Archive of SID

بررسی سیمانهای پوزولانی حاوی خاکستر های بادی سولفوکلسیک*

دکتر علی صدر ممتازی(۱)

چکیده خاکسترهای بادی شامل آهک زنده (CaO)، سولفات کلسیم ($CaSO_4$) و لارنیت (βCa_2SiO_4) هستند . آبگیری آنها در دمای محیط منجر به تشکیل اترنژیت، آهک آبدیده وگچ می‌شود. تبلور اترنژیت باعث ترک و شکاف سریع تولیدات هیدراته می‌گردد. قابلیت خاکستر های بادی سولفوکلسیک در تولید آهک هیدراته ($Ca(OH)_2$) ، سبب شد تا ازآنها برای تولید سیمانهای پوزولانی استفاده شود. در آغاز خاکسترهای بادی سولفوکلسیک را به صورت پودر در آورده و سپس آن را در شرایط محیط یا در اتوکلاو (۲و۶ ساعت و در $130\ ^\circ C$) آبگیری می نماییم. میزان هیدراتاسیون ، با مطالعه مقاومت فشاری و آنالیز تولیدات با روش حرارتی (DTA) و پراش سنجی با پرتو ایکس (XRD) در زمانهای مختلف هیدراتاسیون بررسی شده است. نتایج بدست آمده از این تحقیق نشان می‌دهند که می‌توان از خاکسترهای بادی سولفوکلسیک در تولید سیمانهای ارزان قیمت و پوزولانی ضد سولفات استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی سیمانهای پوزولانی، خاکستر بادی، سولفوکلسیک، آبگیری، آسیاب کردن، (XRD) ، (DTA).

Investigation of Pozzolanic Binders Using Sulfo-Calcic Fly Ashes

A. Sadr Momtazi

Abstract *The fly ashes contain mainly quick lime (CaO), anhydrite ($CaSO_4$) and larnite(βCa_2SiO_4). At ambient temperature and at normal consistency, their hydration leads to the formation of ettringite, slaked lime and gypsum. The crystallization of the ettringite causes quick cracking and splitting of the hydrated products. The ability of sulfo-calcic fly ashes to produce portlandite ($Ca(OH)_2$),led for production of pozzolanic cements. The sulfo-calcic fly ashes are ground , then slaked either in ambient or hydrothermal conditions (2 or 6 hours at 130 °C). The rate of hydration is investigated by study of compressive strength and analyses of the products by Differential Thermal Analysis (DTA) and X-Ray Diffraction (XRD) at various hydration times. The results of this research show that sulfo-calcic fly ashes can be used for production of cheap and anti sulfate pozzolanic cements.*

Key Words Pozzolanic Binders, Fly Ashes, Sulfo-Calcic, Slaking, Grindig, X Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis.

---

* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۱/۹/۱۸ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۲/۱۱/۱۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه عمران

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

خاکسترهای بادی سولفوکلسیک از سوختن لیگنیت (Lignite) حاوی مقادیر زیاد سنگ آهک که برای تولید الکتریسیته در نیروگاههای حرارتی مصرف می‌شود به دست می‌آید. این نوع خاکستر بادی بر اساس استاندارد ASTM در کلاس C رده بندی می‌شود. درحال حاضر خاکسترهای بادی سولفوکلسیک (۱۰٪ < مقدار SO_3) در راه‌سازی کاربرد دارد. تولید اترنژیت زود هنگام که در زمان هیدراتاسیون خاکستر بادی اتفاق می‌افتد مانع مصرف آن در صنعت بتن است[1]. در این کار برد که ترک خوردگی سریع اتفاق می‌افتد، مواد هیدراته را به طرف شکافتن کامل سوق می‌دهد. ولی در کاربردهای راه سازی ، خلل و فرج به اندازه ای است که کریستالهای اترنژیت بدون هرگونه خسارتی می‌توانند آزادانه توسعه یابد.

