تحقیقات بتن
سال دهم، شمارهٔ دوّم
تابستان ۹۶
ص ۷۷– ۶۹
تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۲۰
تاریخ پذیرش: ۹۵/۶/۲۱

# بکارگیری لجن باقیمانده از فرآیند باطله های ذغال کارخانه زرند به عنوان ماده افزودنی به سیمان

**عبدالرضا ایرج منصوری ***
**شیمی تجزیه، استادیار پژوهشکده مهندسی مواد و متالورژی، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، ایران**
**سعید خضری پور**
**کارشناس ارشد شیمی فیزیک، رییس آزمایشگاه ها و کنترل کیفیت کارخانه سیمان ممتازان کرمان**
**مجید طهمورسی**
**مهندسی شیمی، استادیار پژوهشکده مهندسی مواد و متالورژی، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، ایران**
**بتول لشکری**
**کارشناس ارشد شیمی فیزیک، پژوهشکده مهندسی مواد و متالورژی، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، ایران**
**محمد رضا گلزاری**
**کارشناس ارشد شیمی کاربردی، پژوهشکده مهندسی مواد و متالورژی، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، ایران**

## چکیده
**در این تحقیق امکان استفاده از لجن به وجود آمده ازمرحله لیچینگ فرآیند استحصال آلومینا از باطله های کارخانه ذغالشوئی زرند به عنوان ماده افزودنی به سیمان مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به ویژگی های شیمیایی لجن مشخص شد که نمی توان از آن به عنوان مواد اولیه سیمان استفاده کرد. به همین دلیل تمام آزمایش ها بر روی بررسی امکان استفاده از لجن به عنوان یک ماده افزودنی به سیمان متمرکز گردید. در این راستا مقادیر ۲، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰٪ از لجن به سیمان تیپ ۲ (سیمان شاهد) اضافه شده و ابتدا مقادیر قلیایی، کسر وزن، آهک آزاد، و نرمی( بلین) مخلوط ها اندازه گیری شد و سپس بر اساس ASTM C 109 قالب های ملات سیمانی از آن ها تهیه گردید و گیرش اولیه و نهایی، مقاومت های فشاری سنین ۲، ۳، ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه و همچنین انبساط حجمی آن ها اندازه گیری گردید. لازم به ذکر است تمام مراحل فوق در مورد سیمان تیپ ۲ به عنوان سیمان شاهد و همچنین مخلوط ۲۰٪ پوزولان و ۸۰٪ سیمان جهت مقایسه، نیز انجام شد. همچنین مقاومت ملات های سیمانی ساخته شده در مقابل نفوذ یون کلرید بر اساس استاندارد ASTM C 1202 نیز اندازه گیری شد. نتایج به دست آمده نشان دادند که افزودن لجن تا میزان ۲۰٪ به سیمان، کاهش چندانی در مقاومت فشاری سنین مختلف ملات های سیمانی ساخته شده از آن ها نسبت به ملات سیمانی ساخته شده از سیمان شاهد نشان نمی دهد و این فاکتور در هنگام افزایش ۲۵ و ۳۰٪ لجن به سیمان به طور قابل توجهی کاهش می یابد. آزمایش های مربوط به سرعت نفوذ پذیری یون کلرید به درون ملات های سیمانی نشان دادند که پارامتر مذکور تا ۵٪ تقریباً ثابت وبرابر سیمان شاهد است. با توجه به نتایج به دست آمده، لجن فوق الذکر را می توان به سیمان تا ۲۰٪ در مواردی که نفوذ پذیری یون ها حائز اهمیت نباشد، اضافه کرد.**

