

بنام خدا

اثرات تخریبی MgO در سیمان و توزیع فازی آن

حسین چهارگانی

کارشناس ارشد مهندسی شیمی

شرکت سیمان تهران

1- مقدمه:

2- اثر MgO در فازهای کلینکر

مطالعات بویکوف (Boikova) و همکارانش:

این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار MgO، فاز آلیت بیشتری تولید می‌شود و MgO موجود در فازهای محلول جامد نیز افزایش می‌یابد. قابل توجه است که در میان تمام فازهای موجود، MgO ترجیح می‌دهد که در شبکه کلسیم آلومینو فریت (C_4AF) جایگزین شود. زیرا جایگزینی منیزیم در مکانهای چهار وجهی و هشت وجهی مطلوب می‌باشد. در نتیجه مقدار MgO در محلول جامد کلسیم آلومینو فریت، بیشتر از فازهای دیگر می‌باشد (جدول 2). با این حال، فاز آلومینو فریت در نمونه‌های MgO پایین (N1، N2) شامل مقدار کمتری از این اکسید نسبت به کلینکرهای MgO بالا می‌باشد.

جدول 1: آنالیز شیمیایی نمونه‌هایی از کلینکر بر حسب درصد وزنی [4]

شماره نمونه	آنالیز اکسیدهای تشکیل دهنده										Loss of ign.
	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	
N1	65/16	4/31	4/06	23/13	0/36	0/80	0/66	0/43	0/03	0/2	0/78
N2	66/62	5/56	3/77	21/34	0/17	0/86	0/65	0/18	0/09	0/34	0/45
N3	61/20	5/14	4/34	20/13	0/12	0/78	6/41	0/00	0/05	0/33	0/91
N4	60/62	5/27	4/84	19/82	0/11	1/16	6/37	0/00	0/11	1/16	0/44
N5	60/17	5/01	4/17	20/28	0/21	1/51	6/92	0/22	0/15	0/89	1/00

جدول 2: توزیع اجزاء موجود در نمونه‌های تهیه شده در فازهای اصلی سیمان (درصد وزنی)

شماره نمونه	فازها	اجزاء محلول جامد									مجموع ناخالصی در فازها
		Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃	
N1	a	0/14	0/10	0/46	73/72	0/82	0/96	23/50	0/08	0/04	2/60
	b	0/48	1/02	0/18	65/44	1/30	01/22	29/60	0/28	0/34	4/82
	af	0/38	0/62	2/20	50/94	2/32	20/32	3/38	0/96	0/08	7/62
	al	1/70	1/80	1/20	55/45	30/90	4/55	3/80	0/10	0/20	13/35
N2	a	0/06	0/10	0/56	73/08	0/82	0/56	24/52	0/00	0/00	2/10
	b	0/36	0/20	0/38	62/64	1/62	1/20	32/24	0/12	0/20	5/08
	af	0/12	0/16	1/70	52/58	21/24	20/80	2/54	0/60	0/06	5/18
	al	0/95	0/90	0/40	55/90	34/30	3/65	3/55	0/00	0/15	9/60
N3	a	0/16	0/12	1/84	70/60	0/98	0/86	24/78	0/00	0/24	4/20
	b	0/54	1/28	0/58	62/20	1/40	1/24	31/78	0/00	0/90	5/90
	af	0/15	0/18	2/63	48/03	23/40	22/73	2/45	0/00	0/45	5/90
	al	0/75	1/20	0/60	57/30	32/10	3/55	3/15	0/00	0/30	10/55
N4	a	0/14	0/16	1/66	71/64	1/20	1/14	24/84	0/00	0/16	4/46
	b	0/50	1/15	0/60	61/20	1/80	1/48	32/45	0/00	0/77	6/30
	af	0/12	0/10	2/60	47/45	19/90	26/00	3/37	0/00	0/32	6/50
	al	2/00	2/35	0/50	57/00	30/80	3/50	3/45	0/00	0/30	12/10
N5	a	0/08	0/32	1/70	71/00	1/38	1/55	23/00	0/00	0/37	5/40
	b	0/15	1/40	1/00	62/42	1/96	1/78	30/08	0/00	0/45	6/74
	af	0/10	0/20	0/85	43/92	23/00	28/42	1/46	0/00	0/30	4/91

a : فاز آلیت (C₃S) b : فاز بلیت (C₂S) af : فاز آلومینو فریت (C₄AF) af : فاز آلومینات (C₃A)

