

متاکائولن بعنوان افزودنی سیمان های پرتلند

صفر چرخه چی *

کارشناس فنی شرکت صنایع سیمان زابل

خلاصه

صنعت سیمان در حال حاضر با چالش هایی همچون افزایش قیمت منابع انرژی، الزامات زیست محیطی برای کاهش انتشار گاز دی اکسیدکربن و تامین مواد اولیه با کیفیت با مقادیر و قیمت تمام شده مناسب روبروست. مواد مکمل سیمانی می توانند به صورت بخشی جایگزین سیمان در بتن شده و یا اینکه جایگزین درصدی از کلینکر در ساخت سیمان شوند (برای ساخت هر تن کلینکر در سیمان سیستان تقریباً 88 kwh/ton انرژی الکتریکی و 780 kcal/kg کلینکر انرژی حرارتی مصرف می شود و در هر ساعت حدوداً ۱۰۰ تن CO₂ در اثر پدیده کلسیناسیون از مواد جدا شده و وارد محیط می شود). استفاده مناسب از مواد مکمل سیمانی می تواند باعث بهبود خواصی همچون کارپذیری بهتر، افزایش استحکام درازمدت و دوام بیشتر در محیط های مهاجم در بتن تازه و سخت شده گردد. در این بخش از مقاله متاکائولن بعنوان یکی از مواد مکمل سیمانی شرح داده شده و همچنین روشهای فعال سازی متاکائولن به عنوان یک پوزولان طبیعی ارائه شده است. استفاده کائولن در سیمان سیستان به میزان ۱۵ درصد بوده که باعث کاهش مصرف ۱۵ درصدی کلینکر و متعاقباً باعث کاهش مصرف ویژه انرژی فسیلی به مقدار ۱۱۷ تا ۱۲۰ کیلوکالری بر کیلوگرم کلینکر، کاهش مصرف ویژه انرژی الکتریکی به میزان ۵ کیلووات ساعت بر تن سیمان و به لحاظ آلایندهی زیست محیطی باعث کاهش انتشار گاز دی اکسید کربن به میزان ۱۴ الی ۱۵ تن به ازای ۱۰۰ تن سیمان تولیدی شده است.

کلمات کلیدی: مواد مکمل سیمانی، متاکائولن، بتن، پوزولان طبیعی، فعال سازی حرارتی، فعال سازی مکانیکی

۱. مقدمه

در حال حاضر، بجز مواد هیدرولیکی، مواد مکمل سیمانی (Supplementary Cementing Materials) مانند دیگر پوزولان های طبیعی مثل متاکائولن (MK)، خاکستر آتشفشانی و خاک دیاتومه ای برخی از موادی هستند که معمولاً برای جایگزینی جزئی سیمان به عنوان مواد مکمل سیمانی استفاده می شوند. هر یک از این مواد ویژگی های مختلفی را در محصول نهایی به وجود می آورند که این ویژگی ها توسط پژوهشگرانی از سراسر دنیا مورد مطالعه قرار گرفته اند. بعلاوه برخی از حوزه های پژوهشی مرتبط به دقت مورد بررسی قرار گرفته اند.

۲. پوزولان های طبیعی

پوزولانها مواد سیلیسی یا سیلیسی و آلومینیایی هستند که در حضور آب با هیدروکسید کلسیم (محصول هیدراسیون سیمان پرتلند) در دمای معمولی واکنش شیمیایی کرده و سیلیکات کلسیم هیدراته (C-S-H) و برخی ترکیبات سیمانی دیگر تولید می کنند. برای انجام واکنش شیمیایی، پوزولانها باید آمورف باشند و هرچه مجموع

* Corresponding author: safar charkhehchi, Technical office expert of Zabol Cement Industrial CO.
Email: s.charkhehchia@gmail.com

