

## بررسی تاثیر اسیدهای چرب بر روی مقاومت فشاری بتن و قابلیت خردایش سیمان

ترجمه و تنظیم: فریدون رحمانی<sup>۱</sup>، محسن یعقوبی<sup>۲</sup>

۱- مدیر تولید شرکت سیمان اردستان

۲- کارشناس ارشد تولید شرکت سیمان اردستان

### چکیده:

در صنعت سیمان مصرف بالای انرژی در طی عملیات خردایش کلینکر گزارش شده است. به منظور کاهش در مصرف انرژی، بعضی محصولات باطله به عنوان کمک سایش مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق، تاثیر روغن گل آفتابگردان ( $SO$ )، اسید اولئیک ( $OA$ )، اسید استئاریک ( $SA$ )، اسید میریستیک ( $MA$ ) و اسید لوریک ( $LA$ ) بر روی نرمی و مقاومت سیمان مورد آزمایش قرار گرفته است. این کمک سایشها در نسبتهای مشخص بسته به وزن کلینکر سیمان افزوده شده و عملیات خردایش در شرایط مشابه در زمانهای معین انجام شده است.

همه اسیدهای چرب در مقایسه با سیمان بدون افزودنی، نرمی سیمان را افزایش می دهند.  $SO$  و  $OA$  به طور چشمگیری مقاومت سیمان را کاهش داده اند،  $LA$  نیز تا حد کمتری باعث کاهش در مقاومت شده است و  $SA$  به طور حتم مطابق با سیمان معمولی باعث افزایش آن شده است. اما  $MA$  مقاومت سیمان را همانند  $SA$  دچار تغییر نکرده است. بعلاوه کوتینگ گلوله ها به طور نامساعدی بر روی خردایش کلینکر تاثیر گذاشته است.

کلمات کلیدی: نرم کنی، کلینکر سیمان، مقاومت فشاری، سطح مخصوص، اسیدهای چرب

## ۱- مقدمه

در صنعت سیمان، مقدار زیادی از انرژی الکتریکی صرف عملیات خردایش مواد خام و کلینکر می شود. به دلیل کمبود در منابع موجود و افزایش هزینه های انرژی، لازم است تا توجه خود را به آیتم هزینه جلب کنیم. در صنعت سیمان برای کاهش در مصرف انرژی، از کمک سایشها استفاده می شود. دسته های مهمی از کمک سایشهای شیمیایی در طی عملیات خردایش برای حذف یا کاهش پدیده توده ای شدن و متراکم شدن مواد استفاده شده اند. در صنعت سیمان تعداد زیادی از مواد به عنوان کمک سایش استفاده می شوند. این مواد شامل مواد جامد مثل گرافیت، مواد مایع اولئورزینوس، جامدهای بخار شونده و بخارها می باشد. در مورد استفاده از این مواد افزودنی، مطالعات و تحقیقهای جالبی در مقالات صورت گرفته است. در میان این مطالعات Serafine و Fagerholt گزارش کردند که تری اتانول آمین و فنول سبب افزایش ظرفیت آسیا و سطح مخصوص بلین سیمان می شوند. Lange آشکار ساخت که استفاده از دی اتیلن گلیکول خردایش سیمانهای پرتلند بنائی را تسهیل می کند. Schenker دریافت که افزودن ۰,۴٪ وزنی محصول تقطیر شونده تری متیلو پروپان به ترکیب سیمان استاندارد باعث بهبود سطح بلین سیمان می شود. Marek و Nikel خبر دادند که نرم کنی سیمان با افزودن اسید فنوسولفونیک یا اسید اتیل بنزن ادیسولفونیک محصولی با افزایش سطح مخصوص تقریباً ۱۰٪ تولید می کند.

Surana و Joshi گزارش کردند که خردایش نمونه ای متشکل از کلینکر سیمان، رس چینی و گچ، با افزودن ۰,۵٪ urea در محلول مایع، محصولی با سطح مخصوص  $755 \text{ cm}^2/\text{gr}$  بیشتر از سیمان بدون افزودنی ایجاد می نماید. kim تاثیر متیل الکل، اتیل الکل، استن، بنزن، دی اتیل اتر را بر روی خردایش کلینکر در آسیای سیمان مورد بررسی قرار داد و فهمید که متیل و اتیل الکل باعث کاهش در مصرف انرژی شده و همه مواد افزودنی باعث کاهش در مقاومت فشاری محصول می شوند.

