

بررسی ترمودینامیکی محلول منفذی در حین هیدراسیون در ملات سیمان حاوی سرباره

امیر طریقت^{۱*}، میلاد محمدی^۲

۱- دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

tarighat@srctu.edu

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد عمران-سازه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

milad.mohamadi@srctu.edu

چکیده:

در دهه‌های اخیر، درک جنبه‌های اساسی شیمی سیمان پیشرفت کرده است. با توجه به این پیشرفت‌ها، ضروری است که واکنش‌های هیدراسیون مواد سیمانی با مدل‌سازی ترمودینامیکی بررسی شوند. فرایند هیدراسیون به‌طور چشم‌گیری تحت تأثیر شیمی سیمان و ساختار میکروسکوپی آن قرار دارد، چنان‌که با تغییر اندکی در مواد تشکیل‌دهنده سیمانی می‌توان تفاوت‌های زیادی در محصولات هیدراسیون به وجود آورد. در این مقاله از مدل‌های ترمودینامیکی برای بررسی تغییرات غلظت محلول منفذی در حین هیدراسیون سیمان حاوی سرباره با درصدهای جایگزینی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ در دمای ثابت 20°C استفاده شده است. مدل‌سازی ترمودینامیکی بر اساس روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس در نرم‌افزار GEM می‌باشد. محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از اندازه‌گیری ترکیب محلول منفذی می‌تواند برای شناسایی فازهای تشکیل شده تحت شرایط مختلف مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند که استفاده از سرباره در همان سنین اولیه، باعث کاهش کلسیم، قلیایی‌ها، هیدروکسید و همچنین سولفور می‌شود که نشان‌دهنده جذب آنها و مصرف کلسیم هیدروکسید در طی واکنش‌های پوزولانی و تشکیل فازهای مفیدی همچون سیلیکات کلسیم هیدراته در حین هیدراسیون می‌باشد و در نهایت موجب بهبود خواص ساختاری، عملکرد و دوام مواد سیمانی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: هیدراسیون، مدل‌سازی، ترمودینامیک، سیمان پرتلند، سرباره

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، درک جنبه‌های اساسی شیمی سیمان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این راه استفاده از علم ترمودینامیک بسیار با ارزش است. این دانش، انگیزه قوی برای توسعه ارتباط بین کانی‌شناسی و خواص مهندسی خمیر سیمان هیدراته و البته، پیش‌بینی بهبود در عملکرد محصولات سیمان را موجب می‌شود. ترکیب و پیشرفت فاز آبی در طول هیدراسیون سیمان، درک مناسبی از فرآیندهای شیمیایی و واکنش‌های بین فازهای مایع و جامد می‌دهند، که تنظیم و سخت شدن سیمان را کنترل می‌کنند.

از مواد مکمل سیمانی (SCM's) همچون پوزولان‌ها برای بهبود ویژگی‌های سیمان استفاده می‌شوند. افزودن پوزولان‌ها می‌تواند باعث کاهش هیدروکسید کلسیم در خمیر سیمان و بهبود نفوذپذیری سیمان گردد [۱].

ترکیب این مواد مکمل سیمانی با سیمان پرتلند سبب تشکیل یک سیستم پیچیده‌تر می‌شود. هیدراسیون سیمان پرتلند و واکنش هیدرولیک مواد مکمل سیمانی به‌طور هم‌زمان رخ می‌دهند و ممکن است بر روی یکدیگر تأثیر بگذارند. شیمی مواد مکمل سیمانی به‌طور کلی با محتوای کلسیم کمتر نسبت به سیمان پرتلند مشخص می‌شوند. بنابراین تفاوتی در هیدرات‌های تشکیل شده در طول هیدراسیون وجود دارد که بر روی مقاومت و دوام تأثیر می‌گذارد.

سرباره به‌عنوان یک ماده مکمل سیمانی، جایگزین بخشی از کلینکر در سیمان‌های آمیخته می‌شود و خواص هیدرولیکی نهفته سیمانی و برخی ویژگی‌های پوزولانی (واکنش با آب‌آهک) را از خود نشان می‌دهد. همچنین افزودن سرباره به سیمان پرتلند به دلیل اثر پرکنندگی می‌تواند به واکنش هیدراسیون کلینکر سیمان پرتلند سرعت ببخشد [۲]. استفاده از سرباره علاوه بر بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی سیمان پرتلند، اثرات زیست محیطی و اقتصادی مطلوبی نیز دارد. ترکیب سیستم‌های سیمانی هیدراته شده بسیار پیچیده است، از این رو با استفاده از مدل‌سازی هیدراسیون می‌توان شناخت بهتری نسبت به سیستم‌های سیمانی پیدا کرد.