اکسیدهای آهن، آلومینیوم و سیلیس بیشتر باشد فعالیت پوزولانی بیشتر خواهد بود. ضمن اینکه هرچه اندازه ذرات پوزولان ریزتر باشد یعنی سطح مخصوص بزرگتر است و در نتیجه سرعت واکنش بیشتر خواهد بود. پوزولانهای طبیعی حاصل از آتشفشان کوه تفتان از ابتدای افتتاح کارخانه سیمان سیستان مورد استفاده قرار گرفته است. فعالیت پوزولانی یا واکنش این ماده با هیدروکسید کلسیم بسیار بالاست و درصد فعالیت فیزیکی آن بالاتر از ۹۰ درصد می باشد. سیمان پرتلند پوزولانی کارخانه بدلیل بالابودن مقاومت فشاری کوتاه مدت آن در مصارف عمومی مورد استفاده قرار می گیرد ضمن اینکه در پروژه سد سازی که نیاز به کاهش ایجادگرما در بتنهای حجیم وجود دارد استفاده می شود. بجز جلوگیری از افزایش دما، افزایش مقاومت در برابر حمله سولفاتی و جلوگیری از واکنش قلیایی-سیلیکاتی نیز از اهداف افزودن این پوزولان ها به بتن است. علاوه بر خاکسترهای آتشفشانی رسهای کلسینه شده شامل متاکائولن و شیلها نیز در منطقه وجود دارد که می شود از آنها نیز بعنوان افزودنی سیمان استفاده نمود.

۳. متاکائولن

متاکائولن یک ماده پوزولانی است که از کلسینه شدن کائولن در دمای ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سلسیوس با توجه به نوع کائولن بدست می آید. این پوزولان یکی از جدیدترین مصالح جایگزین سیمان برای تهیه بتن توانمند (HPC) محسوب می شود. حرارت دادن آب شیمیایی کائولن را خارج کرده، ساختار کریستالی آن را از بین برده و محصول تبدیل به یک سیلیکات آلومینیوم آمورف می شود. متاکائولن در واکنش با هیدروکسید کلسیم ژل سیلیکات کلسیم هیدراته را ایجاد نموده و فازهای حاوی آلومینات را تولید می کند [۱]. متاکائولن از این نظر که نه محصول جانبی یک فرآیند صنعتی است و نه ماده ای کاملاً طبیعی، منحصر بفرد است این ماده از مینرالی که به صورت طبیعی بوجود آمده مشتق میشود و مخصوصاً برای کاربردهای مواد مکمل سیمانی ساخته میشود.