این تحقیق که در انستیتوی ملی کاربردی لیون فرانسه (INSA) انجام پذیرفته است به بررسی شرایط عمل آوری خاکستر بادی به منظوراستفاده از آن به عنوان ماده افزودنی سیمان پرتلند یا به عنوان جزیی از سیمان پوزولانی مخلوط می‌پردازد. در این سیمانها، خاکستر بادی می‌تواند به همراه روباره، خاکسترهای سیلیسی یا لاتریتهای پخته به کار می‌رود.

ارزیابی مواد سیمانی مختلف

آنالیز شیمیایی مواد خام مختلف در جدول (۱) آورده شده است.مقدار آهک زنده (CaO)، گویای هیدرولیک بودن و در کنار آن وجود SO_3 زیاد و Al_2O_3 نشانه خواص تولیدات انبساطی است که از ترکیب خاکستر بادی خام با آب ناشی می‌شود.

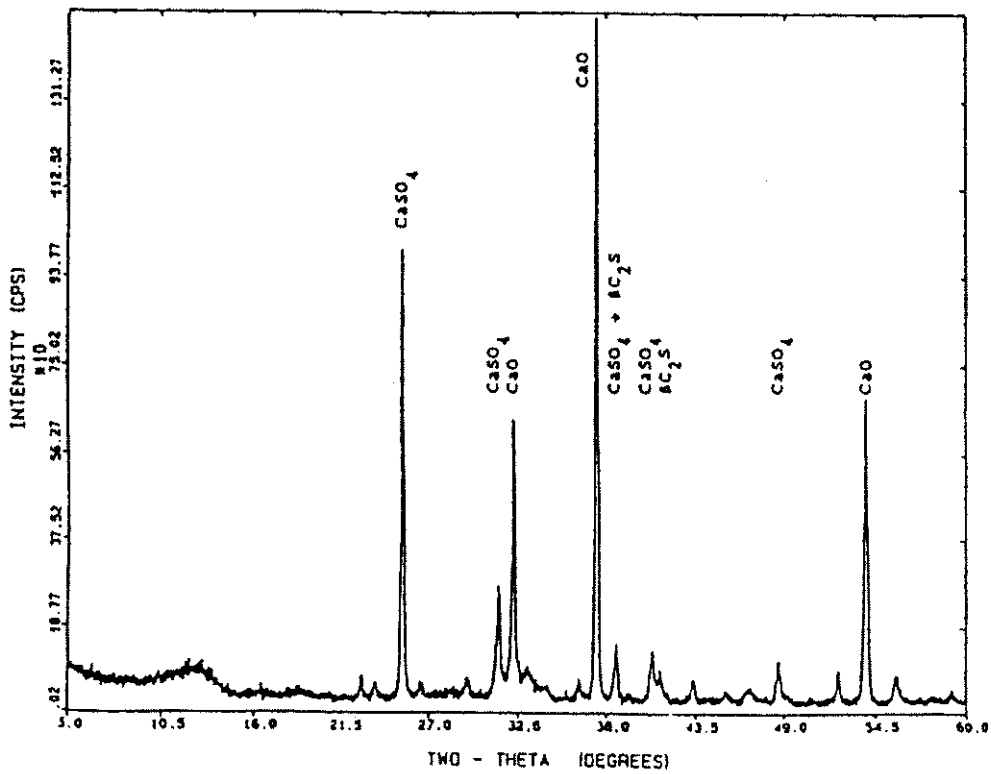
شکل (۱) پراش سنجی X خاکسترهای بادی سولفوکلسیک را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که خاکسترهای بادی سولفوکلسیک دارای آهک زنده (CaO)، سولفات کلسیم ($CaSO_4$) و سیلیکات دوکلسیم (لارنیت $\beta\ C_2S$) به همراه فازی شیشه‌ای می‌باشد.

