

# Βελτιστοποίηση του ποσοστού θειικών σε τσιμέντα που παράγονται σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1.

Δ.Χ. Τσαματσούλης

Δρ. Χημικός Μηχανικός, Συντονιστής Ποιότητας, ΧΑΛΥΨ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Α.Ε

Ν. Νικολακάκος

Χημικός Μηχανικός, Προϊστάμενος Ποιότητας, ΧΑΛΥΨ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Α.Ε.

Λέξεις κλειδιά: Βελτιστοποίηση, τσιμέντο, θειικά, συσχέτιση, διασπορά.

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Στόχος της μελέτης είναι η βελτιστοποίηση του ποσοστού θειικών που περιέχονται σε τσιμέντα παραγόμενα σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1, όσον αφορά τις αντοχές του τσιμέντου σε ηλικία 28 ημερών. Ως α! ύλες για την παραγωγή τους χρησιμοποιήθηκαν, εκτός του κλίνκερ, γύψος, ποζολάνη, ασβεστόλιθος, γύψος από αποθείωση(FGD) και ασβεστόχα ιπτάμενη τέφρα. Για όλες τις συνθέσεις που μελετήθηκαν παρέχεται γενικευμένο διάγραμμα, οι αντίστοιχες εξισώσεις καθώς και ανάλυση διασποράς, εργαλεία τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για σχεδιασμό και βελτιστοποίηση της σύνθεσης και της ποιότητας του τσιμέντου.

## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι δοκιμές εκτελέστηκαν με τσιμέντα που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, των οποίων οι συνθέσεις ήταν παραπλήσιες με τα βιομηχανικά παραγόμενα. Στόχος της μελέτης είναι η εκτίμηση της βέλτιστης τιμής θειικών καθώς και η ανάλυση της ευαισθησίας της, ζητήματα τα οποία έχουν άμεσο και πρακτικό χαρακτήρα στην βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής. Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης μπορούν να σχεδιαστούν ή και να επανασχεδιαστούν οι οδηγίες ρύθμισης της γύψου που τροφοδοτείται στους μύλους τσιμέντου. Ο επίπτωση της γύψου στην θλιπτική αντοχή έχει ήδη επισημανθεί στην βιβλιογραφία (ASTM, C563-96 (2001), Planumatidas et al. (2004), Hanhan (2004)).

## 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλες οι πρώτες ύλες αλέστηκαν ξεχωριστά σε εργαστηριακό μύλο έτσι ώστε να διέρχονται 100% από το κόσκινο των 90 μ. Στη συνέχεια αναμίχθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες ώστε να ληφθούν εργαστηριακά τσιμέντα επιθυμητής σύνθεσης. Για κάθε παραγόμενο τύπο τσιμέντου χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποιότητα κλίνκερ. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά, καθώς και η ορυκτολογική κατά Bogue σύνθεση των κλίνκερ δίνεται στον πίνακα 1. Οι χημικές αναλύσεις έγιναν με χρήση XRF.

Πίνακας 1. Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των κλίνκερ

	Blaine	R40	SO <sub>3</sub>	LSF	SM	AM	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Κλίνκερ No 1	3600	16	1.08	95.4	2.48	1.72	56.1	19.8	9.2	9.8
Κλίνκερ No 2	3600	18	1.38	96.2	2.51	1.66	57.0	18.3	8.7	9.7
Κλίνκερ No 3	3400	22	1.47	96.8	2.57	1.64	57.5	17.7	8.3	9.6

Από τον πίνακα 1 παρατηρείται ότι τα κλίνκερ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν παραπλήσιας σύνθεσης.

Οι τύποι τσιμέντου και οι συνθέσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Στον ίδιο πίνακα για κάθε σύνθεση τσιμέντου δίνονται οι τιμές των θεικών και της θλιπτικής αντοχής 28 ημερών. Από τον πίνακα αυτό παρατηρείται ότι σε κάθε σύνθεση υπάρχει μία τιμή θεικών όπου επιτυγχάνεται ένα μέγιστο αντοχής. Η τιμή αυτή δεν είναι ίδια για όλους τους τύπους, αλλά δείχνει να έχει εξάρτηση από το ποσοστό του περιεχόμενου κλίνκερ.