**واژه‌های کلیدی: باطله ذغالشوئی، استحصال آلومینا، لجن، سیمان.**

* نویسنده مسئول: Mansouri_ai@yahoo.com

**۱- مقدمه**

باطله های کارخانه های ذغالشویی در نتیــجه فرآیندهای شستشو، تغلیظ و به طور کلی فرآوری ذغالسنگ معادن به وجود می آیند[۱]. تاسیسات کارخانه ذغالشویی زرند به منظور آماده سازی، کاهش خاکستر ذغال و شستشوی ذغال های خام استخراجی معادن اطراف زرند ایجاد شده و از سال ۱۳۵۷ شروع به کار نموده است. به طور کلی محصولات کارخانه ذغالشویی زرند شامل: کنسانتره یا ذغال با خاکستر کم(۱۲ تا ۱۳٪ خاکستر)، ذغال میانی(۲۵ تا ۳۰٪ خاکستر) وباطله(۷۰ تا ۷۵٪ خاکستر) می باشد. کنسانتره به کارخانه ذوب آهن اصفهان حمل می گردد، ذغال میانی به مصارف سوخت و تولید انرژی می رسد وباطله ها در محلی نزدیک کارخانه انباشته شده اند.از آنجائیکه آلومینا ماده ای با ارزش بوده ومیزان آن در خاکسترباطله قابل توجه می باشد(میزان این ترکیب در خاکستر باطله های کارخانه ذغالشویی زرند حدود ۲۷٪ است) و همچنین با توجه به اینکه در صد زیادی از باطله را خاکستر تشکیل داده است، استحصال آن می‌تواند یکی از راههای تبدیل باطله به محصولات مفید باشد. استحصال آلومینا از خاکستر باطله‌های کارخانه های ذغالشویی از چند دهه پیش مورد توجه پژوهشگران بوده است [۱]. اکثر محققین روش سینتر کردن خاکستر باطله با سنگ آهــک، را مورد بررسی قرار داده اند.این روش شامل مراحل: تبدیل باطله به خاکستر توسط سوزاندن مقادیر کم ذغال موجود در آن، سینتر کردن خاکستر باطله با سنگ آهک، لیچینگ سینتر تولید شده، حذف سیلیس محلول حاصل از لیچینگ و تبدیل یون آلومینیم به رسوب هیدروکسید آلومینیم و بالاخره تکلیس رسوب مذکور و تبدیل آن به آلومینا می‌باشد[۲،۱] در همین راستا در سال ۲۰۱۰ تحقیقاتی در مورد سینتر کردن خاکستر ذغال با سنگ آهک به منظور تهیه آلومینا انجام شده و پس از به دست آوردن شرایط بهینه آلومینا با راندمان ۹۰٪ از خاکستر ذغال استخراج شد[۳]. گرچه بعضی از محققین روش های دیگری را نیز مورد بررسی قرار داده اند. در سال ۲۰۱۲ آلومینای موجود در خاکستر ذغال به وسیله لیچینگ اسیدی(اسید سولفوریک) درفشار بالا استخراج شده و شرایط بهینه شامل غلظت اسید، زمان و دمای واکنش به دست آمده و آلومینیم با راندمان حدود ۸۲٪ استخراج شد [۴]. همچنین در سال ۲۰۱۴ آلومینای خاکستر ذغال توسط تکنیک تشویه (roasting) و استفاده از آمونیم هیدروژن سولفات استخراج گردید [۵]. در سال ۲۰۱۳ سینتیک بازیابی آلومینا از خاکستر ذغالسنگ طی فرآیند ذوب با هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار گرفت[۶] . با توجه به مقدار زیاد باطله های کارخانه ذغالشویی زرند که در حال حاضر حدود پانزده میلیون تن می باشد و روزانه حدود هزار تن به آنها اضافه می شود و با عنایت به مشکلات زیست محیطی ناشی از انباشته شدن این باطله ها در محلی نزدیک کارخانه ، یافتن راهی برای تبدیل این حجم عظیم باطله به محصولات مفید ضروری به نظر می رسد . بدین منظور طی تحقیقی که توسط اینجانب و همکاران انجام شد، استحصال آلومینا از خاکستر باطله های کارخانه ذغالشویی زرند به روش سینتر کردن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای هر کدام از مراحل فوق به دست آمد و تحت شرایط مذکور حدود ۷۴٪ آلومینای موجود در خاکستر باطله ها با خلوص ۹۹٪ استحصال شد[۲،۱] برای دست یافتن به شرایط بهینه مواد اولیه فرآیند سینتر، حدود ۵۸٪ سنگ آهک و کربنات سدیم به خاکستر باطله اضافه شده و به همین دلیل در مرحله لیچینگ باطله جدیدی(لجن مرحله لیچینگ) با حجم زیاد به وجود آمد. بنا بر این مشاهده شد اگر لجن لیچینگ به صورت باطله مرحله لیچینگ باقی بماند فرآیند استحصال آلومینا از باطله ها توجیه فنی و اقتصادی ندارد. بیشتر پژوهشگران پیشنهاد کرده اند که لجن لیچینگ در صنعت سیمان سازی به عنوان مواد اولیه سیمان مورد استفاده قرار گیرد. طی تحقیقی در سال ۱۹۸۷ پروسه تولید سیمان تیپ ۵ از خاکستر ذغالسنگ که آلومینای موجود درآن استحصال شده بود مورد بررسی قرار گرفت[۷]. در سال ۱۹۸۲ نیز پژوهشی در مورد بررسی روشی برای تولید سیمان و آلومینا از باطله زغال انجام شد[۸]. البته بعضی محققین در مورد استفاده مستقیم از خاکستر ذغال سنگ در تولید سیمان پژوهش هایی انجام داده اند. در همین راستا در سال ۲۰۰۶ تحقیقی در مورد استفاده از خاکستر ذغال به عنوان ماده اولیه سیمان انجام شد. در این تحقیق خاکستر ذغال ( خاکستر سوخت نیروگاه) به میزان ۶٪ به مواد اولیه سیمان اضافه شده است و نتایج نشان دادند که این مقدار افزایش تغییر چندانی در ترکیب شیمیایی مواد اولیه و همچنین فازهای عمده ی کلینکر از قبیل C2S ، C3S ، C3A و C4AF نداده و علاوه بر آن وجود کربن نسوخته در خاکستر ذغال باعث کاهش مصرف سوخت به میزان تقریبی ۴٪ می شود. بعضی از فوائد دیگر این افزایش بهبود مسائل زیست محیطی ناشی

از انباشته شدن خاکستر ذغال، احتیاج نداشتن فرآیندهای آماده سازی جهت مخلوط کردن با مواد اولیه سیمان و عدم ایجاد دمای غیر معمول در فرایند تولید سیمان می باشد [۹]. همچنین در سال ۲۰۱۱ اثر اضافه کردن درصدهای مختلف خاکستر ذغال و پودر سیلیکا به طور جداگانه به سیمان بر روی مقاومت فشاری ملات های سیمانی حاصله تحت شرایط عمل آوری مختلف، مورد بررسی قرار گرفت[۱۰]. در مطالعات کتابخانه ای انجام شده موردی که از لجن سینتر به عنوان ماده افزودنی به سیمان استفاده شود مشاهده نگردید گرچه لجن قرمز پروسه بایر(red mud) در مواردی به عنوان ماده افزودنی به سیمان به کار رفته است. لازم به ذکر است که فر آیند استحصال آلومینا از باطله ذغال به روش سینتر، شبیه پروسه بایر می باشد. در سال ۲۰۱۰ تحقیقاتی در مورد استفاده از لجن مرحله لیچینگ پروسه بایر به عنوان ماده افزودنی به ملات سیمان پرتلند انجام شد[۱۱] . باتوجه به مشخصات شیمیائی لجن مورد استفاده در این تحقیق و با عنایت به فراوانی مواد اولیه سیمان جنب کارخانه های سیمان داخل کشور تحقیق حاضر در راستای استفاده از لجن به عنوان ماده افزودنی به سیمان که احتیاج به هیچگونه آماده سازی و صرف انرژی ندارد انجام شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- تجهیزات مورد استفاده

