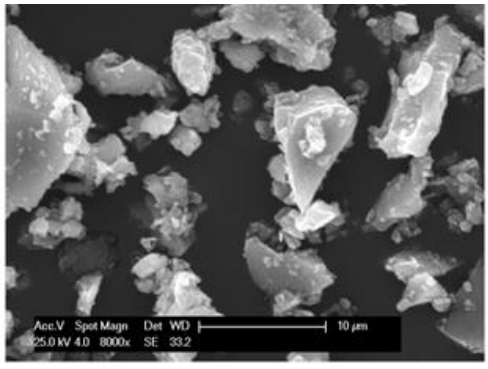
المحاضرة الثانية

الاسمنت : تعريفه،صناعته ،الكيمياء الاساسية

اكتشف الاسمنت البورتلاندي من قبل الانكليزي جوزيف اسبيدن عام 1824 وسمي بذلك نسبة الى جزيرة بورتلاند التي تحتوي على احجار مستخدمة في البناء تشبه كثيرا الخرسانة المنتجة باستخدام هذا الاسمنت الا ان بداية استخدام المواد الاسمنتية والمواد الرابطة للبناء تعود الى العصور القديمة حيث استخدم المصريون واليونان القدماء الجبس والتورة بعد حرقهما وخلطهما بالرمل والماء لتشكيل مونة البناء.

الاسمنت Cement

الاسمنت :- هو الاسم الذي يطلق على المسحوق الناتج من عملية التصنيع والتي تتلخص بطحن وخلط مواد كلسية وطينية أو السليكا والالومينا واوكسيد الحديد وحرقها تحت درجة حرارة الصهر وطحن الكتل الناتجة والتي تعرف بـــ (الكلنكر) Clinker بإضافة الجبس . ويمتلك الاسمنت خواص تلاصقية وتماسكية بعد إضافة الماء إليه . حبيبات الاسمنت غير منتظمة الشكل وتتراوح اقطارها بين (0.1-80)µm وقد تكون اكبر من ذلك وتعتمد بشكل رئيسي على مدى نعومة الاسمنت. الشكل التالي يوضح حبيبات مسحوق الاسمنت بالعين المجردة وشكل حبيباته تحت المجهر الالكتروني.



- **صناعة الاسمنت البورتلاندي Manufacturing of Portland cement**

خطوات التصنيع Manufacturing Procedure:-

1- تحضير المواد الاولية وهي حجر الكلس و الطين (Quarrying).

2- خلط المواد الخام بصورة متجانسة وبنسب محددة مسبقا (Mixing).

3- طحن المواد الاولية (Grinding).

4- حرق المواد في فرن دوار كبير (Rotary kiln) تحت درجة حرارة 1450 C تقريبا (Burning). حيث تتكتل المادة وتمتزج جزئيا بالصهر مكونة الكلنكر (Clinker) والذي يسمى أيضا بالحجر القاسي جدا .

5- يبرد الكلنكر ويطحن مع بعض الجبس المضاف $CaSO_4.2H_2O$ بنسبة قليلة مابين 5-6 % حتى يتكون مسحوق ناعم يطلق عليه الاسمنت البورتلاندي(Milling). ومن ثم التسويق