Πίνακας 2. Τύποι, συνθέσεις τσιμέντου και αποτελέσματα δοκιμών

%Κλίνκερ	%Γύψος	%SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> /Cl	Αντοχή 28 ημ.	%Κλίνκερ	%Γύψος	%SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> /Cl	Αντοχή 28 ημ.
CEM I 42.5 <sup>(1)</sup>					CEM II A-L 42.5 <sup>(1)</sup>				
100	0	1.08	1.08	49.0	80	0	0.75	0.94	38.7
99	1	1.50	1.51	49.6	80	2	1.44	1.80	46.4
98	2	1.90	1.94	51.9	80	3	2.01	2.51	46.7
97	3	2.28	2.35	50.8	80	4	2.42	3.02	48.6
96	4	2.72	2.83	51.7	80	5	2.96	3.70	49.2
95	5	3.18	3.35	54.0	80	6	3.39	4.24	48.4
94	6	3.56	3.79	52.2	80	7	3.94	4.93	48.0
93	7	3.91	4.21	52.0					
CEM II B-M (P-L) 32.5 <sup>(1)</sup>					CEM IV B (P-W) 32.5 <sup>(1)</sup>				
65	0	0.76	1.17	31.7	62	0	1.36	2.20	42.7
65	1	1.18	1.81	36.4	62	1	1.78	2.87	43.8
65	2	1.78	2.73	36.9	62	2	2.20	3.55	44.9
65	3	2.13	3.27	38.1	62	3	2.57	4.15	46.6
65	4	2.58	3.97	36.5	62	4	3.13	5.04	46.1
65	5	3.05	4.69	35.3	62	5	3.44	5.55	44.1
65	6	3.51	5.40	35.8	62	6	3.82	6.16	42.2
65	7	3.94	6.06	33.9	62	7	4.14	6.67	43.1
CEM I 42.5 <sup>(2)</sup>					CEM I 42.5 <sup>(3)</sup>				
100	0	1.38	1.38	46.5	100	0	1.47	1.47	44.9
99	1	1.78	1.80	48.8	99	1	1.84	1.85	45.9
98	2	2.16	2.20	49.8	98	2	2.34	2.39	46.1
97	3	2.66	2.75	51.1	97	3	2.74	2.82	47.6
96	4	2.99	3.11	51	96	4	3.22	3.35	50.8
95	5	3.51	3.71	50.2	95	5	3.66	3.85	51.5
94	6	3.90	4.16	49.7	94	6	4.21	4.48	51.5
93	7	4.33	4.67	47.6	93	7	4.49	4.82	50

<sup>(1)</sup> Κλίνκερ Νο 1, ορυκτή γύψος

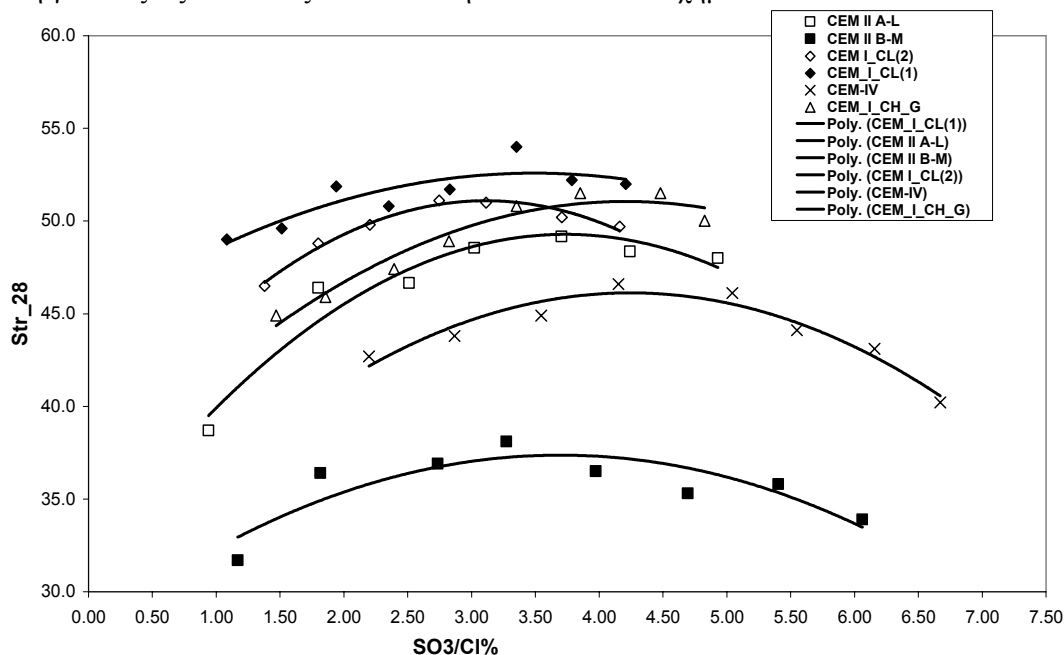
<sup>(2)</sup> Κλίνκερ Νο 2, ορυκτή γύψος