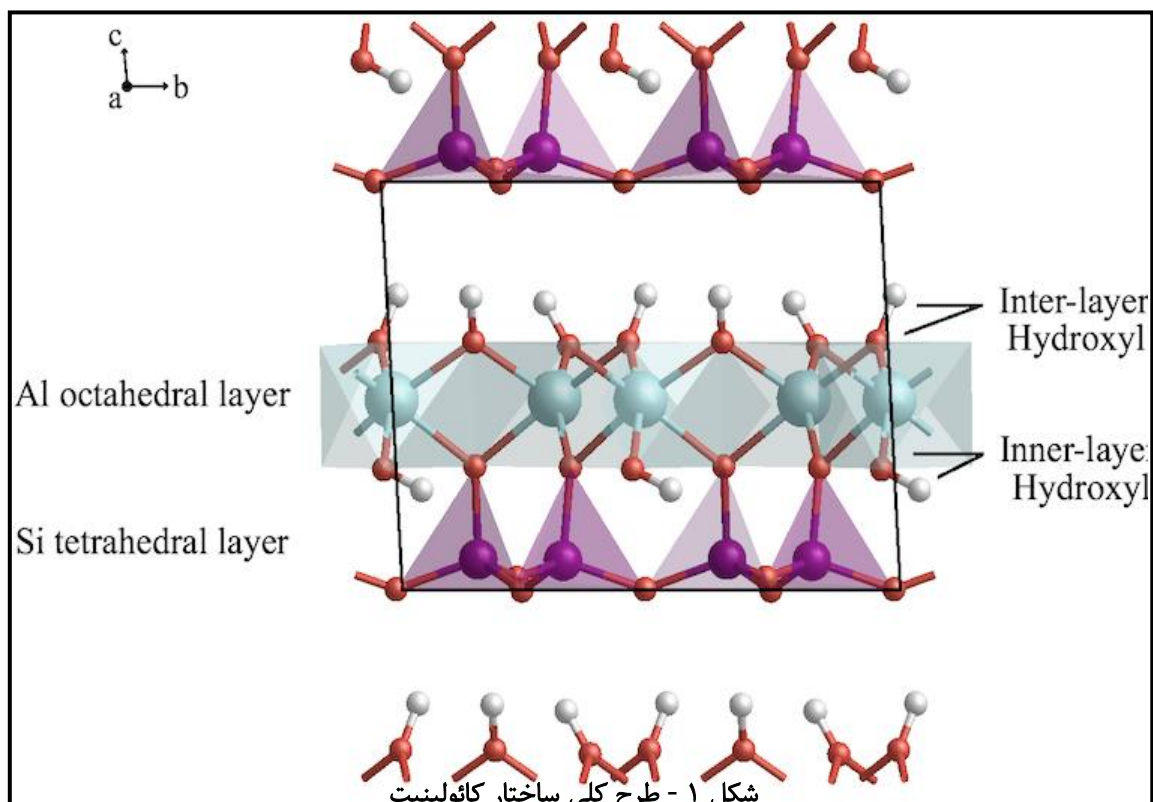
منابع طبیعی کائولن در برخی کشورها از جمله ایران و مناطقی همچون حومه کوه تفتان خاش یافت میشوند. علاوه بر دیگر اجزاء مینرالی، اگر مقدار کائولینیت در ماده ای بیش از ۵۰ درصد آن را تشکیل دهد، آن ماده به عنوان سازنده و تشکیل دهنده کائولن در نظر گرفته می شود. متاکائولن پودری است نسبتاً سفید (سفیدی که در آن کمی رنگ زرد و یا خاکستری وجود دارد) و بیشتر از ترکیبات دی اکسید سیلیکون (SiO_2) و اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) تشکیل شده است. متاکائولن فاقد یا حاوی تنها مقادیر کمی اکسید کلسیم آزاد و قلیاها می باشد و بنابراین خودش ظرفیت هیدراته شدن را ندارد [۲]

مزایای استفاده از متاکائولن به شرح زیر می باشند:

- افزایش استحکامهای کششی و فشاری
- کاهش نفوذپذیری و افزایش مقاومت به خوردگی شیمیایی
- افزایش دوام (طول عمر) بتن
- کاهش اثرات واکنشپذیری قلیا-سیلیکا (ASR)
- کاهش انقباض به جهت تراکم بیشتر ذرات و در نتیجه بتن چگالتر
- بهبود قابلیت کارپذیری و پرداخت نهایی بتن
- سطح با کیفیت تر بتن، رنگ و ظاهر بهتر و استعدادهای کمتر برای وقوع پدیده شوره زدن