جدول۱ ترکیب شیمیایی مواد خام

اکسیدها (٪) وزنی	خاکستر بادی سولفوکلسیک	خاکستر بادی سیلیسی	روباره کوره آهنگدازی	کانولن	لاتریت
SiO_2	۱۱/۳٤	٤۸/۱	٥۳/۹٤	٤۳/۳۷	٤۸/٥٦
Al_2O_3	٥/۲٥	۲۱/۹۳	۱۱/٥۲	۳٤/۹۳	۲۲/۰۰
Fe_2O_3	۳/۱۸	۸/۳٦	۰/۲۹	۲/۱٥	۹/۰۰
TiO_2	۰/۱۷	۰/٥۸	۰/٦۲	۲/۷۲	۱/۰۷
CaO	٦۷/۷۱	۲/۰٥	٤۳/۷۳	۰/۲۹	۰/۰٥
MgO	۱/۲۸	۱/۷٦	۷/٥۲	۰/۱۱	۰/٥۰
Na_2O	۰/۰۹	۰/۲۹	۰/۲۰	۰/۰۸	۰/۰۱
K_2O	۰/۳٤	۳/۲۳	۰/٤۰	۰/۰۳	۰/۰٤
SO_3	۱۲/۸۰	۰/۱۸	۱/۷۰	..	..

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱ پراش سنجی X برای خاکستر بادی سولفوکلسیک

باید توجه داشت مواد رسی پخته ، متاکائولن و لاتریتهای پخته ، بعد از عمل آوری حرارتی°C(۸۰۰ – ۷۰۰) دارای فازی کریستالی غیر منظم می‌باشند. این بی نظمی‌سبب فعل و انفعالات جالب و مهمی است که با هیدروکسیدکلسیم انجام می‌شود [2-6].

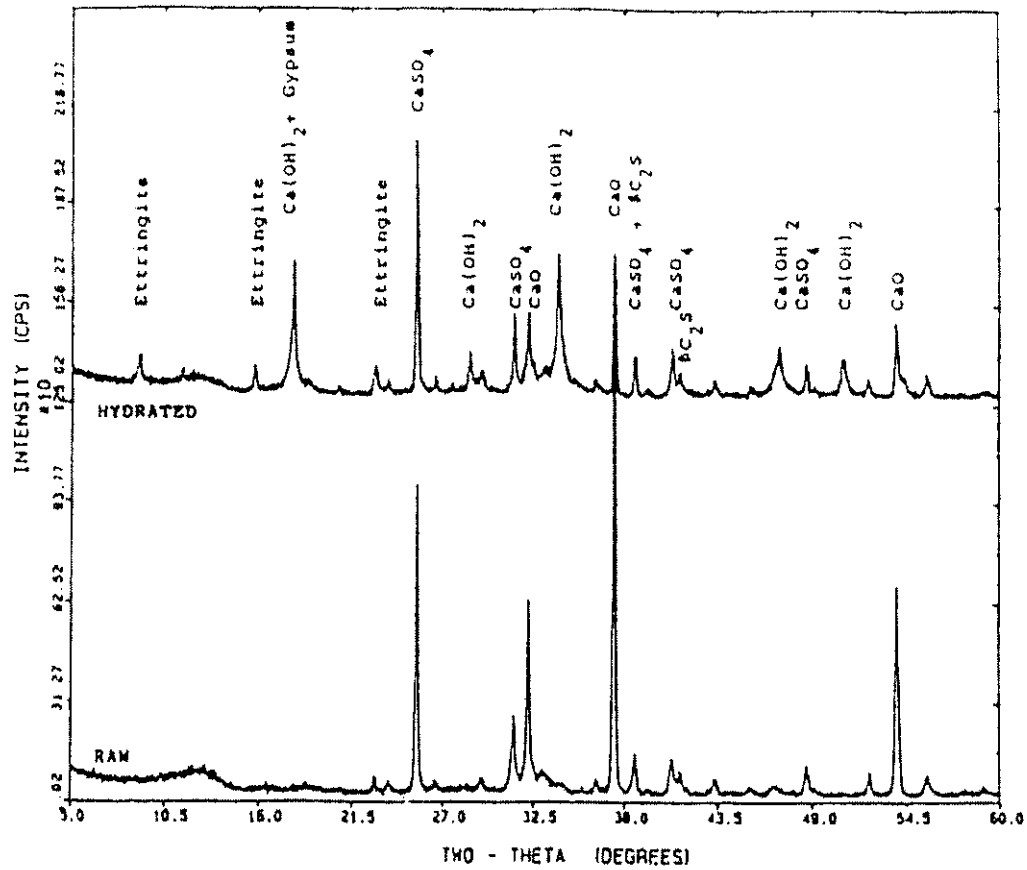
خواص هیدرولیکی خاکسترهای بادی سولفوکلسیک