- ما فائدة اضافة الجبس الى الاسمنت اثناء عملية التصنيع؟

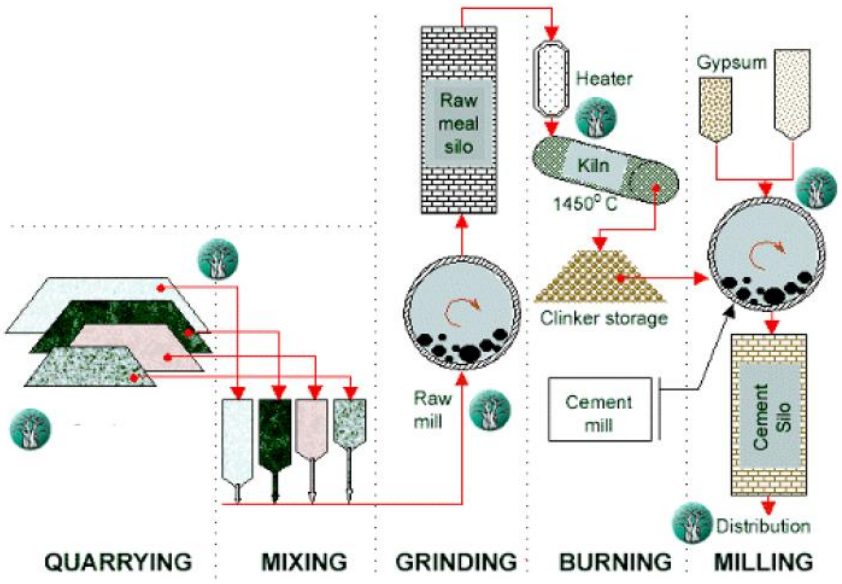
في الخطوتين رقم 2 و3 اذا تم استخدام الماء لعملية الخلط والطحن تسمى طريقة التصنيع بالرطبة اما في حالة عدم استخدام الماء او استخدامه بنسبة قليلة فتسمى بالطريقة الجافة لذلك هناك طريقتان لتصنيع الاسمنت هما:

1. الطريقة الرطبة Wet method.
2. الطريقة الجافة Dry method.

يمكن التمييز بينهما من خلال التالي:

الطريقة الرطبة	الطريقة الجافة
حجم الفرن الدوار اكبر (لماذا؟)	حجم الفرن الدوار اصغر
كمية الوقود اللازمة لإزالة الرطوبة اكبر	كمية الوقود اللازمة لإزالة الرطوبة اقل
يمكن الحصول على مواد متجانسة بسهولة	لايمكن الحصول على مواد متجانسة بسهولة.
تحتاج المكائن والمعدات الخاصة بالطحن الى صيانة وإدامة اقل.	تحتاج المكائن والمعدات الخاصة بالطحن الى صيانة وإدامة أكثر

الشكل التالي يوضح خطوات تصنيع الاسمنت البورتلاندي:



مخطط يوضح خطوات وعملية تصنيع الاسمنت

أوصاف الفرن الدوار Rotary kiln:-

- قطر الفرن 2.7m وطوله 23m ويصل الى 60m ويكون مائلا بزاوية حيث يجهز بالخليط من النهاية العليا والحرق يتم في النهاية السفلى.

صورة توضح مصنعا للاسمنت والفرن الدوار المستخدم

المواد الاولية والتحولات الكيميائية داخل الفرن:-

حجر الكلس والطين هما المادتان الرئيسيتان في صناعة الاسمنت. بعد طحن وخلط هذه المادتان، تتعرض الى سلسلة من التحولات الكيميائية داخل فرن الحرق ويمكن تلخيصها بالتالي:

1- طرد الماء الموجود والقابل للتبخر من المواد الاولية ويبدأ ذلك بعد ارتفاع درجة الحرارة الى اكثر من 100 درجة مئوية.
2- تتعرض المادة الجافة إلى سلسلة من التفاعلات الكيميائية وتتلخص ببداية تفكك المواد الاولية لتكوين الاكاسيد الاساسية مابين درجة حرارة 100-430 درجة مئوية.
3- عملية الكلسنة calacination وتحرير غاز CO_2 من كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ (حجر الكلس) بين درجة حرارة 900-980 درجة مئوية لتكوين اوكسيد الكالسيوم CaO.
4- عند اسخن جزء من الفرن تصبح ما نسبتة % 20-30 من المادة على شكل سائل.
5- تفاعلات معقدة بين الكلسCaO ،السليكاSiO_2 والالومينا Al_2O_3 واوكسيد الحديد Fe_2O_3 لتكوين المركبات الاساسية في الاسمنت عند اسخن نقطة في الفرن مابين 1450-1500 درجة مئوية..
6- بعد ذلك تندمج الكتلة وتتحول إلى كرات بقطر 10-25 mm تسمى كما ذكر سابقا بـ الكلنكر.