Shakhbaziyan و Mikhaelyan اثر مواد افزودنی متشکل از کربن فعال و استات روی را بر روی سطح مخصوص کلینکر خردایش شده آنالیز کردند. علاوه بر این، ۰,۵-۰,۸٪ مواد آبران بر اساس وزن کلینکر، همانند اولئات کلسیم، نفتنات، لوریت، استئارات یا پالمنات یا اسیدهای آزاد در طی عملیات خردایش کلینکر-گچ به عنوان مواد افزودنی استفاده شد. اما ممکن است بعضی از آنها سبب تاخیر در گیرش سیمان شوند. به علاوه، Hekal و همکاران خصوصیات مکانیکی و فیزیکوشیمیایی خمیرهای سیمانهای پرتلند سخت شونده متشکل از ترکیبات آبران را آزمایش کردند. علاوه بر آن، ویژگی های ضد آبی پلیمرهای تنظیم شده با خمیر سیمان پرتلند توسط Saija مورد مطالعه قرار گرفته است. در کنار این مراجع،

هدف اصلی این تحقیق، بررسی تاثیرات روغن گل آفتابگردان (SO)، اسید اولئیک (OA)، اسید استئاریک (SA)، اسید میریستیک (MA) و اسید لوریک (LA) بر روی نرمی و مقاومت سیمان نرمال است.

## ۲- آزمایشات

### ۱-۲- مواد

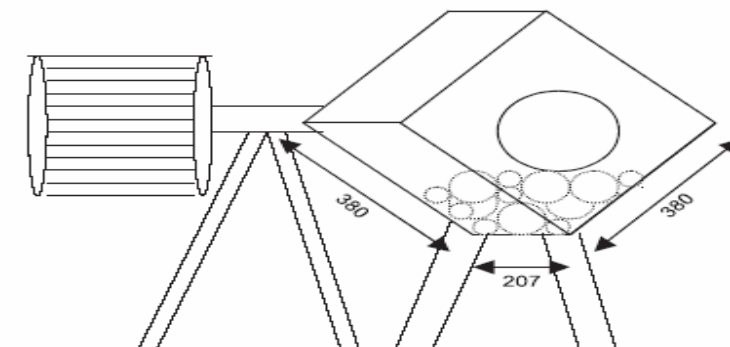
روغن گل آفتابگردان (SO)، اسید اولئیک (OA)، اسید استئاریک (SA)، اسید میریستیک (MA) و اسید لوریک (LA) از صنایع شیمیایی Alemdar ، Gebbs ترکیه تهیه شده اند. همه افزودنی های خردایش مورد استفاده در این مطالعه، جزئی منابع قابل تجدید و ارزان بوده و اغلب از منابع طبیعی تهیه می شوند. برای مثال اسید استئاریک، سخت، سفید، جامد شبه روغن، با فرمول شیمیایی  $CH_3(CH_2)_{16}COOH$  و نقطه ذوب  $69^{\circ}C$  می باشد. منبع تهیه این ماده چربی و روغن سبزیجات می باشد. اسید میریستیک یک جامد کریستالین سخت با فرمول ترکیبی  $CH_3(CH_2)_{12}COOH$  بوده که در دمای  $58^{\circ}C$  ذوب می شود. این ماده از روغن نارگیل به دست می آید. اسید لوریک در درصد بالایی از روغن نارگیل و مغز میوه های گردویی مناطق گرمسیری به دست می آید. ماده مذکور، اسیدی اشباع با ترکیب  $CH_3(CH_2)_{10}COOH$  بوده و در  $44^{\circ}C$  ذوب می شود. اسید اولئیک که در اغلب چربیها و روغن های طبیعی موجود است دارای ترکیبی با فرمول  $CH_3(CH_2)_7 : CH(CH_2)_7COOH$  می باشد. روغن گل آفتابگردان نیز شامل ۶۶٪ اسید لینولئیک، ۲۳٪ اسید اولئیک، ۴٪ اسید استئاریک و ۶٪ اسید پالماتیک است. ترکیب شیمیایی کلینکر سیمان و خصوصیات گلوله ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول (۱)- آنالیزهای شیمیایی و خصوصیات مواد