زمان گیرش . وقتی خاکسترهای بادی سولفوکلسیک را با مقدارآب نرمال (W/FA = ۰/۱۲) هیدراته می‌کنیم، گیرش آن بعد از ٤ دقیقه شروع و بعد از ۱۰ دقیقه پایان می‌یابد. زمان گیرش خیلی کوتاه به ما اجازه ساخت سیمان را نمی‌دهد. برای کاهش زمان گیرش به مقدار ۱ ٪ وزنی نسبت به خاکستر بادی به آن اسید استیک اضافه می‌کنیم . در این مدت آهک آبدیده سبب تولید گرمای زیاد می‌شود. در طول هیدراتاسیون تشکیل تولیدات زیر به وسیلهXRD شکل (۲) مشخص شده است: اترنژیت، آهک زنده، کربنات کلسیم (به وسیله کرباناتاسیون آهک) و گچ.

بعد از هیدراتاسیون ، هنوز مقداری آهک زنده و سولفات کلسیم بی آب موجود است. از آنجا که آهک زنده کاملاً در طول هیدراتاسیون مصرف نشده بود. تصمیم گرفته شد که با نرم کردن (آسیاب نمودن) خاکسترهای بادی ، نحوه هیدراتاسیون را بهبود بخشیم.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲ پراش سنجی خام و هیدراته

اثر آسیاب کردن. با استفاده از ترموگرام DTA، مقدار آهکی که به وسیله هیدراتاسیون خاکستر بادی سولفوکلسیک تشکیل شد، تعیین گردید. با این تکنیک ، سطوح پیکهای محاسبه شده که بعد از ۳ ساعت هیدراتاسیون ۳۳۵U بوده در ۳ روز هیدراتاسیون به ۵۱۷U رسید (U واحدی اختیاری برای سطح می‌باشد).

بعد از آسیاب نمودن خاکسترهای بادی در آزمایشگاه ، توسط آسیاب گلوله ای ، در مقدار آهک تغییراتی به وجود آمده که در جدول (۲) مشاهده می‌شود.

جدول ۲ اثر سایش بر مقدار آهک تشکیل شده بعد از ۳ روز هیدراتاسیون

زمان سایش (ساعت)	۱	۲	۳	٤
DTA $Ca(OH)_2$ مساحت پیک(U)	۳۳۰	۵۸۵	٦٨٠	٦٠٠

www.SID.ir

Archive of SID

مطالعه اثرآبگیری. خاکسترهای بادی ، بعد از اینکه ۳ ساعت آسیاب شدند، در محیط یا شرایط هیدرو حرارتی (۲ ساعت یا ٦ ساعت در C ۱۳۰°) آبگیری می‌شوند. در حالت اول اترنژیت با ساختاری بلوری و به سرعت تشکیل می‌شود. آبگیری به صورت اتوکلاو این حالت را نداشته و فقط آهک آبگیری شده، به مقدار مساوی در شرایط محیط، تولید می‌شود (جدول ۳).

