

دراسة حرارية وهيدراتية لطفلة يفرن

أبو بكر فرج السراط و أحمد عبد المنعم عامر⁽¹⁾

قسم هندسة التعدين - كلية الهندسة - جامعة الفاتح

قسم الهندسة الكيميائية - كلية الهندسة - جامعة الفاتح⁽¹⁾

ABSTRACT

Clays and limestone are two of the main constituents of building materials and burning both of them makes them more active. In this study Yefreen red clay was used to study the effects of burning temperature (700-1000°C) on both the clay and mixtures of clay and limestone, in order to determine the best burning temperature for these mixtures. The study also, includes the kinetic water reactions of these mixtures by determining the chemically combined water and the amount of free lime contents. Clay minerals in the clay and mixtures were identified by using x-ray diffraction (XRD) after burning.

Results showed that, Yefreen clay has pozzolanic activities and these could be active at 750°C. It was also observed from the results for mixture (II) (60% clay: 40% limestone) burned at 800°C for four hours, that the hydrated materials resembling those produced from the hydration of Protland cement are increased.

الملخص

تعتبر الطفلة والحجر الجيري من المكونات الأساسية لمواد البناء وأن حرقهما يعمل على زيادة نشاطيهما. في هذه الدراسة أستخدمت طفلة يفرن الحمراء حيث تم دراسة تأثير درجة حرارة الحرق (700-1000°C) على كلاً من الطفلة و مخاليط من الطفلة والحجر الجيري الذي تم جلبه من مصنع أسمنت سوق الخميس. واشتملت الدراسة أيضاً على كيناتيكية التفاعل المائي لهذه المخاليط وذلك عن طريق تعيين الماء المتحد كيميائياً وكمية الجير الحر (الطلق). وقد تم التعرف على المعادن الطينية للطفلة والمخاليط قبل وبعد الحرق وكذلك بعد عمليات الإماهة (Hydration) باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD).

أوضحت النتائج أن لطفلة يفرن نشاط بوزولاني حيث أمكن تنشيطها عند درجة حرارة 750°C وتزداد النشاطية تبعاً لنوع معدن الطين في اتجاه الكاولينايت < المونتموريللانيت < الأليت. كما أوضحت النتائج أيضاً أنه في المخلوط (II) (60% طفلة و 40% حجر جيري) والمحروق عند 800°C ولمدة أربع ساعات تزداد كمية المواد الهيدراتية والتي تشبه تلك الناتجة من خلط الأسمنت البورتلاندي العادي مع الماء.

الكلمات المفتاحية: الحجر الجيري ؛ الطفلة ؛ الطحن ؛ الحرق ؛ حيود الأشعة السينية

تعتبر الأطيان أحد المواد الخام الرئيسية الداخلة في صناعة مواد البناء مثل الطوب، السيراميك، والصناعات الأسمنتية وهي تتكون أساساً من معادن طينية مثل الكاولينات والمونتموريلانيت والأليت بالإضافة إلى بعض المواد غير الطينية مثل الكوارتز ومركبات الحديد والجبس وبعض المواد العضوية [1]. فعند حرق الطفلة عند درجات حرارة عالية (أعلى من 1000°م) تتغير بعض الخواص الفيزيوكيميائية والتي تؤدي بالتالي إلى تغير في طبيعة المعادن الطينية، فالأطيان تفقد الماء الحر والماء المتحد كيميائياً (Chemically combined water) عند درجات حرارة (100-200°م) ، (500-700°م) على التوالي ويتحول معدن الكاولين في الطفلة إلى معدن الميتاكاولين بعد فقده للماء. ومادة الميتاكاولين (سليكات الألومنيوم) عبارة عن مخلوط من أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) وأكسيد السليكون (SiO_2) [2].

الدراسة التي قام بها سلمى و المبروك [3] أوضحت أن نشاطية الطفلة تعتمد أساساً على ظروف الحرق ودرجات الحرارة، وأن النشاط الأمثل وقوة التحمل القصوى لعجائن الأسمنت المتصلدة نتج عند حرق الكاولين عند درجات حرارة من 700 حتى 900°م. فعند درجة حرارة أقل من 700°م يبقى الكاولين في صورته كما هو، بينما عند درجة حرارة أعلى من 900°م فإن الميتاكاولين تتحول إلى الشكل البلوري ($\gamma-Al_2O_3$)، وهذا يسبب نقص في نشاطية الميتاكاولين. تتضح الطبيعة البوزولانية للميتاكاولين عند إحلالها جزئياً مع الأسمنت البورتلاندي العادي، ففي هذه الدراسة تتفاعل الميتاكاولين مع الجير الحر الناتج من عملية التأثرت للأسمنت البورتلاندي العادي وتتكون سليكات الكالسيوم الهيدراتية والمشابه تماماً في التكوين والتركيب لتلك المادة الناتجة من تأثرت الأسمنت البورتلاندي العادي [4-5].

يحدث تغير الأطوار أثناء حرق مخاليط الطفلة والحجر الجيري [6] لذا نجد معادن الطفلة تتفكك عند درجات حرارة منخفضة نسبياً (500-700°م) وتتحول إلى مخلوط من سليكات الألومنيوم، في حين وجد أن الحجر الجيري في المخلوط يتفكك إلى أكسيد الكالسيوم (CaO) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) عند درجة حرارة (600-800°م). وقد وجد أن كمية أكسيد الكالسيوم تقل عند درجة حرارة أعلى من 800°م وتختفي تماماً عند درجة حرارة 950°م ويرجع ذلك إلى اتحاد أكسيد الكالسيوم مع سليكات الألومنيوم مكوناً أصناف (أطوار) متوسطة الثبات (Metastable phases) مثل الولاستونيت (Wollastonite, CS)، الأنورثايت (Anorthite, CAS_2)، ومعدن الجهلينيت (Gehlenite, C_2AS) ، حيث إن تكون هذه الأطوار يبدأ من درجة حرارة 850°م وتزداد بزيادة درجة حرارة الحرق حتى 1050°م.

أما في دراسة لبييج وألتوس [7] فقد تم تحديد التغيرات المعدنية لمخاليط الكاولين والمونتمريلانيت والتي تم حرقها عند درجات حرارة (500-1000°م) ثم سمح لهذه العينات بالتفاعل مع محلول قياسي من هيدروكسيد الكالسيوم، فقد أوضحت النتائج أن الكاولين المحروق عند (500 حتى 900°م) والمونتمريلانيت المحروق عند 800°م ملائمين تماماً كإضافات بوزولانية للمونة الجيرية، فهي تعمل على زيادة قوة التحمل نتيجة تفاعلها مع الجير مكونة سليكات ألومينات الكالسيوم المائية.