Chemical analysis and properties of materials				
Cement clinker		The size distribution of the balls		
Components	wt. %	Diameter (mm)	Total ball weight (kg)	Total ball number
SiO <sub>2</sub>	22.18	60	4.343	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.57	50	2.541	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.56	40	1.540	6
CaO	65.76	30	1.689	16
MgO	1.22	20	4.329	154
SO <sub>3</sub>	0.45	10	8.830	771
Cl <sup>-</sup>	0.0140			
Loss on ignition	0.31			
Na <sub>2</sub> O	0.22			
K <sub>2</sub> O	1.03			
TiO <sub>2</sub>	0.28			
Free CaO	1.2			
Hydraulic module	2.1			
Silicate module	2.429			
Alumina module	1.563			
Lime standard	92.185			
C <sub>3</sub> S	49.51			
C <sub>2</sub> S	25.13			
C <sub>3</sub> A	8.58			
C <sub>4</sub> AF	10.65			

## ۲-۲- روش انجام

در هر آزمایش وزن کلی ۲۰۰۰ گرم مخلوط به عنوان شاخص مورد استفاده قرار گرفت. مخلوط ۹۵٪ کلینکر (1900gr) و ۵٪ سنگ آهک (100gr) در آسیاب سیمان قرار گرفت. حجم فضای کلی آسیای گلوله ای  $29.9 \text{ cm}^3$  بود. حجم فضای اشغال شده آسیا توسط گلوله ها نیز ۱۷٪ است. سرعت گردش آسیا و زمان خردایش به ترتیب 47 rpm و 45 min انتخاب شده اند. ترکیب و ابعاد آسیای جعبه ای در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱) - تصویر آسیای جعبه ای

## ۲-۲-۱- تعیین نرمی

نرمی محصولات به دست آمده از درصد باقیمانده ۱۰ گرم از نمونه سیمان نرم شده بر روی سه الک با اندازه دهانه شکاف ۰٫۴۵ ، ۰٫۰۹ ، ۰٫۰۷۵ و ۰٫۰۷۵ میلیمتر مطابق با استاندارد ASTM C430-96 تعیین شد.

## ۲-۲-۲- تعیین دانسیته

به منظور تعیین دانسیته، مقدار m گرم از سیمان خردایش شده را درون ظرف نمونه خالی کرده، سپس گاز هلیوم از طریق یک سیستم بسته که به یک مولتی پیگنومتر متصل است، عبور داده می شود. (مدل M VP-1) بعد از آنکه

حجم نمونه محاسبه شد، دانسیته از فرمول  $\rho = \frac{m}{V}$  بر طبق استاندارد ASTM C 188-95 تعیین می شود.

## ۲-۲-۳- تعیین سطح بلین

سطح مخصوص نمونه ها با دستگاه بلین، نوع ZZB/PC-MT مطابق با استاندارد ASTM C 204 به دست آمد.

## ۳-۳-۴- تعیین روانی

۳۰۰ گرم از سیمان نرم شده و ۷۵ گرم آب شیر در یک میکسر (Mixer) به مدت ۳ دقیقه با هم ترکیب می شوند. سپس خمیر تشکیل شده را در یک ظرف که به شکل مخروط ناقص است خالی کرده و به آن شکل می دهیم. نوک سوزن بر روی سطح خمیر سیمان فرو رفته و اجازه می دهیم تا سوزن آزادانه در ملات حرکت کند. اگر میزان آب مصرف شده به منظور تعیین روانی سیمان نرمال کافی باشد، سوزن باید در مدت زمان ۳۰ ثانیه در فاصله ۵ تا ۷ سانتیمتری از شیشه قرار گیرد. با انجام این آزمایش میزان آب مورد نیاز برای سیمان تعیین می شود. این آزمایش توسط دستگاه ویکات متشکل از یک سوزن استوانه ای مطابق با استاندارد ASTM C 187-98 انجام پذیر است.