ناخالصی‌ها در فاز آلایت مربوط به نمونه‌های N1 و N2 در حدود 2% وزنی می‌باشد. در حالیکه برای همین فاز در نمونه‌های N3، N4 و N5 ناخالصی‌ها در حدود 4% وزنی است. همین موضوع برای فاز بلیت نیز صدق می‌کند. به علاوه با افزایش مقدار MgO، ویسکوزیته فاز مایع کلینکر کاهش می‌یابد که منجر به تشکیل فازهای کمپلکس می‌گردد.

خواص کلینکرهای منیزیم بالا وابسته نه:

- مقدار MgO آزاد بصورت پریکلاز
- مقادیر واکنش داده آن در محلول جامد
- حدود 2 تا 2/5% از اکسید منیزیم وارد فازهای محلول جامد می‌شود و باقی آن بصورت MgO آزاد (پریکلاز) در کلینکر باقی می‌ماند
- بلورهای پریکلاز در کلینکر تولید شده حاوی مقادیر جزئی از CaO (8% وزنی)، Fe_2O_3 (15% وزنی) و SO_3 (2% وزنی) می‌باشد

3- ارزیابی اثرات حضور MgO:

3_1- ساخت نمونه

چهار نوع معدن (چهار نوع ماده‌ی اولیه): سنگ آهن، خاک رس، سنگ آهک نوع 1 (با حدود 53% از CaO و کمتر از 1% از MgO) و سنگ آهک نوع 2 (با حدود 31% از CaO و 20% از MgO که در حقیقت این معدن دارای سنگهای دولومیتی می‌باشد).

جدول 3: مشخصات اجزاء شیمیایی نمونه‌های ساخته شده

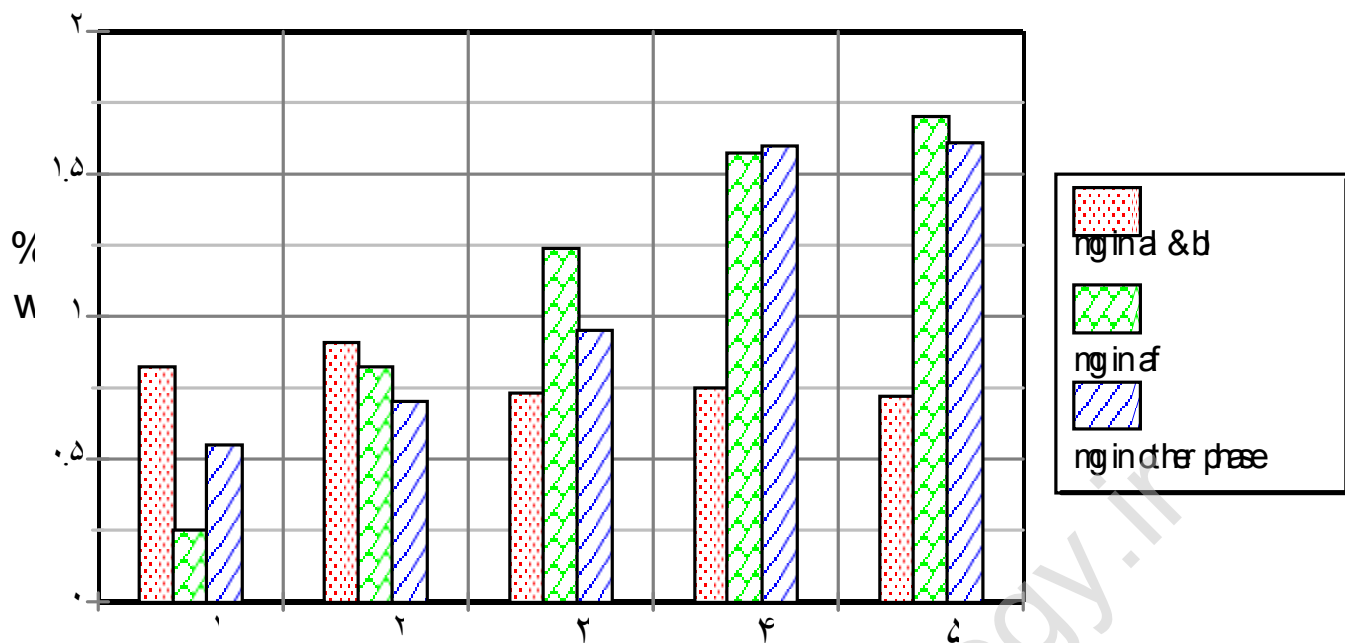
شماره نمونه	اجزاء شیمیایی (درصد وزنی)						مدولها		
	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	کل اکسیدها	LSF	SIM	A/F
1	65/27	1/62	4/59	5/91	21/28	98/67	92/0	2/03	1/29
2	63/11	4/89	4/55	5/52	20/91	98/98	91/1	2/08	1/21
3	61/67	6/13	4/38	5/32	21/34	98/84	88/0	2/20	1/21
4	60/49	8/11	4/51	4/91	21/09	99/11	88/0	2/24	1/09
5	59/01	10/81	4/28	4/38	20/72	99/20	88/4	2/39	1/02