يهدف هذا البحث الى دراسة تأثير درجة حرارة الحرق على طفلة يفرن الحمراء وتحديد أفضل درجة حرارة للحرق، وكذلك دراسة كيناتيكية التفاعل المائي لمخاليط الطفلة مع الجير (الحجر الجيري - سوق الخميس) وذلك عن طريق تعيين كمية الماء المتحد كيميائياً والجير الحر بالإضافة إلى التعرف على معادن الطفلة والمخاليط قبل وبعد الحرق باستخدام حيود الأشعة السينية.

المواد المستخدمة وطرق القياس

المواد المستخدمة في هذه الدراسة هي عينة من طفلة يفرن الحمراء تم جلبها من منطقة يفرن والتي تقع جنوب غرب طرابلس والحجر الجيري تم جلبه من مصنع أسمنت سوق الخميس ويوضح جدول (1) التحليل الكيميائي لهذه المواد.

الجدول 1 : التحليل الكيميائي للمواد المستخدمة (بالوزن %).

المادة	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	الفاقد بالوزن
الطفلة	54.02	15.15	8.42	0.25	1.73	0.30	10.63
الحجر الجيري	2.40	2.10	1.05	51.25	1.95	0.59	43.24

تم طحن الحجر الجيري والطفلة كلاً على حده في طاحونة من الحديد لحبيبات حجمها أقل من 2 مم وقد تم طحن الطفلة بالطريقة المبللة في طاحونة من البورسلين إلي حجم المرور من مناخل 90 ميكروميتر وبعد ذلك تم تجفيف المعلق الناتج في مجفف كهربائي تجفيف تام عند درجة حرارة 110°م.

تحضير العينات

حرق الطفلة

تم حرق الطفلة عند درجات حرارة مختلفة 700 و 800 و 900 و 1000°م ولفترات زمنية مختلفة 2 و 4 و 6 ساعات وتم تقدير نسبة الفاقد في الوزن.

حرق المخاليط

تم خلط الطفلة الجافة (110°م) مع الحجر الجيري بنسب وزنية 50:50 المخلوط (I) و 40:60 المخلوط (II) و 30:70 المخلوط (III)، (طفلة: حجر جيري) على التوالي وتم تحضير هذه المخاليط ميكانيكياً في طاحونة من البورسلين بداخلها عدد من الكور الزجاجية لمدة ساعة للوصول إلي التجانس التام. وبعد ذلك تم حرق المخاليط في بوتقات من البورسلين باستخدام فرن كهربائي عند درجات حرارة 700 و 800 و 900 و 1000°م ولمدة 4 ساعات، يتم وزن العينة بعد الحرق لبيان الفاقد في الوزن، كما تم أخذ عينة أخرى من المخاليط المحروقة لتقدير كمية الجير الحر، ويتم حفظ باقي العينة في زجاجات محكمة الغلق لمنع أو لتقليل إتحاد العينة بثاني أكسيد الكربون في الجو.

خلط المواد المحروقة مع الماء

العينات التي تم حرقها عند درجات الحرارة المختلفة يتم طحنها إلي حجم حبيبي يصل إلى 90 ميكرومتر ويتم بعد ذلك أخذ 50 جم من هذه المخاليط المحروقة كلاً على حده وتوضع في عبوات ذات غطاء من البولي إيثيلين وتخلط الكمية المحددة بالماء المقطر لعمل مخلوط معلق (suspension) تكون نسبة الماء إلى المادة المحروقة به (1:10) وتغلق العبوة جيداً وتوضع كمية من شمع البرافين على الغطاء لمنع اتصال العينة بالهواء الجوي. يتم رج العبوات البلاستيكية من حين إلي آخر وذلك للوصول إلي تمام الخلط مع الماء وتبقي العينات لمدة 90 يوماً. يتم إيقاف التفاعل المائي بالطرق الكيميائية بعد أزمنة مختلفة (1 و 3 و 7 و 28 و 90 يوم) ثم تؤخذ المواد الناتجة من التفاعل المائي ويتم تحليلها كيميائياً لمعرفة كمية الجير الحر وتفحص بأشعة الحيويد السينية لمعرفة التغيرات الناتجة وكمية الجير المتحد كيميائياً مع الطفلة المحروقة.

التجارب والاختبارات

إيقاف الإمائه

يتم إيقاف عملية الإمائه عند الأزمنة المختلفة [8] حيث تؤخذ عينة ممثلة من المادة المعلقة وزنها 10 جرام ويتم ترشيحها من خلال قمع الترشيح (Sintered glass funnel G4) ويتم غسل المادة المترسبة في قمع الترشيح ثلاث مرات باستخدام مخلوط (كحول ميثيلي وأسييتون) والذي يتم تحضيره بنسبة (1:1 حجماً) والذي يعمل على امتصاص الماء الحر ، وأخيراً يتم غسل المادة المترسبة باستخدام 50 سم³ من مادة الأيثر، يجفف الراسب في مجفف كهربائي عند 70°م لمدة ساعة ويحفظ المسحوق الجاف في زجاجات صغيرة محكمة الغلق لإجراء باقي التجارب.

تعيين نسبة الجير الحر

تقدر نسبة الجير الحر للعينات الجافة بعد الأزمنة المختلفة وبعد إيقاف الإمائه وذلك بطريقة الجلسرين والايثانول [9] ويتم ذلك بتفاعل الجير الحر مع الجلسرين ليعطي جلسرات الكالسيوم الذائبة والتي يتم معايرتها بمحلول قياسي من أسيتات الأمونيوم المذابة في الإيثانول وذلك بوضع نصف جرام من العينة الجافة في ورق مخروطي مع 40 سم³ من مخلوط الجلسرين والايثانول (5:1) على الترتيب مع وجود نصف جرام من كلوريد الباريوم اللامائي كعامل مساعد في وجود دليل الفينول فيثالين ذائب في الكحول الايثيلي. يسخن المخلوط على مسخن كهربائي غير مباشر مع تبريد هوائي للأبخرة باستعمال ساق زجاجية طولها حوالي نصف متر لمنع تصاعد أبخرة المخلوط على الساخن ويتم معايرتها بمحلول قياسي من أسيتات الأمونيوم حتي إختفاء اللون الأحمر. تكرر نفس العملية من التسخين والمعايرة حتى إختفاء اللون الأحمر نهائياً ومنها يمكن تعيين أكسيد الكالسيوم الحر.

تعيين نسبة الماء المتحد كيميائياً

يتم تعيين نسبة الماء المتحد كيميائياً بواسطة حرق كمية موزونة من العينة الجافة عند 1000°م لمدة ساعة في بوتقة من البلاتين، تبرد البوتقة وتوزن وتكرر عملية الحرق والوزن حتى ثبات الوزن [10]. وتمثل نسبة النقص في الوزن نسبة الماء المتحد كيميائياً.