#### ۵-۲-۲- تعیین زمان گیرش اولیه و ثانویه

این آزمایش با فرورفتن سوزن در نمونه تهیه شده از ملات در ارتفاع معینی مطابق با استاندارد -ASTM C 191 01a انجام می شود. پس از آنکه میزان آب لازم برای تهیه ملات سیمان مشخص شد، نمونه تهیه شده برای این کار را در اتاق رطوبت گذاشته و هر ۵ دقیقه اجازه می دهیم تا سوزن آزادانه در خمیر سیمان فرو رود. این کار با ید با تغییر مکان سوزن انجام شود. در زمانی که سوزن در فاصله 3-5mm از صفحه شیشه ای قرار گرفت. گیرش اولیه خمیر شروع شده است. این زمان به عنوان زمان گیرش اولیه یادداشت می شود. به منظور تعیین گیرش ثانویه نیز مخروط محتوی خمیر سیمان را برگردانده و هر ۱۵ دقیقه یکبار افتادن سوزن را بر روی نمونه امتحان می کنیم . در صورتی که سوزن بتواند در فاصله 1mm زیر سطح قرار گیرد گیرش ثانویه تعیین شده است.

#### ۶-۲-۲- تعیین مقاومت فشاری

برای انجام این آزمایش یک واحد سیمان شامل کمک سایش، با یک واحد ماسه و یک و نیم واحد آب ترکیب می شود. سپس خمیر حاصله در یک قالب منشوری به ابعاد ۴۰\*۴۰\*۱۶۰ mm قرار داده می شود. قالبها در یک اتاق با دمای ۲۰<sup>0</sup> و رطوبت نسبی ۶۰٪ به مدت ۲۴ ساعت نگهداری می شود، سپس در آب شیر ۲۰<sup>0</sup> برای ۲، ۷ و ۲۸ روز نگهداری می شوند. پس از سپری شدن زمان، نمونه های منشوری شکل، توسط دستگاه Toni Technik/Toni Norm مطابق با استاندارد EN 196-1 ترک برداشته و شکسته می شوند.

#### ۳- نتایج و بحث

به خوبی مشخص است که نرمی سیمان پارامتری مهم است و افزایش آن سبب بهبود بهتر مقاومت شده است. به هر حال پارامتر نرمی بسته به عواملی همچون ذخیره انرژی و ملاحظات اقتصادی در صنعت است. نکته مهم دیگر در فرایند خردایش استفاده از افزودنیهای مازاد بر مصرف است که از یک سو مصرف انرژی را بالا برده و از سوی دیگر بر روی خصوصیات سیمان تأثیرات منفی باقی می گذارد. بنابراین انتخاب مقدار بهینه افزودنی امری لازم است.

مقدار آب، زمان گیرش، انبساط حجمی خمیر سیمان و دانسیته سیمان نرم شده در جدول ۲ نشان داده شده است.

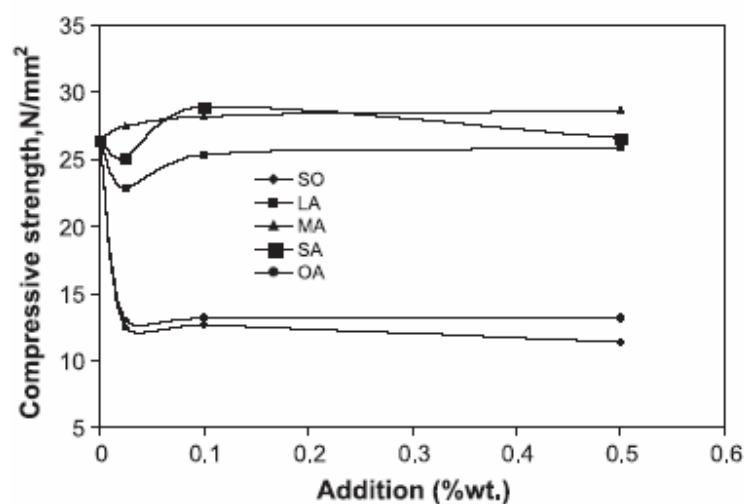
The physical properties of the cement mixes