در دهه‌های گذشته مطالعات متعددی بر روی مدل‌سازی عددی هیدراسیون سیمان انجام شده است. لوتنباخ و همکارانش با استفاده از ترکیب کدهای انتقال و مدل‌سازی ترمودینامیکی به توصیف مکانیزم هیدراسیون سیمان پرداخته‌اند [۳]. راستین و همکارانش از محاسبات ترمودینامیکی برای به دست آوردن درک بهتری از تغییرات در سیستم‌های سیمانی تازه و مقایسه ترکیبات اندازه‌گیری شده از محلول منفذی با شاخص‌های اشباع برای جامدات مختلف (آب‌آهک، ژل سیلیکاتی، اترینگایت و...) استفاده کرده‌اند [۴].

هدف این مقاله این است که با استفاده از مدل‌سازی ترمودینامیکی، محلول منفذی را در حین هیدراسیون سیمان پرتلند معمولی و سیمان آمیخته با سرباره بررسی کند که چگونه اضافه کردن مقداری سرباره باعث تغییر در محلول منفذی سیمان پرتلند می‌شود.

۲. مصالح مصرفی

مواد اولیه مورد استفاده شامل سیمان پرتلند و سرباره است. سرباره به کاربرده شده در این کار تحقیقاتی، سرباره شرکت سهامی ذوب‌آهن اصفهان می‌باشد که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است [۵]. سیمان مصرفی، سیمان پرتلند نوع ۱- 42.5 N است، که شامل ۰/۲ درصد CO_2 می‌باشد [۳]. ترکیبات شیمیایی و مینرالی سیمان پرتلند نوع ۱- 42.5 N در

جدول ۲ ارائه شده، که توسط آزمایش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) به دست آمده است. در این مطالعه از نسبت آب به مواد سیمانی برابر ۰/۵ و دمای ۲۰ درجه سانتی گراد استفاده شده است. برای بررسی تغییرات غلظت محلول منفذی سیستم‌های سیمانی، هیدراسیون سیمان پرتلند معمولی و هیدراسیون همان سیمان با جایگزینی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد سرباره در نظر گرفته شده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی سرباره (%) [۵]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	S	MnO	V ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
۳۵	۹/۵۰	۳۷	۰/۷۰	۱۰/۹۱	۱/۱۵	۱/۴۶	۰/۱	۳/۵	۰/۴۸	۰/۷۰

جدول ۲- ترکیب سیمان پرتلند [۳]

ترکیب فازهای اصلی [g/۱۰۰ g]	آنالیز شیمیایی [g/۱۰۰ g]
Alite	۶۳/۷
Belite	۲۰/۱
Aluminate	۴/۴
Ferrite	۲/۷
CaO(free)	۰/۸۵
CaSO ₄ .2H ₂ O	۱/۶
K ₂ SO ₄	۰/۸۶
Na ₂ SO ₄	۰/۱۵
MgO	۰/۲
K ₂ O	۲/۹
Na ₂ O	۰/۷۲
CaCO ₃	۳۵۰
سطح [m ² /kg]مخصوص	

۳. مدل سازی ترمودینامیکی

مدل سازی ترمودینامیکی اولین بار توسط شیمیدان‌ها برای انجام محاسبات در سیستم‌های پیچیده چندجزیی که در طبیعت اتفاق می‌افتند توسعه داده شد. روال به‌کارگیری الگوریتم‌های خاص برای به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس بر روی کامپیوترها اجرا شده است [۶]. این رویکرد ترمودینامیکی برای رسیدن به درک بهتری از هیدراسیون مواد سیمانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مطالعات پیشین توسط گارتنر و جنینگز [۷] در سال ۱۹۸۷، بارنر [۸] در سال ۱۹۸۸، برون [۹] در سال ۱۹۸۹ و ریردن [۱۰] در سال ۱۹۹۲ انجام شده که ثابت کرده‌اند هیدراسیون سیمان از اصول اولیه شیمی فیزیک به‌وسیله به حداقل رساندن انرژی آزاد سیستم پیروی می‌کنند. این مطالعات فایده مدل‌های تعادل ترمودینامیکی برای بررسی هیدراسیون سیمان را نشان می‌دهند.

محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از اندازه‌گیری ترکیب محلول منفذی می‌تواند برای شناسایی فازهای تشکیل شده تحت شرایط مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

در این کار، داده‌های ترمودینامیکی مورد استفاده برای گونه‌های آبی و فازهای گازی از پایگاه داده‌ای ترمودینامیکی PSI-GEMS آورده شده است [۱۱].