التحليل بالأشعة السينية

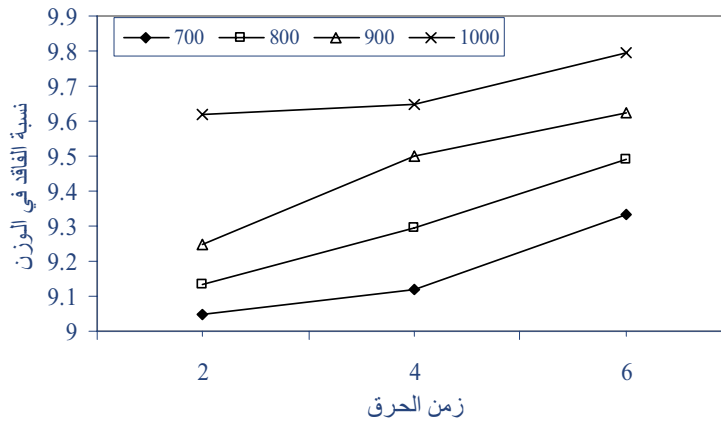
تم تحليل المواد الهيدراتية وغير الهيدراتية باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية حيث توضع العينة الجافة والمطحونة على هيئة مسحوق ناعم يمر من المناخل (200 mesh) في حامل العينة ويتم استخدام شعاع النحاس ($\text{Cu-K}\alpha$) لهذا الغرض.

النتائج ومناقشتها

حرق الطفلة

تعرف الطفلة على أنها مادة سليكات الألومنيوم المائية والمتكونة من خلال عملية تفكك الصخور النارية مثل الجرانيت الذي تكوّن من عمليات التصلب للمعادن المنصهرة في داخل الأرض وعند حرق الطفلة لدرجة حرارة تصل إلى 1000°C فهناك بعض العمليات الفيزيوكيميائية التي تحدث وتؤدي إلى تغير في طبيعة هذه المواد. فالطفلة تفقد كلاً من الماء الحر والمتحد كيميائياً عند درجة حرارة تتراوح من $100-200^\circ\text{C}$ و $500-700^\circ\text{C}$ على التوالي. وعند هذه الدرجة تتحول الطفلة إلى الميتكاولين وهي مادة غير متبلورة (amorphous) نشطة تتكون من مخلوط أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) وأكسيد السيلكون (SiO_2) [11].

ويمكن دراسة تأثير درجة حرارة حرق الطفلة من خلال حساب الفاقد في الوزن عند درجات حرارة معينة (700°C و 800°C و 900°C و 1000°C) ولمدد زمنية محددة 2 و 4 و 6 ساعات. ويوضح شكل (1) نتائج الفاقد في الوزن للطفلة المحروقة، حيث يتضح أن الفاقد في الوزن يزداد تدريجياً بمقدار صغير مع زيادة كلاً من درجة حرارة الحرق وزمن الحرق وتكون مخلوط غير متبلور من الميتكاولين [6]



الشكل 1 : نسبة الفاقد في الوزن للطفلة المحروقة لمدة زمنية 2 و 4 و 6 ساعات

وهذه الزيادة الطفيفة ترجع إلى حقيقة الخواص الحرارية لمعظم معادن الطفلة فهي تفقد الماء الحر والمتحد كيميائياً من الطبقات الداخلية عند درجة حرارة 150°م ومع زيادة درجات حرارة الحرق (550-610°م) و (700°م) فإن كلاً من الكاولينات والمونتمريلانيت على التوالي تفقد مائها. وترجع الزيادة في الفاقد في الوزن إلى أن معادن الطفلة قد تفككت تماماً في درجات حرارة بين (500-700°م) وإلى تبخر القلويات أو كمية الكربونات البسيطة أو إختزال أكسيد الحديد (Fe_2O_3) إلى أكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) وهي من مكونات الطفلة.

حرق مخاليط الطفلة والحجر الجيري

تأثير درجة حرارة الحرق

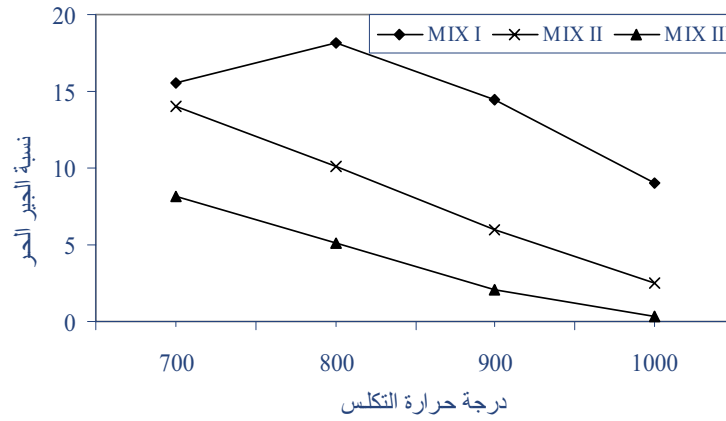
يمكن دراسة تأثير درجة حرارة الحرق على تفاعلات مخاليط الطفلة والحجر الجيري وذلك عن طريق حساب كمية الجير الحر وكذلك الفاقد في الوزن.

تعيين كمية الجير الحر

يبين شكل (2) كمية الجير الحر في المخاليط الأساسية المحروقة بنسب وزنية (50:50 و 40:60 و 30:70 طفلة : حجر جيري على التوالي) محروقة عند درجات حرارة مختلفة (700 و 800 و 900 و 1000°م) لمدة 4 ساعات. ويتضح من الشكل أن كمية الجير الحر للمواد المحروقة تزداد باستمرار مع زيادة درجة حرارة الحرق من 700 إلى 800°م للمخلوط (I) ثم بعد ذلك تقل بزيادة درجة حرارة الحرق ويرجع ذلك إلى تفكك الحجر الجيري إلى أكسيد الكالسيوم عند درجة حرارة 800°م. أما عند درجة حرارة 700°م فإنها غير كافية للحرق التام للمخلوط (I). بينما بالنسبة للمخلوط الثاني (II) والثالث (III) فإن كمية الجير الحر تقل بزيادة درجة حرارة الحرق من 700° إلى 1000°م ويرجع ذلك إلى أن كلاً من المخلوطين (II) و (III) يحتوي على نسبة أقل من كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) (40 و 30%) بالمقارنة مع المخلوط (I) وبالتالي فإن كمية ($CaCO_3$) في المخلوطين (II) و (III) تتفكك تماماً عند 700°م. ويلاحظ أن درجة حرارة حرق كربونات الكالسيوم تقل في وجود نسبة عالية من الطفلة حيث تعمل كشوائب وبالتالي فإن النقص في كمية الحجر الجيري ووجود الطفلة في المخلوط تعمل على تعجيل حرق المخلوط الذي يحتوي على كمية أقل من كربونات الكالسيوم [6].