Admixture (%)	Cement (%)	Water (%)	Setting time (h:min), final	Volume expansion (mm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
0	100.0000	26.0	3:03	0	3.15
0.0125 LA	99.9875	27.3	3:05	—	3.14
0.5000 LA	99.5000	32.5	3:55	1	3.09
0.0125 MA	99.9875	27.0	2:55	—	3.15
0.5000 MA	99.5000	32.5	3:40	1	3.09
0.0250 SA	99.9750	26.3	2:45	1	3.13
0.1000 SA	99.9000	26.8	2:47	2	3.11
0.1500 SA	99.8500	27.0	3:13	1	3.08
0.2000 SA	99.8000	27.3	3:19	2	3.09
0.3000 SA	99.7000	28.3	3:23	2	3.09
0.5000 SA	99.5000	31.3	3:45	1	3.10
0.0250 SO	99.9750	27.0	3:10	1	3.13
0.2000 SO	99.8000	28.5	3:34	2	3.10
0.3000 SO	99.7000	28.8	4:06	3	3.09
0.5000 SO	99.5000	30.8	4:10	2	3.11
0.0250 OA	99.9750	27.5	3:10	—	3.15
0.1000 OA	99.9000	30.0	3:55	—	3.14
0.2000 OA	99.8000	31.3	4:00	—	3.13
0.5000 OA	99.5000	32.5	4:10	—	3.12

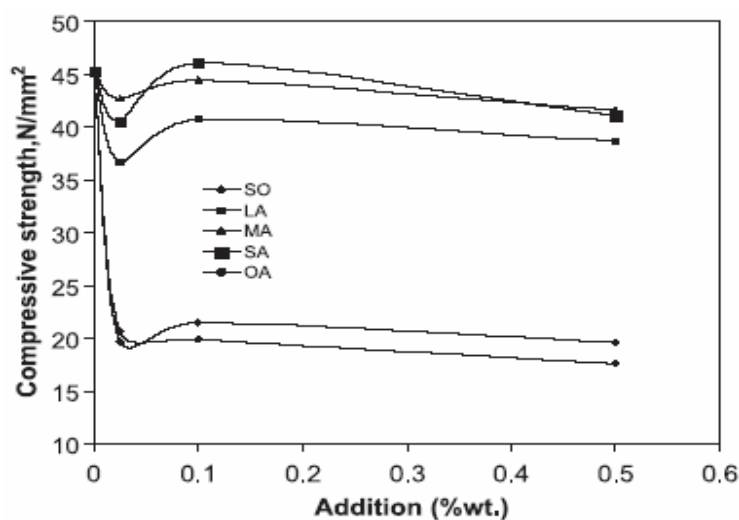
جدول (۲) - خصوصیات فیزیکی ترکیبات سیمان

همانطور که از نتایج استنباط می شود با افزایش ترکیب، درصد آب مورد نیاز برای خمیر سیمان و زمان گیرش افزایش می یابد، اما دانسیته ها کاهش می یابد. در حالیکه درصد آب و زمان گیرش نهایی (ثانویه) برای سیمان نرمال به ترتیب ۲۶،۰٪، ۳ ساعت و ۳ دقیقه است این مقادیر برای سیمانی با افزودنی ۰،۵٪ OA به ترتیب ۳۲،۵٪ و ۴ ساعت و ۱۰ دقیقه است. به هر حال تفاوت زیادی بین مقادیر انبساط حجمی گزارش نشد. از کاهش مقاومت و خصوصیات فیزیکی می توان نتیجه گرفت که واکنش هیدراسیون بین سیمانهای خردایش شده به دلیل نفوذ این مواد در بین تخلخل و شکافهای اجزای سیمان کاهش یافت. گذشته از این، نامحلول بودن این مواد افزودنی در کاهش واکنشهای هیدراسیون موثر است.