براساس نتایج حاصل از مطالعه اثرات آسیاب کردن و آبگیری ، شرایط عمل آوری به صورت زیر تعیین می‌گردد:

(الف) آسیاب کردن برای ۳ ساعت در آسیاب گلوله‌ای ،

(ب) آبگیری در دمای محیط با ۳۵٪ رطوبت.

بنابراین ، قبل از هیدراتاسیون نهایی ، مقدار آهک آبگیری شده به حداکثر رسیده و اترنژیت نیز تشکیل شده است. به عنوان مقایسه ، در روز هیدراتاسیون در آزمایشگاه ، سطح هیدروکسید کلسیم در آزمایش DTA به ۱۸۵۵U رسیده است. قابلیت این خاکستر های بادی در تولید آهک به آن اجازه می‌دهد که جزیی از سیستم های سیمانهای پوزولانی باشند. در این سیمانها، عمل پوزولانی می‌تواند به صورت زیر خلاصه شود:

سیلیکات و آلومینات های کلسیم هیدراته (سیلیکا + آلومینا) → آب + آهک آبدیده + پوزولان

این هیدراتها خیلی مشابه هیدراتهای تشکیل شده در طول هیدراتاسیون سیمان پرتلند می‌باشند [2-6].

پوزولانهای مصنوعی مانند خاکسترهای بادی ، روباره ، متاکائولن با لاتریت های پخته ، مواد پوزولانی بهتری برای استفاده به همراه خاکسترهای بادی سولفوکلسیک می‌باشند. سیستم های سیمانی تولید شده، حتی اگر نتوانند به مقاومت های مکانیکی بالای سیمانهای پرتلند برسند، می‌توانند در موارد زیر مورد استفاده قرار گیرند:

- بتن برای فاضلابها،
- پوشش دیوارهای بیرونی،
- سیمانهای اقتصادی برای کشورهای در حال توسعه.

از آنجا که اترنژیت در طول آبگیری ، تثبیت شده است ، خاکسترهای بادی سولفوکلسیک آسیاب و آبگیری شده می‌تواند با سیمان پرتلند مصرف گردد.

سیمانهای پوزولانی ناشی از خاکسترهای بادی سولفوکلسیک

سیمانهای پوزولانی . این سیمانها در شرایط نرمال هیدراته می‌شوند. ترکیباتشان به صورت زیر است:

- ۵۰٪ خاکسترهای بادی آسیاب و آبگیری شده،
- ۵۰٪ پوزولانها به صورت زیر:

ـ متاکائولن حاصل از رس‌کائولینیتی ۹۰٪ در C ۸۰۰°،

ـ لاتریت پخته در C ۷۵۰°،

ـ خاکسترهای بادی سیلیسی،

ـ روباره.

نتایج در جدول (٤) آورده شده است. بهترین کارایی مکانیکی در استفاده از لاتریت پخته یا روباره به دست آمده و هیچگونه تورمی‌در ضمن کار مشاهده نشده است.