كما يلاحظ أنه بزيادة درجة حرارة الحرق للمخاليط الثلاثة فإن كمية الجير الحر تقل ويرجع ذلك إلى التفاعل في الحالة الصلبة بين الجير والميتاكاولين مكونة سليكات ألومينات الكالسيوم مثل الجهلينيت والأنورثيت والولاستونيت [12]. أما عند حرق المخاليط عند درجة

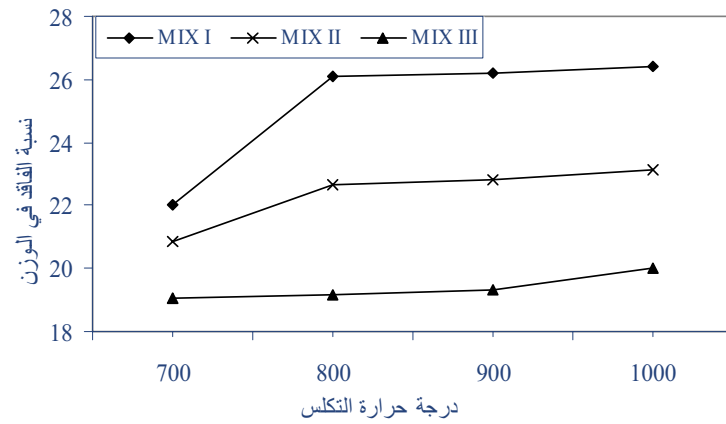
حرارة أعلى من 800°م فيلاحظ أن عملية التبلور تكون بطيئة للميتاكاولين وتتحول إلى المولايت وسبينال والسيلكا غير المتبلورة. وهذا ما يؤدي إلى تقليل نشاطية المواد الصلبة عند الخلط مع محلول هيدروكسيد الكالسيوم [13].



الشكل 2 : نسبة كمية الجير المحروق بالوزن لمخاليط الطفلة والحجر الجيري المحروقة لمدة 4 ساعات

الفاقد نتيجة الحرق

الشكل (3) يوضح الفاقد في الوزن لمخاليط الطفلة والحجر الجيري المحروقة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة 4 ساعات. من الشكل يتضح أن الفاقد في الوزن نتيجة الحرق يزداد عموماً مع زيادة درجة حرارة الحرق ويرجع ذلك إلى عملية تفكك كربونات الكالسيوم



الشكل 3: نسبة الفاقد في الوزن لمخاليط الطفلة والحجر الجيري المحروقة عند درجات حرارة مختلفة ولمدة 4 ساعات.

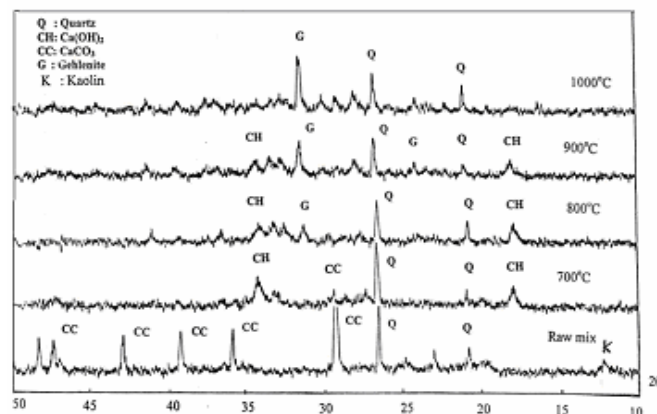
وكذلك الطفلة كما يتضح إن زيادة كمية الحجر الجيري في المخاليط عند حرقها من 700 و 800 و 900 و 1000°م يؤدي إلي زيادة الفاقد في الوزن وذلك بسبب زيادة تصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون وبالتالي فإن الفاقد في الوزن للمخلوط (I) يكون قيمته عالياً نسبياً بالمقارنة بالمخلوطين (II) و (III) على التوالي فعند حرق المخلوط (I) عند درجة حرارة 700 و 800°م نجد زيادة حادة في الفاقد في الوزن وعندما تقل كمية الحجر الجيري في المخلوط (II) والمخلوط (III) نلاحظ زيادة بسيطة في المخلوط (II) وطفيفة بالنسبة للمخلوط (III).

التكوينات الصنفية

من خلال الدراسات السابقة لعملية الحرق الطفلة والحجر الجيري [14] وجد أن معادن الطفلة تتفكك إلي مخلوط من سليكات الألومنيوم عند درجات حرارة من 500-700°م ، بينما كربونات الكالسيوم في المخاليط تتفكك إلي أكسيد الكالسيوم عند درجات حرارة من 600-800°م. أما عند درجة حرارة أعلى من 800°م فإن نسبة أكسيد الكالسيوم تقل وتختفي تماماً عند درجة حرارة 950°م. ويرجع ذلك إلي تكوين أصناف غير مستقرة (Unstable phases) مثل الولاستونايت، الأنورثيت و الجهلينيت. كما أن تكون هذه الأصناف يبدأ عند درجة حرارة 850°م وتزداد كميتها عند درجة حرارة 1050°م ويكون معدل تكون الجهلينيت أكبر من تكون كلا من الولاستونايت والأنورثيت.

يوضح شكل (4) نموذج لحيود الأشعة السينية للمخلوط (II) قبل وبعد حرقه عند درجات حرارة 700 و 800 و 900 و 900°م ولمدة 4 ساعات. ومن خلال الدراسة يتضح وجود كلاً من كربونات الكالسيوم و الكوارتز بجانب دلالة صغيرة على الكاولين في المخلوط الأساسي قبل الحرق. أما العينة المحروقة عند درجة 700°م فيبين الشكل وجود كلاً من الكوارتز وهيدروكسيد الكالسيوم وكذلك كمية صغيرة من كربونات الكالسيوم غير المتفككة. إن وجود هيدروكسيد الكالسيوم يرجع أساساً إلي تفاعل بخار الماء مع أكسيد الكالسيوم الحر بعد الحرق. كما بينت نتائج التحاليل الكيميائية أن عملية تفكك كربونات الكالسيوم تكون غير كافية عند درجة حرارة 700°م. أما عند درجة حرارة 800°م فإن معدن الجهلينيت يبدأ في التكون بتفاعل أكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد الألومنيوم (Al₂O₃) مع أكسيد السليكون (SiO₂). وعليه فإن كمية الكوارتز تقل مع إختفاء لكربونات الكالسيوم. ويلاحظ وجود خطوط لهيدروكسيد الكالسيوم عند درجتي حرارة 800 و 900°م ومع زيادة درجة حرارة الحرق إلي 1000°م يزداد معدل تكون الجهلينيت مع