مدل‌سازی با استفاده از نرم‌افزار GEM ورژن ۳،۳ انجام شده که بر اساس روش به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس می‌باشد. واکنش‌های هیدراسیون سیمان به صورت تابعی از زمان هیدراسیون محاسبه شده است. مدل‌سازی ترمودینامیکی امکان پیش‌بینی تغییرات غلظت در محلول منفذی تحت شرایط مختلف را فراهم می‌کند و همچنین باعث کاهش در زمان و هزینه مصرفی می‌گردد. تعادل ترمودینامیکی در سیستم زمانی به دست می‌آید که دیگر تمایلی برای تغییر خود به خودی وجود ندارد به طوری که در زمان تعادل، انرژی آزاد گیبس در حالت حداقل خود قرار دارد [۶].

GEMS یک ابزار نرم‌افزاری پیشرفته برای مدل‌سازی سیستم‌های پیچیده‌ای است که شامل محلول‌های جامد غیر ایده‌آل، مایعات و محلول‌های آبی، فازهای کانی‌های شبه‌پایدار، جذب و تبادل یونی است. پایگاه‌های داده‌ای GEMS از فرمت‌های مبتنی بر واکنش و داده‌های ترمودینامیکی حالت استاندارد حمایت می‌کنند. مزیت GEMS در مقایسه با سیستم‌های دیگر این است که پیچیدگی کمتری دارد و شامل فرآیندهای تکراری بی‌اثر نمی‌باشد. همچنین امکاناتی را برای افزودن کانی‌های جدید به پایگاه داده عرضه می‌کند [۱۲ و ۱۳].

برای ورودی‌های آن می‌توان از مشخصات XRD و XRF مواد استفاده کرد و نتایج مدل‌سازی آن به راحتی می‌تواند به صورت نمودار، جدول و یا فایل‌های متنی مورد استفاده قرار گیرد و رابط کاربری گرافیکی آن باعث می‌شود تنظیم و یا اصلاح مدل‌سازی‌ها، سریع و آسان گردد.