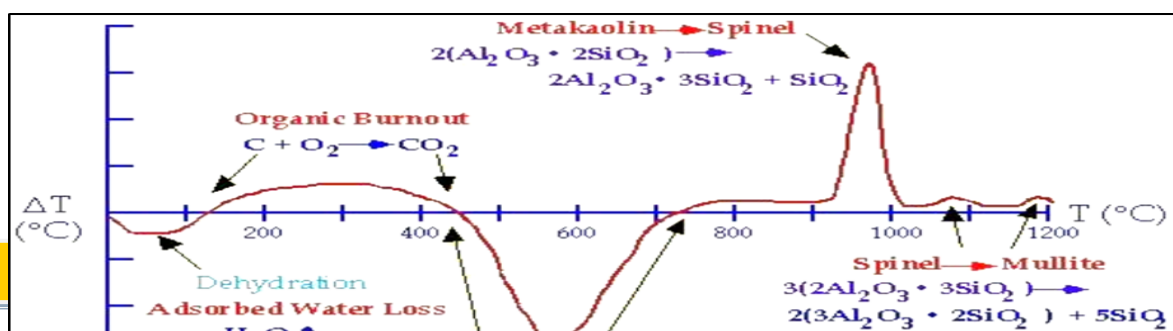
۴. روش های تولید متاکائولن

کائولن بعد از عملیات حرارتی مناسب منبع اصلی تولید متاکائولن است. کائولن یک فیلوسیلیکات است که شامل لایه های متناوبی از سیلیکا و آلومینا به ترتیب با کوئوردیناسیون تتراهدرال و اکتاهدرال می باشد [۳]. این ساختار کریستالی لایه ای از نظر الکتریکی خنثی است که منجر به اندازه ذرات ریز و مرفولوژی صفحه ای شکل می گردد و برای ذرات امکان حرکت آسان روی یکدیگر فراهم می سازد. کائولینیت اصطلاح مینرالوژی دی سیلیکات آلومینیوم هیدراته $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ یا $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ می باشد که اصلی ترین جز تشکیل دهنده کائولن است [۴]. در شکل ۱ طرح کلی ساختار کائولینیت نشان داده شده است. فعال سازی حرارتی کائولن، فعال سازی مکانیکی کائولن و کلسیناسیون لجن کاغذ باطله در کوره زباله سوز از روشهای تولید متاکائولن هستند. معمولاً در مقیاس صنعتی، از فرایندهای فعال سازی حرارتی استفاده می شود. در فعال سازی حرارتی از خاک رس به عنوان ماده خام ورودی برای تولید متاکائولن استفاده می شود.



۵. فعال سازی حرارتی کائولن

متاکائولن به مقدار زیادی از طریق فعال سازی حرارتی کائولن ساخته میشود که این فعال سازی حرارتی به کلسیناسیون یا هیدروکسیل زدایی کائولینیت که جزء اصلی تشکیل دهنده کائولن است اطلاق می گردد و در یک فرایند تحت شرایط کنترل شده انجام میشود. فرایند گرمایش کائولن به صورت آنالیز حرارتی دیفرانسیلی در شکل ۲ نشان داده شده است. [۵]





شکل ۲- فرآیند گرمایش کائولن به صورت آنالیز حرارتی دیفرانسیلی

جدول ۱- تغییرات فیزیکی شیمیایی کائولن در حین عملیات حرارتی

دما، درجه سلسیوس	تغییرات فیزیکی شیمیایی
<100	آب زدایی
100-450	کاهش وزن ناشی از خروج آب و سوختن مواد ارگانیک، آرایش مجدد لایه های اکتاهدرال در ساختار کائولینیت
>450	هیدروکسیل زدایی و فعال سازی، تبدیل کائولن به متاکائولن واکنش پذیر $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
>950	کریستاله شدن مجدد: تبدیل متاکائولن به مواد سرامیکی بی اثر مثل سیلیکا، اسپینل ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) و مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

عملیات حرارتی مطابق جدول شماره ۱، فعال سازی حرارتی یا تکلیس، ساختار کائولینیت را به گونه ای می شکنند که لایه های آلومینا و سیلیکا جمع می شوند و نظم دور بردشان را از دست می دهند. نتیجه هیدروکسیل زدایی و بی نظمی، متاکائولن است که یک فاز انتقالی به شدت فعال شده، ماده ای آمورف با واکنش پذیری پوزولانی و هیدرولیسی نهان که برای مصرف به عنوان یک افزودنی در سیمان و بتن بسیار مناسب می باشد [۶].

تولید متاکائولن با کیفیت بالا، رسیدن به یک هیدروکسیل زدایی تقریباً کامل بدون گرمایش بیش از حد است. عملیات حرارتی بیش از اندازه منجر به کریستاله شدن مجدد و تشکیل مواد سرامیکی غیر واکنش پذیر می گردد. دمای فعال سازی حرارتی باید در محدوده بین پیک گرماگیر هیدروکسیل زدایی کائولن و پیک گرمازای کریستاله شدن مجدد آن باشد این محدوده دمایی میتواند با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی دیفرانسیلی تعیین شود.