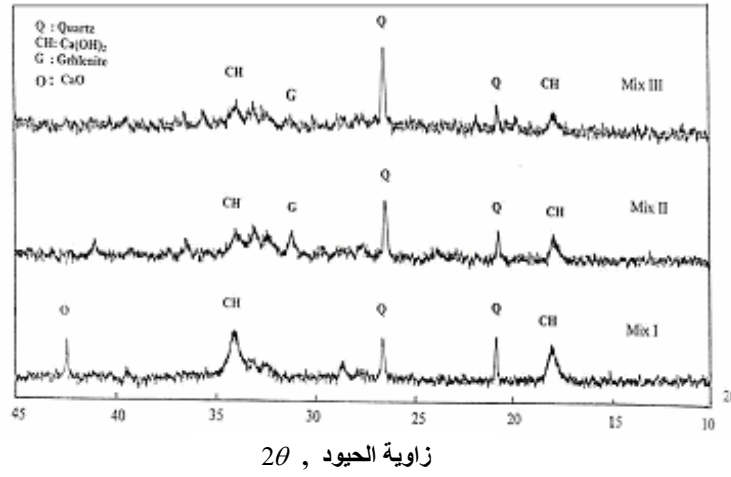
نقص في الكوارتز واختفاء لخطوط هيدروكسيد الكالسيوم. هذه النتائج تتطابق بشكل جيد مع نتائج التحليل الكيميائي.



زاوية الحيود , 2θ

الشكل 4: التحليل بالأشعة السينية للمخلوط (II) (60:40 طفلة :حجر جير) محروق عند درجات حرارة مختلفة لمدة 4 ساعات

ويوضح شكل (5) نموذج للتحليل بالأشعة السينية للمخاليط الثلاثة (I) و (II) و (III) والمحروقة عند 800°م لمدة 4 ساعات. ومن الشكل يتضح أن المخلوط (I) (50:50 طفلة:جير) يحتوي على الكوارتز وهيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 وأكسيد الكالسيوم CaO وقد لوحظ أن كمية الكوارتز تزداد مع زيادة كمية الطفلة ونقص كمية الجير في المخلوط (II) والمخلوط (III). كما يلاحظ تكوّن معدن الجهلينيت $(2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2)$ للمخلوط (II) بينما في المخلوط (III) تكون البداية طفيفة. وهذا يرجع إلى النقص في كمية أكسيد الكالسيوم في المخاليط الأساسية. كما يلاحظ عدم وجود معدن الجهلينيت في المخلوط (I) على الرغم من زيادة كمية الجير في المخلوط الأساسي يرجع ذلك إلى أن حبيبات الميكاكولين تغلف بأكسيد الكالسيوم مما يعمل على تقليلها [15]. وعليه يمكن القول أن المخلوط (II) يكون أفضل المخاليط الثلاث والذي يتكون فيه معدن الجهلينيت.



الشكل 5: التحليل بالأشعة السينية للمخاليط المختلفة والمحروفة عند 800°م لمدة 11 ساعة

تفاعلات مخاليط الطفلة

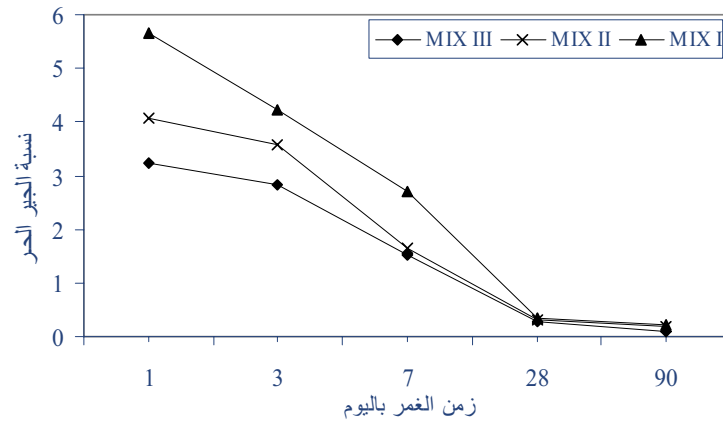
تأثير درجة حرارة الحرق

بعد تحضير المخاليط الثلاث المتكونة من الطفلة والحجر الجيري تم حرقها عند درجات حرارة 700 و 800 و 900 و 1000°م لمدة 4 ساعات وتم إعداد محلول معلق من هذه المخاليط بنسبة 1:10 (ماء: المخلوط الصلب). تمت دراسة الخواص الكينماتيكية عن طريق تعيين قيم الجير الحر وكمية الماء المتحد كيميائياً للمخاليط المائية من الميثاكاولين والجير للوقوف على النشاط البوزولاني لطفلة يفرن الحمراء وتم ذلك من خلال دراسة نتائج تحليل الحبيود للأشعة السينية.

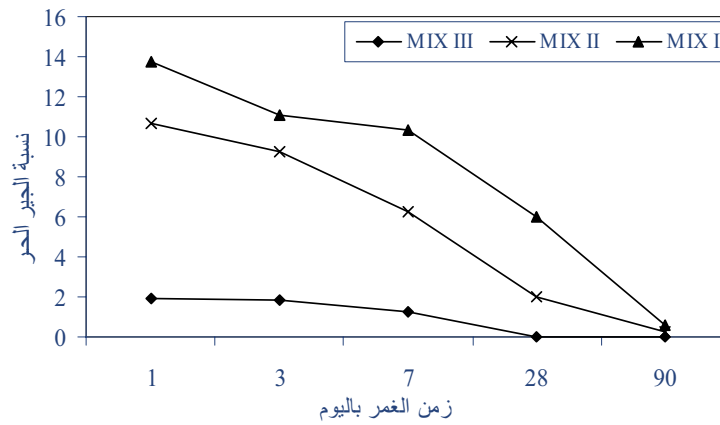
كمية الجير الحر

الأشكال من (6) إلى (9) توضح كمية الجير الحر للمخاليط المائية الثلاث المحروقة عند درجات الحرارة المختلفة ولمدة 4 ساعات. يوضح شكل (6) العينات المحروقة عند درجة حرارة 700°م وتشير النتائج إلى أن كمية الجير الحر تقل بزيادة فترة الغمر (curing time) لجميع المخاليط ويرجع السبب في ذلك إلى التفاعل النشط بين الجير الحر والميثاكاولين. كما يلاحظ أن كمية الجير الحر تختلف باختلاف نسب كربونات الكالسيوم في المخاليط الأساسية. وعند درجة 800°م (شكل (7)) نجد أن كمية الجير الحر تقل بشكل حاد بعد 90 يوم للمخلوطين (I) و (II). أما بالنسبة للمخلوط (III) فيلاحظ أن النقص في كمية الجير الحر تكون

بطيئة وصغيرة نسبياً. ويرجع النقص في كمية الجير الحر إلى التفاعل بين أكسيد الكالسيوم الناتج من تفكك كربونات الكالسيوم ومعادن الميكاكولين النشطة مكونه مركبات هيدراتية جزئية مثل سليكات أو سليكات ألومينو الكالسيوم (الجهلينية و الأورثيت المائية).