در این تحقیق از تجهیزات زیر استفاده شد، دستگاه های: اندازه گیری مقاومت فشاری قالب های ملات سیمانیی، اندازه گیری نرمی سیمان (بلین)، اندازه گیری گیرش سیمان و اندازه گیری دانه بندی، تمامی ساخت شرکت Toni Technic آلمان. دستگاه XRD مدل D8- AdvancedBruker ساخت شرکت Bruker آلمان. دستگاه فلیم فوتو متر ساخت شرکت Jenway انگلستان.

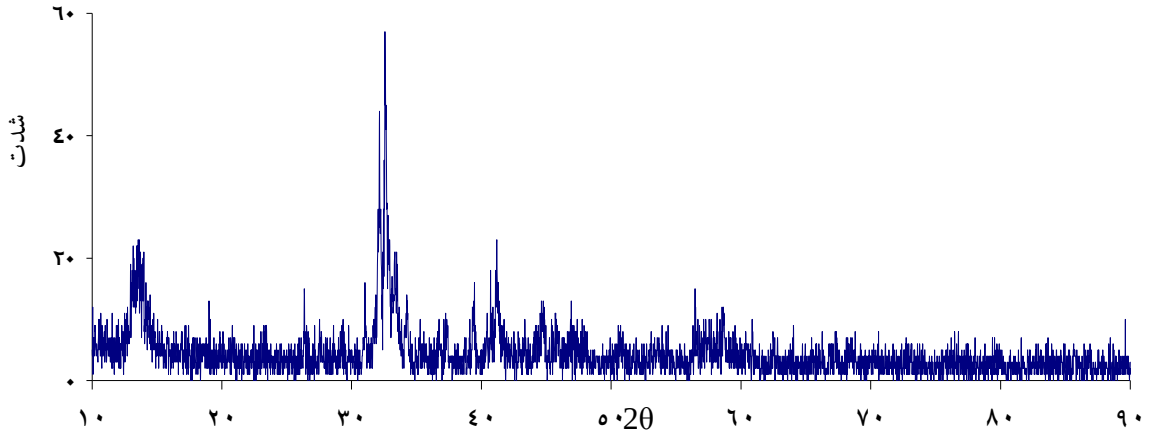
### ۲-۲- روش تحقیق

#### ۲-۲-۱- آماده سازی نمونه

نمونه به کار برده شده در این تحقیق لجن به دست آمده از مرحله لیچینگ فرآیند استحصال آلومینا از باطله های کارخانه ذغاشوئی زرند می باشد[۱]. این لجن پس از خشک شدن و اندازه گیری نرمی آن ( $۲۵۰۰\frac{cm^2}{gr}$) در تمام آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت. لجن مذکور مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفته و طیف XRD آن[۲] نیز تهیه گردید.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی لجن تولید شده در مرحله لیچینگ و پوزولان استفاده شده

| نوع نمونه | $SiO_2$% | $Al_2O_3$% | $Fe_2O_3$% | CaO% | MgO% | $SO_3$% | $K_2O$% | $Na_2O$% | L.O.I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| لجن | ۲۸/۳۷ | ۳/۱۷ | ۵/۵۵ | ۴۹/۱۰ | ۲/۵۸ | ۰/۳۲ | ۰/۳۷ | ۳/۰۶ | ۵/۰۷ |
| پوزولان | ۶۲/۲۸ | ۱۸/۸۵ | ۲/۰۵ | ۴/۴۶ | ۰/۳ | ۰/۱۸ | ۲/۳۸ | ۳/۱۴ | ۵/۳۵ |




شکل۱- الگوی پراش پرتو X لجن تهیه شده در شرایط بهینه [۲]

### ۲-۲-۲- استفاده از لجن سینتر به عنوان ماده افزودنی به سیمان

آنالیز شیمیایی لجن نشان داد (جدول ۱) که میزان بعضی از ترکیبات نظیر قلیائی نسبت به مواد اولیه سیمان در آن زیاد و میزان اکسید کلسیم کم است [۱۲] لذا نمی توان از آن مستقیماً به عنوان مواد اولیه سیمان استفاده کرد. ضمن این که با وجود فراوانی مواد اولیه تولید سیمان در نزدیکی اغلب کارخانه ها، این امر توجیه اقتصادی نیز ندارد. به همین دلائل امکان استفاده از لجن به عنوان ماده افزودنی آماده (بدون هیچ گونه آماده سازی نظیر آسیا کردن، حرارت دادن و غیره) به سیمان مورد بررسی قرار گرفت.برای این کار مقادیر ۲، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد از لجن به سیمان تیپ ۲ (به عنوان سیمان شاهد) اضافه شد و مقادیر قلیایی،کسروزن، آهک آزاد، باقیمانده روی الک ۱۷۰ مش و نرمی مخلوط ها اندازه گیری شد. این پارا مترها برای سیمان شاهد و همچنین مخلوطی از ۲۰٪ پوزولان و ۸۰٪ سیمان شاهد نیز اندازه گیری شدند. مشخصات شیمیایی پوزولان استفاده شده نیز در جدول ۱ آمده است.