<sup>(3)</sup> Κλίνκερ Νο 3, γύψος FGD, χημική γύψος

### 3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΟΧΩΝ ΜΕ ΤΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΩΝ ΘΕΙΚΩΝ

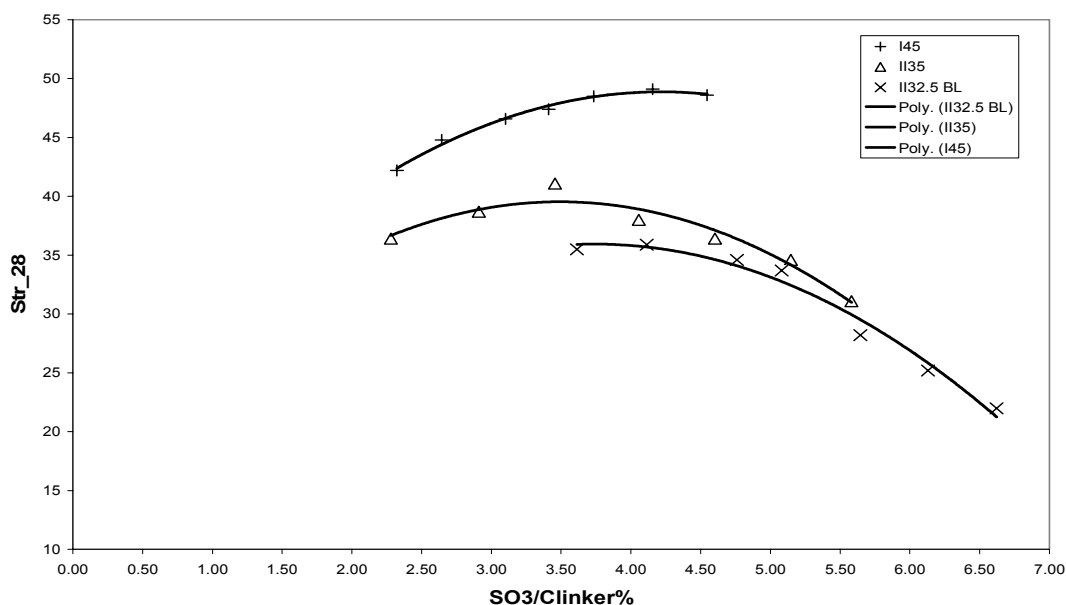
Η μετρήσιμη ποσότητα με την οποία ρυθμίζεται το ποσοστό της γύψου είναι το περιεχόμενο %SO<sub>3</sub> του τσιμέντου. Εξάλλου στην τιμή των θεικών τίθενται άνω όρια από το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1. Τα θεικά προέρχονται από την γύψο, ορυκτή ή χημική, το κλίνκερ, όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο πετκόκ, καθώς και την ιπτάμενη τέφρα. Για δεδομένο καύσιμο και λειτουργία της περιστροφικής καμίνου, τα θεικά του κλίνκερ εμφανίζουν γενικά χαμηλές αποκλίσεις. Για δεδομένο επίσης προμηθευτή ορυκτής γύψου και το υλικό αυτό εμφανίζει χαμηλές αποκλίσεις. Για

το λόγο λοιπόν ότι η βασική παράμετρος προς ρύθμιση είναι τα θειικά μελετήθηκε η συνάρτηση μεταξύ της αντοχής σε 28 ημέρες, Str<sub>28</sub> και του λόγου %SO<sub>3</sub>/Κλίνκερ - %SO<sub>3</sub>/Cl. Η συνάρτηση αυτή για όλες τις συνθέσεις που αναλύθηκαν δίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Συσχέτιση της αντοχής 28ημερών με τον λόγο %SO<sub>3</sub> / κλίνκερ

Για όλες τις συνθέσεις εκτός του CEM IV – συμπεριλαμβανόμενης της σύνθεσης που παρασκευάστηκε με χρήση FGD, το βέλτιστο εμφανίζεται στην περιοχή του 3.7%. Αντίθετα για τον τύπο CEM IV το βέλτιστο εμφανίζεται στην περιοχή του 4.3. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στην σύνθεση του CEM IV η μέση ιπτάμενη τέφρα ήταν 14% η οποία περιείχε θειικά 3.1%.