الشكل 6: كمية الجير الحر لعينات الميكاكولين- حجر الجير المائي والمحروقة عند 700°م لمدة 4 ساعات .

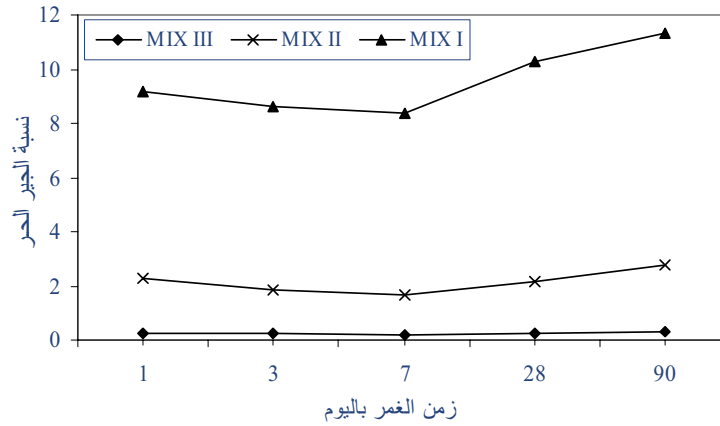


الشكل 7: كمية الجير لعينات الميكاكولين- حجر الجير المائي والمحروقة عند 800°م لمدة 4 ساعات .

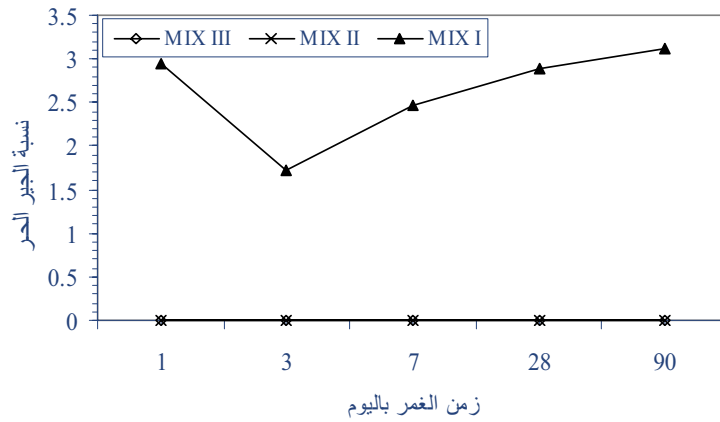
الشكل (8) يوضح كمية الجير الحر للعينات المحروقة عند 900°م ، ويلاحظ أن كمية الجير الحر تقل تدريجياً حتى 7 ايام ويرجع ذلك إلى التفاعل المائي بين الجير الحر ومعادن الميكاكولين النشطة مكونه مركبات هيدراتية. وبعد 7 أيام من تفاعل الأماهة (Hydration) فإن كمية الجير الحر تزداد بالنسبة للمخلوط الأول والثاني فقط حتي 90 يوم ويرجع ذلك إلى أن

درجة حرارة الحرق تعمل على تكوين مركبات أسمنتية مثل (β -C₂S and C₃S) هذه المركبات تحرر كميات من الجير الحر أثناء الإماهة [7].

أما شكل (9) فيوضح كمية الجير الحر للعينات التي تم حرقها عند 1000°م. ومن الشكل نجد أن المخلوط (I) هو الوحيد الذي كَوَّن كمية من الجير الحر، ويلاحظ أن كمية الجير الحر تقل بعد 3 أيام ثم تزداد بزيادة فترة الغمر حتي 90 يوم. ويرجع النقص في كمية الجير الحر أساسا إلي تفاعل الجير الحر مع معادن الميكاكولين النشطة. أما الزيادة فترجع إلي تحرر كميات من الجير الحر أثناء الإماهة [7].



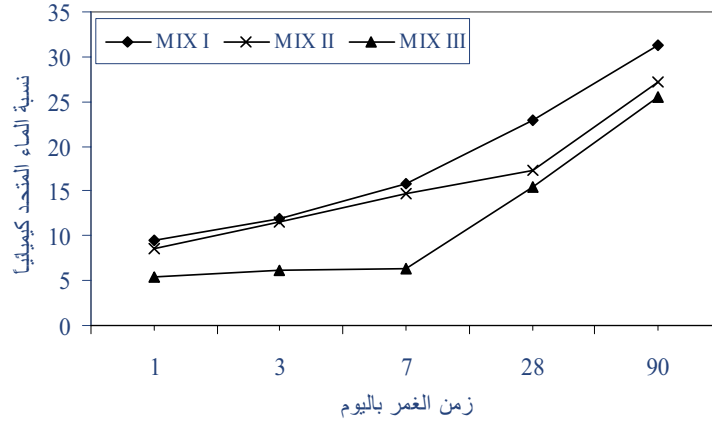
الشكل 8: كمية الجير لعينات الميكاكولين - حجر الجير المائي والمحروقة عند 900°م لمدة 4 ساعات.



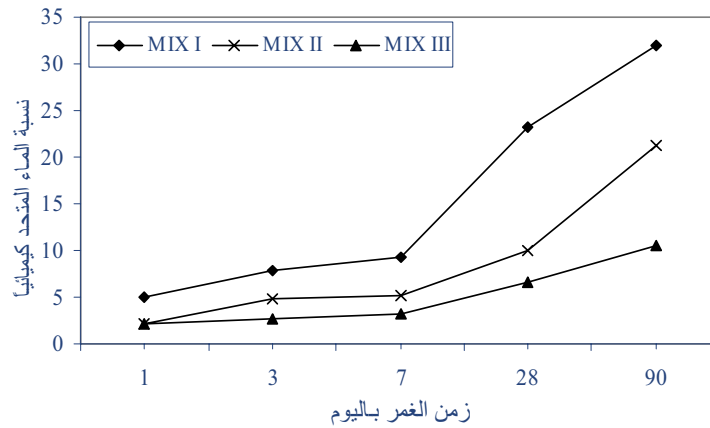
الشكل 9: كمية الجير لعينات الميكاكولين - حجر الجير المائي والمحروقة عند 1000°م لمدة 4 ساعات.