### ۲-۲-۳- مشخصات فیزیکی و مکانیکی ملات های سیمانی ساخته شده

برای بررسی مشخصات فیزیکی و مکانیکی ملات های سیمانی حاصل از سیمان شاهد و مخلوط های فوق الذکر قالب هایی بر اساس استاندارد ASTM - C ۱۰۹ تهیه و پس از اندازه گیری گیرش اولیه و نهایی براساس استاندارد EN-196-3، انبساط حجمی

براساس استاندارد ASTM-C 151 مقاومت های فشاری ۲، ۳، ۷ ، ۲۸ و ۹۰ روزه آن ها بر اساس استاندارد ASTM - C ۱۰۹ اندازه گیری شد.

### ۲-۲-۴- اندازه گیری سرعت نفوذ پذیری یون کلر به درون قالب های تهیه شده ملات سیمانی از مخلوط های سیمان تیپ ۲ و لجن

از آنجائیکه یکی از خصوصیات مهم یک ملات سیمانی خوب مقاومت در مقابل نفوذ پذیری یون های مخرب به ویژه یون کلر می باشد. این موضوع نیز مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش اندازه گیری سرعت نفوذ پذیری یون کلر (Rapid Chloride Permeability Test, RCPT) بر اساس استاندارد ASTM C 1202 که سرعت نفوذ پذیری یون کلر در درون قالب بر اساس بار عبور کرده در طول دوره ۶ ساعته را نشان میدهد آزمایشی مفید می باشد. برای انجام این آزمایش مقادیر ۲، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد از لجن به سیمان تیپ ۲ (سیمان شاهد) اضافه شده و قالب هایی با ابعاد ذکر شده در استاندارد مربوطه از هر کدام از مخلوط های فوق الذکر ساخته شد و پس از ۲۸ روز با استفاده از دستگاه مربوطه، میزان شار عبوری از هر کدام از آن ها که مستقیماً متناسب با سرعت نفوذ پذیری یون کلرید به درون آن ها می باشد، اندازه گیری شد.

## ۳- نتیجه ها و بحث

با توجه به طیف XRD لجن (شکل ۱) مشاهده می شود که اغلب ترکیبات موجود در لجن عمدتاً به صورت فازهای $Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$, $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$ می باشند و چون در کلینکر سیمان نیز فازهای $3CaO.SiO_2$ و $2CaO.SiO_2$ وجود داشته و این فازها باعث واکنش هیدراتاسیون می شوند[۱۲] می توان نتیجه گیری کرد که در لجن هم واکنش های هیدراتاسیون انجام می شود و از این نظر نیز اضافه کردن لجن به سیمان مناسب است. نتایج مربوط به اندازه گیری مقادیراکسیدهای سدیم و پتاسیم، L.O.I، درصد آهک آزاد، درصد باقیمانده روی الک ۱۷۰مش و نرمی مخلوط های سیمان تیپ ۲ و لجن در جدول ۲ و مخلوط سیمان شاهد و ۲۰٪ پوزولان در جدول ۳ آورده شده است همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود دامنه تغییرات مقادیر قلیایی، کسر وزن، آهک آزاد، و دانه بندی مخلوط های دارای ۲ تا ۵٪ لجن کم بوده و بامقادیر فاکتور های فوق الذکر مربوط به سیمان شاهد نزدیک می باشند ولی دامنه تغییرات مقادیر بعضی از پارامتر های فوق در مخلوط های دارای ۱۰ تا ۳۰٪ لجن بیشترمی شود مثلاً افزایش میزان لجن به سیمان از ۵ تا ۳۰٪ باعث افزایش درصد $Na_2O$ از ۰/۸۵٪ تا۱/۴۶٪ بوده که می تواند به واسطه وجود فاز $Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$ در لجن باشد و مقدار کسر وزن نیز از ۱/۸۷٪ تا۲/۵۹٪ زیاد می شود ولی مقدار آهک آزاد از ۱/۸۴٪ به ۱/۱۶٪ کاهش پیدا می نماید و این نشان می دهد که لجن دارای مقادیر بسیار کم آهک

آزاد می باشد. مقایسه جدول های ۲ و ۳ نشان می دهد که پارامترهای مقادیر قلیائی، کسر وزن و آهک آزاد مخلوط ۲۰٪ پوزولان با مخلوط ۲۰٪ لجن تقریباً مشابه است در حالیکه میزان باقیمانده روی الک ۱۷۰ مش و نرمی مخلوط پوزولانی به مراتب بیشتر از میزان پارامتر های مشابه مربوط به مخلوط لجن می با شد. به طور کلی نتایج جدول ۲ نشان می دهند که افزایش لجن به سیمان تا ۵٪ تأثیر چندانی بر روی پارامترهای اندازه گیری شده سیمان ندارد.

مقادیر مقاومت های فشاری ۲، ۳، ۷ ، ۲۸ و ۹۰روزه، گیرش اولیه و نهایی و انبساط حجمی قالب های ملات سیمانی تهیه شده از مخلوط های سیمان تیپ ۲ و لجن در جدول ۴ و مقادیر همین پارامترها در مورد مخلوط سیمان و پوزولان در جدول ۵ آورده شده است. ضمن اینکه تغییرات مقاومت های فشاری ملات سیمانی های ساخته شده از سیمان با درصدهای مختلف لجن در شکل ۲ نیز منعکس است. همانطور که نتایج مندرج در جدول ۴ و شکل ۲ نشان می دهند مقادیر مقاومت های فشاری ۲، ۳، ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه قالب های ملات سیمانی تهیه شده از مخلوط های مربوط به ۲ تا ۲۰٪ لجن نسبت به سیمان شاهد کاهش زیادی ندارند ولی با افزایش میزان لجن به ۲۵٪ و ۳۰٪ این کاهش کاملاً مشهود و قابل توجه است به طوریکه مقاومت فشاری سنین مختلف ملات سیمانی مربوط به مخلوط ۳۰٪ لجن بیش از۳۰٪ نسبت به سیمان شاهد کاهش پیدا کرده است.