Σχήμα 2. Συσχέτιση της αντοχής με τον λόγο %SO<sub>3</sub>/clinker για παλαιότερους τύπους τσιμέντων

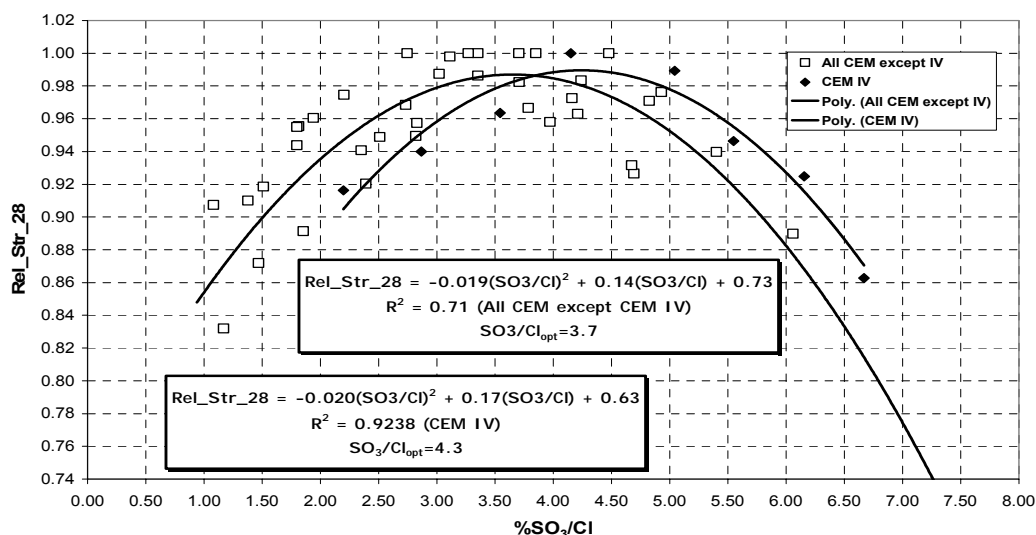
Ανάλογα αποτελέσματα είχαν προκύψει και από παλαιότερη μελέτη του 1998 τριών διαφορετικών τύπων τσιμέντων παραγόμενων είτε σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1 είτε σύμφωνα με τον προηγούμενο Ελληνικό κανονισμό, η συνάρτηση των οποίων φαίνεται στο σχήμα 2. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι για ίδια ποιότητα κλίνκερ και γενικά δραστικών υλικών, το βέλτιστο δείχνει να παραμένει στην ίδια περιοχή. Για να διερευνηθούν αναλυτικότερα τα παραπάνω θεωρείται για κάθε πειραματική αντοχή ενός ορισμένου τύπου τσιμέντου, η αδιάστατη μορφή της αντοχής,  $Rel\_Str\_28$ , που δίνεται από τον λόγο της  $str\_28$  προς την μέγιστη αντοχή  $str\_28\_Max$  που παρατηρήθηκε για την δεδομένη αυτή σύνθεση:

$$Rel\_Str\_28 = \frac{Str\_28}{Str\_28\_Max} \quad (1)$$

Τα πειραματικά σημεία ομαδοποιήθηκαν σε δύο κατηγορίες:

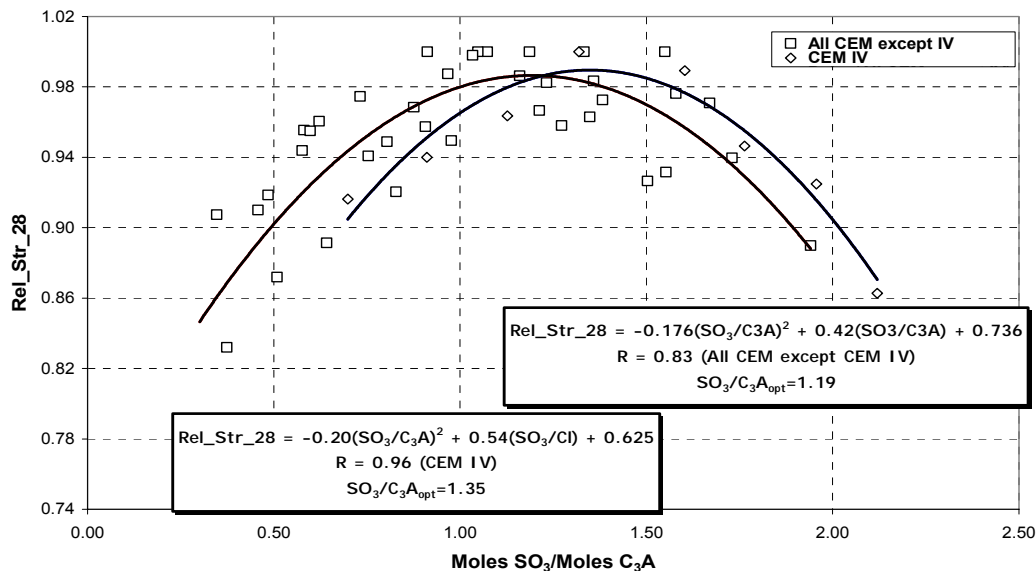
- (i) Του τύπου CEM IV
- (ii) Όλα οι υπόλοιποι τύποι.

Τα αποτελέσματα και οι παραγόμενες εξισώσεις δίνονται στο σχήμα 3. Παρατηρούνται για τις δύο κατηγορίες σημείων δύο διακριτά βέλτιστα αντοχής σε διαφορετική περιοχή θεικών. Συμπερασματικά, στην περίπτωση τύπων τσιμέντου που περιέχουν σημαντικό ποσοστό ιπτάμενης τέφρας, η μέγιστη αντοχή παρατηρείται σε διαφορετική θέση θεικών. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις το άνω όριο θεικών που θέτει το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 εισάγει περιορισμούς στην τοποθέτηση του στόχου στην περιοχή του βέλτιστου. Για παράδειγμα για ένα τσιμέντο CEM I 42.5 κατηγορίας πρώιμης αντοχής N με ποσοστό κλίνκερ ίσο με 95%, η εφαρμογή της αντίστοιχης εξίσωσης δίνει θειικά 3.5%, που είναι ακριβώς ίση με το άνω επιτρεπτό όριο. Με βάση την βιομηχανική εμπειρία ο στόχος πρέπει να είναι τουλάχιστον 0.3% μικρότερος από το άνω όριο. Επίσης για τσιμέντο με σημαντικό ποσοστό ιπτάμενης τέφρας, προκύπτει ότι για ποσοστό κλίνκερ μεγαλύτερο του 80%, δηλ. για CEM II A πρώιμης αντοχής N, το βέλτιστο είναι στην περιοχή θεικών 3.5%. Σε όλες τις άλλες κατηγορίες το βέλτιστο αντοχής βρίσκεται εντός των ορίων του προτύπου.



Σχήμα 3. Αδιάστατη αντοχή συναρτήσεως του λόγου %SO<sub>3</sub>/Κλίνκερ

Το βέλτιστο ποσοστό της γύψου συνδέεται γενικά με το ποσοστό του αργιλικού τριασβεστίου - C<sub>3</sub>A ( Hanhan (2004)). Στο σχήμα 4 η αδιάστατη αντοχή συναρτήσεται του λόγου Moles SO<sub>3</sub>/ Moles C<sub>3</sub>A δηλ. των γραμμομορίων των δύο συστατικών. Από το σχήμα παρατηρείται ότι για όλους τους τύπους εκτός του CEM IV, ο λόγος των γραμμομορίων είναι αρκετά κοντά στο 1 – ισούται με 1.2. Η μικρή απόσταση από την μονάδα δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα θειικά τα οποία βρίσκονται στο κλίνκερ είναι ως ένα βαθμό εγκλωβισμένα στο πλέγμα, οπότε δεν λειτουργούν 100% ως γύψος. Το γεγονός αυτό παρατηρείται πιο έντονα στο CEM IV, που περιέχει σημαντικό ποσοστό ιπτάμενης τέφρας.