كمية الماء المتحد كيميائياً

توضح الأشكال (10-13) كميات الماء المتحد كيميائياً لعينات معلق الميتاكاولين والجير المحروقة عند 700 و 800 و 900 و 1000°م لمدة 4 ساعات. ويلاحظ أن قيم الماء المتحد كيميائياً يزداد بزيادة زمن الغمر لجميع المخاليط. كما يلاحظ إن هذه القيم تقل بزيادة درجة حرارة الحراق للمخاليط. وعليه فإن كمية الماء المتحد كيميائياً تزداد في الاتجاه المخلوط (I) < المخلوط (II) < المخلوط (III) وعند زيادة درجة حرارة الحرق من 900 إلى 1000°م فإن كمية الماء المتحد كيميائياً تقل ويرجع ذلك إلى نقص كمية الجير الحر.

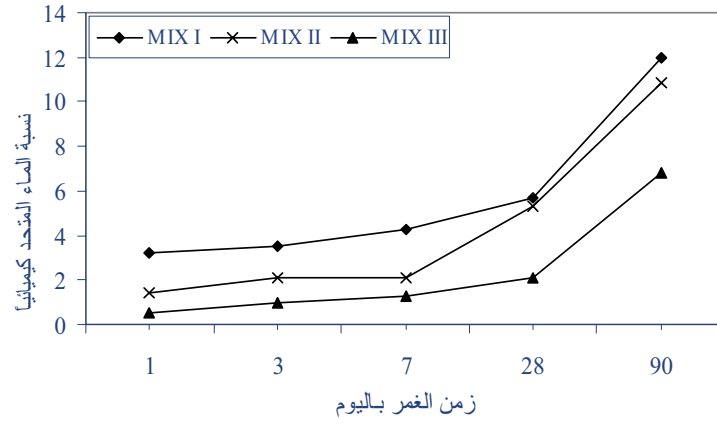


الشكل 10: كمية الماء المتحد كيميائياً لعينات الميتاكاولين: حجر الجير المائي والمحروقة عند 700°م ولمدة 4 ساعات

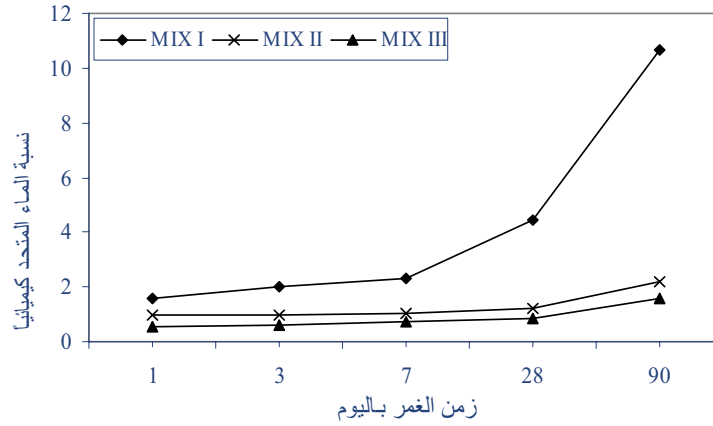


الشكل 11: كمية الماء المتحد كيميائياً لعينات الميتاكاولين: حجر الجير المائي والمحروقة عند 800°م ولمدة 4 ساعات

أما العينات المحروقة عند درجات حرارة عالية (1000°M) فتوضح أقل كمية من الماء المتحد كيميائياً وهذا يرجع إلى تكون اطوار ألومينوسليكات الكالسيوم مثل الجهلينيت والأنورثيت اللذان لهما خواص هيدراتية فقيرة وبالتالي فإن كمية الماء المتحد كيميائياً تقل.



الشكل 12: كمية الماء المتحد كيميائياً لعينات الميكاكاولين-حجر الجير المائي والمحروقة عند 900°M ولمدة 4 ساعات

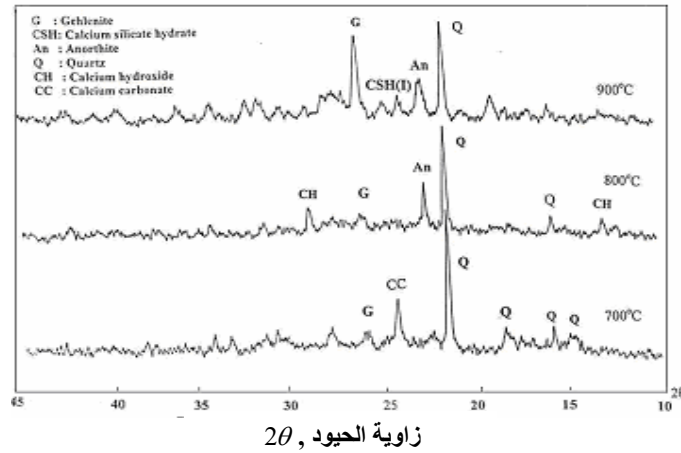


الشكل 13: كمية الماء المتحد كيميائياً لعينات الميكاكاولين-حجر الجير المائي والمحروقة عند 1000°M ولمدة 4 ساعات

التكوينات الصنفية:

يوضح الشكلان (14) و (15) تأثير درجة حرارة الحرق على نتائج الإمهاء لمخلوط الميتاكاولين والجير وذلك باستخدام الأشعة السينية. وقد أوضحت نتائج التحليل للمخلوط (II) (40:60 طفلة:جير) والمحروقة عند درجات حرارة 700 و 800 و 900 و 1000°م ولمدة 4 ساعات والتي حدثت لها بعد ذلك عملية إمهاء عند 7 و 90 يوم. فمن الشكل (14) نستنتج الآتي :