3-2- بررسی توزیع MgO در فازها

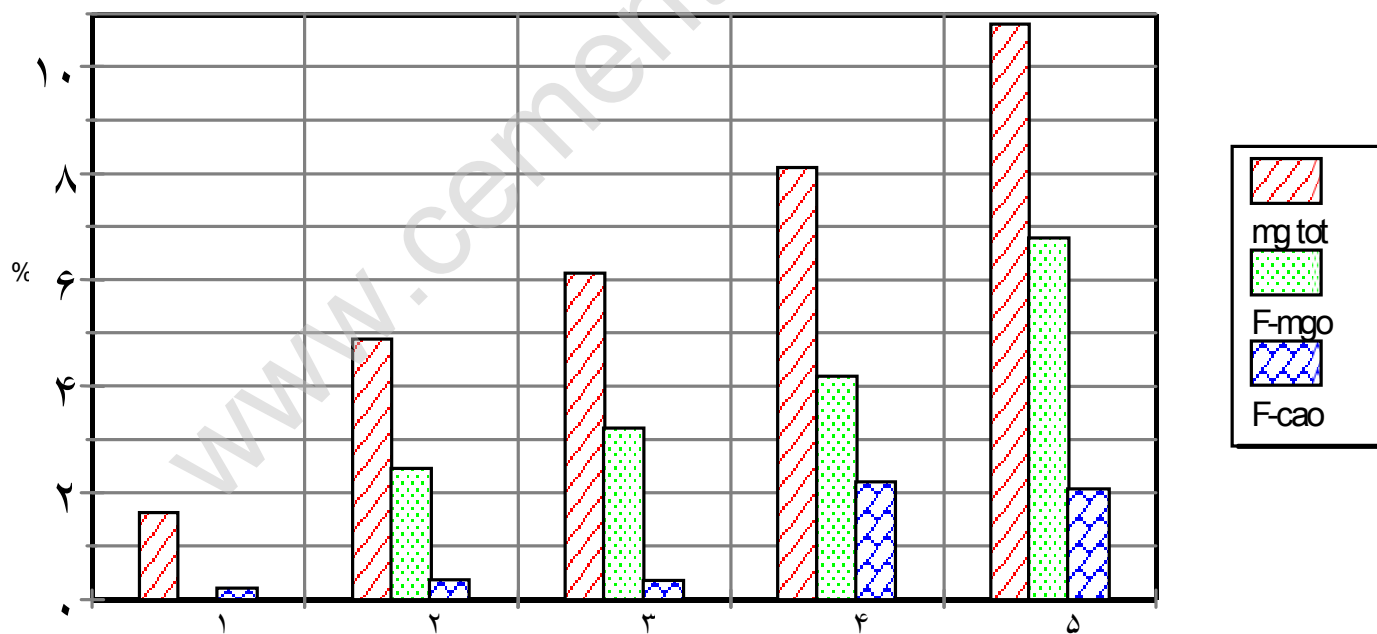
1. نمونه‌ها در دمای 1380 درجه سانتی‌گراد و بمدت 50 دقیقه توسط کوره آزمایشگاهی پخته شد.
2. توسط روش XRD آنالیز فازی انجام گرفت

نتیجه:

1. عمده فازهای کلینکر C₃S ، C₂S ، C₃A و C₄AF می‌باشند.
2. با افزایش مقدار MgO در ترکیب مواد اولیه، درصد بلورهای پریکلز بیشتر می‌شود.
3. در درصدهای پایین مقدار MgO وارد شده در فازها، عمدتاً در فازهای آلیت و بلیت می‌باشد.
4. با افزایش مقدار اکسید منیزیم، فاز آلومینوفریت پذیرنده مقدار بیشتری از این اکسید می‌باشد.
5. با توجه به شکل 2، افزایش MgO حتی بر روی CaO آزاد نیز تأثیر گذاشته و سبب ازدیاد آن می‌گردد.



شکل 1: توزیع MgO در فازهای مختلف سیمان با توجه به تغییر درصد وزنی آن در 5 نمونه



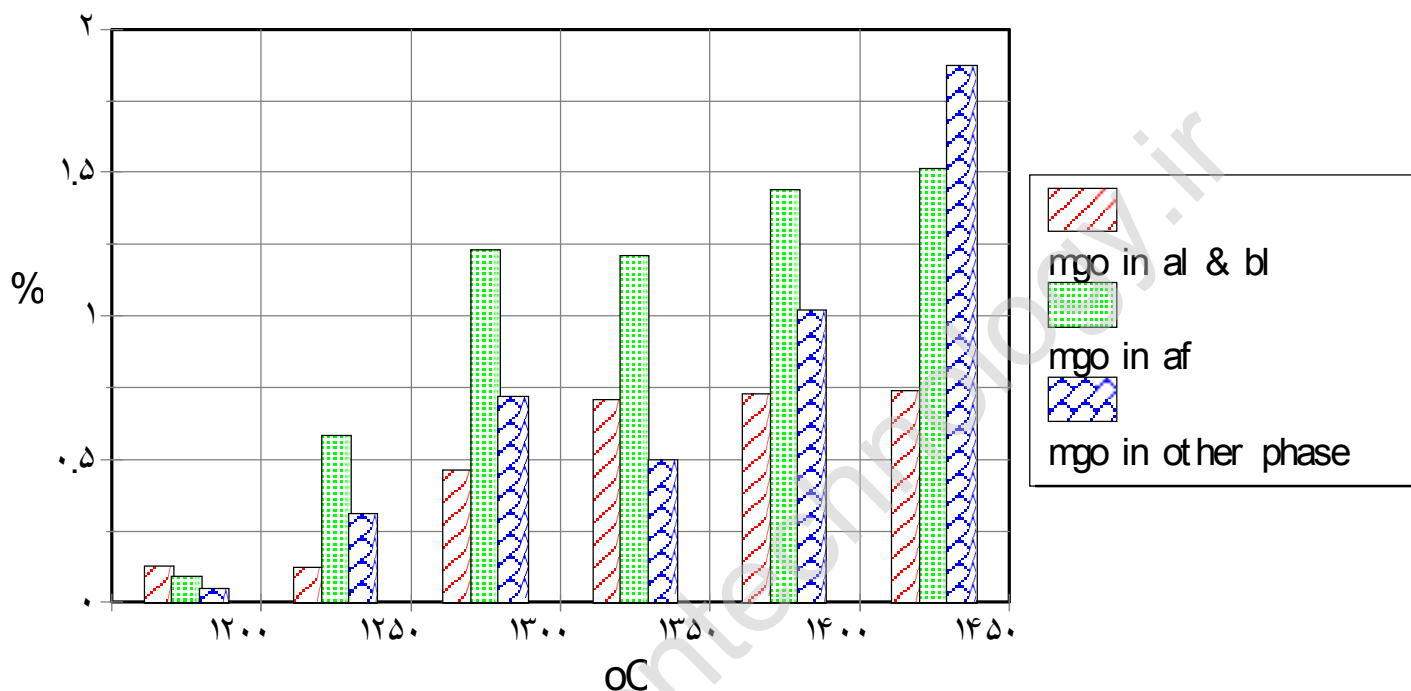
شکل 2: تغییر مقادیر MgO کل، MgO و آزاد CaO در 5 نمونه مورد بررسی

3-3- بررسی اثرات دمای پخت

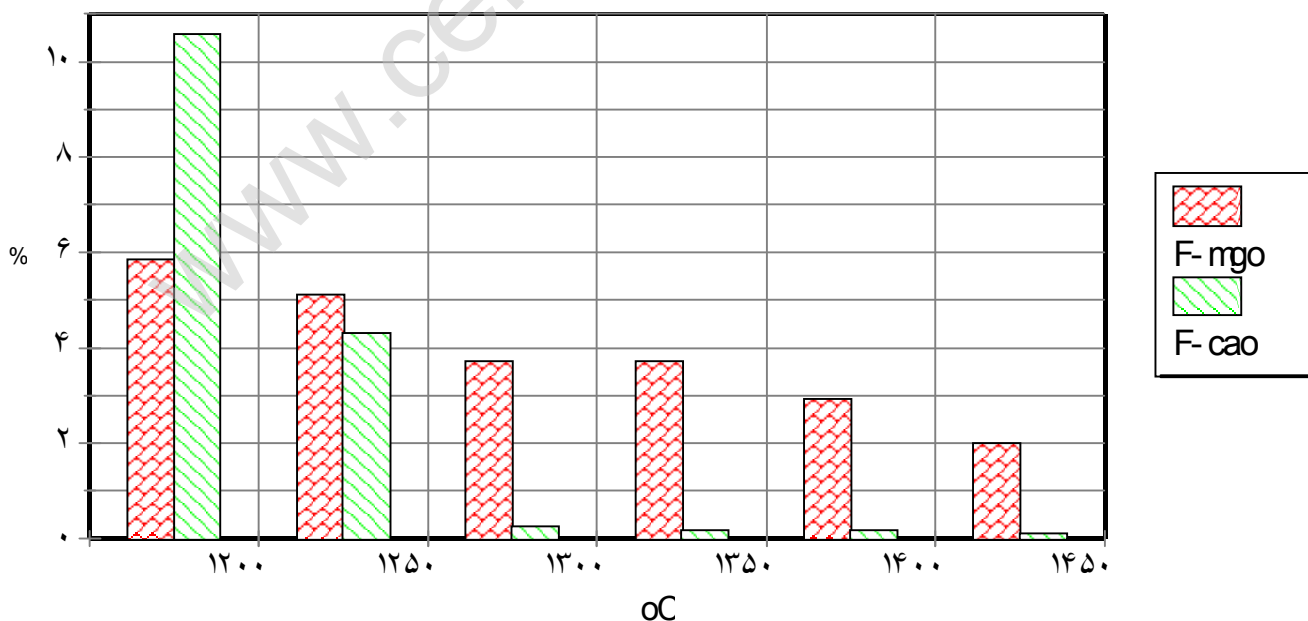
1. ساخت 6 نمونه‌هایی با مشخصات نمونه شماره 3 که دارای حدود 6% اکسید منیزیم در

ترکیب خود

2. تحت شرایط پخت بمدت 20 دقیقه در یک کوره آزمایشگاهی و در محدوده دمایی 1200



شکل 3: توزیع MgO در فازهای مختلف سیمان با افزایش دمای پخت



شکل 4: تغییرات MgO و CaO آزاد در سیمان با توجه به تغییرات دمای پخت

- کل مقدار **MgO** موجود مقداری ثابت و برابر با 6/13 درصد وزنی می باشد.
- با افزایش دمای پخت، مقدار اکسید منیزیم و آهک آزاد کاهش می یابد.
- با افزایش دمای پخت، اکسید منیزیم به مقدار بیشتری در فازهای دیگر کلینکر وارد می شود.
- با این پدیده اثرات زیان بخش اکسید منیزیم کاهش می یابد.
- افزایش نفوذ اکسید منیزیم با افزایش دما برای همه ی فازهای موجود در سیمان صورت می گیرد.

4 - نتیجه گیری

- 1- بررسی های انجام شده نشان می دهد که اثرات مضر **MgO** وقتی بروز می کند که بصورت آزاد (بلورهای پریکلاز) در سیمان حضور داشته باشد. با وارد شدن **MgO** به فازهای سیمان اثرات تخریبی آن از بین می رود.
- 2- کاهش اثرات تخریبی اکسید منیزیم در سیمان می تواند امکان استفاده از منابع دولومیتی **MgO** بالا را برای تولید سیمان امکان پذیر کرده و فواید مثبت اقتصادی و استراتژیک را به دنبال داشته باشد. برای کاهش اثرات مضر آن، هم تنظیم مواد و هم شرایط بهره برداری مؤثر می باشد.
- 3- با بررسی فازی سیمان می توان به توزیع **MgO** در فازهای مختلف سیمان پی برده و اقداماتی جهت کاهش این اثرات با عنایت به توزیع فازهای مختلف بعمل آورد. مطابق این بررسی ها، در مقادیر پایین اکسید منیزیم، آن بیشتر وارد فازهای آلایت و بلیت شده ولی برای مقادیر بالاتر، فازهای دیگری مثل آلومینو فریت مطرح می شوند.
- 4- افزایش اکسید منیزیم در مواد اولیه، افزایش **CaO** آزاد را به دنبال دارد. بنابراین لازم است به اثرات مخرب آن نیز توجه شود.
- 5- حضور **MgO** در مواد اولیه برای محدوده 2% سبب اثرات مثبتی در تشکیل فازهای کلینکر می باشد. مثلاً در ابتدا با افزایش تدریجی **MgO**، تشکیل فاز آلایت بیشتر می شود و بیشتر این اکسید توسط فاز آلایت و بلیت جذب می شود، در حالیکه با افزایش آن، فاز آلومینو فریت نقش اصلی را در جذب اکسید منیزیم بازی می کند. با این حال افزایش این

اکسید از مقدار فوق، سبب بروز اثرات تخریبی می‌شود. بنابراین تنظیم مقدار MgO در مواد اولیه یک پارامتر بسیار مهم می‌باشد. در همین راستا باید از مواد اولیه ورودی به کوره اقدام به نمونه‌برداری مستمر گردیده و محدوده تغییر MgO در مواد ورودی به کوره کنترل شود.

6- افزایش دمای پخت سبب کاهش MgO و CaO آزاد شده و میزان حل شدن آن را در فازهای سیمان بهبود می‌بخشد. این اثر می‌تواند در کاربرد مقادیر بالاتری از MgO در نظر گرفته شود.

7- با توجه به اینکه مکانیسم اثر اکسید منیزیم در بتن بصورت افزایش حجم در اثر هیدراته شدن آن و به طور تدریجی رخ می‌دهد، لازم است بررسی‌های مربوطه در خصوص انبساط بتن با استفاده از تست اتوکلاو و تست مقاومت و انبساط در زمانهای طولانی (نمونه‌هایی با سن بالا) انجام گیرد.

5- مراجع

- [1] W.H. Duda, "Cement data book", 3rd, Bauverlag GMBH, wiesbaden und Berlin, 1985
- [2] E. Paluch, "Quantitative X-ray diffraction determination of periclase in portland cement Clinker" Z.K.G. International, 4/1996.
- [3] H.F.W. Taylor, "Cement chemistry", 2nd edition, Published by Thomas publishing, London, 1997.
- [4] A. I. Boikova, et al, "phases in high - magnesium clinker", Institute of silicate chemistry Russian Academy of Sciences, St-Petersburg, Russia, 1997.
- [5] W. Rechenberg and H.M. sylla, "The effect of magnesium on Concrete", Z.K.G. International, 1/1996.
- [6] I. Odler, et al, "Mineralogical and oxid composition of industrial Cement clinkers", Z.K.G. International, 9/1981.
- [7] حسین چهرگانی، ((بررسی فازی اثرات تخریبی اکسید منیزیم در سیمان))،

ششمین کنگره مهندسی شیمی ایران، اردیبهشت 1380