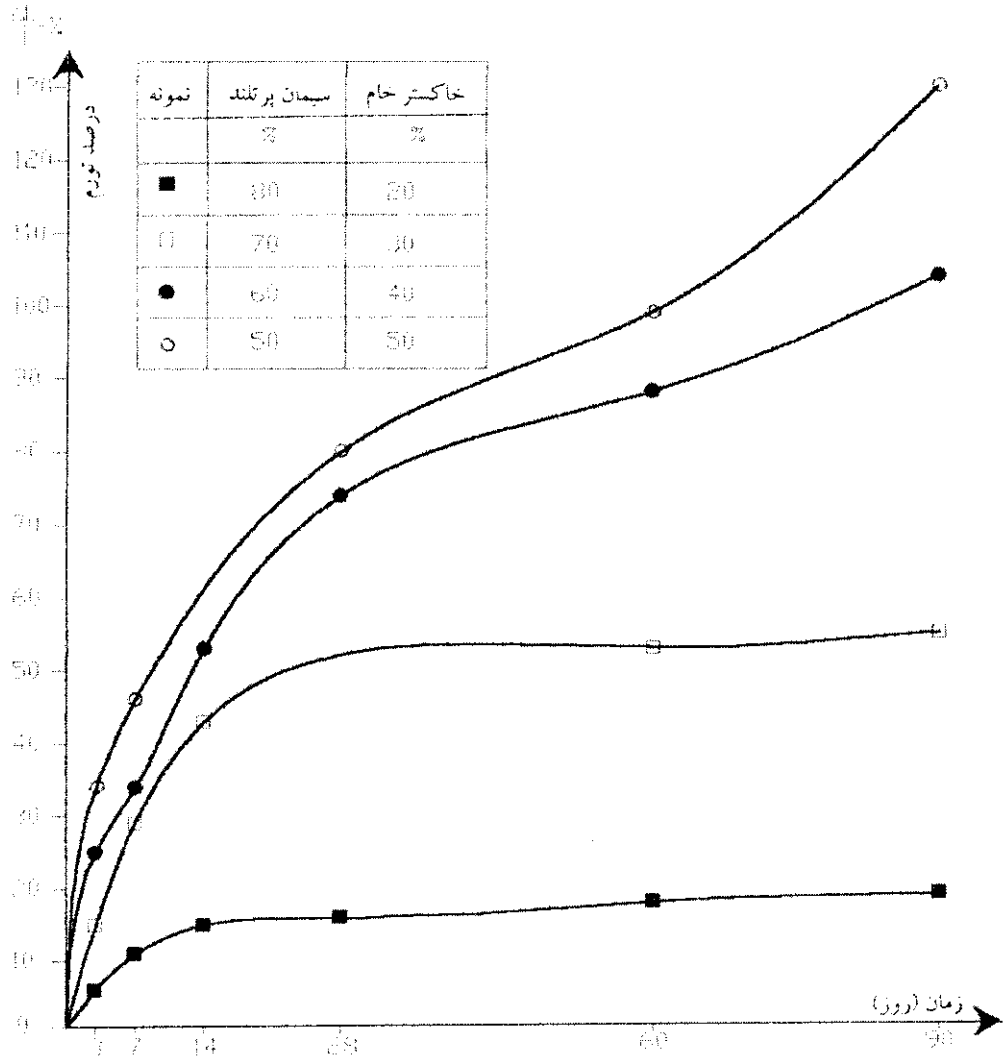
خاکستربادی سولفوکلسیک به عنوان ماده افزودنی در سیما ن پرتلند. استفاده از خاکستر بادی عمل آوری نشده به عنوان یک افزودنی در سیمان پرتلند به تورم خیلی زیاد منجر می‌شود. این تورم برای سیستم ۵۰٪ سیمان پرتلند – ۵۰٪ خاکستربادی ممکن است در ۹۰ روزگی به ۱۲۰٪ برسد (شکل ۳) [7-9].

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۳ اثر آبگیری در سایش خاکستر های بادی

شرایط محیط					شرایط $(۱۳۰^{\circ}C)$ هیدروحرارتی	
آب مصرفی برای آبگیری (٪)	۲۵	۳۰	۳۵	٤۰	۲h	٦h
DTA $Ca(OH)_2$ مساحت پیک(U)	٦۲۵	٦۳۰	۷۰۰	٦٤۵	۵۳۱	٦۸۰



شکل ۳ نمودار تورم ترکیبات خاکستر بادی خام و سیمان پرتلند نسبت به زمان

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ٤ خواص مکانیکی سیمانهای پوزولانی مختلف

مقاومت فشاری خمیرهای خالص(Mpa)	پوزولان	زمان هیدراتاسیون (روز)
۲۳	M	
۳۷	CL	
٦	SFA	۷
۳۳	S	
۲۵	M	
٤۱	CL	
۱۰	SFA	۲۸
٤۰	S	
۳۵	M	
٤۷	CL	
۳۱	SFA	٦۰
٦۱	S	