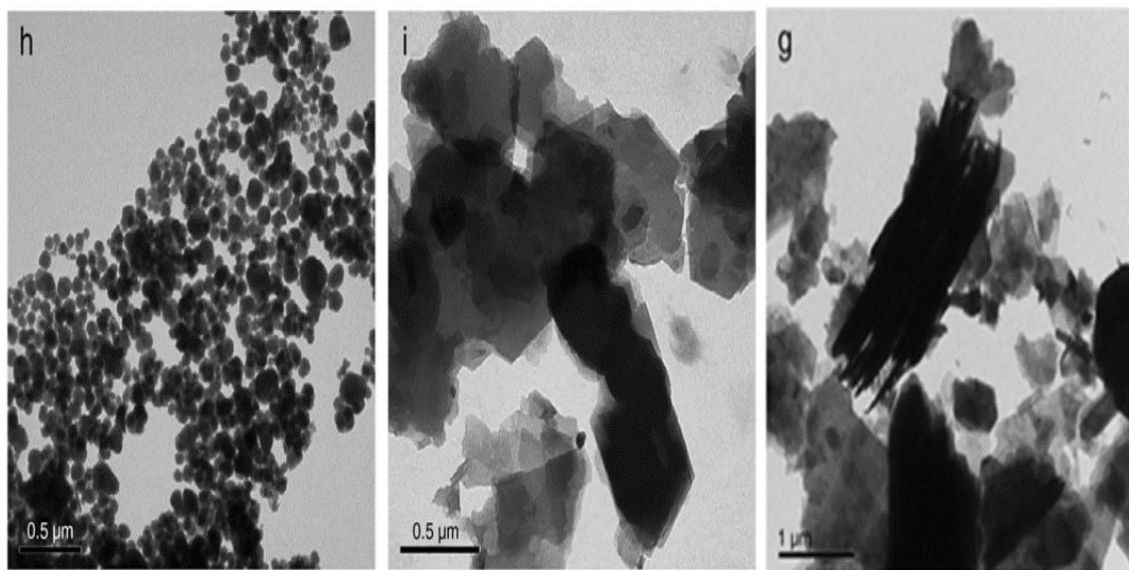
دماهایی که در محدوده ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس باشند بهترین عملکرد فعال سازی حرارتی را می دهند و دماهای بیشتر از ۸۵۰ درجه سلسیوس باعث کریستاله شدن و به دنبال آن کاهش در واکنش پذیری و خاصیت پوزولانی متاکائولن می شوند. متاکائولن قبل از اینکه به عنوان افزودنی استفاده شود نیاز به خردایش دارد تا به ریزی مطلوب و موردنظر برسد. در صورتی که خردایش بعد از عملیات حرارتی انجام شود، انرژی که برای این فرآیند لازم است بیش از مقدار انرژی لازم برای خردایش کائولن خام است.

کاهش زمان و افزایش سرعت کلسیناسیون واکنش پذیری پوزولانی متاکائولن را تحت تاثیر قرار میدهد. محققان پیشنهاد کردند که حتی با هیدروکسیل زدایی جزئی کائولینیت که همراه با ۵۵ درصد آمورف سازی است، این ماده میتواند به عنوان یک افزودنی پوزولانی فعال در نظر گرفته شود. دی اکسید کربن منتشر شده از تولید متاکائولن از راه عملیات حرارتی کائولن، در مقایسه با دی اکسید کربنی که طی تولید سیمان منتشر میشود خیلی کمتر است. برآورد شده یک تن

متاکائولن تولید شده، بواسطه فرایندهای مختلفی چون استخراج مواد خام، عملیات حرارتی در کوره و غیره، حدود ۱۷۵ کیلوگرم گاز CO_2 در اتمسفر آزاد میکند [۷].