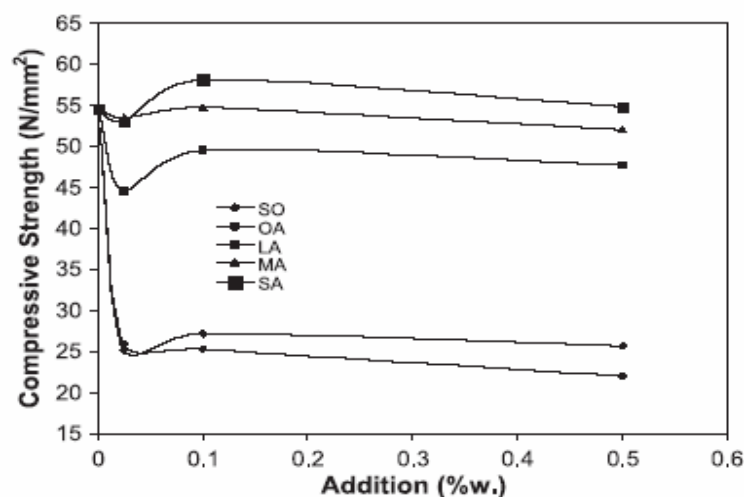
شکل ۲، ۳ و ۴ تفاوت مقاومت های فشاری را در مقابل درصد وزنی مواد افزودنی در زمانهای ۲، ۷، و ۲۸ روزه نشان می دهد.



شکل (۳) - مقاومت فشاری نمونه های بتن در ۲ روز



شکل (۴) - مقاومت فشاری نمونه های بتن در ۷ روز



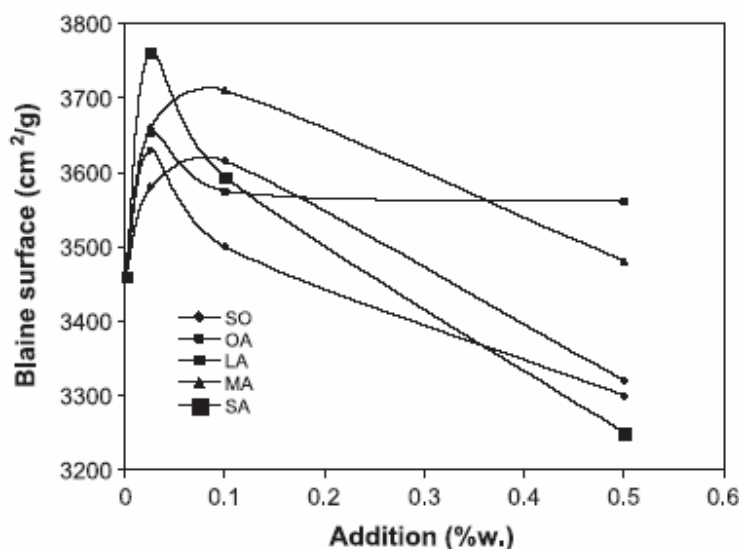
شکل (۲) - مقاومت فشاری نمونه های بتن در ۲۸ روز

افزودن روغن آفتابگردان و اسید اولئیک مقاومت فشاری بتن را تقریباً ۵۰٪ کاهش می دهد. شیب تند کاهش مقاومت فشاری بتن پس از افزودن این مواد جالب است. روغن گل آفتابگردان شامل مقادیر مهمی از روغن های غیر اشباع مثل اسید اولئیک و اسید لینولئیک است که دارای پیوندهای دوگانه می باشند. دلیل کاهش شدید مقاومت در مقاومت فشاری در اثر وجود باندهای دوگانه در ساختار مولکولی اسیدهای چرب توجیه می شود. این باندهای دوگانه در طی آزمایشات فوق با اکسیژن موجود در آب شیر ترکیب شده و اکسیداسیون آنها، سبب ایجاد ترک و شکاف در ساختار بتن می شود. بنابراین واضح است که امکان استفاده از اسیدهای غیر اشباع به عنوان افزودنی به سیمان وجود ندارد.