- اذن ماهي مساوئ صناعة الاسمنت من ناحية البيئة وكيف يمكن التقليل منها ؟

- **الكيمياء الأساسية للاسمنت Basic chemistry of cement**

الجدول التالي يوضح المركبات الأساسية الداخلة في تركيب الاسمنت الكيميائي :-

ت	اسم المركب	تركيب الاوكسيد	الرمز المختصر
-1	سليكات ثلاثي الكالسيوم	$3CaO.SiO_2$	C3S
-2	سليكات ثنائي الكالسيوم	$2CaO.SiO_2$	C2S
-3	الومينات ثلاثي الكالسيوم	$3CaO.Al_2O_3$	C3A
-4	الومينات رباعي الكالسيوم الحديد	$4CaO.Al_2O3.Fe2O_3$	C4AF

- تحسب نسب المركبات الأساسية في الاسمنت من معادلات Bouge من خلال معرفة النسب المئوية للاكا سيد

$$C3S = 4.07(CaO) – 7.6\ (SiO_2) – 6.72\ (Al_2O_3) – 1.43\ (Fe_2O_3) – 2.85(SO_3)$$

$$C2S = 2.87(SiO_2) – 0.754(C3S)$$

$$C3A = 2.65(Al_2O_3) – 1.69(Fe_2O_3)$$

$$C4AF = 3.04(Fe_2O_3)$$

الجدول التالي يوضح الاكاسيد والمركبات الأساسية والثانوية كنسب مئوية للاسمنت النموذجي:-

الاوكسيد	النسبة المئوية %	المركب الأساسي	النسبة المئوية %
اوكسيد الكالسيوم CaO	63	C3S	54.1
اوكسيد السليكون SiO_2	20	C2S	16.6
اوكسيد الألمنيوم Al_2O_3	6	C3A	10.8
اوكسيد الحديد Fe_2O_3	3	C4AF	9.1

المركبات الثانوية	
الاوكسيد	النسبة المئوية %
MgO	1.5
SO_3	2
K_2O,Na_2O	1
Others	1
L.O.I (الفقدان بالحرق) Loss on ignition	2
I.R (المواد الغير قابلة للذوبان) Insoluble residue	0.5

خواص المركبات الأساسية للاسمنت:- Properties of major compounds

1- ثلاثي سيليكات الكالسيوم C3S : -

- يعتبر احد أهم المركبات مع C2S والتي تعرف بالسيليكات حيث تشكل حوالي 75% من الاسمنت وتعتبر السيليكات المسئول عن مقاومة عجينة الاسمنت.
- نسبة وجوده كبيرة في الاسمنت مقارنة ببقية المركبات.
- حبيباته صغيرة ومتساوية الأبعاد وعديمة اللون.
- اماهته أسرع من اماهة C2S قد تستغرق سنة للاماهة الكلية بينما تستغرق اماهة C2S الكلية أربع سنوات.
- يحتاج للاماهة الكلية 24% ماء من وزن الاسمنت.
- يمكن التعبير عن تفاعله مع الماء بالمعادلة التالية :-

$$2\,C_3S + 6\,H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3\,CH$$

61% 39%

- الاسمنت الحاوي على نسبة عالية من C2S يكون أكثر ديمومة للمحاليل الحامضية والملحية من الاسمنت الحاوي على نسبة عالية من C3S .
- بوجود الجبس يبدأ الـ C3S بالتميه خلال الساعة الأولى من إضافة الماء وقد يشارك في زمن التجمد النهائي واكتساب المقاومة المبكرة لعجينة الاسمنت .

