارد و اغلب همراه با ناخالصی متشکل از اکسیدهایی نظیر TiO_2 ، Al_2O_3 ، MgO_3 ، Fe_2O_3 می باشند که درصد آنها در فاز آلایت جمعاً حدود ۲ درصد است. مقادیر هر یک از این اکسیدها در فاز آلایت بستگی به ترکیب کلینکر، درجه حرارت پخت و نحوه سرد کردن کلینکر دارد. وجود این اکسیدها باعث تغییر خواص

آلیت می‌گردد و معمولاً مقاومت فشاری آن را بالا می‌برند. در پایین‌تر از حرارت ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد، ممکن است سه کلسیم سیلیکات به آهک دو کلسیم سیلیکات تجزیه شود. این اتفاق در صورتی پیش می‌آید که عمل سرد کردن به آهستگی صورت گیرد. خصوصاً در شرایط احیاء کننده و وجود Fe^{+2} تجزیه فوق سریعتر صورت می‌گیرد. چه از نظر مقدار (درصد تشکیل دهنده) و چه از نظر تاثیر روی خواص سیمان، فاز آلیت دارای بیشترین سهم می‌باشد. خصوصاً اثر بارز این ترکیب تاثیر روی مقاومت سیمان است. برای بوجود آمدن این ترکیب بایستی حالت گداختی (زینتر شدن، Sintering) در منطقه پخت ایجاد شود. این فاز در دیگرام فازی $CaO-SiO_2$ قرار دارد.

بلیت (C_2S)

بلیت خاص در کلینکر سیمان یافت نمی‌شود و همراه با مقادیری از سایر اکسیدها می‌باشد. این ترکیب در ضمن پختن کلینکر و در حالت جامد تشکیل می‌گردد. در مواقعی که ضریب اشباع آهک (LSF) بالاست، مقادیر خیلی کمی از این ترکیب در کلینکر وجود خواهد داشت. گسترش و افزایش مقاومت بلیت آهسته است، اما در درازمدت تقریباً به مقاومت آلیت می‌رسد. کریستالی می‌دهد و از فرم معروف به بتا به فرم معروف به گاما تغییر شکل می‌دهد. در ابتدا بلیت بتا در مقایسه با نوع گاما پایدارتر است تغییر شکل کریستالی گاما به مقدار زیادی در کلینکر وجود دارد و نوع گاما دارای خاصیت هیدرولیسی نمی‌باشد. این تغییر شکل همراه با ۱۰ درصد افزایش حجمی کلینکر است. این از هم گسیختگی سریع کلینکر به نام افت کلینکر (Falling) موسوم است. از این تبدیل و افت کیفیت کلینکر می‌توان با اضافه کردن یون‌های خارجی و یا تسریع در سرد کردن کلینکر جلوگیری کرد. در حال حاضر با توجه به تکنولوژی موجود در صنعت سیمان عملاً مشکل افت کلینکر حذف شده است.

فاز آلومینات (C_3A)

فاز آلومینات نیز مشابه دو فاز دیگر به همراه عناصر خارجی می‌باشد. در این فاز، اکسیدهای سدیم و پتاسیم قادرند تا حد ۵ درصد وزنی جای گیرند. خاصیت ترکیبی فاز آلومینات بسیار بالا می‌باشد و با حضور اکسیدهای قلیایی این میل ترکیبی شدیدتر می‌گردیده است.

بدلیل میل ترکیبی شدید فاز آلومینات با آب و برای جلوگیری از گیرش سریع سیمان، مقداری سنگ گچ (سولفات کلسیم) بعنوان عامل بازدارنده و کند کننده گیرش به سیمان افزوده می‌شود. گرمای هیدراتاسیون فاز آلومینات بسیار بالا می‌باشد و وجود آن در سیمان به همراه آلیت و بلیت باعث افزایش مقاومت اولیه کلینکر می‌گردد. ولی خود به تنهایی دارای خواص هیدرولیسی چندانی نمی‌باشد و روی مقاومت نهائی تاثیر چندانی ندارد.

فاز فریت (C_4AF)

فاز فریت دارای ترکیب مشخصی نمی‌باشد و ترکیب آن بستگی به مقدار آلومینیم و آهن موجود در کلینکر دارد. این فاز در محدوده بین C_2A و C_2F قرار دارد و می‌تواند شامل هر یک از ترکیبات C_4AF و C_6AF و C_6A_2F باشد. حدوداً ترکیب فاز فریت در کلینکر سیمان پرتلند نزدیک به C_6AF است.

در این فاز اکسید عناصر دیگر نیز وجود دارد و رنگ سیمان وابسته به این فاز و مقدار آن می‌باشد. $C_2(AF)$ خالص دارای رنگ قهوه‌ای، $C_2(AF)$ به همراه MgO دارای رنگ خاکستری سبز یا سبز می‌باشد. این فاز میل ترکیبی کمی دارد و نقش

هیدرولیکی چندانی در سیمان ندارد.

ترکیبات فرعی

این ترکیبات شامل انواعی از اکسیدها نظیر: قلیائی‌ها، اکسید منیزیم، سولفات‌ها و امثال آن می‌باشد. قلیائی‌ها از جمله ترکیبات فراوان و پراکنده در طبیعت می‌باشد. و لذا از طریق مواد خام وارد فکازهای کلینکر می‌گردند. در ضمن عمل پخت، مقدار قابل توجهی از قلیائی‌ها از سیستم پخت خارج می‌شوند. درصد قلیائی‌ها در سیمان در فاصله ۰/۵ تا ۱/۳ درصد است که در سیمانهای دارای قلیائی پایین مقدار قلیائی کل بر مبنای معادل اکسید سدیم باید کمتر از ۰/۶ درصد باشد. اکسید سدیم به صورت محلول جامد و به مقدار حدود ۰/۳ درصد وارد شبکه کریستالی C_3S می‌شوند. همچنین K_2O و MgO و CaO_{Free} (آهک آزاد) نیز همانند Na_2O وارد شبکه کریستالی C_3S و C_2S می‌شوند.

سولفات‌ها از طریق مواد اولیه (خاک رس) و سوخت وارد فازهای کلینکر می‌گردند. ترکیبات گوگرد ممکن است به صورت سولفات قلیائی و یا ترکیبات نظیر $3(CaO.Al_2O_3).CaSO_4$ و یا $2(CaO.SiO_2).CaSO_4$ در فازهای کلینکر و به صورت محلول جامد (Solid Solution) وجود داشته باشند. یون‌های سولفات بر خلاف یون‌های فسفات باعث تجزیه C_3S نمی‌شوند، ولی وجود سولفات به همراه آلومینا باعث تجزیه C_3S بتا می‌شود. وجود MgO در سیمان باعث خنثی کردن اثر آلومینا و سولفات روی تجزیه C_3S می‌گردد.

اکسید تیتان به مقدار جزئی (۰/۲ تا ۰/۳ درصد) در تمام سیمان‌های پرتلند وجود دارد. در سیمان آلومینائی مقدار آن بالاتر است (۱/۵ تا ۲ درصد). وجود مقادیر کم این اکسید باعث افزایش مقاومت سیمان می‌شود و مقادیر بالای آن (در حد ۴/۵ درصد) باعث افت فشار می‌گردد. اکسید تیتان در کلینکی سرد شده سیمان پرتلند به صورت C_3T_2 وجود دارد.

در حدود ۰/۲ درصد پنتا کسید فسفر P_2O_5 در سیمان‌های پرتلند وجود دارد. وجود اکسید فسفر در سیمان باعث تجزیه C_3S و تولید C_2S و آهک آزاد، می‌گردد. از این رو مقادیر بالای پنتاکسید فسفر (در حدود ۲/۵ درصد)، باعث افت مقاومت سیمان خواهد شد.

کریستال‌های ریز و پراکنده پریکلاز دارای اثر تخریبی کمتری هستند. در صورتیکه دانه‌های کریستال پریکلاز درشت باشد و یا اینکه به صورت مجتمع در گودال‌هایی (Pockets) جمع شده باشند، دارای اثر تخریبی (انبساط حجمی) بیشتری در مقایسه با مقدار (وزنی) مشابه کریستال‌های ریز و پراکنده می‌باشد. نکته فوق در مورد آهک آزاد نیز صادق است.

انبساط حجمی آهک آزاد ناشی از آهسته شکفته شدن آن است که همان تکبب آهک با آب تشکیل هیدروکسید کلسیم $Ca(OH)_2$ می‌باشد. این ترکیب دارای حجمی معادل ده برابر آهک تشکیل دهنده آن است. بطور مشابه انبساط حجمی منیزی نیز ناشی از ترکیب آن با آب می‌باشد. فعل و انفعال شکفته شدن آهک آزاد و منیزی در سیمان معرف ناسالم بوئن و معیوب بودن سیمان (میزان انبساط ملات یا بتن) است که اصطلاحاً بدان (Unsoundness) می‌گویند.

در جدول زیر درصد وزنی هر یک از اکسیدهای موجود در فازها و مشخصات عمومی فازهای کلینکر ذکر شده است. غالباً کلینکر سیمان حاوی آهک آزاد و یا CaO ترکیب نشده می‌باشد. وجود آهک می‌تواند به علت وجودیکی از عوامل زیر باشد:

۱. آماده سازی مواد خوب انجام نشده باشد: مواد یا زبر است یا اینکه خوب مهکن نشده است.
۲. سرعت سرد کردن در خنک کن کوره پایین باشد: در نتیجه مقداری از C_3S یا C_2S تجزیه شده باشند.
۳. درصد آهک (تیتراسیون) بالا باشد ($L.St.III > 100$)

۴. مواد خوب پخته نشده باشد: آهک فرصت ترکیب با سایر اکسیدها را نداشته است.

جدول ۲- درصد وزنی هر یک از اکسیدهای موجود در فازها و مشخصات عمومی فازهای کلینکر

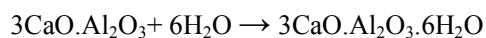
اکسید	فاز آلایت	فاز بلیت	فاز آلومینات	فاز فریت
CaO	۶۹/۷	۶۳/۲	۵۹/۵	۵۱/۴
SiO ₂	۲۴/۹	۳۱/۵	۴/۲۱	۲/۲۸
Al ₂ O ₃	۱/۱۲	۱/۸۴	۲۷/۵۲	۱۹/۶
Fe ₂ O ₃	۰/۶۴	۰/۹۶	۵/۷۶	۲۲/۵۲
MgO	۰/۸۹	۰/۴۸	۰/۸۵	۳/۱۸
K ₂ O	۰/۱۹	۰/۷۵	۰/۶۶	-
Na ₂ O	۰/۰۶	۰/۱۹	۰/۲۵	-
TiO ₂	۰/۱۶	۰/۲۴	۰/۴۸	۱/۶
P ₂ O ₅	-	۰/۲۸	-	-

وجود آهک آزاد در سیمان مطلوب نیست و مقدار آن بایستی کمتر از ۲/۵ درصد باشد. حضور آن باعث انبساط حجمی (ناسالم بودن سیمان) بتن و ملات می‌شود.

همچنین در کلینکر ترکیب MgO (اکسید منیزیم - پریکلز) نیز وجود دارد. این ترکیب معمولاً به صورت محلول جامد وارد شبکه کریستالی سایر فازها می‌شود. درصد مجاز MgO در کلینکر کمتر از ۵٪ درصد است و بالاتر از این ارقام، مترادف با ناسالم بودن سیمان است. نسبت اکسید منیزیم ترکیب شده با سایر فازها، به اکسید منیزیم حل شده بستگی به ترکیب شیمیایی کلینکر دارد. وجود پریکلز در سیمان باعث ناسالم بودن سیمان و انبساط حجمی (Magnesia Expansion) ملات و بتن می‌گردد.

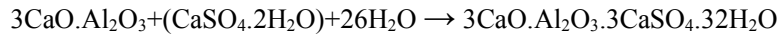
سنگ گچ

بطوریکه بیان گردید، یکی از مینرال‌های موجود در کلینکر سیمان، فاز سه کلسیم آلومینات (C₃A) است. این فاز دارای میل ترکیبی شدیدی با آب و آهک هیدراته می‌باشد. بدین صورت:



آهک هیدراته از هیدراته شدن کلسیم سیلیکات‌های موجود در کلینکر (آلایت و بلیت)، حاصل می‌شود. بطوریکه ملاحظه می‌گردد هیدراته شدن سریع C₃A به معنی جذب مقدار زیادی آب در فاصله زمانی کم است که نتیجه این جذب سریع سیمان

و سفت شدن آن می‌باشد و در نتیجه در کارهای بنتنی و ساختمان فرصت لازم برای کار با ملات یابتن وجود نخواهد داشت. عمده‌ترین دلیل افزودن گچ خام به کلینکر سیمان، کنترل گیرش سیمان یا در حقیقت کنترل سرعت هیدراته شدن آلومینات موجود در سیمان می‌باشد. عبارت دیگر گچ خام نقش به تاخیر انداختن گیرش را بازی می‌کنند. علت آن هم اینست که فاز آلومینات دارای میل ترکیبی با گچ خام است و در حضور گچ خام فعل و انفعال هیدراته به صورت است:



کریستال حاصله در فرمول فوق به نام سه سولفات یا اترینجیب (Ettringite-trisulfate) موسوم است. اولاً این کریستال دارای حجمی معادل ۸ برابر حجم آلومینات اولیه است، ثانیاً کریستالهای آن در مقایسه با کریستالهای آلومینات، بسیار ریزتر و پراکنده‌تر می‌باشند، ثالثاً این کریستال نو ظهور به صورت قشر نازکی روی سایر ذرات موجود در سیمان را می‌پوشاند و برای چند ساعت اولیه عمل هیدراتاسیون، مانع از رسیدن سریع آب به سایر ذرات می‌شود، در نتیجه از سفت شدن سیمان جلوگیری می‌گردد. نقش دیگر لایه نازک کریستال سه سولفات اینست که در برابر لغزش را تسریع می‌کند. این خاصیت بدین معنی است که شکل پذیری و خاصیت پلاستیکی را در سیمان افزایش می‌دهد.

پس از مراحل فوق کریستال‌های اترینجیب به صورت سوزنی شکل (رشته‌ای) شروع به رشد می‌نماید. در نتیجه از حالت غشاء (پوشش ذرات دیگر سیمان) بیرون می‌آید و آب محصور شده در فاصله بین این غشاء و سایر ذرات سیمان، فرصت تماس با سایر ذرات و ترکیب با آنها و در نتیجه هیدراته کردن سایر ذرات را، پیدا می‌کند. از این مرحله به بعد است که گیرش سیمان شروع می‌شود با گذشت زمان کریستال‌های سه سولفات نیز به کریستال‌های یک سولفات تبدیل می‌گردند.

مقدار سولفاتی (گچ خام) که می‌بایستی به سیمان افزوده شود، باید آنچنان باشد که جوابگوی مصرف واکنش مذکور باشد. افزودن مقدار اضافی سولفات دارای عوارض سوئی است که از جمله آنها انبساط حجمی بیش از حد مجاز بتن و ملات سیمان می‌باشد. از این روست که در استانداردهای مختلف مقدار گچ مصرفی متناسب با C_3A موجود در سیمان است. معمولاً درصد گچی که همراه با کلینکر در آسیاب سیمان مصرف می‌شود بین ۳ تا ۵ درصد است.

لازم به ذکر است که سنگ گچ به منظور جلوگیری از گیرش سریع و فوری سیمان و کنترل زمان آن اضافه می‌شود.

۵- روش‌های تولید سیمان

براساس طبقه‌بندی بین المللی، صنعت سیمان جزء گروه صنایع کانی غیر فلزی محسوب می‌شود. اصولاً سه روش برای تولید سیمان وجود دارد:

۱- روش تر

۲- روش نیمه‌تر

۳- روش خشک

نوع این روش‌ها بستگی به مواد خام ورودی به کوره از نظر غلظت و میزان آب اضافه شده به آنها دارد. مهمترین و پرکاربردترین روش تولید سیمان در جهان روش خشک است. سیستم پخت اکثر کارخانه‌های سیمان کشور ما نیز براین روش استوار است.

در فرآیند نخست (تر) مواد خام بطور مرطوب و به حالت دوغاب بداخل کوره تغذیه می‌گردد. در فرآیند تولید سیمان به

صورت خشک، مواد خام خشک، آسیاب شده و به صورت پودر خشک به درون کوره تغذیه می‌شود. در فرآیند نیمه‌ترمواد خام ابتدا به صورت خشک آسیاب شده و سپس گرانول یا گویچه‌های حاصل به درون کوره تغذیه می‌شود.

خط تولید سیمان از معدن شروع و به بارگیرخانه و بسته‌بندی سیمان خاتمه می‌یابد. در تولید سیمان به روش نخست مواد خام و اولیه نظیر سنگ آهک، خاک رس، مارل (خاک آهک دار)، سنگ گچ، سنگ آهن و سنگ سیلیس از معدن استخراج می‌گردند. در استخراج موادی نظیر سنگ آهک، سنگ آهن و سنگ گچ ممکن است نیاز به چال‌زنی و ایجاد انفجار بوسیله دینامیت و مواد منفجره باشد. موادی نظیر خاک رس و مارل (خاک آهک دار) نیاز به چال‌زنی و انفجار ندارد و صرفاً از بولدورها و یا دستگاه‌های مشابه جهت دپو کردن مواد استفاده می‌شود.

روش‌های مختلفی برای تولید سیمان‌های مختلف وجود دارد. تکنولوژی مورد استفاده برای تولید سیمان به مرور دستخوش تحول و پیشرفت بوده است. هم اکنون صنعت سیمان با برخورداری از آخرین تکنیک‌های اعجاب‌انگیز، با استفاده از روش خشک و به کمک سیستم‌های اتوماتیک، شاهد پیشرفت‌های شگرف در طول تاریخ ۱۶۰ ساله تولید صنعتی خود می‌باشد.

چهار مرحله اصلی در تولید سیمان وجود دارد (روش خشک):

۱. خرد کردن و آسیاب کردن مواد خام
۲. ترکیب مواد به نسبت مناسب
۳. پخت مخلوط تهیه شده در کوره (سیستم پخت)
۴. آسیاب کردن (نرم کردن) محصول پخته شده که به "کلینکر" معروف است.

۶- شرح مراحل تولید سیمان

مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در صنعت سیمان معمولاً سنگ آهک و خاک رس است که پس از استخراج بوسیله کامیون (یا در مواردی بوسیله واگن، کشتی، نوار نقاله و...) به محل کارخانه و به قسمت سنگ شکن حمل می‌شوند. خاک و سنگ آهک بصورت جداگانه از خرد کن عبور کرده و خرد می‌گردد. در سنگ شکن که مخصوص خرد کردن سنگ‌های تا ابعاد دو متر می‌باشد، سنگ خرد (شکسته) شده و بستگی به نوع سنگ شکن و آسیاب مواد ابعاد آن به کمتر از ۸ سانتیمتر تقلیل می‌یابد. در مواردی سنگ آهک بصورت قلوه سنگ همراه با خاک می‌باشد که باین مخلوط طبیعی آلوویوم یا مارل می‌گویند. در این مورد نیز لازم است که مواد از سنگ شکن عبور نمایند.



معدن مواد اولیه سیمان



انفجار سینه کار در معدن مواد اولیه سیمان

سالن مواد

پس از خرد شدن سنگ آهک و آماده شدن خاک، این دو در یک سالن با یکدیگر مخلوط می‌شوند و یا در دو جداگانه ریخته می‌شوند و سپس به نسبت لازم قبل از ورود به آسیاب مواد با یکدیگر مخلوط می‌گردند. ممکن است به مخلوط حاصله مواد اولیه دیگری نظیر سنگ آهن به منظور کمک ذوب یا سنگ سیلیس جهت تصحیح و تنظیم ترکیب شیمیایی مواد برای ساخت سیمان ضد سولفات اضافه شود که این عمل می‌تواند هم در سالن مواد صورت گیرد و هم اینکه مواد اولیه اصلی در قیف‌ها و سیستم توزین وارد آسیاب مواد شوند.



سالن تنظیم و هموژنیزاسیون مواد

آسیاب مواد

آسیاب مواد انواع مختلفی دارد و در خط تولید مورد بحث از نوع گلوله‌ای می‌باشد. اصولاً در آسیاب مواد، مواد اولیه خرد شده به نسبت‌های لازم وارد آسیاب می‌شوند و سپس بصورت پودر، با رطوبت کمتر از موقع ورود، از آسیاب خارج می‌گردند. آنچه که از آسیاب مواد خارج می‌شود بنام مواد خام یا خوراک کوره نیز موسوم است. آسیاب مواد مجهز به کوره هوای گرم برای گرفتن رطوبت مواد می‌باشد، غالباً از گازهای گرم خروجی از کوره برای این منظور استفاده می‌شود. این کوره برای مواردی است که کوره اصلی متوقف می‌باشد.



آسیاب غلتکی



داخل آسیاب مواد غلتکی

غبارگیر

بمنظور خشک کردن و جابجائی مواد در آسیاب مواد از گازهای خروجی از کوره استفاده می‌شود. این گازها از انتقال مواد از آسیاب موارد الکترو فیلتر گشته و ذرات مواد و گرد و غبار از آن جدا می‌گردد و سپس از طریق دود کش به خارج (محیط اطراف) فرستاده می‌شود.



سیستم غبارگیری

سیلوهای ذخیره مواد

مواد پودر شده پس از خروج از آسیاب، وارد سیلوهای مخلوط کن و ذخیره‌سازی می‌شود و پس از نمونه‌گیری و آزمایشات لازمه توسط آزمایشگاه و اطمینان از تنظیم بودن و متناسب بودن ترکیب مواد خام، هموژن می‌گردد و سپس به سیلوهای

ذخیره خوراک فرستاده می‌شود. در خط تولید مورد بحث فقط یک سیلو از نوع جریان پیوسته به ظرفیت ۲۵۰۰۰ تن منظور شده است. در این قسمت مواد ذخیره شده در کوره می‌باشد.



سیلوهای ذخیره مواد سایش یافته

کوره و پیش گرمکن

مواد خام از قسمت بالای پیش گرم کن وارد سیستم پخت می‌شود و پس از عبور پیش گرم کن و کلساینر وارد کوره دوار می‌گردد. مواد خام در پیش گرم کن به مرور (در فاصله حدود ۵۰ ثانیه) خشک، گرم و کلسینه می‌شود. پیش گرم کن دارای دو برج است که در یکی از آنها کلساینر دارد.

مواد پس از تکلیس واردت کوره شده و نهایتاً بصورت دانه‌های کلینکر از کوره خارج می‌گردد. سیستم پخت متکشل از پیش گرمکن، کلساینر، کانال هوای سوم، کوره دوار، خنک کن و دستگاه جداسازی قلیائی (کنارگذر) می‌باشد. در زیر ارقام و اصلاحات زیادی ارائه شده است و مقادیر مواد، گاز، هوا، سوخت، کلینکر و ... همگی بر مبنای یک کیلوگرم می‌باشند.

مقدار ۱/۶۸ کیلوگرم مواد با درجه حرارت ۵۰ درجه سانتیگراد وارد پیش گرمکن می‌شود و پس از طی مسیر سیکلون‌ها، کلساینر، کوره و خنک کن، بصورت کلینکر با وزن یک کیلوگرم و درجه حرارت ۸۰ سانتیگراد خارج می‌شود. مقدار هوای ورودی به خنک کن ۲/۳ متر مکعب است که ۰/۳۶ متر مکعب آن بعنوان هوای ثانویه، ۰/۵۴ متر مکعب آن بعنوان هوای سوم (میانی-ثالیثه) و ۱/۴ متر مکعب آن به صورت هوای اضافی از خنک کن خارج می‌شود. ۴۰ درصد سوخت مصرفی در مشعل اصلی کوره و ۶۰ درصد آن در کلساینر مصرف می‌شود. درصد تکلیس مواد در کلساینر ۹۰ درصد است. درجه حرارت کلینکر خروجی از کوره ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، گازهای خروجی از کوره ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد، گازهای خروجی از سیکلون‌ها بترتیب ۸۷۰ و ۷۵۰ و ۵۵۰ و ۳۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشند. درصد اکسیژن گازهای عقب کوره ۲ درصد است و حاوی مقدار