بعلاوه، همانگونه که از شکل‌های ۲، ۳ و ۴ بر می آید اسید اولئیک مقاومت فشاری بتن نرمال را بیش از روغن گل آفتابگردان کاهش می دهد. هنگامی که مقدار اسیدهای چرب کاهش می یابد، مقاومت فشاری سیمان افزایش می یابد. اسید لوریک ، مقاومت سیمان را در درجات کمتری نسبت به روغن گل آفتابگردان و اسید اولئیک کاهش می دهد.

همچنین شکل ۲، ۳ و ۴ نشان می دهد که اسید میریستیک و اسید استئاریک مقاومت فشاری سیمان را افزایش می دهند.

اسید میریستیک و اسید استئاریک مقاومت فشاری را افزایش می دهند. بین این دو ترکیب اشباع، SA در دوز ۰،۱٪ وزنی مقاومت فشاری را به میزان  $58.1 \frac{N}{mm^2}$  بالا می برد. به عنوان نتایج عملی این آزمایشات، معلوم شد، هنگامی که تعداد اتم های کربن در زنجیره مولکولی اسید چرب اشباع افزایش می یابد، با اثر گذاری مثبت، مقاومت سیمان را افزایش می دهد. در دامنه ۰،۵٪-۰،۱٪ وزنی، MA و SA مقاومت بتن را کاهش می دهند. رویه نمودار شکل ۳، مانند شکل ۲ است. به استثنای افزودنیهای دیگر، MA و SA مقادیر مقاومت‌های ۲ روزه را نسبت به بتن معمولی بیشتر افزایش می دهند. در شکل ۴ ، به جز سیمان تهیه شده با ۰،۱٪ افزودنی ، مقاومت فشاری مابقی افزودنیها، مقادیر پایینی را به خود اختصاص داده است. شکل ۵ نیز رابطه بین مقدار افزودنی و سطح مخصوص را نشان می دهد.



شکل (۵) - سطح مخصوص سیمان با مواد افزودنی

روند نمودارهای موجود در شکل بیانگر این است که افزودن LA ، SA و OA در رنج ۰،۰۲۵٪ وزنی ، سطح مخصوص سیمان را افزایش میدهد. برای بقیه موارد، این پارامتر در ۰،۱٪ وزنی افزایش پیدا کرده، سپس کاهش می یابد. افزایش سطح بلین سیمان در ۰،۰۲۵٪ وزنی از ماده افزودنی SA به میزان ۸،۶۷٪ است. با توجه به اطلاعات فوق الذکر، افزودن ۰،۵٪ وزنی برای استفاده ، ضرورتی ندارد.



### ۳- نتیجه گیری

نتایج کاربردی آزمایشات بالا شامل موارد ذیل است:

۱- روغن های چرب غیر اشباع و بقیه اسیدهای چرب غیر اشباع، مثل اسید اولئیک، اسیدهای لینولئیک و لینولنیک، مقاومت فشاری بتن را به مقدار زیادی کاهش می دهند. روغن گل آفتابگردان و کسرهای اسیدهای چرب قابلیت استفاده، به عنوان افزودنی را ندارند.

۲- اسیدهای چرب اشباع مقاومت فشاری بتن نرمال را به ترتیب زیر افزایش می دهند:

اسید لوریک > اسید میریستیک > اسید استئاریک

با افزایش طول زنجیر اسیدهای چرب اشباع، مقاومت فشاری افزایش می یابد. در غیر این صورت اسید لوریک در مقایسه با بتن نرمال، نمی تواند به عنوان افزودنی استفاده شود.

۳- با افزودن مقادیر بهینه افزودنی به سیمان، تاثیر بر روی سطح مخصوص سیمان نرمال به صورت زیر به دست آمد:

روغن گل آفتابگردان > اسید اولئیک > اسید لوریک > اسید میریستیک > اسید استئاریک

در نتیجه اسید میریستیک و اسید استئاریک قابلیت استفاده به عنوان افزودنی را دارند.

۴- با افزودن بیش از ۰,۱٪ وزنی از مواد افزودنی، مقاومت فشاری کاهش می یابد.

منبع: