



هشتمین سمینار آموزش شیمی ایران
۷ شهریورماه ۱۳۹۲، دانشکده شیمی دانشگاه سمنان

بررسی مشخصات و کاربرد پودر میکروسلیکا تولید شده در شرکت فروسلیس ایران

محمد علی کیپور

شرکت فروسلیس ایران (سهامی عام)، واحد تحقیق و توسعه

مقدمه

شرکت فروسیلیس ایران یکی از شرکت های موفق و جزء اولین تولید کننده فروآلیاژها در کشور بوده که قریب به ۲۰ سال است در حال فعالیت می باشد و تولیدات آن از جمله محصولات استراتژیک و خاص بوده و نیاز داخل کشور را برآورده و نیاز به واردات این محصول رانیز مرتفع نموده است. تولید اصلی این شرکت فروسیلیسیم بوده که به عنوان اکسیژن زدا و عنصر آلیاژی در تولید فولاد و جوانه زا در تولید چدن بکار میرود علاوه برآن به عنوان عامل احیاء کننده در تولید برخی فروآلیاژها و شمش منیزیم نیز مورد استفاده قرار می گیرد از تولیدات دیگر شرکت فروسیلیکو منیزیم بوده که در ساخت چدن های نشکن کاربرد اساسی دارد یکی دیگر از تولیدات شرکت فروسیلیس ایران پودر میکروسیلیکا بوده که از تولیدات ثانویه فرآیند تولید محسوب می گردد و کاربرد بسیار وسیعی در صنایع بتون و سیمان دارد مقاله ذیل به بررسی مشخصات و کاربرد این محصول می پردازد.

تعریف

میکروسیلیکا ماده ای بدون بو، غیر قابل احتراق و در دما و فشار محیط پایدار می باشد. دمای ذوب این ماده ۲۳۰۰ درجه سانتیگراد است



این ماده شامل رنگ های سفید و خاکستری بوده که عموماً رنگ آن از خاکستری کم رنگ تا خاکستری پررنگ متغیر است. رنگ میکروسیلیکا بسته به منشاء و نحوه تولید متفاوت بوده و با توجه به این که سیلیس بدون رنگ است رنگ میکروسیلیکا عمدتاً به وسیله سایر ترکیبات ب غیر از SiO_2 ، نظیر کربن و اکسید آهن تعیین می شود. رنگ تولیدی میکروسیلیکا در این روش خاکستری می باشد. لازم به توضیح است که در فرآیند تولید فروسیلیسیم به ازای تولید هر تن فروسیلیسیم در حدود ۳۰۰ کیلو گرم محصول فرعی میکروسیلیکا بدست می آید. میکروسیلیکا با نام های Amorphous silica, Silica fume, Condensed silica fume نیز شناخته می گردد میکروسیلیکا در آب حل نمی شود و با آن واکنش انجام نمی

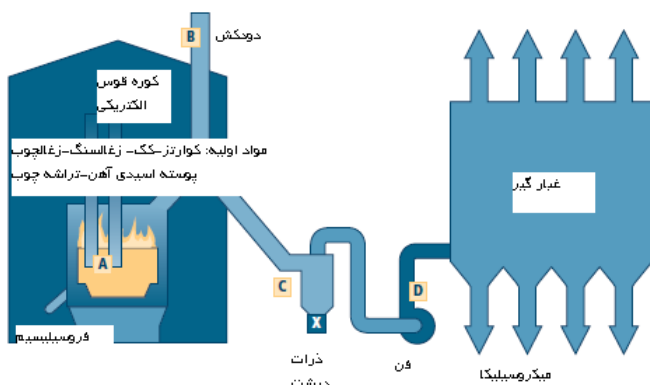
دهد ولی در محلول هیدروکسید سدیم یا پتاسیوم قابل حل بوده و با فلوراید یا اسید هیدروفلوریک واکنش می کند این محصول قابل اشتعال نبوده و موجب اشتعال سایر مواد را فراهم نمی کند.