جدول ۲- مقادیر اکسیدهای سدیم و پتاسیم، L.O.I، درصد آهک آزاد، باقیمانده روی الک ۱۷۰ مش و نرمی مخلوط های سیمان تیپ ۲ و لجن

| نوع نمونه | $Na_2O$ (٪) | $K_2O$ (٪) | L.O.I (٪) | F.CaO (٪) | الک ۱۷۰مش (٪) | بلین (نرمی) ($Cm^2/gr$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| سیمان تیپ ۲ (شاهد) | ۰/۸۳ | ۰/۶۶ | ۱/۵۴ | ۱/۷۹ | ۰/۹ | ۳۱۱۰ |
| سیمان تیپ ۲ + ۲٪ لجن | ۰/۸۱ | ۰/۶۳ | ۱/۵۷ | ۱/۹۰ | ۱/۲ | ۳۰۱۵ |
| سیمان تیپ ۲ + ۳٪ لجن | ۰/۸۴ | ۰/۶۷ | ۱/۵۷ | ۱/۸۴ | ۱/۳ | ۳۰۹۰ |
| سیمان تیپ ۲ + ۵٪ لجن | ۰/۸۵ | ۰/۵۹ | ۱/۸۷ | ۱/۸۴ | ۱/۵ | ۳۰۸۶ |
| سیمان تیپ ۲ + ۱۰٪ لجن | ۱/۰۴ | ۰/۶۳ | ۱/۸۹ | ۱/۶۳ | ۱/۹ | ۳۰۵۷ |
| سیمان تیپ ۲ + ۱۵٪ لجن | ۱/۱۶ | ۰/۶۱ | ۲/۳۰ | ۱/۵۹ | ۲/۲ | ۳۰۴۰ |
| سیمان تیپ ۲ + ۲۰٪ لجن | ۱/۲۷ | ۰/۶۲ | ۲/۰۱ | ۱/۵۴ | ۲/۶ | ۳۰۴۷ |
| سیمان تیپ ۲ + ۲۵٪ لجن | ۱/۳۸ | ۰/۵۹ | ۲/۲۵ | ۱/۲۸ | ۲/۷ | ۳۰۱۶ |
| سیمان تیپ ۲ + ۳۰٪ لجن | ۱/۴۶ | ۰/۵۷ | ۲/۵۹ | ۱/۱۶ | ۲/۹ | ۲۹۰۰ |

جدول ۳- مقادیر اکسیدهای سدیم و پتاسیم، L.O.I، درصد آهک آزاد، باقیمانده روی الک ۱۷۰ مش و نرمی مخلوط سیمان تیپ ۲ و ۲۰٪ پوزولان

| نوع نمونه | $Na_2O$ (٪) | $K_2O$ (٪) | L.O.I (٪) | F.CaO (٪) | الک ۱۷۰مش (٪) | بلین (نرمی) ($Cm^2/gr$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| سیمان تیپ ۲ +۲۰٪ پوزولان | ۱/۳۲ | ۰/۶۰ | ۲/۲۷ | ۱/۳۴ | ۴/۳ | ۳۶۷۰ |

مقایسه نتایج به دست آمده در جدول های ۴ و ۵ نشان می دهد که مقاومت های فشاری مربوط به ملات های سیمانی ساخته شده ازافزایش ۲۰٪ لجن به سیمان بیشتر از همین پارامتر مربوط به ملات سیمانی ساخته شده از افزایش ۲۰٪ پوزولان به سیمان تا زمان ۲۸ روزه می باشد. ولی مقاومت فشاری ملات سیمانی پوزولانی ۹۰ روزه از ملات سیمانی ساخته شده از ۲۰٪ لجن و سیمان شاهد با همین سن، کمی بیشتر است. افزایش مقاومت فشاری ملات سیمانی ۲۰٪ پوزولان، ملات سیمانی ۲۰٪ لجن و ملات سیمانی ۲۰٪ سیمان شاهد از سن ۲۸ روز تا سن ۹۰ روز نشان می دهد که افزایش درصد مقاومت ملات سیمانی ۲۰٪

پوزولان در این مدت از دو ملات سیمانی دیگر بیشتر است که این موضوع با خواص ملات سیمانی پوزولانی مطابقت داشته [۱۳] و از طرفی گویای این است که لجن رفتاری کاملا شبیه پوزولان ندارد. اما درصد افزایش مقاومت ملات سیمانی ۲۰٪ لجن و ملات سیمانی سیمان شاهد تقریباً یکسان هستند. مقادیر گیرش اولیه و نهائی نمونه های ملات سیمانی ساخته شده تقریباً ثابت است و این امر می تواند ناشی از نبودن ترکیبات و فاز های مؤثر بر گیرش در لجن باشد. مقادیر انبساط حجمی نمونه های ملات سیمانی ساخته شده نیز در محدوده قابل قبول می باشند، با توجه به مقدار کم آهک آزاد در لجن و همچنین مقدار مناسب اکسید منیزیم در آن که هر دو در میزان انبساط حجمی نقش عمده ای دارند، این نتیجه قابل انتظار است [۱۲].