۶. فعالسازی مکانیکی کائولن

کائولن همچنین میتواند با استفاده از عملیات مکانوشیمیایی یا فعالسازی مکانیکی، به کائولن آمورف یا متاکائولن تبدیل شود. تا به حال استفاده از این فرآیند در مقیاس بزرگ گزارش نشده است. این فرآیند شامل عمل خردایش که سبب ایجاد تغییرات در ساختار کریستالی مواد خرد شده همراه با کاهش اندازه ذرات می باشد. این عملیات علاوه بر نواحی سطحی و تغییری که در رفتار فیزیکو شیمیایی مواد ایجاد می کند باعث بوجود آمدن سایت های سطحی فعال نیز میگردد. زمانی که عمل کاهش اندازه ذرات در دستگاهی که در آن از نیروهای ضربه ای و سایشی بین ذرات استفاده می شود مانند آنچه در آسیابهای لرزشی، نوسانی یا سیاره ای وجود دارد اثر فعالسازی مکانیکی مشاهده میشود. انرژی منتقل شده بواسطه خردایش برای تغییر شکل و یا شکستن کریستالها به کار میرود [۸]. عمل آسیاکاری به شدت شکل ذرات را به لبه های گرد، تغییر می دهد این در حالی است که عملیات حرارتی تاثیری روی مورفولوژی ذرات نمی گذارد. شکل ۳ مورفولوژی کائولن طبیعی و آن هایی که مورد عملیات مکانوشیمیایی و حرارتی قرار گرفته اند را نشان می دهد. زمان مورد نیاز برای آمورف سازی کامل در آسیاب بستگی به ترکیب شیمیایی کائولن طبیعی دارد. فعالیت پوزولانی محصول بستگی به ترکیب مینرالی کائولن و زمان خردایش آن دارد.



شکل ۳- مورفولوژی کائولن طبیعی (A)، کلسینه شده (B) و آسیاکاری شده (C) [۹].

از آنجایی که فرآیند فعال سازی مکانیکی کائولن شامل هیچ احتراق یا عمل سوختن نیست، این انتظار وجود دارد که تولید گاز گلخانه ای در مقایسه با آنچه در فرآیند فعالسازی حرارتی وجود دارد، کاهش یابد.

۷. نتیجه گیری

متاکائولن یک ماده پوزولانی است که از کلسینه شدن کائولن در دمای ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سلسیوس با توجه به نوع کائولن بدست می آید. منابع طبیعی کائولن در برخی کشورها از جمله ایران و مناطقی همچون حومه کوه تفتان خاش



یافت میشوند. متاکائولن پودری است نسبتاً سفید (سفیدی که در آن کمی رنگ زرد و یا خاکستری وجود دارد) و بیشتر از ترکیبات دی اکسید سیلیکون (SiO_2) و اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) تشکیل شده است. فعال سازی حرارتی کائولن، فعال سازی مکانیکی کائولن و کلسیناسیون لجن کاغذ باطله در کوره زباله سوز از روشهای تولید متاکائولن هستند. از مهم ترین مزایای استفاده از متاکائولن افزایش استحکامهای کششی و فشاری، کاهش نفوذپذیری، افزایش مقاومت به خوردگی شیمیایی و افزایش دوام (طول عمر) بتن می باشد. ضمن اینکه در سیمان سازی با کاهش مصرف کلینکر در کاهش مصرف انرژی و نیز کاهش انتشار گاز دی اکسید کربن در محیط زیست موثر است.

۸. مراجع

1. Siddique, R. Klaus, J (2009), "Influence of met kaolin on the properties of mortar and concrete: A review," Applied Clay Science 43.
2. He, C. Mossback, B. Makovicky, E (2009), "Pozzolan reaction of six principal clay minerals: activation reactivity," 55.
3. Brinkley, G. W (1995), "Ceramic fabrication processes, Cambridge & New York: Technology Press & John Wiley," assessments and technological effects, Cement Concrete. Research, 25.
4. Philippe, B. Claude, N. J (2007) "Ceramic materials, processes, properties and applications," ISTE Ltd, pp 66.
5. DTA and TGA of kaolin and ball clay, 2004.
6. Bensted. J, Barnes. P, (2002), Structure and Performance of Cements, 2nd edn., SponPress, New York,
7. Miyazaki. M, Kamitani. Nagai. M, T, Kano. J, Saito. F, (2000), Amorphization of kaolinite and media motion ingrinding by a double rotating cylinders' mill—A comparison with a tumbling ball mill, Advance Powder Technology, 11.
8. Aglietti. E, Porto Lopez. J, Pereira. E, (1986), "Mechanochemical effects in kaolinite grinding" II. Structural aspects, Int. J. Mineral Process., 16.
9. Mako. E, Frost. R, J. Kristog, Horvath. E (2001), "The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite", J. Colloid Interface Science, 244.