S روباره، SFA خاکستر بادی سیلیسی ، CL لاتریت پخته، M متاکائولن

از طرف دیگر، وقتی ۳۰٪ خاکستربادی آسیاب و آبگیری شده در سیمان پرتلند جانشین می‌شود، مقاومت مکانیکی عالی بدون هرگونه تورمی حاصل می‌شود (شکل ٤). این سیمانهای مخلوط می‌توانند در کارهای عمومی و کلاسیک مصرف شوند. با وجود ترکیبات آنها ، عمل آوری تشریح شده در بالا اجازه می‌دهد که خاکستر بادی سو لفوکلسیک به عنوان جانشین خاکستر بادی سیلیسی یا روباره مورد استفاده قرار گیرد [10].

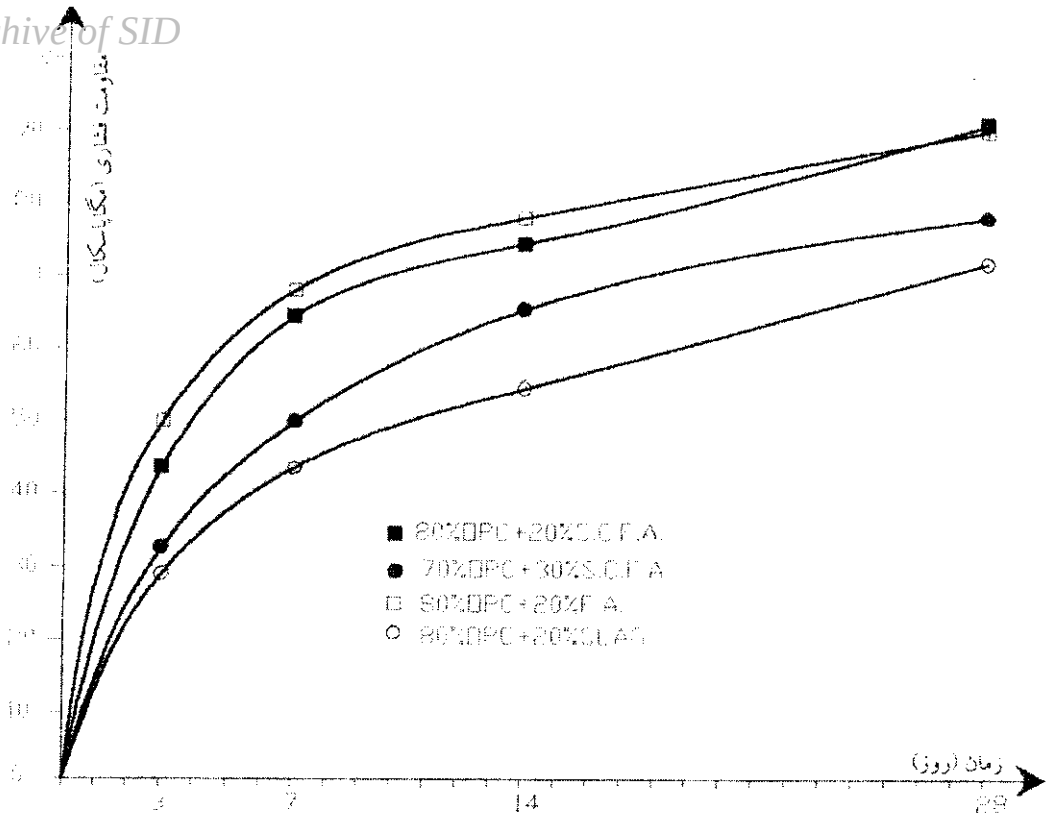
نتیجه گیری

خاکستربادی سولفوکلسیک (۱۰٪ < مقدار SO_3) فقط در راه سازی مصرف دارد . تولید اترنژیت زود هنگام که موقع هیدراتاسیون خاکسترهای بادی اتفاق می‌افتد و باعث تورم زیاد آن می‌شود، مانع مصرف آن در صنعت بتن است.