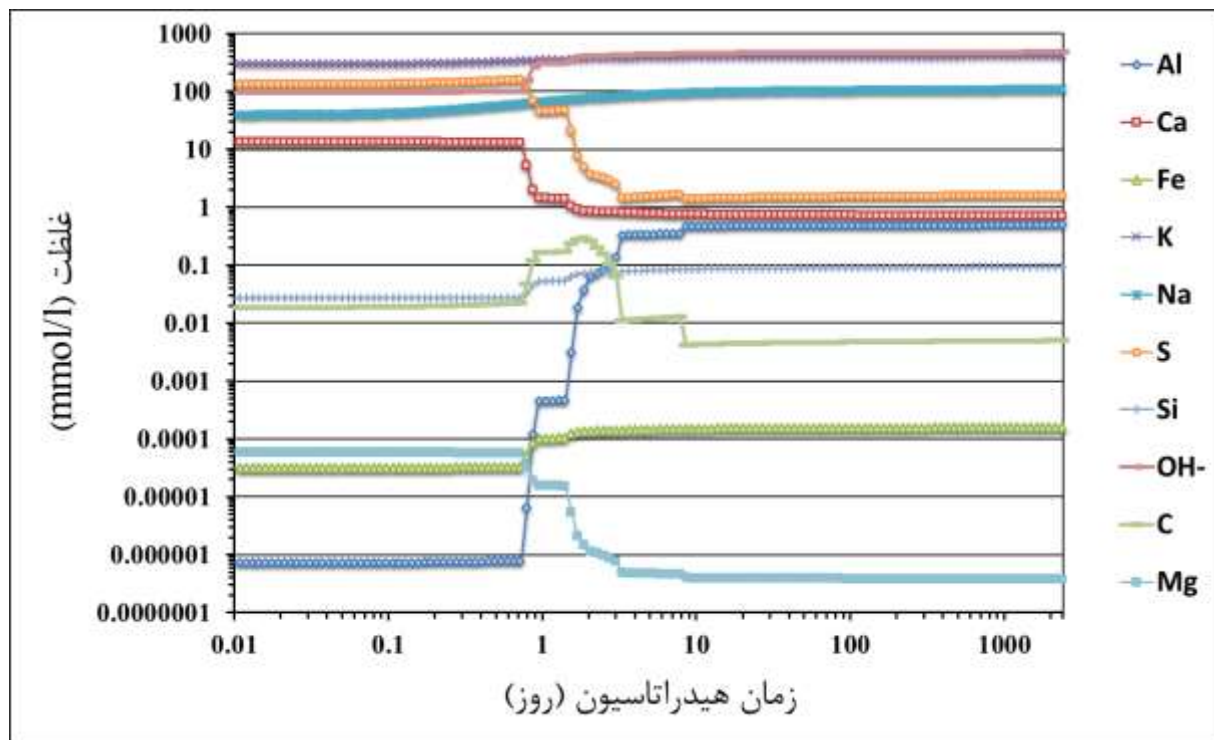
۴. نتایج مدل‌سازی و تحلیل آن‌ها

ترکیب فاز آبی سیمان هیدراته شده می‌تواند بینش خوبی نسبت به فرآیندهای شیمیایی و واکنش‌های بین فاز جامد و مایع به ما بدهد. ترکیب فاز مایع برای پی بردن به اطلاعاتی در مورد فاز جامد موجود در خمیر سیستم‌های سیمانی و سطح اشباع آن‌ها در زمان‌های مختلف هیدراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد و تعیین می‌کند که کدام یک از فازهای هیدراته شده می‌تواند پایدار بماند و یا می‌تواند رسوب کند. تعیین ترکیب محلول منفذی و تغییر آن در طول هیدراسیون می‌تواند در بسیاری از موارد به‌عنوان شرط لازم برای یک مدل ترمودینامیکی خوب در نظر گرفته شود.

روند مشاهده شده در مورد غلظت سدیم، پتاسیم، گوگرد، هیدروکسید، کلسیم، آلومینیوم، سیلیسیم، منیزیم، کربن و آهن در محلول منفذی سیمان پرتلند در شکل ۱ نشان داده شده است. در طول ساعات اولیه، ترکیب محلول منفذی تحت سلطه سدیم، پتاسیم، کلسیم، هیدروکسید و سولفور است. غلظت بالای مشاهده شده سدیم، پتاسیم و سولفات تنها پس از چند دقیقه می‌تواند به علت انحلال سریع فازهای سولفات قلیایی باشد. پتاسیم و سدیم، کاتیون‌های اصلی در محلول منفذی هستند. افزایش تدریجی مشاهده شده غلظت‌های قلیایی می‌تواند به دلیل کاهش محلول منفذی (به دلیل این‌که آب موجود توسط محصولات هیدراسیون مختلف مصرف می‌شود) و آزاد شدن تدریجی قلیاهای به دام افتاده در کانی‌های کلینگر که به آرامی در حال هیدراته شدن هستند، باشد.

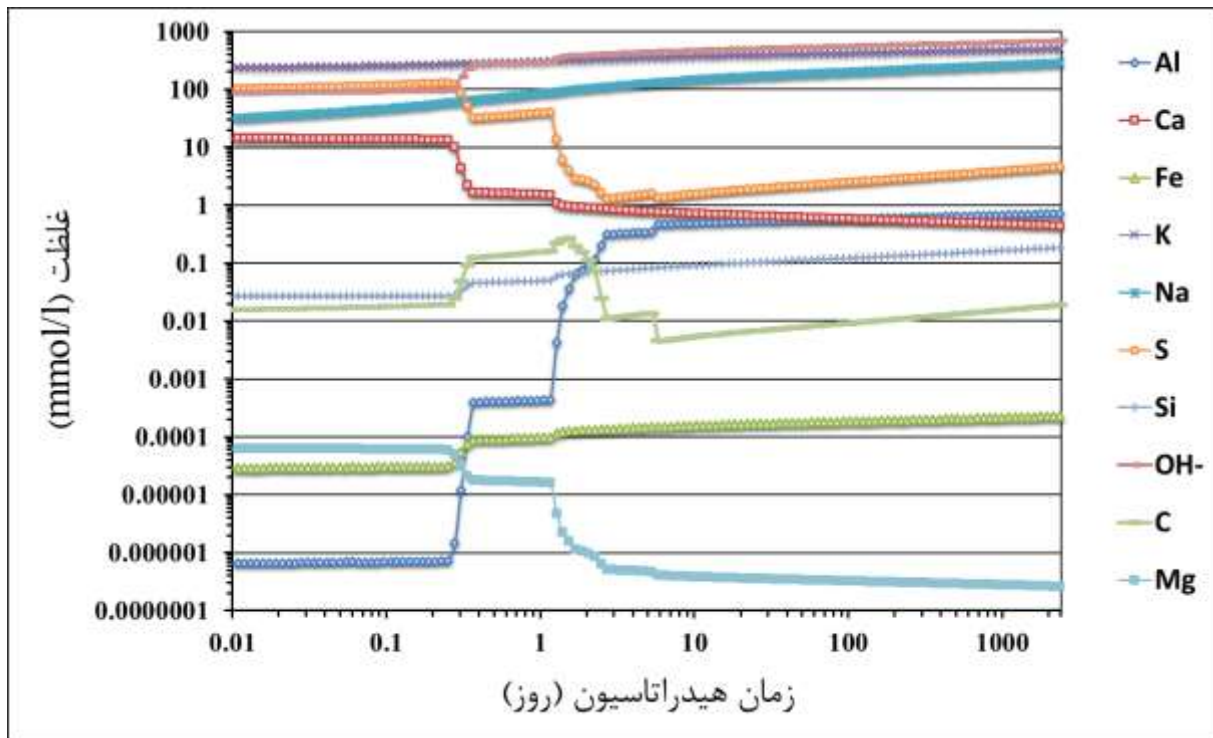
غلظت سولفور، کلسیم و هیدروکسید در طول ساعات اولیه ثابت باقی می‌ماند. غلظت آلومینیوم، آهن، منیزیم، کربن و سیلیسیم در محلول منفذی بسیار کم است (اکسیدهای این عناصر با هم حدود ۰.۲۹٪ وزنی سیمان پرتلند معمولی را تشکیل می‌دهند).