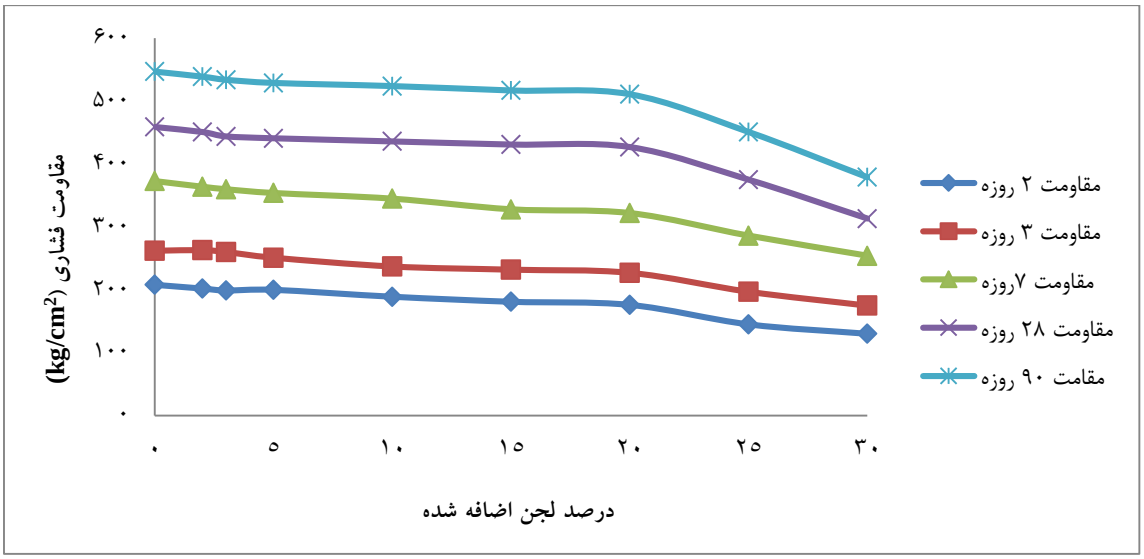
جدول ۴- مقادیر مقاومت های فشاری ۲، ۳، ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه، گیرش اولیه و نهایی و انبساط حجمی قالب های ملات سیمانی تهیه شده از مخلوط های سیمان تیپ ۲ و لجن

| نوع نمونه | مقاومت فشاری ($kg/cm^2$) | | | | | گیرش (دقیقه) | | انبساط حجمی (٪) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ۲ روزه | ۳ روزه | ۷ روزه | ۲۸ روزه | ۹۰ روزه | اولیه | نهایی | |
| سیمان تیپ ۲ (شاهد) | ۲۰۸ | ۲۶۲ | ۳۷۳ | ۴۵۹ | ۵۴۷ | ۱۳۰ | ۱۸۰ | ۰/۱۷ |
| سیمان تیپ ۲ + ۲٪ لجن | ۲۰۲ | ۲۶۳ | ۳۶۴ | ۴۵۱ | ۵۳۹ | ۱۳۴ | ۱۸۰ | ۰/۱۸ |
| سیمان تیپ ۲ + ۳٪ لجن | ۱۹۹ | ۲۶۰ | ۳۶۰ | ۴۴۴ | ۵۳۴ | ۱۳۰ | ۱۸۰ | ۰/۱۷ |
| سیمان تیپ ۲ + ۵٪ لجن | ۲۰۰ | ۲۵۱ | ۳۵۴ | ۴۴۱ | ۵۲۹ | ۱۳۴ | ۱۸۵ | ۰/۱۷ |
| سیمان تیپ ۲ + ۱۰٪ لجن | ۱۸۹ | ۲۳۷ | ۳۴۵ | ۴۳۶ | ۵۲۴ | ۱۳۹ | ۱۸۱ | ۰/۱۶ |
| سیمان تیپ ۲ + ۱۵٪ لجن | ۱۸۱ | ۲۳۲ | ۳۲۸ | ۴۳۱ | ۵۱۷ | ۱۳۲ | ۱۸۴ | ۰/۱۵ |
| سیمان تیپ ۲ + ۲۰٪ لجن | ۱۷۶ | ۲۲۷ | ۳۲۲ | ۴۲۷ | ۵۱۱ | ۱۳۵ | ۱۸۵ | ۰/۱۴ |
| سیمان تیپ ۲ + ۲۵٪ لجن | ۱۴۵ | ۱۹۷ | ۲۸۶ | ۳۷۵ | ۴۵۱ | ۱۳۵ | ۱۸۵ | ۰/۱۴ |
| سیمان تیپ ۲ + ۳۰٪ لجن | ۱۳۰ | ۱۷۵ | ۲۵۴ | ۳۱۳ | ۳۷۹ | ۱۴۰ | ۱۹۰ | ۰/۱۴ |

جدول ۵- مقادیر مقاومت های فشاری ۲، ۳، ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه، گیرش اولیه و نهایی و انبساط حجمی قالب های ملات سیمانی تهیه شده از مخلوط سیمان تیپ ۲ و ۲۰٪ پوزولان

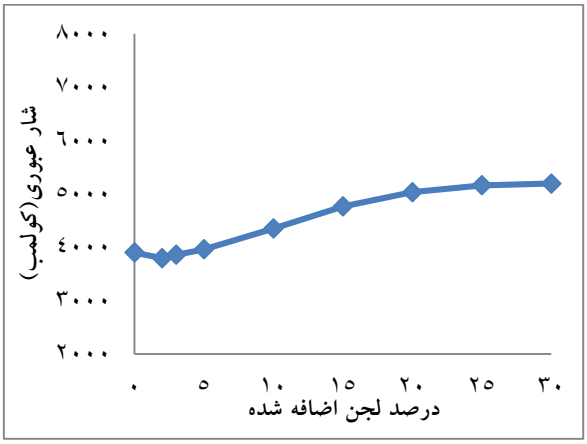
| نوع نمونه | مقاومت فشاری ($kg/cm^2$) | | | | | گیرش (دقیقه) | | انبساط حجمی (٪) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ۲ روزه | ۳ روزه | ۷ روزه | ۲۸ روزه | ۹۰ روزه | اولیه | نهایی | |
| سیمان تیپ ۲ +۲۰٪پوزولان | ۱۵۹ | ۲۰۳ | ۳۰۱ | ۳۹۹ | ۵۲۱ | ۱۴۰ | ۱۹۰ | ۰/۱۱ |