اگر خاکستر خام را به مدت سه ساعت آسیاب کرده در مجاورت ۳۵٪ وزنی آب قراردهیم ، از تورم خاکستر، ترک و شکاف ناشی از اترنژیت در آن اثری مشاهده نمی‌شود. مطالعات XRD و DTA نشان

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ٤ مقاومتهای فشاری سیمانهای آمیخته بادی نسبت به زمان

می‌دهد که خاکستر آبدیده دارای مقادیر زیاد $Ca(OH)_2$ بوده و دارای خاصیت سیمانی خوب می‌باشد. از این‌رو با عمل آوری آن را برای استفاده در صنعت بتن آماده می‌سازیم. عمل آوری خاکسترها به دو صورت زیر انجام می‌شود:

۱- به صورت خاکستر آبدیده که آهک شکفته لازم را در یک فعل و انفعال پوزولانی به همراه متاکائولن، لاتریت پخته ، خاکسترآتشفشانی و خاکسترهای سیلیکوآلومینیمی فراهم می‌آورد تا از آنها به عنوان مواد چسبنده در راه سازی یا سیمانهای بنایی، بتن برای فاضلابها، پوشش دیوارهای بیرونی و سیمانهای اقتصادی برای کشورهای در حال توسعه استفاده شود.

۲- با ۲۰٪ و کمتر جانشینی با کلینکر سیمان، آسیاب کرده و به عنوان سیمان پوزولانی ضدسولفات به بازار مصرف عرضه نمود .

مراجع

1. A. Carles-Gibergues, B.Thenoz, A.Vaquier., "Etude dun nouveau lint"., *Proc. 7th Int. Cong. on the Chemistry of Cements, Paris, Vol. IV*, pp. 53-59,(1980).
2. J. A. Forrester., "Testing of pozzolanic cements"., *Proc. of a One-Day Meeting on Small Scale Manufacturing of Cementitious Materials, Edited by R. Spence,London*, pp. 53-59,(1974).

www.SID.ir

Archive of SID

3. M. Murat, "Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Materials,1, Preliminary Investigation on Metakaolinite"., *Cem.Conc.Res., Vol.13*,pp. 259-266, (1983)

4. M. Murat, J. Ambroise and J. Pera ., "Estimation de l'activate' pouzzolanique"., RILEM/CIB Symp, on Appopriate Building Materials for Low- Cost Housing, Nairobi, sec,II. pp.117-126,(1983)..

5. J. Ambroise., M. Murat and J. Pera., " Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Materials,V,Extension of the Research and General Conclusion"., *Cem.Conc. Res., Vol.15*, pp.261-268,(1985).

6. J. Ambroise, M. Murat and J. Pera., "Investigation on synthetic binders obtained by middle temperature Thermal dissoation of clay minerals"., Silicates Industriels, LI no -8, pp.99- 107, (1986)

7. A. Sadr. Momtazi., "Conception de Nouveaux Ciments Composés"., Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France),(1991).

8. M. Regourd., "*Durability f High Performance oncrete: Alkali - Aggregates Reaction and Carbonation*", High Performance Concrete from Material to Structure, Edited by Yves Malier, E& FNSPON, Londo0n,pp. 225- 233, (1992).

9. Temiz, A.Y. Karakeçi, "An Investigation on Microstructure of Cement Paste Containing Fly Ashe and Silica Fume"., Cement and Concrete Research,Vol.32, pp,1131-1132, (2002).

10. E: J. Garboczi and D. P. Bentz.," Percolation Aspects of Cement Paste and Concrete - Properties and Durability"., High Performance Concrete:Research to Practice,ACI International, SP-189, pp.147-164, (1999).

www.SID.ir