2- ثنائي سيليكات الكالسيوم C2S

- يكون على ثلاث أشكال α C2S درجات حرارة عالية اكبر من 1456 درجة مئوية.

β C2S درجة حرارة 1456 درجة مئوية.

γ C2S درجة حرارة 675 درجة مئوية.

- حبيباته مدورة تكون بشكل بلورات توأميه C2S.
- يحتاج للاماهة الكلية 21% ماء من وزن الاسمنت.
- يمكن التعبير عن تفاعله مع الماء بالمعادلة التالية :-

$$2\,C_2S + 4\,H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH$$

82% 18%

3- ثلاثي الومينات الكالسيوم C3A

- كمية قليلة في الاسمنت بالنسبة للمركبات الأخرى .
- له أهميه كبرى في عملية تجمد عجينة الاسمنت .
- لا يشارك في مقاومة عجينة الاسمنت عدا في الأعمار المبكرة.
- بلوراته منشوريه غامقة اللون.
- عند تفاعله مع الماء بصورة منفردة يبعث كمية كبيرة من الحرارة مكونا بلورات صفائحية سداسية من الومينات الكالسيوم المائية . $C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$

حيث ناتج هذا التفاعل يعطي حرارة عالية تساعد في عملية تجمد الاسمنت إضافة إلى أن المركب الناتج عن التفاعل (الاترنكايت) هو مركب غير مستقر يتحول شكله إلى بلورات أبرية تتشابك مع بعضها مسببة تجمد عجينة الاسمنت لذلك يكون C3A المركب الأساسي المسئول عن تجمد عجينة الاسمنت.

- وجوده غير مرغوب به لأنه يتحد مع الكبريتات مكونا ما يسمى بالسلفوالومينات الكالسيوم التي يكبر حجمها فتسبب التلف لعجينة الاسمنت.
- الالومينات تسلك كمادة مساعدة للانصهار فهو مفيد في عملية تصنيع الاسمنت.

4- رباعي الومينات الكالسيوم الحديد C4AF

- يوجد بكميات صغيرة في تركيب الاسمنت
- لا يؤثر بشكل ملحوظ على سلوك عجينة الاسمنت.
- يتفاعل مع الجبس ويكون سلفوفريت الكالسيوم .
- اللون الرمادي للاسمنت ناتج عن وجود عنصر الحديد في تركيب هذا المركب.

- **المركبات الثانوية Minor compounds**

مثل Na_2O , K_2O (القلويات) ، Mn_2O_3، TiO2، MgO .

تتفاعل القلويات مع بعض أنواع الركام السليكي فتسبب :- تشتت في الخرسانة.

تؤثر على نسبة اكتساب المقاومة في الاسمنت.

- **المواد الغير قابلة للذوبان Insoluble residue (I.R)**

وهي المواد التي لا تذوب في حامض الهيدروكلوريك HCl عند معاملة عينة من الاسمنت بهذا الحامض وهي مقياس لتلوث الاسمنت والسبب الرئيس لوجودها هو الشوائب الموجودة في الجبس وتحدد بـ 1.5% حسب المواصفة البريطانية B.S part 12 :1978 و 0.75% حسب المواصفة الأمريكية ASTM C150-1989.

- **الفقدان بالحرق Loss on ignition (L.O.I)**

وهو مقدار الفقدان في وزن نموذج الاسمنت عند حرقه إلى درجة حرارة الاحمرار (1000 ^{o}C) وهو تعبير عن مدى كربنة واماهة الجير الحر CaO والمغنيسيا الحرة MgO نتيجة لتعرض الاسمنت للظروف الجوية والفقدان المسموح به حسب لمواصفة البريطانية والأمريكية هو 3% ، 4% على التوالي.

- بعد معرفتك للتركيب الكيمياءي للاسمنت، ماهي الافكار التي تكونت لديك لتطوير صناعة الاسمنت او نوعيته؟