مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و سوم، شماره‌ی اول، بهار ۹۴، از صفحهٔ ۱۷۳ تا ۱۸۸

انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

کانی‌شناسی و زمین‌شیمی مواد اولیه، کلینکر، سیمان پرتلند و گرد و غبار تولید شده در کارخانه‌ی سیمان نکاء، استان مازندران

مهدی مهدوی آکردی[1*]، مصطفی رقیمی[1]، غلامحسین شمعانیان[1]، محسن قلی پور[2]

۱- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان

۲- عضو پژوهشی جهاد دانشگاهی، گلستان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۲/۱۰/۲۵، نسخه نهایی: ۹۳/۲/۹)

چکیده: سیمان پرتلند از گرما دادن مواد خام اولیه (سنگ آهک، خاک رس) در دمای حدود ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد که تشکیل کلینکر را می‌دهد، تولید می‌شود. در همین راستا کانی‌شناسی و زمین‌شیمی مواد اولیه، کلینکر، سیمان پرتلند و گرد و غبار کارخانه سیمان نکاء با میکروسکوپ قطبنده، پراش پرتوایکس و فلوئورسانی پرتو ایکس انجام شد. نتایج بیانگر وجود کانی کلسیت در سنگ آهک، مونت موریلونیت، کوارتز، کلسیت، آلبیت، موسکوویت، هورنبلند، ارتوکلاز و کلریت در خاک رس، هماتیت در سنگ آهن، کوارتز، پلازیوکلاز، تورمالین در مواد سیلیسی و ژیپس در سنگ گچ بوده‌اند. کلسیت کانی اصلی و کوارتز، موسکوویت – ایلیت و کلریت کانی-های فرعی غبار کوره سیمان نکاء بوده‌اند. بررسی کانی‌شناسی کلینکر و سیمان پرتلند حاکی از وجود کانی‌هایی از سیلیکات‌های کلسیم و براون‌میلریت در کلینکر و کانی‌هایی از سیلیکات‌های کلسیم (تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات)، لارنیت، ژیپس، براون میلریت (تتراکلسیم آلومینوفریت) و کلسیت در سیمان پرتلندند. سیلیکات‌های کلسیم (تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات) و لارنیت کانی‌های اصلی و ژیپس و براون میلریت (تتراکلسیم آلومینوفریت) کانی‌های فرعی غبار آسیاب سیمان نکاء را تشکیل می‌دادند. در نمودار فازی سیستم ($CaO - Al_2O_3 - SiO_2$) ترکیبات شیمیایی شاخص سنگ آهک درگوشه‌ی CaO و خاک رس در منطقه‌ی تریدیمیت، مادامی که کلینکر و سیمان پرتلند در مثلث بین $C_3S - C_2S - C_3A$ قرار می‌گیرند. بر اساس روابط بوگه، کلینکر و سیمان پرتلند نکاء با استاندارد بین المللی سیمان همخوانی دارد.

واژه‌های کلیدی: *کانی‌شناسی؛ زمین‌شیمی؛ مواد خام؛ کلینکر؛ سیمان پرتلند؛ نکاء.*

مقدمه

سیمان ماده‌ای است که با قرار گرفتن روی سطح جامد، آن‌ها را به همدیگر می‌چسباند. به عبارت مشخص‌تر پودری است که در مجاورت آب خاصیت پلاستیکی پیدا می‌کند و به شکل ماده‌ای نرم و خمیری، ضمن خشک شدن سخت می‌شود و برای اتصال آجرها، سنگدانه و غیره در ساختمان سازی به کار می‌رود [۱]. سیمان‌ها در آیین نامه‌ی استاندارد اروپا (DIN EN 197-1 : 2000) به ۵ نوع تقسیم می‌شوند که عبارتند از سیمان نوع I (سیمان پرتلند)، سیمان نوع II (سیمان پرتلند ترکیبی)، سیمان نوع III (سیمان آهن گدازی)، سیمان نوع IV (سیمان

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۳۷۳۲۵۰۶۱۴، نمابر: ۰۱۱۳۴۷۵۲۶۸۶، پست الکترونیکی: Mehdi_81217@yahoo.com

پوزولانی)، و سیمان نوع V (سیمان ترکیبی) [۲]. سیمان پرتلند یکی از سیمان‌هایی است که با گرما دادن یک مخلوط کاملاً نرم از سنگ آهک و شیل (یا خاک رس) در یک دمای بسیار زیاد ($1500^{o}C$) تولید می‌شود [۳]. مواد اولیه‌ی مورد استفاده در صنایع سیمان عبارتند از سنگ آهک، شیل پخته شده، مواد پوزولانی، خاکستر بادی، روباره کوره آهنگدازی دانه شده، خاک رس، دوده سیلیسی، سولفات کلسیم، ترکیبات جزئی افزودنی [۲]. در حالی که مواد اولیه‌ی تأمین کننده‌ی اکسید سیلیم، اکسید آلومینیم و اکسیدهای آهن به ترتیب عبارتند از ماسه، خاکستر بادی، رس، شیل، خاکستر بادی و کانسنگ آهن [۴]. سنگ آهک به عنوان ماده‌ی اصلی و مواد دیگر که تأمین کننده‌ی اکسید آلومینیم، آهن و سیلیس هستند، نظیر خاک رس، مارن، شیل و غیره را با نسبت‌های معین مخلوط کرده و به عنوان ماده‌ی اولیه سیمان به کار می‌برند [۵-۷]. منابع اصلی تأمین کننده مواد اولیه آهک در تولید سیمان، سنگ آهک، پوسته‌های آهکی صدف‌ها و گل‌سفید (chalk) هستند. سنگ آهک مهم‌ترین ماده‌ی اولیه برای تولید سیمان است که حدود ۷۵ درصد از مواد اولیه لازم را تشکیل می‌دهد. نسبت‌های معین ترکیبات اکسیدهای کلسیم، سیلیسیم، آلومینیم و آهن تشکیل دهنده‌ی چهار ترکیب اصلی سیمان‌اند [۵]. مواد اولیه‌ای که در فرایند تولید یک تن سیمان به کار می‌رود شامل (۱/۴ تن) CaO، (۰/۰۳۴ تن) SiO_2، (۰/۰۱۵ تن) Fe_2O_3، (۰/۱۳۹ تن) Al_2O_3 و (۰/۰۵ تن) $CaSO_4$ [۴]. برهمکنش شیمیایی مواد خام در دماهای ۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد باعث به‌وجود آمدن گلوله‌های کوچک به رنگ سیاه قهوه‌ای با قطر ۱۲/۵ میلیمتر به نام کلینکر[1] می‌شود [۸]. ترکیبات اصلی شیمیایی در ساختار کلینکر سیمان شامل CaO به مقدار ۷۰-۶۳ با میانگین وزنی ۶۶/۵ درصد، SiO_2 به مقدار ۲۴ – ۱۹ با میانگین وزنی ۲۱/۵ درصد، و $Al_2O_3+TiO_2$ به مقدار ۷ - ۳ با میانگین وزنی ۵/۵ درصد، Fe_2O_3 به مقدار ۵ - ۱ با میانگین وزنی ۲/۵ درصد می‌شوند [۹]. ترکیبات اصلی کانی‌شناسی کلینکر تری کلسیم سیلیکات یا آلیت[2] با مقدار ۶۵ - ۴۵ درصد، دی کلسیم سیلیکات یا بلیت[3] با مقدار۳۰ - ۷ در صد، تترا کلسیم آلومینوفریت با مقدار۱۰ - ۷ درصد، تری کلسیم آلومینات ۸ - ۲ درصد شده‌اند [۱۰]. از آسیاب کردن مخلوط کلینکر با ۶-۴ درصد گچ، سیمان تولید می‌شود. چهار ترکیب اصلی سیمان عبارتند از تری کلسیم سیلیکات (C_3S)، دی کلسیم سیلیکات (C_2S)، تری کلسیم آلومینات (C_3A) و تترا کلسیم آلومینوفریت (C_4AF) [۱۱]. غباری که در مرحله‌ی تولید کلینکر از کوره خارج می‌شود غبار کوره‌ی سیمان (CKD[4]) نام دارد و ظاهر آن پودر خاکستری یا سفید است [۱۲]. غبار کوره‌ی سیمان به علت دارا بودن مقداری از قلیایی‌های ($Na_2O + K_2O$) و ترکیبات سولفوره بالا قابل برگشت به چرخه‌ی تولید سیمان نیست به همین دلیل مهم‌ترین ماده‌ی ضایعاتی در صنعت سیمان به شمار می‌رود. به‌طور کلی اگر مقدار قلیایی‌های موجود در غبار کوره کمتر از ۱ درصد باشد می‌توان کل غبار را به کوره باز گرداند [۱۳]. با وجود بررسی‌های فراوانی که در خصوص ژئوشیمی مواد اولیه، کلینکر و سیمان پرتلند در ایران صورت گرفته است، تاکنون توجه کمتری به کانی‌شناسی و خاستگاه عناصر جزئی و فلزات سنگین معطوف شده است. لذا هدف این پژوهش کاری است کانی‌شناسی و ژئوشیمی مواد اولیه، کلینکر و سیمان پرتلند تولیدی کارخانه‌ی سیمان نکاء است.

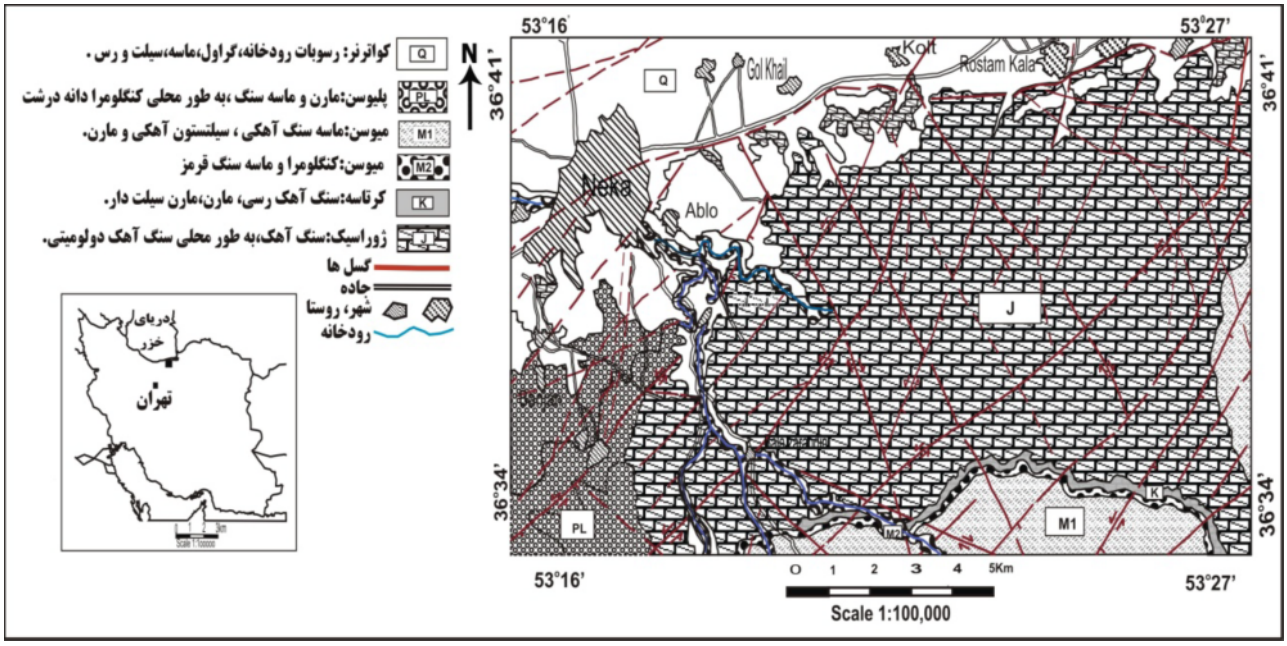
ویژگی‌های منطقه‌ی مورد بررسی

منطقه‌ی مورد بررسی در البرز مرکزی، در منطقه‌ی گرگان-رشت قرار گرفته است [۱۴]. کارخانه سیمان نکاء با موقعیت جغرافیایی ″۳ ′۲۰ °۵۳ طول شرقی و ″۱۷ ′۳۸ °۳۶ عرض شمالی در۲/۵ کیلومتری جنوب شرقی نکاء، و نزدیک به روستای آبلو که منطقه‌ایست معتدل و مرطوب واقع شده است. این کارخانه در سال ۱۳۶۰ مورد بهره برداری قرار گرفت. نوع سیمان تولیدی کارخانه، سیمان پرتلند نوع دو (مقاوم در برابر سولفات‌ها) و نوع سیمان یک (سیمان پرتلند معمولی)، به روش

1 - Clinker

2 - Alite
3 - Belite
4- Cement Kiln Dust

خشک و به روزانه میزان ۷۲۰۰ تن با دو خط تولید می‌شود. مواد خام مصرفی روزانه کارخانه حدود ۱۲ هزارتن است. که شامل بلوک‌های سنگ آهک و ذخایر مواد آبرفتی و خاک رس است که به‌صورت ذخایر روباره‌ای، سطح بلوک‌های آهکی را پوشانده‌اند. مواد آهکی تأمین کننده‌ی کارخانه از معدن سنگ آبلودر مجاورت کارخانه تأمین می‌شود. ذخایر سنگ آهک، مربوط به یک واحد سنگی آهکی ضخیم لایه تا متوسط لایه از سازند لار (ژوراسیک فوقانی) با روند عمومی شمال غربی - جنوب شرقی و با شیب عمومی ۱۲ درجه‌ی به طرف شمال شرق است. که در این گستره حدود ۱۲۰ متر از ضخامت سازند لار بیرون زدگی داشته و تشکیل بلوک‌های سنگ آهک مورد بحث را داده است. لایه‌های سنگ آهک سازند لار در این منطقه از نظر چینه‌شناختی از دو بخش تحتانی و فوقانی تشکیل شده است. بخش تحتانی شامل سنگ آهک نازک لایه تا ضخیم لایه به رنگ خاکستری تا کرم با آثاری از لایه‌های چرت و کنگرسیون سیلیس می‌باشد. بخش فوقانی سنگ آهک در این منطقه بیشتر از بخش تحتانی، ذخایر سنگ آهک کارخانه را تشکیل می‌دهد که به‌صورت ماسیو به رنگ زرد تا صورتی می‌باشد که به‌دلیل عدم وجود لایه‌ها و کنگرسیون سیلیس و چرت عیار بالایی دارد [۱۵]. روی لایه‌های سنگ آهک سازند لار در بلوک‌های معدنی مورد بحث یک واحد سنگی متشکل از تناوب لایه‌های کنگلومرا، مارن، رس، ماسه سنگ و سنگ آهک به صورت دگرشیبی قرار گرفته‌اند که این رسوب‌ها، رسوب‌های دریاچه‌ای دوره پلیوسن و پلیوستوسن در این ناحیه است. ضخامت این رسوب‌های آواری ثابت نیست و در بعضی نقاط متجاوز از ۲۰ متر است. کل ساختار مورد بحث به وسیله‌ی رسوب‌های رسی کوارترنر با ضخامت نسبتاً زیاد پوشیده شده است، که مجموع واحد رسی و واحد سنگی نئوژن، به‌صورت مواد روباره‌ای کل سطح فرسایش سازند لار را پوشانیده و تشکیل ذخایر مواد اولیه تیتر پایین کارخانه (خاک رس) را داده‌اند (شکل ۱). خاک رس از قسمت جنوبی کارخانه در زرندین سفلی یا از روی آهک‌های لار سنگ معدن آبلو، سنگ آهن از معادن حوزه‌ی شیخاب سمنان و سیلیس از شرکت تأمین ماسه و ریخته گری فیروزکوه و سنگ گچ از معادن سمنان و گرمسار تأمین می‌شوند.



شکل ۱ موقعیت زمین شناسی منطقه‌ی مورد بررسی.

روش بررسی

برای بررسی ویژگی‌های زمین‌شیمیایی و کانی‌شناسی مواد اولیه (سنگ آهک، خاک رس، مواد سیلیسی، سنگ آهن و سنگ گچ)، کلینکر، سیمان پرتلند و گرد و غبار تولید شده در کارخانه‌ی سیمان نکاء نمونه‌برداری به روش تصادفی در تابستان ۱۳۸۹ انجام شد. تعداد ۶ نمونه از خاک رس، کلینکر، غبار کوره و آسیاب سیمان و سیمان پرتلند برای پراش پرتو ایکس (XRD) و تعداد ۱۰ نمونه از سنگ آهک، خاک رس، مواد سیلیسی، سنگ آهن، سنگ گچ، کلینکر، غبار کوره و آسیاب و سیمان سیمان پرتلند برای فلوئورسانی پرتو ایکس (XRF) به شرکت کانساران بینالود ارسال شدند. برای بررسی کانی‌شناسی این نمونه‌ها از پراش سنج پرتو ایکس فیلیپس مدل PW 1800 و برای اندازه‌گیری اکسیدهای اصلی و برخی از عناصر جزئی از دستگاه فلورسان پرتو ایکس فیلیپس مدل PW 2400 (با توان ۳۰۰۰ وات، ولتاژ ۶۰۰۰۰ ولت، و جریان ۱۲۵ میلی آمپر، ۸ بلور پراش دهنده و ۳ آشکارساز و تیوپ نوع رودیوم) استفاده شد. به منظور آنالیز شیمیایی اکسیدهای اصلی از ۵۴ نمونه سنگ آهک و ۲۳ نمونه خاک رس از یک دستگاه فلورسانس پرتوی ایکس مدل ARL ۸۶۸۰ S کارخانه سیمان نکاء استفاده شد. برای آنالیز خوشه‌ای و آنالیز مولفه‌های اصلی اکسیدهای اصلی از نرم افزار SPSS (Version 16) استفاده شد. به منظور بررسی میکروسکوپی تعداد ۳ مقطع صیقلی از سنگ آهن، کلینکر و سیمان پرتلند و تعداد ۴ مقطع نازک از سنگ آهک، سنگ گچ، مواد سیلیسی و کلینکر تهیه شدند. همچنین از روابط بوگه برای محاسبه‌ی ترکیب فازهای کلینکر و سیمان پرتلند بر اساس مقادیر حاصل از آنالیز شیمیایی استفاده شد [۱۶] که شامل ضریب اشباع آهک (LSF)[5] (رابطه‌ی ۱)، نسبت سیلیس (SR)[6] (رابطه‌ی ۲)، نسبت آلومینیم (AR)[7] (رابطه‌ی ۳)، مقدار تری کلسیم سیلیکات (C_3S)[8] (رابطه‌ی ۴)، دی کلسیم سیلیکات (C_2S)[9] (رابطه‌ی ۵)، تری کلسیم آلومینات (C_3A)[10] (رابطه‌ی ۶) و تتراکلسیم آلومینوفریت (C_4AF)[11] (رابطه‌ی ۷).

$$LSF = CaO / 2.80SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3$$ (رابطه ۱)

$$SR = SiO_2 / Al_2O_3 + Fe_2O_3$$ (رابطه ۲)

$$AR = Al_2O_3 / Fe_2O_3$$ (رابطه ۳)

$$C_3S = 4.071\ CaO - 7.6\ SiO_2 - 6.718\ Al_2O_3 - 1.430\ Fe_2O_3$$ (رابطه۴)

$$C_2S = 8.6\ SiO_2 + 5.068\ Al_2O_3 + 1.079\ Fe_2O_3 - 3.071\ CaO$$ (رابطه ۵)

$$C_3A = 2.650\ Al_2O_3 - 1.692\ Fe_2O_3$$ (رابطه ۶)

$$C_4AF = 3.043\ Fe_2O_3$$ (رابطه ۷)

بحث و بررسی

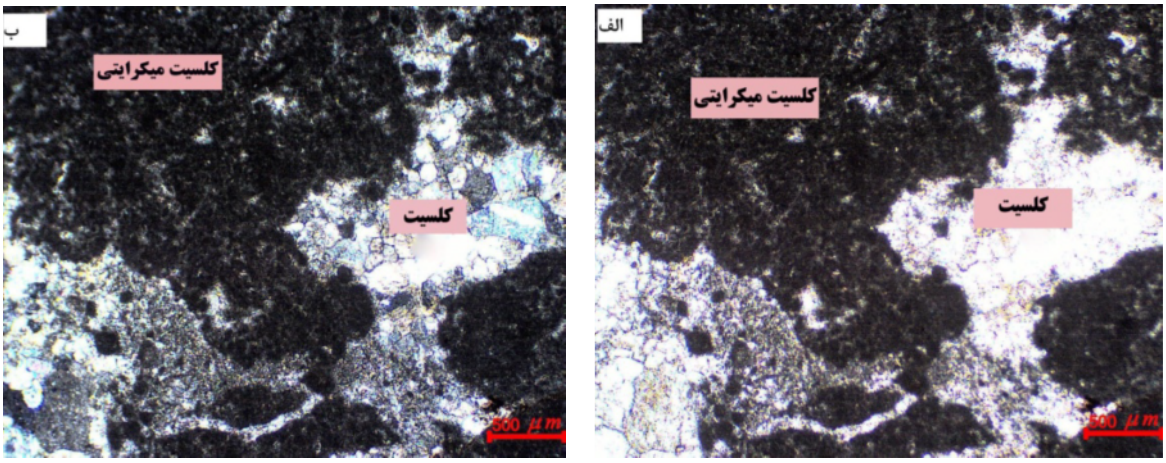
کانی‌شناسی

بررسی‌های میکروسکوپی

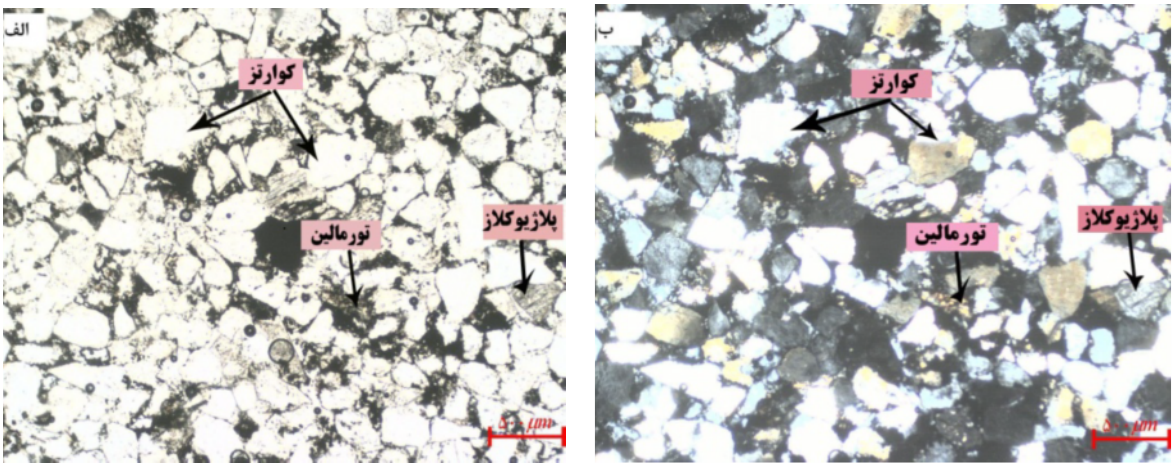
بر اساس بررسی‌های میکروسکوپی انجام شد، کلسیت کانی تشکیل دهنده‌ی سنگ‌های آهک این منطقه است. که به صورت کلسیت ثانویه و میکرایتی در سنگ آهک حضور دارند. سنگ‌های آهک در رده‌بندی‌های گرابو [۱۷] در گستره‌ی کلسی لوتایت (بیشتر دانه‌ها کمتر از ۶۲ میکرون)، فولک [۱۸] بر اساس ترکیب) در گستره‌ی پل میکرایت، دانهام [۱۹] (براساس بافت) در گستره‌ی وکستون قرار می‌گیرند (شکل ۲). کوارتز کانی اصلی و پلاژیوکلاز، تورمالین و موسکوویت کانی-های فرعی مواد سیلیس (شکل۳) و ژیپس کانی اصلی سنگ گچ مورد استفاده کارخانه‌ی سیمان نکاء در مقطع میکروسکوپی هستند (شکل۴). بررسی میکروسکوپی مقطع صیقلی سنگ آهن مورد استفاده سیمان نکاء نشان داد که هماتیت و پیریت کانی‌های تشکیل دهنده‌ی آن هستند (شکل ۵).

5 - Lime Saturation Factor
6 - Silica Ratio
7 - Alumina Ratio

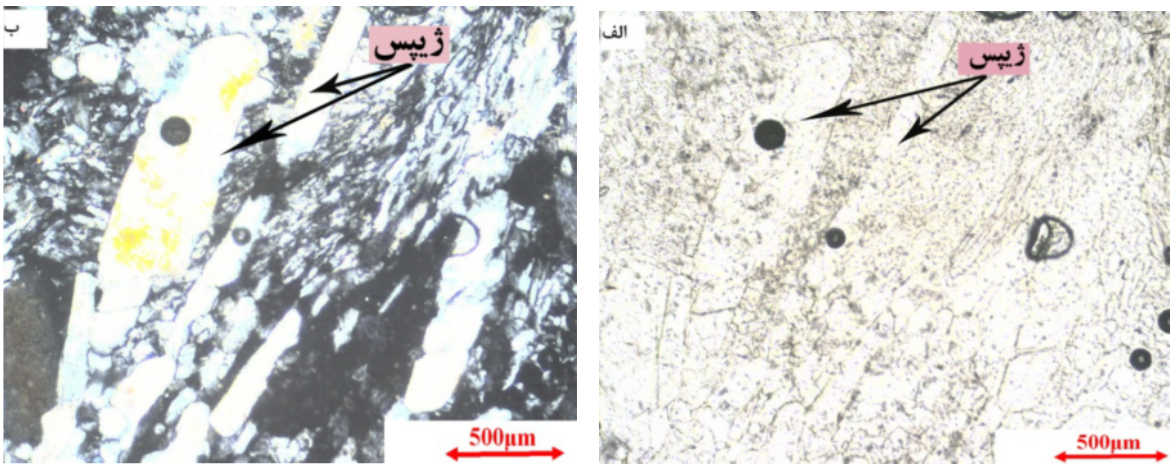
8 - $3CaO.SiO_2$
9 - $2CaO.SiO_2$
10 - $3CaO.Al_2O_3$
11 - $2CaO.(Al_2O_3,Fe_2O_3)$



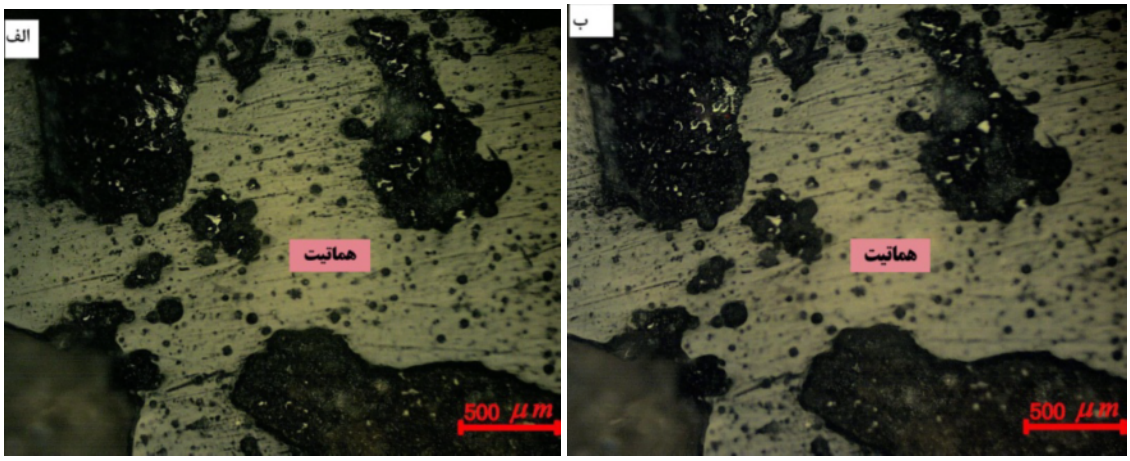
شکل ۲ مقطع میکروسکوپی سنگ آهک الف، (PPL) و ب، (XPL). کلسیت‌ها به صورت میکرایتی و ثانویه در زمینه سنگ حضور دارند.



شکل ۳ مقطع میکروسکوپی مواد سیلیس، الف، (PPL) و ب، (XPL). کوارتز فاقد رخ و دگرسان است و در آنالیزور رنگ‌های تداخلی خاکستری یا سفید را نشان می‌دهد.



شکل ۴ مقطع میکروسکوپی سنگ گچ، الف، (PPL) و ب، (XPL). در آنالیزور رنگ‌های تداخلی شاخص ژیپس، خاکستری کم رنگ (نوع درجه یک) را می‌توان مشاهده کرد. ژیپس به دو صورت در مقطع میکروسکوپی سنگ گچ مشاهده شده است، به شکل شبکه‌ای از بلورهای نامنظم (گوشه سمت چپ تصویر) و به صورت رشته‌ای (مرکز تصویر).



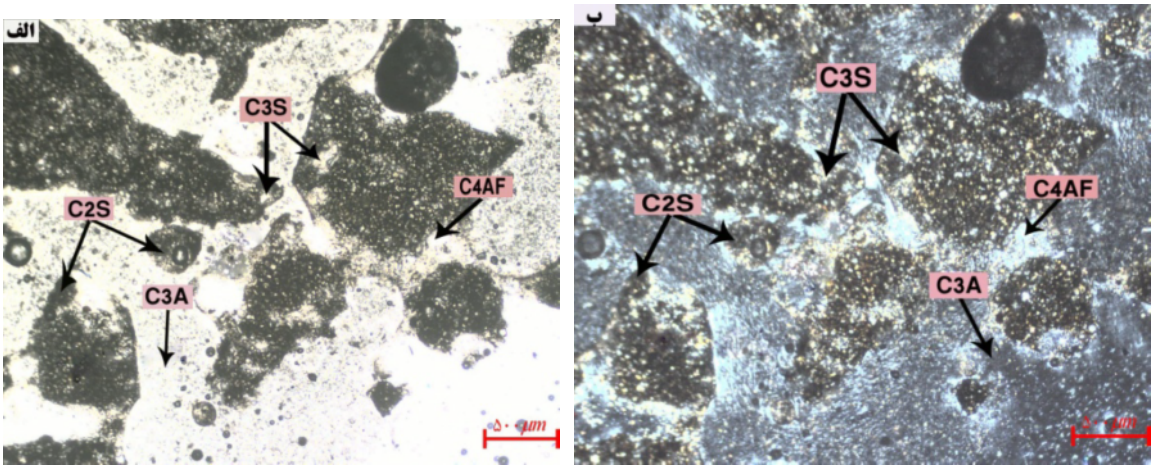
شکل ۵ مقطع صیقلی سنگ آهن در نور بازتابی، الف، (PPL) و ب، (XPL). دانه‌های پیریت با رنگ زرد پریده و هماتیت با دوشکستی متمایل به صورتی و کانی‌های دگرسان با رنگ سیاه در تصویر مشاهده می‌شوند.

برای شناسایی کانی‌های تشکیل دهنده‌ی کلینکر در مقطع میکروسکوپی از روش کمپل استفاده شد [۲۰]. در این روش کانی‌های تشکیل دهنده‌ی کلینکر از طریق رنگشان در مقطع نازک مشخص می‌شوند. در مقطع نازک تری کلسیم سیلیکات به رنگ زرد، دی کلسیم سیلیکات به رنگ قهوه‌ای سیاه، تری کلسیم آلومینات به رنگ خاکستری و تتراکلسیم آلومینوفریت به رنگ سفید مشاهده می‌شوند (شکل ۶). در بررسی‌های میکروسکوپی مقطع صیقلی کانی‌های تشکیل دهنده کلینکر و سیمان از روی شکل شان تشخیص داده می‌شوند [۲۱]. بلور-های آلیت منشوری، گاهی شبیه هشت وجهی و اغلب سطوحی واضح و قابل تشخیص دارند. بلیت به‌طور معمول به صورت بلورهای گرد دیده می‌شود، تری کلسیم آلومینات و تترا کلسیم آلومینوفریت بین فازهای آلیت و بلیت حل شده‌اند فاز تری کلسیم آلومینات به‌صورت بلورهای بلند و باریک گسترش می-یابند. فاز تتراکلسیم آلومینو فریت از طریق بازتاب زیاد در مقطع صیقلی مشخص می‌شود. فازهای تشکیل دهنده‌ی کلینکر و سیمان پرتلند در مقاطع صیقلی در شکل‌های ۷ و ۸ ارائه شده‌اند.

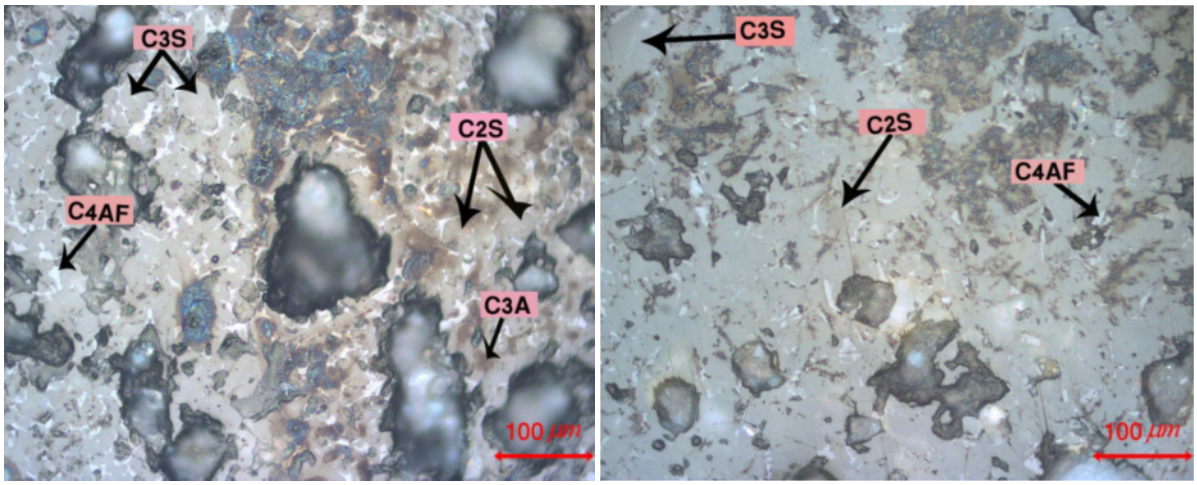
بررسی‌های پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس برای رس‌های شرق و غرب سنگ معدن آبلو انجام شد. کانی‌های اصلی رس‌های شرقی عبارتند از (الف) مونت موریلونیت، کوارتز، کلسیت، آلبیت و کانی‌های فرعی موسکوویت، ارتوکلاز و کانی‌های اصلی رس‌های غربی(ب) کوارتز، کلسیت، آلبیت، موسکوویت و کانی‌های فرعی هورنبلند، ارتوکلاز و کلریت (شکل ۹). بررسی‌های انجام شده روی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که کانی‌های اصلی کلینکر کارخانه سیمان نکاء عبارتند از سیلیکات‌های کلسیم (تری کلسیم سیلیکات و دی کلسیم سیلیکات) و کانی فرعی برون میلریت (تترا کلسیم آلومینوفریت) (شکل ۱۰). نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) از سیمان تولیدی کارخانه سیمان نکاء نشان داد که اکسید سیلیکات کلسیم منیزیم آلومنیوم (اکسیدهایی که در اثر پخت ناقص مواد اولیه‌ی سیمان در کوره تولید می‌شوند)، سیلیکات‌های کلسیم (تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات) و لارنیت به عنوان کانی‌های اصلی و کانی‌های ژیپس، براون‌میلریت (تتراکلسیم آلومینوفریت) و کلسیت به‌عنوان کانی‌های فرعی هستند (شکل ۱۱).

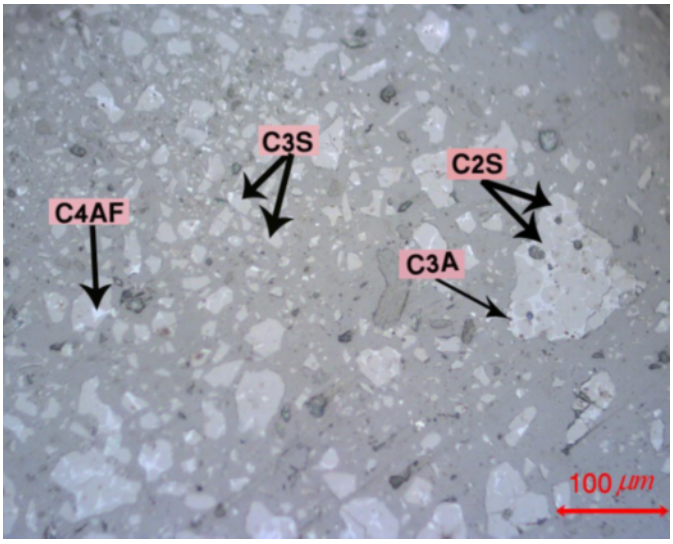
نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) از غبار کوره کارخانه سیمان نکاء نشان داد، کلسیت به عنوان کانی اصلی و کانی‌های کوارتز، موسکوویت – ایلیت و کلریت به‌عنوان کانی‌های فرعی هستند (شکل ۱۲). نتایج پراش پرتو ایکس غبار آسیاب سیمان حاکی از وجود اکسید سیلیکات کلسیم منیزیم آلومنیوم، سیلیکات‌های کلسیم (تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات) و لارنیت به عنوان کانی‌های اصلی و کانی‌های ژیپس و بروان میلریت (تتراکلسیم آلومینوفریت) به عنوان کانی‌های فرعی به حساب می‌آیند (شکل ۱۳).



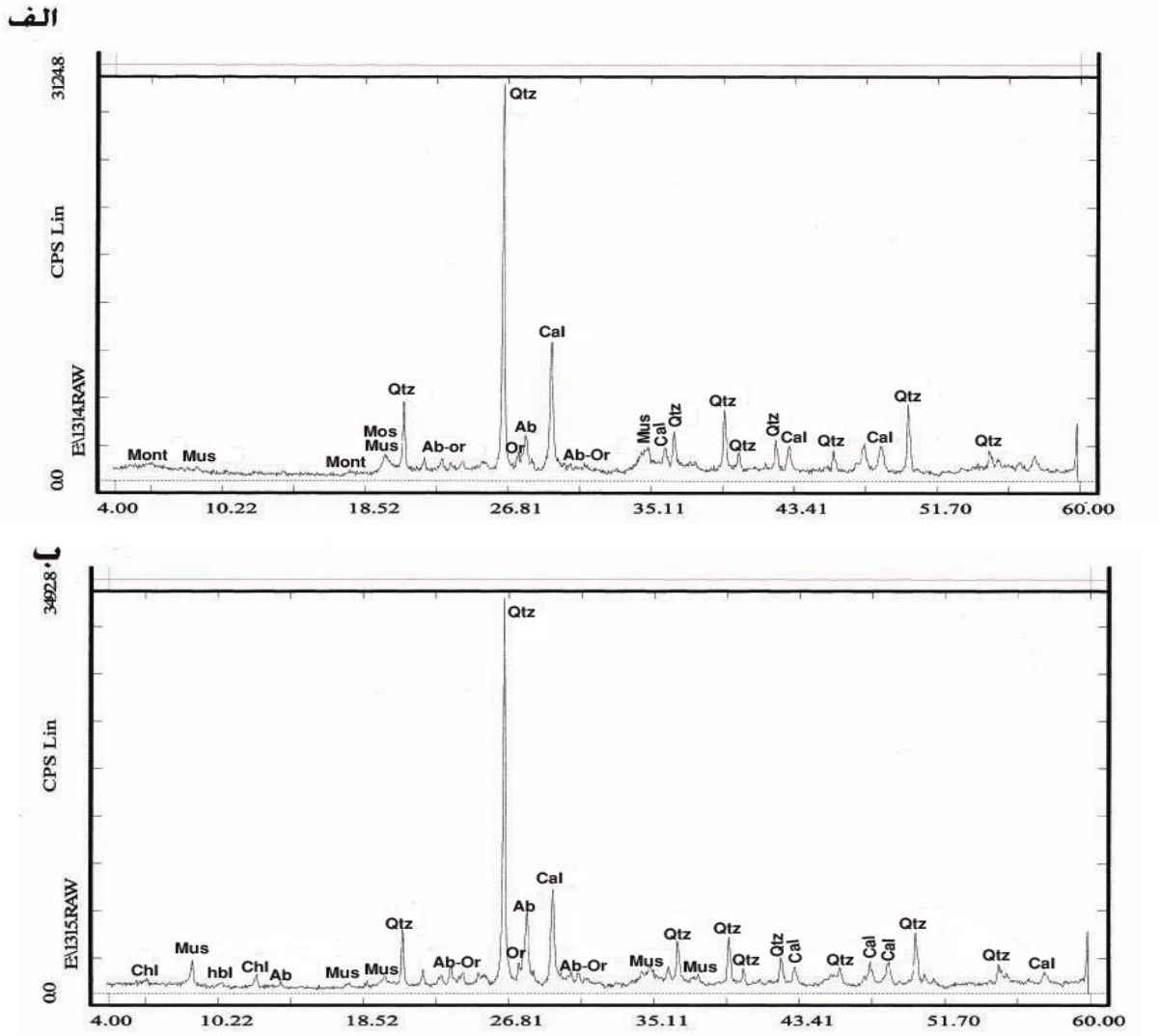
شکل ۶ مقطع نازک کلینکر، الف، (PPL) و ب، (XPL). دانه‌های زرد (C_3S)، دانه‌های قهوه‌ای سیاه (C_2S)، سفید (C_4AF)، خاکستری (C_3A).



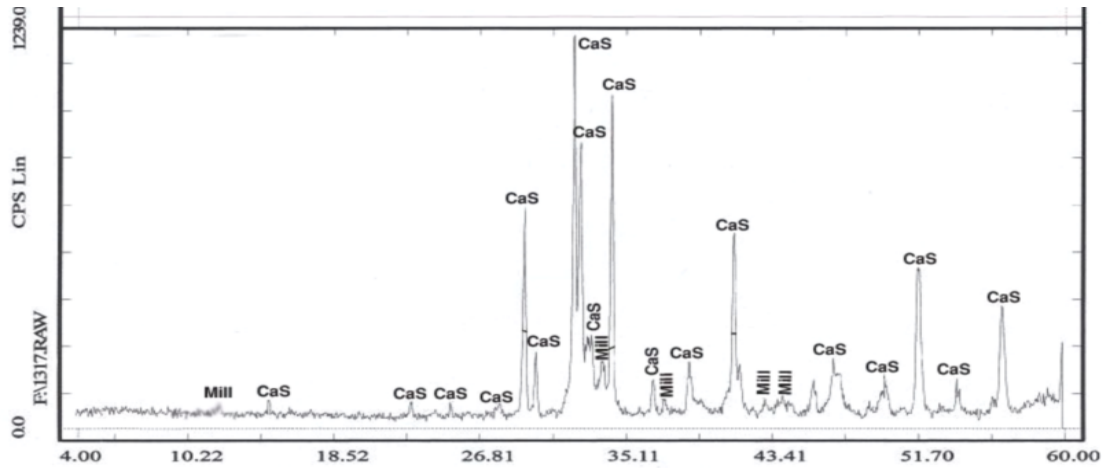
شکل ۷ مقطع صیقلی کلینکردر نور بازتابی (PPL)، دانه‌های کروی (C_2S)، دانه‌های چند ضلعی (C_3S)، خمیره C_4AF و C_3A.



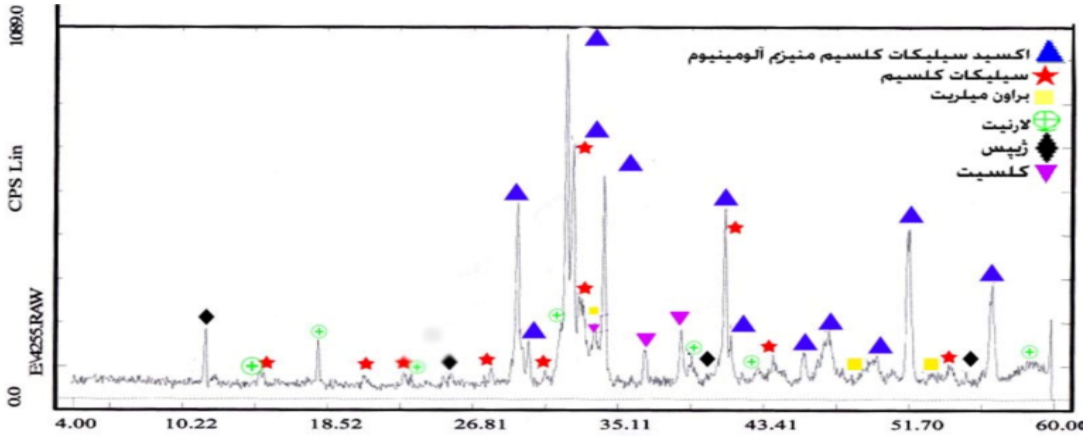
شکل ۸ مقطع صیقلی سیمان پرتلند در نور بازتابی (PPL)، دانه‌های کروی (C_2S)، دانه‌های چند ضلعی (C_3S)، خمیره C_4AF و C_3A.



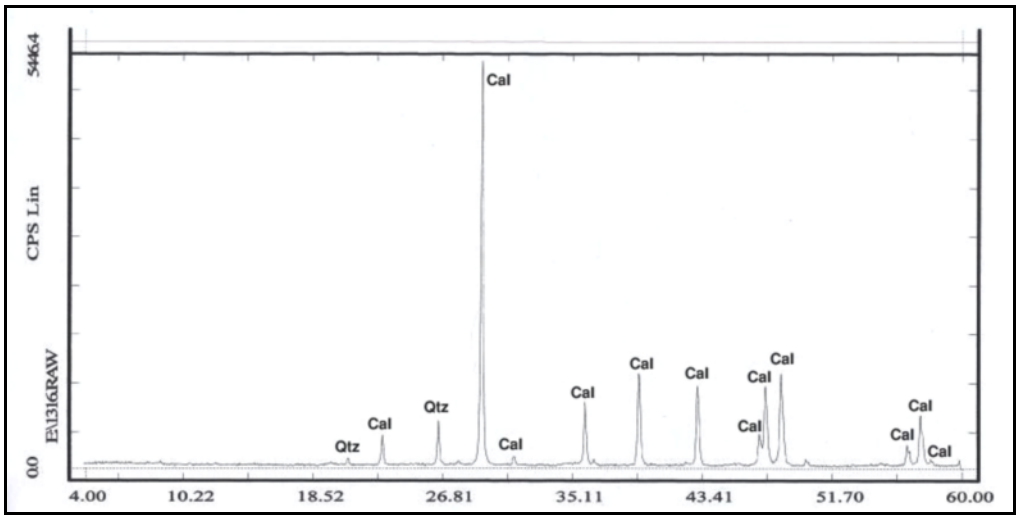
شکل ۹ پراش پرتو ایکس رس شرقی(الف) و رس غربی (ب). Qtz= کوارتز، mont= مونت موریلونیت، mus= موسکوویت، Cal= کلسیت، Ab= آلبیت، chl=کلریت، hbl= هورنبلند، or= ارتوکلاز.



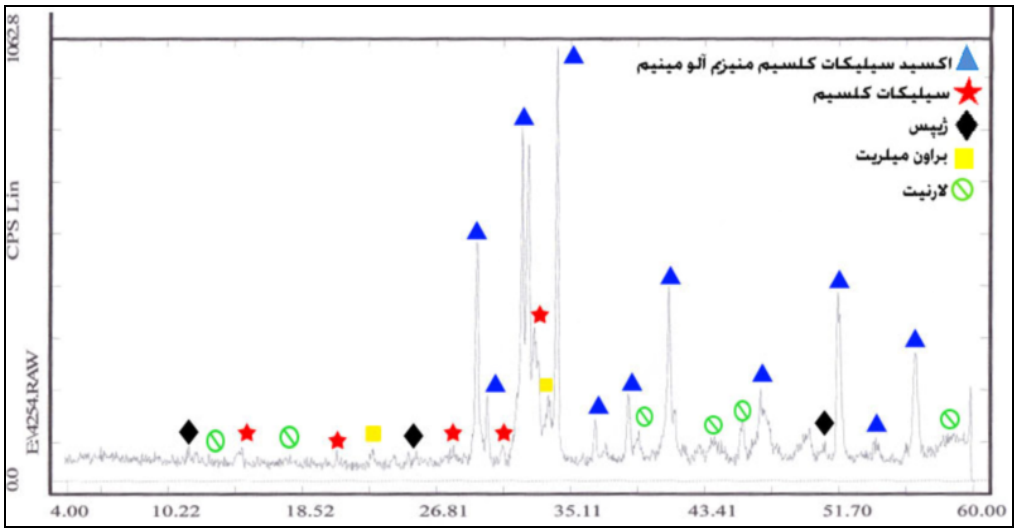
شکل ۱۰ پراش پرتو ایکس (XRD) کلینکر کارخانه سیمان نکاء. CaS = سیلیکات های کلسیم، Mill = براون‌میلریت.



شکل ۱۱ بر پایه‌ی پراش پرتو ایکس (XRD)، سیمان نکاء از اکسید سیلیکات کلسیم منیزیم آلومنیوم (اکسیدهایی که در اثر پخت ناقص مواد اولیه در کوره تولید می‌شوند) و سیلیکات کلسیم (تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات) تشکیل شده‌اند.



شکل۱۲ نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) غبار کوره سیمان نکاء. Cal = کلسیت، Qtz = کوارتز.



شکل ۱۳ بر پایه‌ی نتایج پراش پرتو ایکس، غبار آسیاب سیمان از اکسید سیلیکات کلسیم منیزیم آلومنیوم (اکسیدهایی که در اثر پخت ناقص مواد اولیه سیمان در کوره تولید می‌شوند) و سیلیکات کلسیم (تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات) تشکیل شده است.

زمین‌شیمی

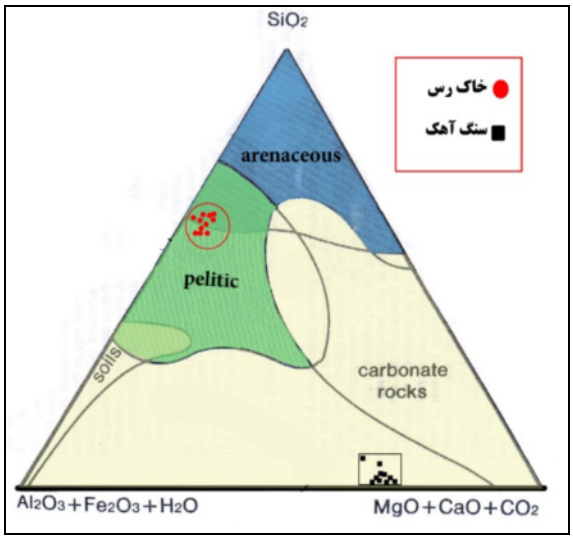
نتایج تجزیه‌ی شیمیایی اکسیدهای اصلی و برخی از عناصر جزئی مربوط به مواد اولیه (سنگ آهک، خاک رس، سنگ گچ، سنگ آهن، سنگ سیلیس)، کلینکر و سیمان پرتلند مورد بررسی در جدول (۱)، و نتایج میانگین آنالیز شیمیایی اکسیدهای اصلی سنگ آهک و خاک رس در جدول (۲) ارائه شده‌اند. گستره‌ی مواد اولیه (سنگ آهک، خاک رس) کارخانه سیمان نکاء در نمودار $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + H_2O - SiO_2 - MgO + CaO + CO_2$ نشان داده شد (شکل ۱۴). بر این اساس، خاک رس کارخانه در گستره‌ی پلیت‌ها و سنگ آهک در گستره‌ی سنگ‌های کربناتی قرار می گیرد.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی مواد اولیه، کلینکر و سیمان پرتلند کارخانه سیمان نکاء، اکسیدهای اصلی (٪)، عناصر جزئی (ppm)

نمونه‌ها	خاک رس ۱	خاک رس ۲	سنگ آهک	سیلیس	سنگ آهن	سنگ گچ	کلینکر	سیمان
SiO_2	۵۳٫۶۶	۵۴٫۱۷	۲٫۱۹	۹۲٫۸۴	۲۸٫۱۹	۰٫۰۹	۲۲٫۶۲	۲۱٫۷۶
Al_2O_3	۱۱٫۸۹	۱۲٫۱۹	۰٫۳۱	۲٫۴۶	۳٫۱۳	۰٫۰۵	۵٫۵۰	۵٫۲۳
Fe_2O_3	۶٫۵۳	۶٫۰۲	۰٫۱۸	۲٫۹۸	۵۱٫۸۳	۰٫۰۲	۳٫۶۴	۳٫۰۵
CaO	۱۰٫۲۱	۹٫۷۰	۵۴٫۰۲	۰٫۰۶	۲٫۰۶	۳۲٫۵۰	۶۵٫۶۲	۵۴٫۹۱
Na_2O	۰٫۵۰	۱٫۰۸	۰٫۰۷	۰٫۰۱	۰٫۱۱	۰٫۰۳	۰٫۱۹	۰٫۸۰
K_2O	۲٫۲۳	۲٫۵۱	۰٫۰۷	۰٫۵۷	۰٫۶۶	۰٫۰۱	۰٫۶۵	۰٫۸۱
MgO	۱٫۹۷	۲٫۷۳	۰٫۳۰	۰٫۰۷	۱٫۳۴	۰٫۰۲	۰٫۵۱	۱٫۳۰
TiO_2	۰٫۶۹۱	۰٫۶۷۹	۰٫۰۲	۰٫۵۲۶	۰٫۱۷۴	۰٫۰۰۵	۰٫۱۹۲	۰٫۱۹۱
MnO	۰٫۱۳۷	۰٫۱۰۸	۰٫۰۰۱	۰٫۰۸۸	۳٫۹۵	۰٫۰۰۱	۰٫۰۴۵	۰٫۰۹۹
P_2O_5	۰٫۰۸۱	۰٫۱۶۱	۰٫۱۳۴	۰٫۰۲۳	۰٫۰۳۲	۰٫۰۱۷	۰٫۱۴۶	۰٫۲۱۳
SO_3	۰٫۰۰۳	۰٫۰۰۲	۰٫۰۰۳	۰٫۰۰۶	۰٫۰۰۳	۴۶٫۰۱	۰٫۲۲	۹٫۱۱۹
L.O.I	۱۱٫۶۷	۱۰٫۳۴	۴۲٫۴۷	۰٫۰۵	۸٫۴۱	۲۰٫۸۴	۱٫۰۳	۲٫۰۱
Cl	۷۷	۱۱۲	۷۱	۸۲	۸۲	۴۲	۵۲	۸۱
Ba	۲۳۹	۲۴۳	۱۲	۹۲	۳۳۳	۱۹	۳۱	۳۸
Sr	۲۰۲	۴۱۵	۶۰	۲۵	۷۹	۱۱۶۴	۱۲۷	۲۳۷
Cu	۵۱	۵۹	۱۳۳	۲۳	۴۶۸	۳۷	۵۰	۱۴
Zn	۹۹	۸۷	۲۳	۲۷	۹۶	۴	۳۰	۳۰
Pb	۴۴	۲۱	۳	۲۳	۱	۹	۱۲	۷
Ni	۸۲	۷۳	۳۴	۵۱	۴۴	۲۳	۳۸	۴۲
Cr	۷۳	۶۸	۶	۱۲	۵۲	۹	۴	۳
V	۱۱۸	۱۰۴	۴	۸۴	۵۲	۶	۲۴	۲۶
Ce	۴۸	۶۸	۲	۱۳	۳	۳۰	۱۱	۱۵
La	۲۶	۳۷	۱	۷	۱	۱۴	۶	۶
Nb	۲	۵	۲	۹	۵	۹	۶	۲
Ga	۱۴	۱۶	۴	۱۱	۷	۷	۷	۸
Zr	۱۶۱	۲۰۳	۱۸	۱۰۴	۳۵	۱۳۱	۴۸	۶۰
Y	۴۵	۴۳	۵	۱۸	۵	۷	۱۰	۱۳
Rb	۹۸	۱۰۶	۱۴	۲۳	۲۱	۱۲	۲۲	۲۹
Co	۳	۱	۸	۲	۲	۶	۱	۱
As	۶۷	۱	۶	۳	۹۵	۵	۲۰	۹۲
Th	۱۱	۱۴	۳	۹	۷	۴	۳	۴

جدول ۲ میانگین نتایج آنالیز شیمیایی اکسیدهای اصلی (٪) سنگ آهک و خاک رس مورد استفاده کارخانه سیمان نکاء.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	L.O.I
سنگ آهک	۲٫۵۶	۰٫۶۵	۰٫۲۴	۵۲٫۴۹	۰٫۴۳	۰٫۴۰	۰٫۰۴	۴۲٫۶۶
خاک رس	۵۶٫۲۰	۱۵٫۸۹	۶٫۰۴	۵٫۳۱	۱٫۳۸	۰٫۵۷	۱٫۵۸	۱۲٫۶۹

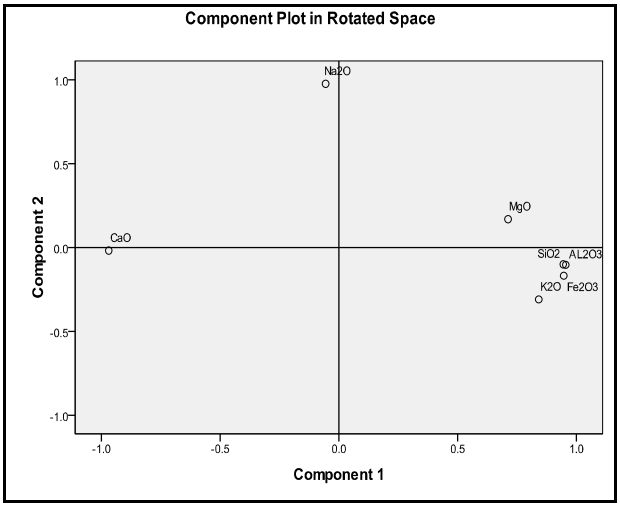


شکل ۱۴ نمودار مثلثی ترکیبات مواد خام اولیه کارخانه سیمان نکاء

بر اساس آنالیز مولفه‌ی دوران یافته برای اکسیدهای اصلی در سنگ آهک، دو فاکتور غالب با ۸۵/۵ درصد کل پراش بیشترین میزان پراش و مقادیر ویژه را به خود اختصاص داده است. فاکتور اول PC_1 مربوط به تمرکز اکسیدهای MgO SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 و K_2O است که حدود ۷۰/۴۸ درصد کل پراش را در بر می‌گیرند. فاکتور دوم PC_2 مربوط به اکسید Na_2O است که حدود ۱۵/۰۳ درصد کل واریانس را شامل می‌شوند. آنالیز مولفه‌ی اصلی سنگ آهک برای اکسید CaO هیچ رابطه‌ی معناداری با سایر اکسیدها نشان نمی‌دهد (شکل ۱۵) و (جدول ۳).

نتایج حاصل از تحلیل خوشه‌ای برای اکسیدهای اصلی سنگ آهک در شکل (۱۶) نشان داده شد. با توجه به ضریب همبستگی، اکسیدهای اصلی سنگ آهک در دو گروه قرار می‌گیرند. گروه اول شامل SiO_2 Fe_2O_3 -MgO- K_2O -Al_2O_3 و گروه دوم شامل CaO است.

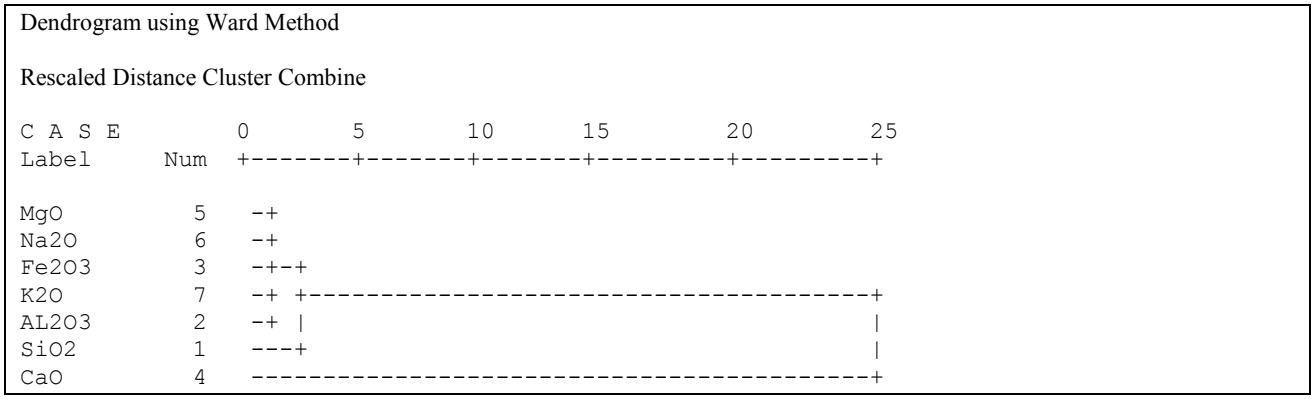
با توجه به آنالیز مولفه‌ی اصلی و آنالیز خوشه‌ای عناصر اصلی سنگ آهک، اکسیدهای MgO Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, و K_2O رابطه معناداری نسبت به یکدیگر دارند. خاستگاه این عناصر احتمالاً به کانی‌های رسی و سیلیکاتی وابسته است. همچنین CaO گروه جداگانه را در آنالیز خوشه‌ای و آنالیز مولفه اصلی شکل می‌دهد. احتمالاً کانی کلسیت موجود در آهک‌های سازند لار خاستگاه CaO است.



شکل ۱۵ نقشه‌ی مولفه‌ی اکسیدهای اصلی سنگ آهک در فضای دورانی.

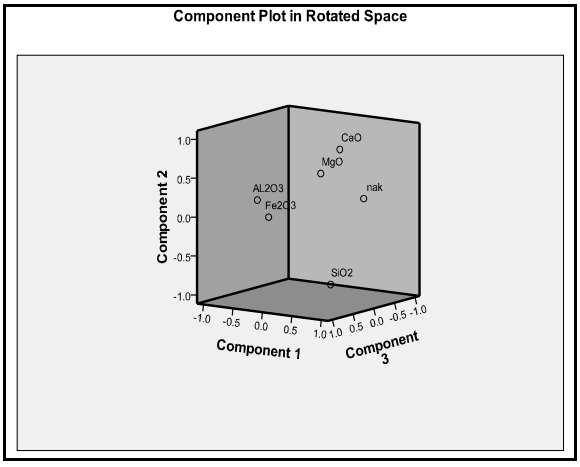
جدول ۳ ماتریس مولفه های دوران یافته برای اکسیدهای اصلی سنگ آهک.

ماتریس مولفه‌های دوران یافته		
	مولفه ها	
	۱	۲
SiO_2	۰/۹۴۴	-۰/۱۰۱
AL_2O_3	۰/۹۵۵	-۰/۱۰۴
Fe_2O_3	۰/۹۴۷	-۰/۱۶۹
CaO	-۰/۹۶۹	-۰/۰۱۹
MgO	۰/۷۱۲	۰/۱۶۹
Na_2O	-۰/۰۵۶	۰/۹۷۶
K_2O	۰/۸۴۲	-۰/۳۱۰



شکل ۱۶ نمودار درختی آنالیز خوشه‌ای اکسیدهای اصلی سنگ آهک.

بر اساس آنالیز مولفه‌ی دوران یافته اکسیدهای اصلی خاک رس سه فاکتور غالب با ۸۷/۷ درصد کل وردایی بیشترین میزان وردایی و مقادیر ویژه را به خود اختصاص داده است. فاکتور اول PC1 مربوط به تمرکز اکسیدهای $Na_2O + K_2O$ است که حدود ۴۴/۶۵ درصد کل وردایی را در بر می‌گیرند. فاکتور دوم PC2 مربوط به اکسیدهای CaO و MgO است که حدود ۲۵/۷۰ درصد کل وردایی را شامل می‌شوند. فاکتور سوم PC3 مربوط به اکسیدهای Fe_2O_3 می‌باشد که حدود ۱۷/۳۲ درصد کل وردایی را در بر می‌گیرد. اکسید SiO_2 دارای ارتباط منفی با مولفه‌های فاکتور ۱ و ۲ است (شکل ۱۷) و (جدول ۴).



شکل ۱۷ نقشه‌ی مولفه اکسیدهای اصلی خاک رس در فضای دورانی

جدول ۴ ماتریس مولفه‌های دوران یافته برای اکسیدهای اصلی خاک رس.

ماتریس مولفه‌های دوران یافته			
	مولفه		
	۱	۲	۳
SiO_2	۰٫۱۸۸	-۰٫۹۳۴	-۰٫۲۷۱
AL_2O_3	-۰٫۹۴۲	۰٫۰۶۰	-۰٫۱۰۸
Fe_2O_3	۰	۰٫۰۸۹	۰٫۹۵۹
CaO	۰٫۳۸۱	۰٫۸۲۹	-۰٫۲۱۹
MgO	۰٫۴۸۱	۰٫۶۱۶	۰٫۳۸۶
Na_2O+K_2O	۰٫۸۵۴	۰٫۲۵۸	-۰٫۱۲۳

نتایج حاصل از تحلیل خوشه‌ای اکسیدهای اصلی خاک رس در شکل (۱۸) نشان داده شده‌اند. با توجه به ضریب همبستگی اکسید های اصلی خاک رس در سه گروه قرار می‌گیرند. گروه اول شامل Na_2O+K_2O -MgO-Fe_2O_3-CaO. گروه دوم شامل Na_2O+K_2O -MgO-Fe_2O_3-CaO و Al_2O_3که دارای ارتباط ضعیفی با گروه اول دارد، گروه سوم شامل SiO_2 است که ارتباطی با گروه‌های دیگر ندارد. چنانکه آنالیز مولفه‌ی اصلی و آنالیز خوشه‌ای عناصر اصلی خاک رس نشان می‌دهد اکسید SiO_2 خوشه‌ی جداگانه‌ای را نسبت به اکسیدهای دیگر تشکیل داد که احتمالاً خاستگاه آواری کوارتز را نشان می‌دهد. نتایج پراش پرتو ایکس خاک رس منطقه‌ی حضور کانی کوارتز را تأیید کرد (شکل ۹). همچنین بخشی از SiO_2 از کانی‌های رسی مانند ایلیت، کلریت و مونت موریلونیت و کانی‌های موسکویت، آلبیت و ارتوکلاز تأمین می‌شود. خاستگاه Al_2O_3 احتمالاً از کانی‌های رسی و سیلیکاتی است. نتایج پراش پرتو ایکس XRD حضور کانی‌های مونت موریلونیت، کلریت، آلبیت، موسکویت و ارتوکلاز را اثبات کرد (شکل ۹). اکسید Fe_2O_3 از کانی‌های هورنبلند و کلریت و K_2O، Na_2O ، MgO از کانی‌های آلبیت، موسکویت – ایلیت، ارتوکلاز و کلریت تأمین می‌شود. که پراش پرتو ایکس حضور این کانی‌ها را در خاک‌های رس منطقه تأیید کرد (شکل ۹).

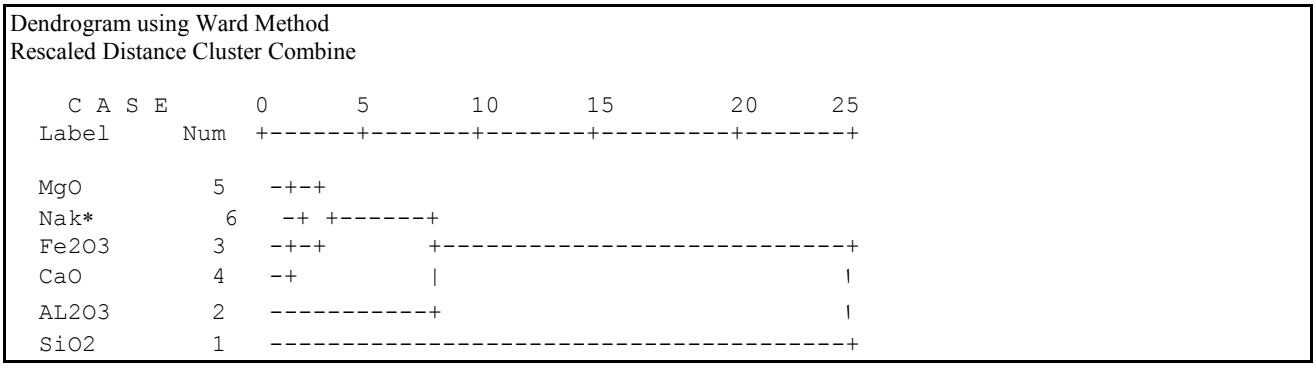
با استفاده از نمودار فازی سیستم (CaO - Al_2O_3 - SiO_2) اجزای سازنده‌ی سیمان را می‌توان تعیین کرد. نتایج بر اساس درصد وزنی روی این نمودار نشان داده شد (شکل۱۹). چنانکه مشاهده می‌شود، تعدادی از فازها در داخل این سیستم قرار می‌گیرند. ولی فازهای مهم (C_3A, C_2S , C_3S) در داخل بخش محدودی از این نمودار، نزدیک به CaO قرار دارند. ترکیبات شیمیایی شاخص برای سنگ آهک نزدیک CaO و خاک رس نزدیک خط اتصال Al_2O_3 - SiO_2 به سمت SiO_2 در منطقه‌ی تریدیمیت قرار می‌گیرند. کلینکر و سیمان پرتلند در مثلث کوچک بین C_3S- C_2S - C_3A و دماهای بین ۱۴۵۰ تا ۱۴۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار می‌گیرند.

برای محاسبه ترکیب فازهای کلینکر و سیمان پرتلند بر اساس مقادیر حاصل از آنالیز شیمیایی از روابط بوگه استفاده می‌شود [۱۶]. هرگاه محاسبه‌ی بوگه برای آنالیز سیمان به جای کلینکر به کار گرفته شود، بی‌تردید درصد گچ (حدود ۵٪) در محاسبات وارد خواهد شد. بنابراین این مقدار بر کل درصد آهک تأثیر می‌گذارد و میزان این تأثیر از روی کل سولفات تعیین شده در آنالیز مشخص می‌شود [۲۲]. مقدار آهک محاسبه شده بر اساس مقدار SO_3 برای سیمان نکاء که در محاسبات بوگه اضافه می‌شود برابر با ۶٫۳۷ درصد (SO_3× ۰٫۷) است.

ضریب اشباع آهک (LSF) نسبت مقدار واقعی CaO موجود در مخلوط مواد خام یا کلینکر سیمان را نسبت به CaO_{max}، یعنی مقدار حداکثر CaO قابل پیوند با ترکیبات SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 تحت شرایط پخت و خنک کردن صنعتی، نشان می‌دهد (رابطه‌ی ۱). وقتی که این مقدار برابر ۱ باشد مقدار آهک دقیقاً با مقدار سیلیس، آلومینا و فریک اکسید در تعادل است. اگر این مقدار بیشتر از ۱ باشد، در کلینکر تولید شده آهک آزاد وجود دارد. اگر این مقدار پایین تر از ۱ باشد کلینکر تولیدی از دی کلسیم آلومینات غنی خواهد شد که معمولاً به صورت در صد بیان می‌شود. نسبت سیلیس (SR) نسبت وزنی دی اکسید سیلیس به مجموع مقادیر اکسید آلومینیم و اکسید آهن است (رابطه‌ی ۲). نسبت سیلیس بیانگر

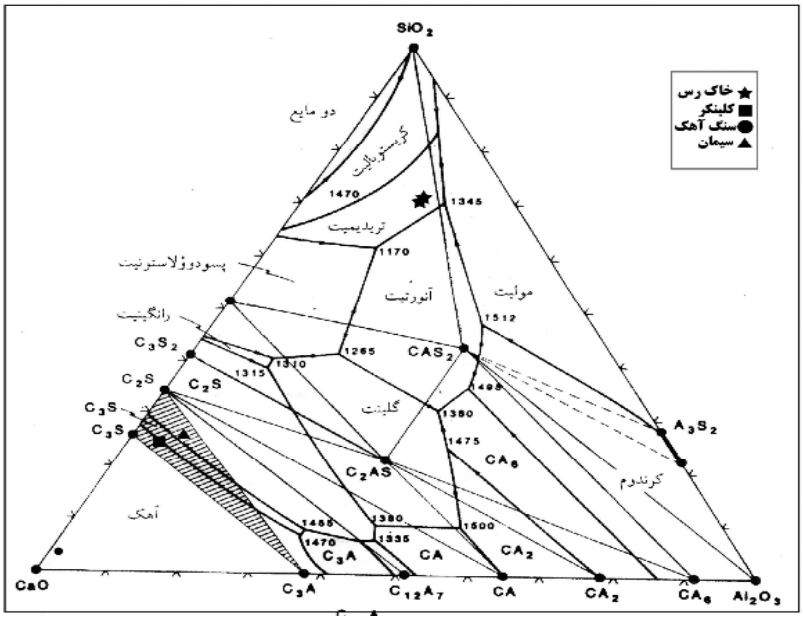
نسبت ترکیبات جامد به ترکیبات گدازه در ناحیه‌ی گداخته شدن کوره سیمان است. مقدار این ضریب معمولاً در دامنه ۴ - ۱٫۵ تغییر می‌کند. اما مطلوب ترین تغییرات آن بین ۲٫۸ - ۲٫۳ است. نسبت آلومینا (AR) نسبت وزنی اکسید آلومینیم به اکسید آهن است. به کمک این نسبت اطلاعاتی در خصوص نسبت مقدار آلومینات کلسیم به کلسیم آلومینوفریت و در نتیجه ماهیت گدازه کلینکر به‌دست می‌آید (رابطه ۳). در کلینکر با ترکیب بهنجار مقدار این نسبت بین ۴ - ۱٫۵ است. با در نظر گرفتن سایر شرایط یکسان، نسبت آلومینا بین ۱٫۶ – ۱٫۴ مشخصه‌های یک پخت مطلوب را نشان می‌دهد.

مقایسه فازهای تشکیل دهنده کلینکر و سیمان پرتلند نکاء با معیارهای جهانی در جدول ۵ و ۶ ارائه شده است.



*Na_2O+K_2O

شکل ۱۸ دندروگرام آنالیز خوشه‌ای اکسیدهای اصلی خاک رس.



شکل۱۹ روابط فازی در فشار یک اتمسفر در سیستم کربن دیوکسید کربن بدون آب C – A – S، نشان دهنده‌ی موقعیت ترسیمی سنگ آهک، خاک رس، کلینکر و سیمان پرتلند کارخانه‌ی سیمان نکاء.

جدول ۵ مقایسه کلینکر کارخانه سیمان نکاء با معیار جهانی کلینکر [۹].

فازهای کلینکر	C_4AF	C_3A	C_2S	C_3S	AR	SR	LSF
کلینکر نکاء	۱۱٫۰۷	۸٫۴۱	۲۴٫۸۱	۵۳٫۰۷	۱٫۵۱	۲٫۴۷	۹۰٫۸۹
استاندارد کلینکر جهان	۴ - ۱۶	۷ - ۱۶	۰٫۲ – ۲۷	۵۲ - ۸۵	۱٫۴ – ۳٫۷	۱٫۶ – ۴٫۱	۹۰ - ۱۰۴

جدول ۶ مقایسه ترکیب شیمیایی سیمان پرتلند نکاء با استاندارد جهانی [۱۰، ۲۱].

فازهای سیمان	C_4AF	C_3A	C_2S	C_3S	AR	SR	LSF
سیمان نکاء	۹٫۲۸	۸٫۶۹	۲۷٫۵۲	۴۶٫۲۳	۱٫۷۱	۲٫۶۲	۸۹٫۳۰
استاندارد سیمان جهان	۱۰ -۷	۸ - ۲	۳۰ - ۷	۶۵ - ۴۵	۴ - ۱	۴ - ۲	۹۸ - ۹۰

برداشت

با توجه به اینکه اکسیدهای CaO ,SiO_2 ,Al_2O_3 ,Fe_2O_3اکسیدهای اصلی تشکیل دهنده‌ی سیمان‌اند. بررسی-های کانی‌شناسی مواد اولیه کارخانه سیمان نکاء، حاکی از آن است که کلسیت کانی تشکیل دهنده‌ی سنگ آهک و تأمین کننده‌ی CaO، کانی‌های خاک رس، مونت‌موریلونیت، کوارتز، کلسیت، آلبیت، موسکوویت، هورنبلند، ارتوکلاز و کلریت تأمین کننده اکسیدهای SiO_2 و Al_2O_3 هستند. سنگ‌های آهن (هماتیت و مگنتیت) و سیلیس (کوارتز) به عنوان مواد افزودنی، تأمین کننده‌ی کمبود Fe_2O_3 و SiO_2 در خوراک کوره‌اند. نتایج پراش پرتو ایکس از کلینکر کارخانه سیمان نکاء بیانگر حضور کانی سیلیکات های کلسیم (تری کلسیم سیلیکات و دی کلسیم سیلیکات) به عنوان کانی‌های اصلی و کانی براون میلریت (تترا کلسیم آلومینوفریت) کانی فرعی در کلینکر سیمان نکاء هستند. نتایج پراش پرتو ایکس سیمان نکاء بیانگر حضور کانی‌های سیلیکات‌های کلسیم (تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات) و لارنیت به‌عنوان کانی‌های اصلی و کانی‌های ژیپس، براون میلریت (تتراکلسیم آلومینوفریت) و کلسیت به عنوان کانی‌های فرعی در سیمان نکاء هستند. نتایج تجزیه پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که در سیمان نکاء هیچ فلز سنگین کانی جداگانه‌ای را تشکیل نداده است. در حالی که نتایج فلورسانی پرتو ایکس بیانگر حضور فلزات سنگین در سیمان نکاء است. حضور این عناصر در سیمان یا به دلیل جایگزینی اتمی و تشکیل محلول جامد و یا به‌دلیل جذب سطحی این عناصر به‌وسیله‌ی کانی‌های موجود در مواد اولیه است. کلسیت کانی اصلی و کوارتز، موسکوویت – ایلیت و کلریت کانی‌های فرعی غبار کوره سیمان نکاء را تشکیل می-دهند. کلسیت از سنگ آهک و کانی های کوارتز، موسکوویت – ایلیت و کلریت از خاک رس وارد غبار کوره سیمان شدند. سیلیکات‌های کلسیم (تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات) و لارنیت کانی‌های اصلی و ژیپس و براون میلریت (تتراکلسیم آلومینوفریت) کانی های فرعی غبار آسیاب سیمان نکاء هستند. مواد اولیه‌ی کارخانه در مکان مناسب در نمودار فازی سیستم $CaO - AL_2O_3 - SiO_2$، هم‌چنین کلینکر و سیمان پرتلند در بهترین گستره‌ی مثلث $C_3S - C_2S - C_3A$ قرار می‌گیرند. بر اساس روابط بوگه مقدار تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات، تری کلسیم آلومینات و تتراکلسیم آلومینوفریت کلینکر به ترتیب ۵۳٫۰۷، ۲۴٫۸۱، ۸٫۴۱ و ۱۱٫۰۷درصد وزنی و مقدار تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات، تری کلسیم آلومینات و تتراکلسیم آلومینوفریت سیمان پرتلند به ترتیب ۴۶٫۲۳، ۲۷٫۵۲، ۸٫۶۹ و ۹٫۲۸ درصد وزنی را تشکیل می‌دهند. ترکیب شیمیایی کلینکر و سیمان تولیدی کارخانه سیمان نکاء در گستره‌ی استاندارد جهانی قرار دارد و قابل رقابت با دیگر کشورهای جهان است.

مراجع

[1] Alsop P. h., Chen H., Tseng H., *" The Cement Plant Operation Handbook",* Fifth Edition , International Cement Review (2007).

[۲] معطرخرازی ا. م.، *"تکنولوژی سیمان کاربرد"*، نشرطراح، (۱۳۸۶) ص ۳۷۵.

[۳] آهنگران ع.، *"شیمی سیمان پرتلند"*، ماهنامه فناوری سیمان، سال پنجم، شماره ۳۵ (۱۳۸۹) ص ۶۶ – ۵۸.

[4] Huntzinger N. D., Eatmon T. D., "*A Life-Cycle Assessment Of Portland Cement Manufacturing, Comparing The Traditional Process With Alternative technologies"* , Journal Of Cleaner Production (2009) 8.

[۵] گلبهاری ا.، *"اکتشاف و ارزیابی معادن مواد اولیه سیمان و بررسی های فنی و اقتصادی"*، پیک سیمان، شماره۱۵۲ شهریور ۸۹ (۱۳۸۹) ص۵۷-۶۴.

[6] Hewlett P.C., *"Lea's chemistry of cement and concrete",* Fourth end Butter worth– Heinemann, Oxford, MA, USA (1998) 1053.

[7] Ghosh S.N., *"Advances in cement technology; chemistry, manufacture and testing",* second edition, publishing by tech books international, new dehli- 110019 India (2002) 804.

[8] Mindess s., young F., *"Concrete",* prentice Hall Inco, Engle-wood cliffs, Newjersy (1981).

[9] Locher F.W., *"Cement: principles of Production and Use",* Part3, (2006) 20-70.
[10] Van oss H.G., padorani A.C., *"Cement and the environment; Part I- chemistry and techonogy, j. of industrial Ecology"*, vol. 6, no.1, (2003) 89.
[۱۱] کریم پور م.ح.، *"کانی ها و سنگ های صنعتی"*، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۷۸) ص۳۹۶.
[12] Taylor H. F. W., *"Cement chemistry"*, second edition, Thomas Telford, London (1997) 459.
[۱۳] طائب ع.، سادات نیا س.، *"بررسی عوامل موثر در کاهش ترکیبات مضر در غبار کوره سیمان به وسیله پخت آن در یک کوره آزمایشگاهی"*، ماهنامه سیمان، شماره ۶۰ (۱۳۸۰) ص ۷.
[۱۴] درویش زاده ع.، *"زمین شناسی ایران"*، انتشارات دانشگاه امیر کبیر، (۱۳۸۰) ص۳۵۰.
[۱۵] عسگری ح.، *"گزارش کار آموزی سنگ معدن آبلو"*، (۱۳۸۳) ص۲۱.
[16] Bogue R. H., *"Calculation of Phase Composition, In The chemistry of Portland cement",* Reinhold Publishing, New York, USA (1947) 184-203.
[17] Grabau A.W., *"On the Classification of Sedimentary rocks"*, Amer ; Geol., V .33 (1904) 228-247 .
[18] Folk R. L., *"Spectral Subdivision Of Limestone types, In: Classification Of Carbonate Rocks",* Mem , Am, Ass, petrol, Geol.1 (1962) 62-84.
[19] Dunham R. J., *"Classification Of Carbonate rocks according to Depositional texture",* (1962) 108 – 121.
[20] Campbell D. H., *"microscopical Examination and interpretation of Portland cement and clinker",* Portland cement Association, united states of American (1999) 2100.
[۲۱] بای ج. س.، *"سیمان پرتلند، ترکیب، تولید و ویژگی‌ها"*، ترجمه هورفر، قاسمی، شکری زاده، انتشارات دانشگاه تهران ۱۳۸۵ (۱۹۹۹) ص۳۰۰.
[۲۲] عزیزیان م. ر.، *"تکنولوژی پخت سیمان"*، انتشارات کتاب دانشجو، (۱۳۸۵) ص۴۷۰.