تأثیر مقادیر مختلف لجن اضافه شده به سیمان تیپ ۲ (سیمان شاهد) بر روی شار عبوری از قالب های ساخته شده از مخلوط آنها در شکل ۳ آورده شده است نتایج شکل فوق گویای این نکته است که شار عبوری با افزایش ۲ تا ۳٪ لجن نسبت به نمونه شاهد به طور جزئی کاهش و با افزایش آن تا ۵٪ به مقدار کم افزایش پیدا کرده است (شاید هم بتوان گفت نوسان کم مقادیر رسانائی الکتریکی تا ۵٪ در اثر خطای آزمایش بوده و تا ۵٪ این پارا متر تقریباً تغییر نکرده است). لیکن با افزایش مقدار لجن از ۵ تا ۱۵٪ با شیب نسبتاً زیادی افزایش پیدا کرده و بعد از آن با شیب کمتری زیاد می شود. می دانیم که نفوذ یون ها از جمله یون کلر به درون ملات سیمانی بستگی به خلل و فرج ملات سیمانی به خصوص کانال های موئین به هم پیوسته دارد[۱۴]. از فاکتور های مهم به وجود آورنده خلل و فرج، ترکیبات موجود در سیمان و مقاومت ملات سیمانی ساخته شده از آن می باشد.




شکل۲- مقادیر مقاومت های فشاری ۲، ۳، ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه قالب های ملات سیمانی تهیه شده از مخلوط های سیمان تیپ ۲ و لجن

همانطور که قبلاً گفته شد یکی از فاز های موجود در لجن، فاز $Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$ می باشد که در واقع یک زئولیت سنتزی بوده که در فرآیند سینتر شدن خاکستر ذغال با سنگ آهک به وجود آمده است. این ترکیب بر خلاف زئولیت های طبیعی دارای خلل و فرج زیادی است [۱۵]. از طرفی همانطور که در جدول ۴ مندرج است مقاومت های ملات سیمانی های ساخته شده متناسب با افزایش در صد لجن کاهش پیدا کرده است. به نظر می رسد برآیند اثرات دو فاکتور وجود فاز $Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$ در لجن و کاهش مقاومت باعث الگوی تغییرات میزان نفوذ پذیری یون کلر به داخل ملات سیمانی نسبت به افزایش میزان لجن در آن شده است.




شکل ۳- تأثیر مقادیر مختلف لجن اضافه شده (۲، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰٪) به سیمان تیپ ۲ (سیمان شاهد) بر روی شار عبوری از قالب های ساخته شده از مخلوط آنها

## ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق امکان استفاده از لجن به وجود آمده ازمرحله لیچینگ فرآیند استحصال آلومینا از باطله های کارخانه ذغالشوئی زرند به عنوان یک ماده افزودنی به سیمان مورد بررسی قرار گرفت نتایج به دست آمده از اندازه گیری مقادیر قلیایی ، کسر وزن ، آهک آزاد و دانه بندی مخلوطهایی با درصدهای مختلف لجن و سیمان تیپ دو نشان می دهد که دامنه تغییرات این پارامترها تا میزان ۵٪ لجن کم بوده ولی در مورد مخلوطهای ۱۰ تا ۳۰درصد لجن این دامنه تغییرات بیشتر می شود. از بررسی مقادیر مقاومت های فشاری ۲، ۳، ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه قالب های تهیه شده از مخلوطهای ۲ تا ۳۰ درصد لجن به سیمان این نتیجه حاصل می شود که مقاومت فشاری قالب های تهیه شده از ۲ تا ۲۰ درصد لجن نسبت به سیمان تیپ دو کاهش زیادی ندارد ولی با افزایش میزان لجن به ۲۵ تا ۳۰ درصد این کاهش قابل توجه می باشد. برای بررسی نفوذ یون کلر به درون ملات سیمانی تهیه شده این نتیجه حاصل شد که این نفوذ تا ۵ درصد لجن تقریبا برابر سیمان شاهد بوده و در مقادیر بالاتر لجن نفوذ یون کلر افزایش می یابد. به طور کلی می توان نتیجه گیری کرد که از لجن باقیمانده از فرآیند استحصال آلومینا از باطله های ذغال کارخانه زرند می توان به عنوان یک ماده افزودنی آماده به سیمان تا ۵٪ استفاده کرد و مخلوط حاصله در تمام مواردی که سیمان تیپ ۲ استفاده می شود می تواند به کار رود . همچنین لجن فوق الذکر را می توان به

سیمان تا ۲۰٪ در مواردی که نفوذ پذیری یون ها به درون ملات سیمانی حائز اهمیت نباشد، اضافه کرد.

## ۵- قدردانی

نویسندگان مقاله بدین وسیله از مسئولان پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن آوری پیشرفته کرمان به واسطه حمایت مالی ( قرارداد پژوهشی شماره ۱/۳۰۴ مورخ ۱۳۹۰/۱۲/۳) که فراهم آوردند تشکر و قدردانی می نمایند.

## ۶- مراجع

[۱]. منصوری، عبدالرضا ایرج. طهمورسی، مجید. مقتدر، محمد. استحصال آلومینا از خاکستر باطله‌های کارخانه زغال شویی زرند, نشریه شیمی و مهندسی شیمی، دوره ۲۸، شماره ۱، ۱۳۱- ۱۳۸۸,۱۳۸.