Σχήμα 4. Αδιάστατη αντοχή συναρτήσεται του λόγου Moles SO<sub>3</sub>/ Moles C<sub>3</sub>A

#### 4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ

Οι εξισώσεις που αναφέρονται στο σχήμα 3, περιγράφονται από την παρακάτω γενική μορφή:

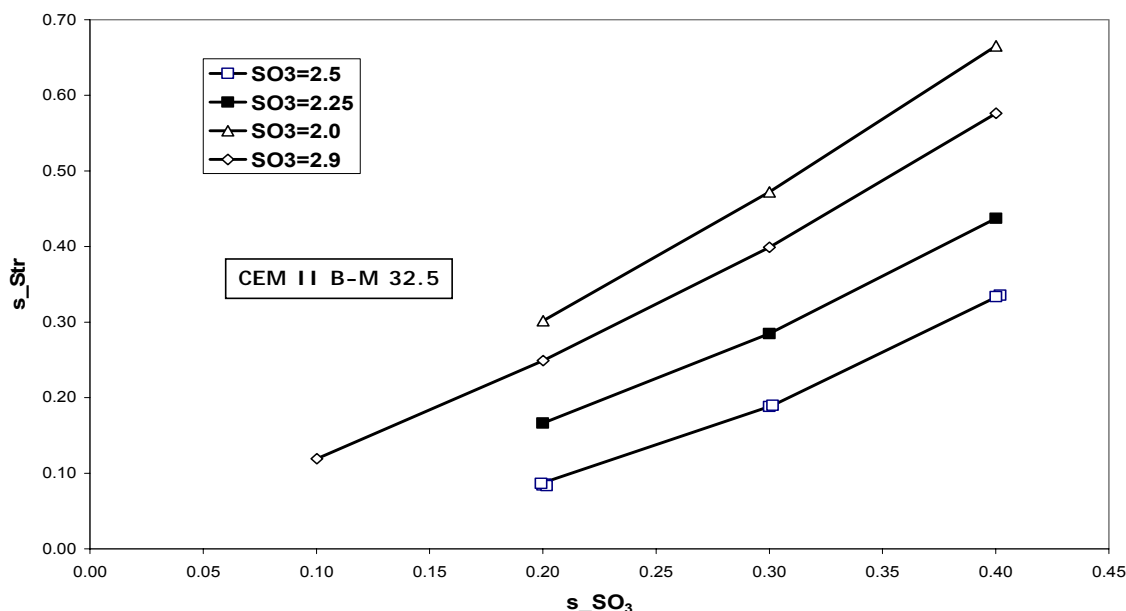
$$Str_{28} = Str_{28\_Max} \left( A \left( \frac{SO_3}{\%Cl} 100 \right)^2 + B \left( \frac{SO_3}{\%Cl} 100 \right) + C \right) \quad (2)$$

Σύμφωνα με το πρότυπο UNI CEI ENV 13005:2000 η τυπική απόκλιση της αντοχής δίνεται από τη σχέση :

$$\sigma_{Str} = Str_{28\_Max} \left( \frac{2A * SO_3}{\left( \frac{\%Cl}{100} \right)^2} + \frac{B}{\left( \frac{\%Cl}{100} \right)} \right) \sigma_{SO_3} \quad (3)$$

Από την σχέση (3) συνάγεται πως όταν η μέση τιμή SO<sub>3</sub> πραγματοποιεί τον στόχο και αυτός είναι τοποθετημένος στην περιοχή του βέλτιστου, τότε η επίδραση της απόκλισης των θεικών

στην απόκλιση της αντοχής είναι πολύ μικρή, στην δε ιδανική περίπτωση 0. Στην αντίθετη περίπτωση όσο η μέση τιμή απομακρύνεται από το βέλτιστο, τόσο μεγαλύτερη η επίδραση της απόκλισης των θεικών στην απόκλιση της αντοχής. Όσον αφορά τις αναφερόμενες μεταβλητές η μεταβλητή στόχος θεικών είναι μεταβλητή της οποίας η τιμή προαποφασίζεται. Στη συνέχεια με μεταβλητή χειρισμού το ποσοστό της γύψου, ρυθμίζεται η μέση τιμή ώστε να είναι κοντά στον στόχο και να εμφανίζει την μικρότερη δυνατή τυπική απόκλιση.