در بین ۱ تا ۳ روز از آغاز هیدراسیون، تغییر قابل‌ملاحظه‌ای در ترکیب محلول منفذی مشاهده می‌شود. غلظت کلسیم و سولفور به شدت کاهش می‌یابد، همان‌طور که گچ برای تشکیل اترینگایت به انتها می‌رسد؛ درحالی‌که غلظت هیدروکسید، سیلیسیم، آلومینیوم و آهن در همین زمان افزایش می‌یابد.

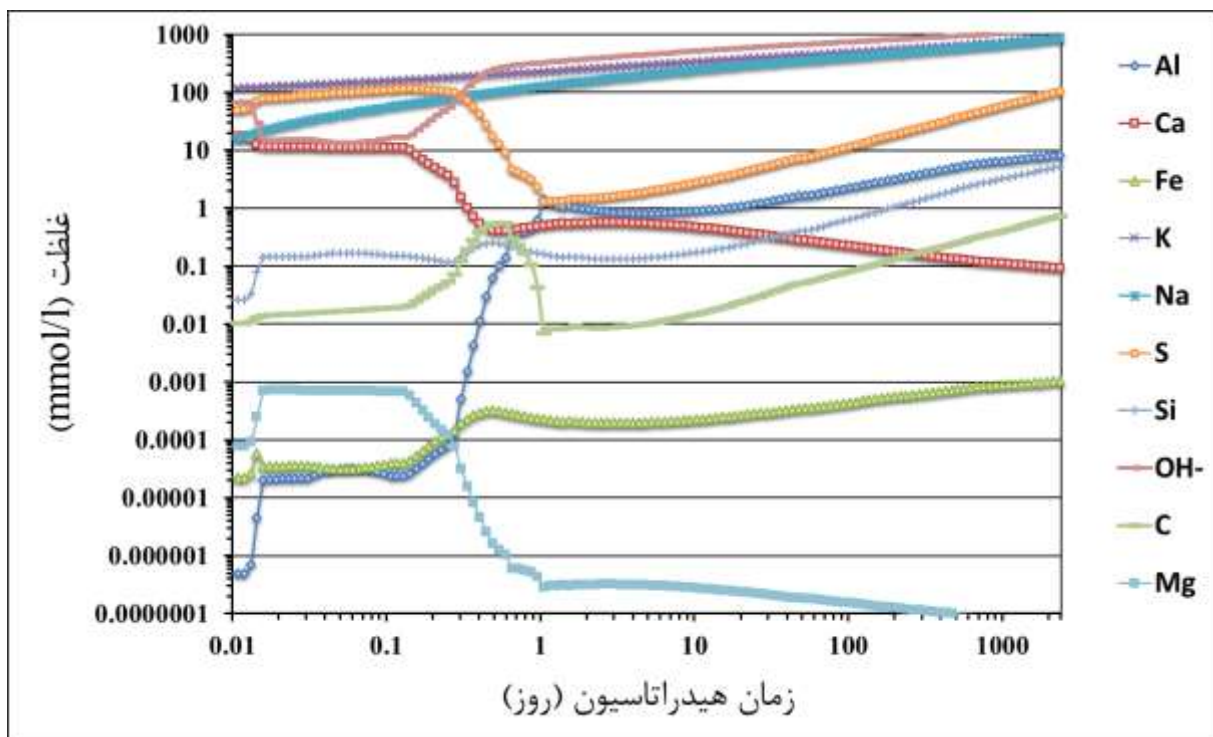


شکل ۱. تغییرات غلظت ترکیب‌های محلول منفذی در حین هیدراسیون سیمان پرتلند (w/c=۰/۵)