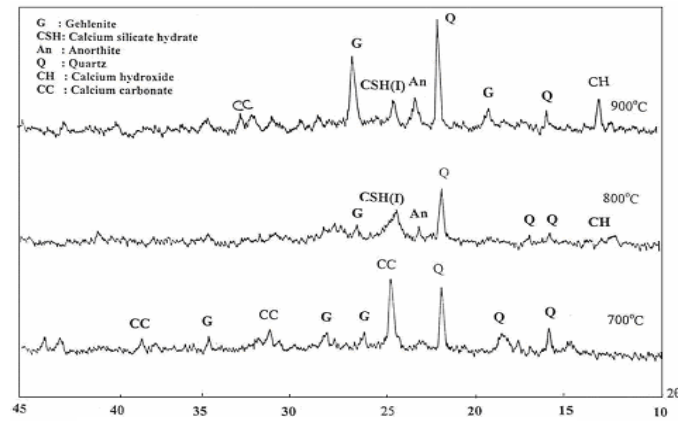
1. من خلال تحليل نتائج الأشعة السينية يتضح أن العينة المحروقة عند 700°م لمدة 7 أيام تحتوي على كربونات الكالسيوم (CaCO_3) وهذا يرجع إلي عدم إتمام عملية التفكك للحجر الجيري، كما يوجد بالعينة كوارتز بالإضافة لبداية تكوين الجهلينيت المائي.
2. العينة المحروقة عند 800°م يتضح خلوها من كربونات الكالسيوم ووجود كمية صغيرة من الكوارتز وهذا يرجع إلي التفكك التام للحجر الجيري وبداية تكون كلاً من الأنورثيت والجهلينيت ويلاحظ وجود هيدروكسيد الكالسيوم بالعينة، وهذا يرجع إلي نتائج عملية الإمهاء.
3. بالنسبة للعينة المحروقة عند 900°م فقد اوضحت النتائج وجود مركبات هيدراتية مثل سليكات الكالسيوم الهيدراتية ويعتبر الجهلينيت المائي هو الصنف الرئيسي كما يلاحظ نقص في كمية الكوارتز وكذلك الأنورثيت.



الشكل 14: تحليل الأشعة السينية لتأثير درجة الحرارة الحرق على المخلوط (II) المائي لمدة 7 أيام

أما من الشكل (15) فنستنتج الآتي:

1. عند 700°م غياب هيدروكسيد الكالسيوم (الجير الحر) مما يشير إلى عدم إكمال تفكك الحجر الجيري، وقد وجدت في العينة كربونات الكالسيوم بجانب الكوارتز.
2. أما العينة المحروقة عند 800°م فيلاحظ وجود الجهلينيت المائي والأنورثيت غير المائي وإخفاء كربونات الكالسيوم ويرجع ذلك لنفس الأسباب التي ذكرت سالفاً.
3. وبالنسبة للعينة المحروقة عند 900°م فيلاحظ وجود نواتج هيدراتية مثل الجهلينيت المائي وسليكات الكالسيوم المائية بجانب هيدروكسيد الكالسيوم و الكوارتز. إن وجود هيدروكسيد الكالسيوم بكمية كبيرة نسبياً دلالة على تكون كلا من β -C₂S و C₃S في العينة المحروقة أما إطلاق الجير الحر ونواتج عن الإماهة لهذه المركبات. إن تكون سليكات الكالسيوم الهيدراتية ويرجع في الأساس إلى تكون (β -C₂S) والتي تؤدي إلى تحرر كمية من الجير الحر نتيجة الإماهة.



زاوية الحيود , 2θ

الشكل 15: تحليل الأشعة السينية لتأثير درجة الحرارة الحرق على المخلوط (II) المائي عند 90 أيام

الاستنتاج

أوضحت النتائج أن أفضل مخلوط هو المخلوط (II) (40:60 طفلة : حجر جيري) والمحروق عند 800°م وذلك لأنه يعطى أقل كمية من الجير الحر لمدة 4 ساعات، كما أن كمية الماء المتحد كيميائياً كبيرة بالمقارنة بباقي المخاليط عند هذه الدرجة. ويلاحظ عند درجة حرارة 800°م ولمدة 4 ساعات حرق ان الحجر الجيري يكون قد تفكك تماماً وبالتالي تزداد كمية المركبات

الهيدراتية (سليكات الكالسيوم الهيدراتية) والتي تشبه تلك الناتجة من خلط الأسمنت البورتلاندي العادي مع الماء، مما يؤكد ملائمة طفلة يفرن المحروقة بعد تنشيطها عند درجة حرارة من 750 إلى 800°م في صناعة الأسمنت المخلوط كمادة مكملية لها من خواص بوزولانية.

المراجع

- [1] Machenzie R.C., "The Differential Thermal Investigation of Clays", Mineralogical Society, London, 1957.
- [2] Guan J., "Cementitious Properties of Burnt Clay", Guisuanyan, Tongbao, Vol. 13, No. 2, 1994, pp. 41-46.
- [3] Mosalamy F.M. and Mabrouk M.R., "Effect of firing Temperature and Duration of Raw Materials on the Properties of Artificial Pozzolanic Cement", Int. Conf. on Blended Cement in Construction, University of Sheffield, UK, 9-12 Sep., 1991, pp. 45-55.
- [4] Gruber K.A., and Sarker S.L., "Exploring the Pozzolanic Activity of High Reactivity Metakaolin", World Cem. Res. Dev., Vol. 27, No. 2, 1996, pp. 78-80.
- [5] De Silva P.S. and Glasser F.P., "Pozzolanic Activation of Metakaolin", Adv. Cem. Res., Vol. 4, No. 16, 1992, pp. 17, 178.
- [6] Ghosh S.N., "Advanced in Cement Technology", Wheaton Co. Ltd., Exeter, 1981.
- [7] Liebig E. and Althaus E., "Kaolinite and Montmorillonite as Pozzolanic Components in Lime Mortars- Untreated and After Thermal Activation", Zement-Kalk-Gips, Vol. 50(5), 1997, pp. 282-290.
- [8] El-Didamony H., Shoaib M.M. and Amer A., "Influence of Some Industrial By-products on the Hydration Kinetics of Fired Clay-Limestone Mixes", Bull. Of Science, Mansoura Univ., Egypt, vol. 26(2), 1999, pp. 57.
- [9] Kondo R., Abo-El-Enein S.A. and Daimon M., "Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Reaction of Granulated Blast-Furnace Slag", Bull. Chem. Soc., Japan, 1975, pp. 48, 222-226.
- [10] Henning O., El-Didamony H. and Hanna K.M., "Über die Bildungsbedingungen des Kalziumsulphoaluminates $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ", Wiss. Z. Hochsch. Arch. Bauwes, Weimar, Vol. 19, 1972, pp. 47.
- [11] Murat M. and Cornel C., "Hydration Reaction and Hardening of Calcination Process of Kaolinite on Mechanical Strength of Hardened Metakaolinite", Cem. Concr. Res., Vol. 13, No. 5, 1983, pp. 31-37.
- [12] Searle A.B. and Grimshaw R.W., "The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials", 3rd Edn., Ernest Benn. Ltd., London, 1959.
- [13] El-Hemaly S.A.S., "Building Blocks from Lime_Rich Clays", Report B.R.C., Baghdad, 1981.
- [14] Taylor H.F.W., "Cement Chemistry", Academic Press Ltd., London, 1990, pp. 167.
- [15] El-Sheikh A.H.H., "Thermo-and Hydration Reactions of Clay-Lime products", M.Sc. Thesis, Fac. of Science, Zag. Univ. Egypt, 1998.