نوع غبار از نقطه نظر ساختار و مشخصات فیزیکی بی شکل و آمورف بوده و با ذرات سیلیس متصاعده از کارخانجات سنگبری- ماسه ریخته گری- واحدهای سند بلاست و معادن سنگ سیلیس که ساختار کریستالی داشته و منشاء بیماریهای ریوی می باشد، متفاوت بوده و ایجاد بیماریهای حاد ریه نخواهد کرد (براساس گزارش آژانس بین المللی تحقیقات سرطان (IARC) پودر میکروسیلیکا آمورف در گروه ۳ جلد ۶۸، سال ۱۹۹۷ سرطانزا نمی باشد)

فرآیند تولید

فرآیند تولید فروسیلیسیم همراه با تولید میزان نسبتاً زیادی گازهای حاصله از درون منطقه واکنشی است که عمدتاً حاوی گازهای CO، SiO است که این دو گاز در سطح شارژ کوره سوخته و به CO₂ و غبارهای حاوی SiO₂ تبدیل می‌شوند و توسط دودکش‌ها تا خارج از ساختمان کوره هدایت می‌شوند این گازها بعد از یک سری مراحل میانی وارد غبارگیر شده و ذرات میکروسیلیکا به صورت آمورف و بدون ساختار کریستالی توسط یک سری مکانیزم‌ها از گازها جدا می‌شود و سپس بسته بندی شده و به بازار ارائه می‌شود.

سالیان درازی غبار حاصله از کوره‌های قوس فروسیلیسیم ضایعات این فرآیند محسوب می‌شد ولی با پیشرفت تکنولوژی و یافتن موارد مصرف مختلفی برای این ضایعات (به خصوص در بتن و ...) هم اکنون این غبارها با نام تجاری میکروسیلیکا به عنوان محصول جانبی این فرآیند به فروش می‌رسد و لذا جهت استفاده بهتر از غبارات حاصله از این فرآیند، سیستم‌های غبارگیری نیز با گذشت زمان تکامل زیادی پیدا کرده است.



موارد کاربرد میکروسیلیکا

امروزه پودر میکروسیلیکا در موارد مختلفی استفاده می‌شود که به صورت خلاصه در ذیل آرایه شده است

۱- میکروسیلیکا در بتن و سیمان

استفاده از غبار میکروسیلیکا در بتن و سیمان در سالیان اخیر رشد فراوانی داشته است میکروسیلیکا به پخش شدن یکنواخت و با لا بودن حجم محصولات هیدراسیون در بتن به عنوان یک پوزلان (pozzolan) عمل می‌کند از طرف دیگر با توجه به ریز بودن دانه‌ها به عنوان یک پرکننده (filler) باعث کاهش اندازه حفره‌ها در خمیر سیمان می‌شود. در نتیجه استفاده از میکروسیلیکا در بتن باعث ایجاد خواص

زیر می‌شود:

- افزایش مقاومت فشاری
- افزایش مقاومت در برابر سایش
- کاهش نفوذ پذیری
- مقاومت در برابر سولفات‌ها
- مقاومت به خوردگی

مقدار مصرف میکروسیلیکا در بتن به طور معمول ۵ تا ۲۰ درصد وزن سیمان است ولی ارقامی تا حدود ۴۰ درصد نیز گزارش شده است. راندمان میکروسیلیکا حدود ۳ برابر سیمان است به عبارت دیگر می توان یک کیلو گرم میکروسیلیکا را جایگزین سه کیلو گرم سیمان کرد بدون اینکه کیفیت و استحکام آن کاهش یابد. این پدیده را می توان به عنوان عامل کاهش مصرف سیمان محسوب نمود ولی در هر حال باعث حذف سیمان نخواهد شد.

وجود ذرات میکروسیلیکا در مخلوط بتون، میزان آب مورد نیاز جهت اختلاط را کاهش می دهد به همین دلیل بتون حاصله پایدارتر و چسبنده تر است و عملیات بتون ریزی با سهولت بیشتری انجام می شود.

میکروسیلیکا را می توان مستقیماً در تولید سیمان نیز به کار برد

زمانی که سیمان و آب مخلوط می شوند دو واکنش اصلی صورت می گیرد. محصولات این دو واکنش عبارتند از:

✓ سیلیکات کلسیم هیدراته

✓ هیدروکسید کلسیم

محصول اول، عمده ترین فاز پیوندی در بتن را موجب می شود و محصول دوم، ماده ای ماکرو کریستالی است که به سهولت حل شونده بوده و تاثیر جندانی بر استحکام بتن ندارد.

ذرات میکروسیلیکا در مخلوط بتون تازه، میزان آب مورد نیاز را کاهش داده و بنابراین بتون حاصله پایدارتر و چسبنده تر شده و عملیات بتون ریزی با سهولت بیشتری انجام خواهد پذیرفت.

۲- میکروسیلیکا در مصارف پلیمری



هنگامی که محصولات پلیمری اکسترود می شوند می توان از میکروسیلیکا به عنوان یک پر کننده و تقویت کننده در جهت بهبود بخشیدن استحکام ضربه ای و سفتی آن ها استفاده نمود. همچنین میکروسیلیکا باعث بهبود این فرآیند در جهت تولید سطوح صاف تر شده و نیز افزایش راندمان تولید می شود.

۳- میکرو سیلیکا در دیر گداز

میکروسیلیکا را می توان در تولید بتون های نسوز که از سیمان های کلسیم- آلومینات تولید می شوند به کاربرد، در عین حال این ماده می تواند در تولید انواع دیگر مواد نسوز نیز مورد استفاده قرار گیرد. در این موارد به کارگیری میکرو سیلیکا باعث بهبود پیوندهای سرامیکی

شده و خواص محصول به میزان قابل توجهی بهبود داده می شود.

۴- دیگر کاربردهای میکروسیلیکا

جهت تولید انواع مختلف سیلیکات ها می توان از میکروسیلیکا استفاده نمود چرا که میکروسیلیکا قابلیت واکنش پذیری بالایی داشته و می تواند به راحتی با دیگر عناصر وارد واکنش و تشکیل سیلیکات دهد. همچنین پودر میکروسیلیکا به عنوان پودرهای پوششی پودر های عایق مواد کمکی در سیستم محافظت کاتالیکی و برای جذب انتخابی یون ها در صنایع شیمیایی به کار گرفته شود

در هر حال با توجه به گسترش تولید فرآلیاژها و همچنین افزایش حجم غبار میکروویلیکای ایجاد شده، مصارف دیگری در صنایعی که ظرافت و استحکام را همزمان باید داشته باشند برای میکرو سیلیکا پیش بینی می گردد.

مشخصات:

۱- مشخصات شیمیایی

مولفه های اصلی شیمیایی میکروسیلیکا به شرح زیر می باشد

- آمورف Amorphous- این مشخصه نشان می دهد که میکروسیلیکا یک ماده کریستالی نیست، مواد کریستالی در بتن غیر قابل حل هستند، مواد کریستالی موجود در بتن مانند ماسه از نظر شیمیایی مانند میکروسیلیکا بوده و محتوی SiO_2 هستند ولی بدلیل ماهیت کریستالی با سیمان واکنش شیمیایی انجام نمی دهند
- اکسید سیلیکون SiO_2 - این مواد در واقع مواد واکنش دهنده در میکروسیلیکا هستند
- عناصر جزئی trace elements- ممکن است مواد اضافی در میکروسیلیکا بر اساس مواد اولیه مصرفی در فرآیند تولید در کوره های قوس وجود داشته باشند که بهمراه میکروسیلیکا بازیابی می گردند. این مواد تاثیری بر عملکرد میکروسیلیکا در بتن ندارند ولی ممکن است در برخی استانداردها محدودیت هایی برای میزان ان اعمال گردد. مطابق استاندارد ASTM c1240 حداقل میزان SiO_2 آمورف ۸۵ درصد، رطوبت ماکزیمم ۳ درصد و میزان L.O.I. حداکثر ۶ درصد خواهد بود. مطابق تست های انجام شده مشخصات شیمیایی پودر میکروسیلیکا در شرکت فروسیلیس ایران به شرح زیر می باشد.

R&D COMPANY OF CEMENT
INDUSTRY(RDCCI)
TESTING REPORT
CHEMICAL ANALYSIS



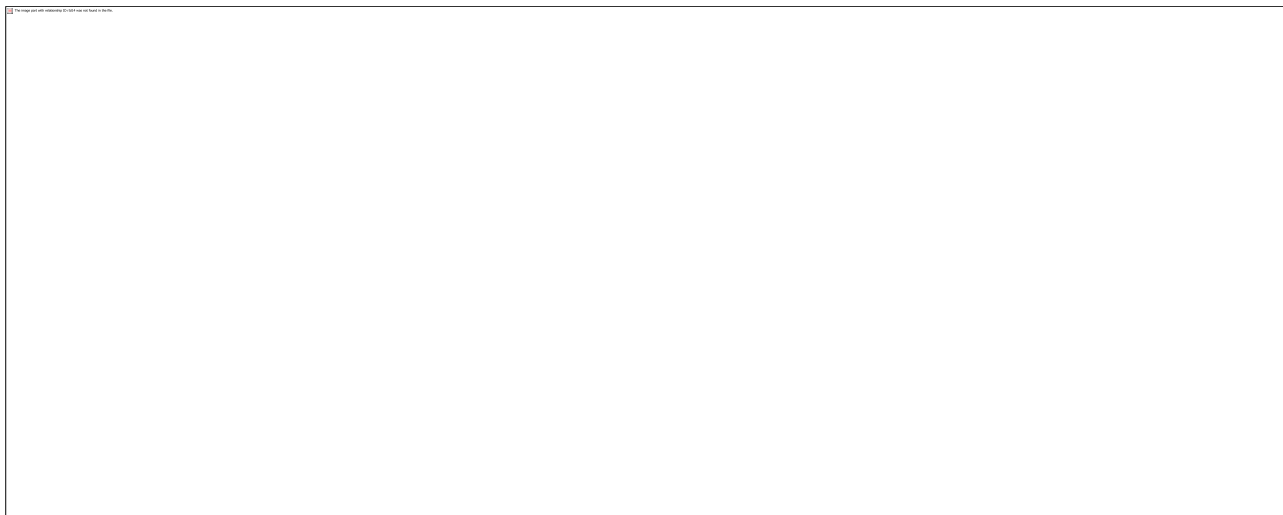
APPLICANT : شرکت فرو سیلیس	
RESULTS OBTAINED - TEST METHOD (ISIRI)	
SAMPLE NAME:	میکرو سیلیکا
APPLICANT No. :	1100
SAMPLE No. :	1879
CHEMICAL ANALYSIS	
SiO ₂ %	89.22
Al ₂ O ₃ %	1.20
Fe ₂ O ₃ %	2.12
CaO %	1.87
MgO %	1.61
Na ₂ O %	0.556
K ₂ O %	1.056
LOI %	2.60
TOTAL	100.23

۲- مشخصات فیزیکی:

۱- اندازه دانه particle size

ذرات میکروسیلیکا بی نهایت کوچک هستند اندازه ذره میکروسیلیکای مورد استفاده در بتن هم از نظر شیمیایی و هم از نظر فیزیکی بسیار مهم هستند شکل مقابل اندازه ذره سیمان پرتلند(شکل سمت چپ) را در مقایسه با ذرات میکروسیلیکا(شکل سمت راست) نشان می دهد برآورد می گردد جایگزینی ۱۵ درصد میکروسیلیکا با سیمان تقریباً