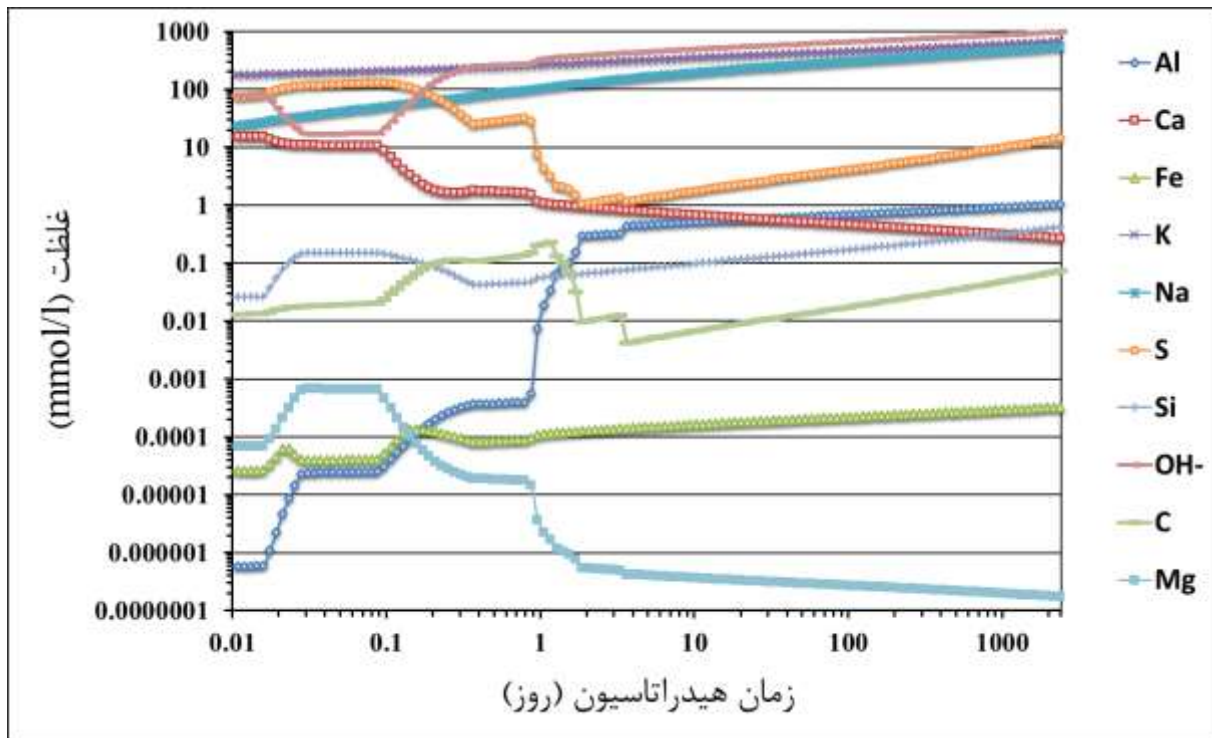
محلول منفذی سیمان‌های حاوی سرباره در سنین اولیه هیدراسیون، غلظت قلیایی کمتری نسبت به سیمان پرتلند دارند که می‌تواند به علت رقیق‌سازی سیمان پرتلند توسط سرباره و همچنین نشان‌دهنده‌ی جذب مواد قلیایی توسط محصولات هیدراسیون باشد. با این حال بعد از گذشت مدتی و در زمان‌های طولانی‌تر از هیدراسیون، غلظت قلیایی‌ها برای سیمان‌های حاوی سرباره، افزایش می‌یابد. غلظت کلسیم در محلول منفذی سیمان‌های حاوی سرباره کاهش واضحی دارد که مربوط به مصرف کلسیم هیدروکسید در طی واکنش‌های پوزولانی است. غلظت سیلیسیم و آلومینیوم نسبتاً پایین است. در زیر به‌عنوان نمونه، تغییرات غلظت ترکیب‌های محلول منفذی در حین هیدراسیون سیمان پرتلند با جایگزینی‌های ۲۰٪، ۴۰٪ و ۶۰٪ سرباره و در نسبت آب به مواد سیمانی ۰/۵ در شکل‌های ۲-۴ آورده شده است.



شکل ۲. تغییرات غلظت ترکیب‌های محلول منفذی در حین هیدراتاسیون سیمان پرتلند با جایگزینی ۲۰٪ سرباره (w/s=۰/۵)

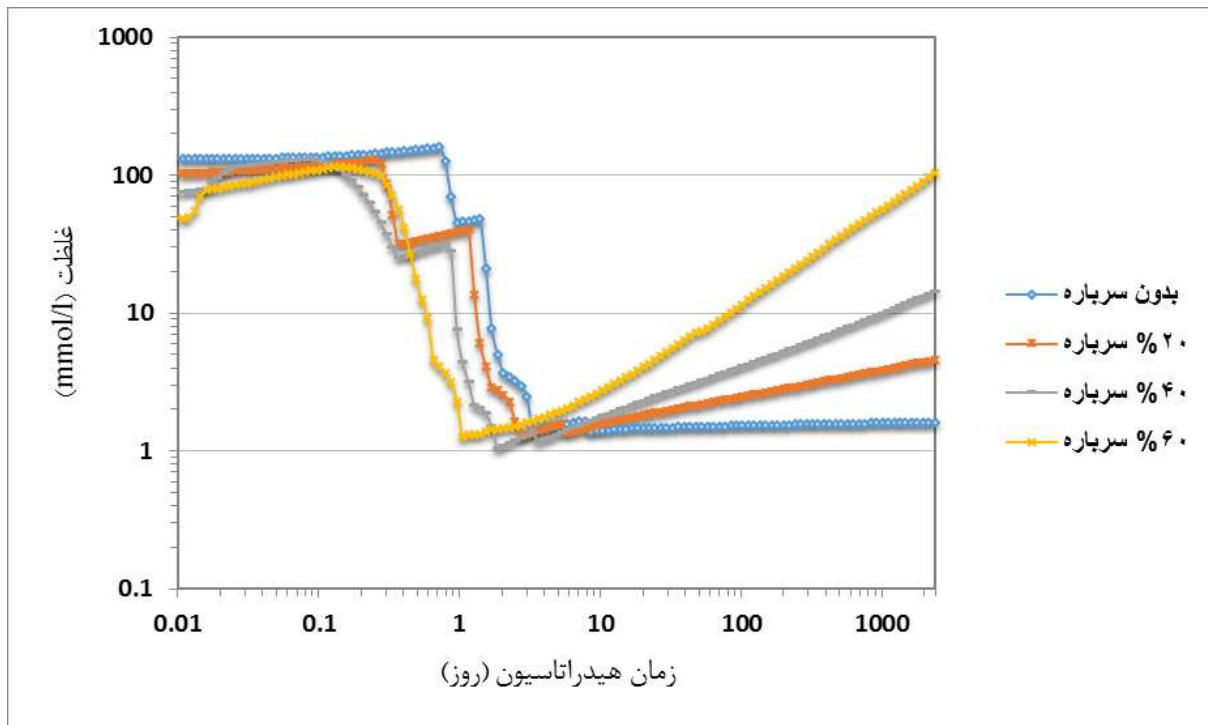


شکل ۳. تغییرات غلظت ترکیب‌های محلول منفذی در حین هیدراتاسیون سیمان پرتلند با جایگزینی ۴۰٪ سرباره (w/s=۰/۵)



شکل ۴. تغییرات غلظت ترکیب‌های محلول منفذی در حین هیدراتاسیون سیمان پرتلند با جایگزینی ۶۰٪ سرباره (w/s=۰/۵)

تفاوت اصلی در ترکیب محلول منفذی بین سیمان پرتلند و سیمان‌های حاوی سرباره، در غلظت سولفور است که اشاره دارد به تغییرات سولفات فازهای AFm و AFt. جایگزینی سیمان پرتلند با سرباره به‌طور قابل توجهی در هفته اول هیدراتاسیون، غلظت سولفور را کاهش می‌دهد. افزایش سولفور با گذشت زمان نیز می‌تواند به خاطر اضافه شدن سولفید در اثر انحلال سرباره به داخل محلول منفذی باشد (شکل ۵).



شکل ۵. تغییرات غلظت گوگرد در محلول منفذی سیمان‌های پرتلند حاوی سرباره به‌عنوان تابعی از زمان هیدراسیون
($w/s=0.15$)