قابل توجهی مواد قلیائی هستند. مقدار ۰/۳۲ متر مکعب از گازهای خروجی از کوره وارد دستگاه جداسازی مواد قلیائی یا کنارگذر (Alkaly Bypass) شده و مقدار ۰/۰۲ کیلوگرم مواد قلیائی از آن جدا می‌گردد. در این دستگاه ۰/۵۴ متر مکعب هوای محیط برای پائین آوردن درجه حرارت گازهای خروجی از کوره و انجماد بخارات مواد قلیائی استفاده می‌شود. مقدار گازهای خروجی از پیش گرمکن به سمت آسیاب مواد ۱/۳۴ متر مکعب است و با درجه حرارت ۳۵۰ درجه سانتیگراد حاوی ۰/۱ کیلوگرم مواد برگشتی می‌باشد.



کوره دوار با پیش گرمکن سیکلونی



کوره دوار با خنک کن ساتلایتی درانتهای آن



مشعل کوره دوار سیمان

خنک کن کلینکر

درجه حرارت کلینکر خروجی از کوره حدود ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد است و این مقدار حرارت موجود در کلینکر بوسیله جریان هوای سرد بازبایی می‌شود. سپس کلینکر خنک شده (تا حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد) راهی انبار کلینکر می‌گردد. بخشی از هوای گرم شده از طریق کانال هوای سوم بسمت کلساینر می‌رود و بخشی دیگر وارد کوره می‌شود و اکسیژن مورد نیاز سوخت را تامین می‌کند.



خنک کن کلینکر گریته

خرد کن و قیف سنگ کچ

به کلینکر خروجی از کوره حدود ۴ درصد سنگ گچ افزوده می‌شود و سپس در آسیاب سیمان پودر می‌گردند. قبلاً سنگ گچ (گچ خام) در خرد کن جداگانه‌ای به اندازه‌های کمتر از ۴ سانتیمتر خرد شده و سپس در قیف مربوطه ذخیره شده است. سرعت ترکیب پودر کلینکر با آب بسیار شدید است و بهمین خاطر از سنگ گچ برای کنترل این ترکیب و گیرش سیمان استفاده می‌شود.

آسیاب سیمان

از طریق دو نوار تغذیه مجهز به سیستم توزین، سنگ گچ خرد شده و کلینکر وارد آسیاب سیمان گلوله‌ای می‌شوند و پس از پودر شدن، پودر حاصله (سیمان) از طریق بالابر کاسه‌ای و هوایی (الواتور و ایرلیفت) به سیلوهای ذخیره سیمان فرستاده می‌شود. در دهه اخیر استفاده از آسیاب‌های غلتکی برای پودر کردن کلینکر و تولید سیمان مرسوم شده است؛ از جمله در پروژه‌های سیمان تهران و فراز فیروزکوه برای دپارتمان آسیاب سیمان، آسیاب‌های غلتکی خریداری شده است.



آسیاب سیمان گلوله‌ای

سیلوهای سیمان و بارگیرخانه

با توجه به ظرفیت تولید کارخانه تعدادی سیلوی بتونی جهت ذخیره سیمان در نظر گرفته می‌شود. سپس سیمان بکمک دستگاه‌های بارگیری سیمان فله یا بسته بندی و پر شدن در کیسه بارگیری شده و از کارخانه صادر می‌گردد. وسیله حمل سیمان از کارخانه می‌تواند کامیون، واگن، قطار و یا کشتی باشد. چگونگی حمل بستگی به موقعیت کارخانه و محل مصرف دارد.



بارگیری کیسه



بارگیری فله