[۲]. منصوری، عبدالرضاایرج. طهمورسی، مجید. صرافی، امیر. بهینه سازی مراحل لیچینگ و حذف سیلیس در استخراج آلومینا از باطله های کارخانه ذغالشویی زرند، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، دوره دوم، شماره دوم، ۱۳۱- ۱۴۱ ، ۱۳۸۹.

[3]. Hui, B., Teng, W., Wang, X.G.,QIN J, Xu Peng, Li P.C. "alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production,Trans. Nonterrous" Met, Soc. China. 20, pp.169-175,2010.

[4]. Wu, C.Y., Yu, H.F., Zhang, H.F , "Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash Trans". Nonferrous Met. Soc. China 22, pp.2282−2288,2012.

[5]. Wang, R.C., Zhai, Y.C, Xiao-wei W.U, Zhi-qiang, N., Pei-huaMA ."Extraction of alumina from fly ash by ammonium hydrogen sulfate roasting technology Trans". Nonferrous Met. Soc. China 24، pp.1596−1603, 2014.

[6]. Rahaman , M A, Gafur ,M A, Kurny A S W, "Kinetics of Recovery of Alumina from Coal Fly Ash through Fusion with Sodium Hydroxide . American Journal of Materials Engineering and Technology", Vol. 1, No. 3, pp. 54-58, 2013.

[7]. Chesley,J.A., and Burnet,G. "sulfate-resistant Portland cement from lime-soda sinter process residue" , Material Research Society., pp.163-171,1987.

[8]. Murtha, M.J., Burnet, G., "Some recent developments in the lime-fly ash process for alumina and cement. Resources and Conservation". Volume 9, pp. 301-309,1982.

[9]. Bhatty, J., Gajda, J., Botha, F., and Bryant, M., "Utilization of Discarded Fly Ash as a Raw Material in the Production of Portland Cement", Journal of ASTM International, Vol. 3, No. 10, pp. 1-14, 2006.

[10]. Heba, A. M, "Effect of fly ash and silica fume on compressive strength of self-compacting concrete under different curing conditions", Ain Shams Engineering Journal, Volume 2, Issue 2, pp. 79–86,2011.

[11]. VérasRibeiro, D. Labrincha ,J and andR.Morelli,M.l. "Use of Red Mud as Addition for Portland Cement Mortars, Journal of Materials Science and Engineering",Volume 4, No.8, 2010.

[12]. Lea, F. M., "The Chemistry of Cement and Concrete", Chemical Publishing, 1971 .

[13]. Ghassan K., MouinAlkadi , A.C, Yaksic, D. A.and Kallemeyn. L. A. Final report:The Use of Natural Pozzolan in Concrete as an Additive or Substitute for Cement ERDC/CERL TR-11-46 December, 2011 .

[۱۴]. باقری، علی رضا. زنگانه، حامد. ، "مقایسه عملکرد روش RCMT برای ارزیابی سریع مقاومت ملات سیمانی در برابر نفوذ یون کلر با روش‌های RCPT و مقاومت الکتریکی" ، دوره ۱۲، شماره ۳، صفحه ۱۰۳-۱۱۲، ۱۳۹۱.

[15]. Ambasta. B.K. , , Forth Edition Chemistry for Engineers , Page 131,2008.

# Utilization of Remained Mud from Process of Coal Wastes Zarand Company as an Additive to Cement

**Abdolreza Iraj Mansouri ***
**Analytical Chemistry, Assistant Professor, Department of New Materials, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, PO Box 76315-117, Kerman, Iran**
**Saeed Khezripour**
**Msc in Physical Chemistry ,The Chief of Laboratories and Quality Control of Kerman Momtazan Cement Company**
**Majid Tahmooresi**
**Chemical Engineering, Assistant Professor, Department of New Materials, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, PO Box 76315-117, Kerman, Iran**
**Batool Lashkari**
**Msc in Physical Chemistry, Department of New Materials, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, PO Box 76315-117, Kerman, Iran**
**Mohammadreza Golzari**
**Msc in Applied Chemistry, Department of New Materials, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, PO Box 76315-117, Kerman, Iran**

## Abstract

In the present work the possibility of utilization of remained mud of alumina extraction process from wastes of Zarand coal washing plant as an additive to cement was investigated. According to the chemical characteristics of mud, it was found that it is not possible to use the mud as cement raw materials. Therefore the main effort in this project was focused on the using the mud as an additive to the cement. Because of this the amounts of 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt% of mud were added to cement type 2 (as control sample).Parameters of alkali, L.O.I, free lime, and fineness of cement mixtures (blain) were measured, also concrete molds based on the ASTM C 109 were made. Primary and final setting ,compression strength and volume expansion of them after 2, 3, 7, 28 and 90 days were determined. It must be mentioned that in order to compare the results a mixture of 20wt% Pozzolan with 80wt% cement and control sample was made. The concrete resistance against diffusion of Cl ions was determined based on the ASTM C 1202 . The results revealed that the concrete made from the added mud to cement up to 20 wt% leads to compressive strength of concretes in different ages is nearly similar to that of control cement. As the amount of mud is increased to 25 and 30 wt%, the compression strength reduced with a significant rate. The investigation of Cl ion permeability in the concrete showed that it is nearly constant in the samples up to 5 wt% mud and equal to the control sample. According to the results the mud could be added to cement up to 20 wt% in situations where permeability of ions is not important.

**Keywords:** Coal Waste, Extraction of alumina, Mud, Cement.

* Corresponding Author: Mansouri_ai@yahoo.com