۵. نتیجه‌گیری

مدل‌سازی ترمودینامیکی ابزاری کارآمد برای پیش‌بینی تغییرات مرتبط با واکنش‌های هیدراسیون سیمان است. در مدل‌سازی با نرم‌افزار GEM تغییر پارامترها نسبت به سایر روش‌ها، سریع‌تر و آسان‌تر می‌باشد. مدل‌سازی‌های ترمودینامیکی به ما کمک می‌کنند که درک عمیق‌تری از فرآیندهای حاکم در سیستم‌های سیمانی به‌دست آوریم و همچنین بتوانیم بین سیستم‌های بررسی‌شده درون‌یابی کنیم. همچنین به بهینه‌سازی سیستم‌های سیمانی چندجزئی پیچیده نیز کمک می‌کند. مدل‌سازی ترمودینامیکی انجام‌شده قادر به محاسبه ترکیب محلول منفذی در طول هیدراسیون سیستم‌های سیمانی می‌باشد و به ما در درک اثر متقابل بین اجزای مختلف و محیط و پیش‌بینی تأثیر تغییرات در ترکیب سیمان کمک می‌کند. با استفاده از این نرم‌افزار می‌توان یک آزمایشگاه مجازی مواد ایجاد نمود که با صرف زمان و هزینه کمتر بتوان فرآیندهای طبیعی مانند هیدراسیون و عوامل تأثیرگذار در آن را مدل‌سازی کرد. در این کار اثر افزودن سرباره در عملکرد مواد سیمانی مورد مطالعه قرار گرفته است.

استفاده از سرباره باعث بهبود عملکرد مواد سیمانی می‌شود. سرباره بر روی میزان محصولات تشکیل شده تأثیر دارد. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند که غلظت کلسیم در محلول منفذی سیمان‌های حاوی سرباره کاهش واضحی دارد که به دلیل مصرف هیدروکسید کلسیم در طی واکنش‌های پوزولانی و تشکیل فاز سیلیکات کلسیم هیدراته در حین هیدراسیون می‌باشد. همچنین با افزایش سرباره، غلظت‌های قلیایی‌ها و هیدروکسید در سنین اولیه، کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده جذب مواد قلیایی توسط محصولات هیدراسیون می‌باشد.

تفاوت اصلی در ترکیب محلول منفذی بین سیمان پرتلند و سیمان‌های حاوی سرباره، در غلظت سولفور است که با جایگزینی سرباره به‌طور قابل توجهی در هفته اول هیدراسیون، کاهش می‌یابد. دلیل این امر افزایش نسبت Al_2O_3/SO_3 در

سیمان‌های حاوی سرباره می‌باشد. همچنین در زمان‌های طولانی‌تر، این مقدار افزایش می‌یابد که به دلیل اضافه شدن سولفید در اثر انحلال سرباره به داخل محلول منفذی است. و در کل استفاده از سرباره باعث بهبود خواص ساختاری، عملکرد و دوام مواد سیمانی می‌گردد.

۶. مراجع

- [1] Uzal, B., Turanli, L. (2003). "Studies on blended cements containing a highvolume of natural pozzolans". Cement and Concrete Research, 33, pp 1777–81.
- [2] Lothenbach, B., Le Saout, G. Ben Haha, M. Figi, R. Wieland, E. (2012). "Hydration of a low-alkali CEM III/B–SiO₂ cement (LAC)". Cement and Concrete Research, 42 (2), pp 410–423.
- [3] Lothenbach, B., Bary, B. Le Bescop, P. Schmidt, T. Leterrier, N. (2010). "Sulfate ingress in Portland cement". Cem. Concr. Res, pp 1211–1225.
- [4] Lothenbach, B., Winnefeld, F. (2005). "Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement". Cem. Concr. Res. 36, pp 209–226.
- [5] Allahverdi, A., Najafi kani, I. Islamy namin, H. Negar Khatun, A. (2006). "Quality evaluation of Esfahan Steel slag to produce slag cement". Eleventh National Congress of Chemical Engineering of Iran, Tehran, Tarbiat Modarres University.
- [6] Kulik, D., Berner, U. Curti, E. (2003). "Modelling chemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI code". PSI Scientific Report 4, pp 109-122.
- [7] Gartner, E., Jennings, HM. (1987). "Thermodynamic of calcium silicate hydrates and their solutions". Journal of the American Ceramic Society, 70 (10), pp 743–749.
- [8] Berner, U. (1988). "Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals". Radiochimica Acta, 44/45, pp 387–393.
- [9] Brown, PW. (1989). "Phase equilibria and cement hydration". Materials Science of Concrete, 1 (1), pp 73–94.
- [10] Reardon, EJ. (1992). "Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems". Waste Management, 12 (2–3), pp 221–239.
- [11] Thoenen, Tres., et al. (2014). "The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07".
- [12] KULIK, D., DMYTRIEVA, S.V. WAGNER, T. THOENEN, T. BERNER, U. (2013). "GEMS: Gibbs energy minimization software for geochemical modeling". Goldschmidt Conference Abstracts.
- [13] Pichler, Markus., (2013). "ASSESSMENT OF HYDROGEN – ROCK INTERACTIONS DURING GEOLOGICAL STORAGE OF CH₄ – H₂ MIXTURES". Department Mineral Resources & Petroleum Engineering Chair of Reservoir Engineering, pp 39-40.