Σχήμα 4. Επίδραση της μέσης τιμής και της τυπικής απόκλισης των θεικών στην τυπική απόκλιση της αντοχής των 28 ημερών.

Τα παραπάνω διευκρινίζονται στο σχήμα 5 όπου για ένα τσιμέντο CEM II B-M 32.5 N έχει βρεθεί με βάση τα πειραματικά στοιχεία βέλτιστη τιμή θεικών 2.47%. Παρατηρείται πως όσο περισσότερο διαφέρει η πραγματοποιημένη τιμή ή ο στόχος θεικών από το βέλτιστο, τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση της τυπικής απόκλισης των θεικών στην τυπική απόκλιση της αντοχής. Αποτελεί επομένως η τοποθέτηση του στόχου στο βέλτιστο αλλά και η πραγματοποίησή του ένα σημαντικό εργαλείο βελτίωσης της ποιότητας του προϊόντος.

## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση σχεδιασμό και εκτέλεση πειραμάτων, μαθηματική μοντελοποίηση και στατιστική ανάλυση επιχειρήθηκε η βελτιστοποίηση του ποσοστού των περιεχομένων θεικών στο τσιμέντο, όσον αφορά την θλιπτική αντοχή των 28 ημερών. Η ανάλυση περιλάμβανε μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών συνθέσεων σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1.

Όσον αφορά πέντε συνθέσεις τσιμέντου, που δεν περιέχουν ιπτάμενη τέφρα, βρέθηκε κοινή βέλτιστη περιοχή ποσοστού θεικών. Επιπλέον οποιαδήποτε άλλη σύνθεση που περιέχει ως συστατικά αυτά που χρησιμοποιήθηκαν, δηλ. κλίνκερ, γύψο ορυκτή ή χημική, ποζολάνη και ασβεστόλιθο αναμένεται να εμφανίζει την βέλτιστο περιεχόμενο θεικών στην ίδια περιοχή. Όσον αφορά την σύνθεση τσιμέντου που περιλαμβάνει υψηλό ποσοστό ιπτάμενης τέφρας, η περιοχή

του βέλτιστου βρίσκεται σε μια διακριτή περιοχή από την προηγούμενη απέχοντας 0.6 %SO<sub>3</sub>. Επομένως για τα τσιμέντα που περιέχουν υψηλό ποσοστό τέφρας απαιτείται ξεχωριστός έλεγχος του βέλτιστου.

Η ανάλυση διασποράς υποδεικνύει πως όταν η πραγματοποιημένη μέση τιμή θεικών απέχει σημαντικά από την βέλτιστη ή και όταν η τρέχουσα ρύθμιση των θεικών δεν είναι επαρκής με αποτέλεσμα μεγάλη τυπική απόκλιση γύρω από την μέση τιμή τους, τότε προκαλείται σημαντική αύξηση της απόκλισης της αντοχής του τσιμέντου δηλ. χειροτέρευση της ποιότητάς του. Βέβαια πρέπει να τονιστεί πως όταν η τροφοδοτούμενη πρώτη ύλη είναι πολύ ανομοιόμορφη όσον αφορά την σύστασή της, τότε το έργο της ρύθμισης καθίσταται σημαντικά δυσκολότερο. Ο σχεδιασμός και η περιοδική εκτέλεση τέτοιου τύπου δοκιμών συμβάλλει σημαντικά στην βελτιστοποίηση των συνθέσεων του τσιμέντου και αποτελεί εργαλείο αποτελεσματικού ποιοτικού ελέγχου.

## 6 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ASTM, 2001. *C563-96 Standard Test Method for Optimum SO<sub>3</sub> in Hydraulic Cement Using 24-h Compressive Strength*, Volume 04.01, West Conshohocken: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.

Hanhan, A.A., 2004. Influence of the SO<sub>3</sub> Content of Cement on the Durability and Strength of Concrete Exposed to Sodium Sulfate Environment, *Thesis*, University of South Florida: College of Engineering.

Planumatidas, N., Kalidas, N. 2004. Dual role of gypsum: Set retarder and strength accelerator, *The Indian Concrete Journal*, 170-173.

UNI CEI ENV 13005:2000, 2000. *Guida all' espressione dell' incertezza di misura*, Milano: UNI - CEI .