۲۰۰۰۰۰۰ ذره میکروسیلیکا با یک ذره سیمان خواهد بود
مطابق استاندارد ASTM C1240 ۹۰ درصد اندازه دانه بایستی کمتر از ۴۵ میکرون باشد با توجه با اندازه گیری توزیع دانه بندی
لیزری ذرات میکروسیلیکا شرکت فروسیلیس ایران تقریبا ۹۸ درصد اندازه ذرات کمتر از ۴۵ میکرون است



cumulative distribution $x_0/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_0/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_0/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_0/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$
0.90	13.44	3.70	57.30	15.00	81.83	61.00	100.00
1.10	18.92	4.30	61.41	18.00	84.89	73.00	100.00
1.30	23.84	5.00	65.05	21.00	87.53	87.00	100.00
1.50	28.26	6.00	68.77	25.00	90.40	103.00	100.00
1.80	34.14	7.50	72.40	30.00	93.16	123.00	100.00
2.20	40.82	9.00	74.80	36.00	95.62	147.00	100.00
2.60	46.34	10.50	76.73	43.00	97.67	175.00	100.00
3.10	51.97	12.50	79.07	51.00	99.14		

ثقل ویژه (Specific Gravity)

ثقل ویژه میکروسیلیکا در واقع از مقایسه ثقل ویژه اب که ۱ می باشد بدست می آید ثقل ویژه میکروسیلیکا عدد ۲,۲ بوده که در مقایسه با سیمان که ۳,۰۵ است به مراتب سبک تر است بنابراین افزودن میکروسیلیکا به بتن دانسیته آن را افزایش می دهد

سطح ویژه (Specific surface):

سطح ویژه کل مساحت یک مقدار مشخص از یک ماده است که در یک سطح استاندارد پخش شده باشد بدلیل اینکه ذرات میکروسیلیکا خیلی کوچک هستند مساحت سطحی آن خیلی بزرگ خواهد شد بنابراین جذب آب بیشتری خواهد داشت . یک روش خاص بنام BET یا روش جذب نیتروژن جهت اندازه گیری سطح ویژه بکار می رود مطابق استاندارد ASTM c1240 سطح ویژه بایستی حد اقل ۱۵ m²/g باشد اندازه گیری های انجام شده جهت میکروسیلیکای شرکت فروسیلیس ایران با روش BET در محدوده ۲۴ تا ۶۹ m²/g بوده است

دانسیته (density):

دانسیته اندازه گیری شده در آزمایشگاه مرکز تحقیقات سیمان برای میکروسیلیکا حدود ۲,۱۹ تا ۲,۲۱ در مقایسه با دانسیته سیمان که حدود ۳ گرم بر سانتیمتر مکعب است می باشد دانسیته فله ای bulk density میکروسیلیکا معمولا کمتر از ۲۵۰ کیلو گرم بر متر مکعب است وبستگی به شرایط کوره ای دارد که در آن تولید می گردد ولی با توجه به مشکلات مربوط به حمل ونقل وبسته بندی با تکنیک های خاصی به حدود ۶۰۰ تا ۷۰۰ کیلو گرم بر متر مکعب می رسد

مقاومت پوزولانی (pozzolanic strength):

مطابق استاندارد ASTM c1240 مقاومت پوزولانی بایستی حداقل ۱۰۵ باشد باتوجه به نتایج مقاومت ۷ روزه در نمونه های میکروسیلیکا مختلط شده با سیمان پرتلند. اندیس مقاومت پوزولانی برای دو نمونه میکروسیلیکا شرکت فروسیلیس ایران به ترتیب ۱۵۵ و ۱۶۰ می باشد

آزمایش های انجام شده

تعیین اکتیویته

۱- جدول نتایج تست اکتیویته

ردیف	کد داخلی	کد متقاضی	نوع نمونه	اکتیویته پوزولان					
				اروزه	۳روزه	۷روزه	۱۴روزه	۲۸روزه	LOSS
۱	RS 1879	1100	میکروسیلیکا	۷۲/۵۸	۸۱/۲۷	۹۰/۳۰	۹۶/۷۲	-	۱/۴۹
۲	RS 1880	1101	میکروسیلیکا	۷۱/۱۴	۸۳/۷۵	۸۷/۹۷	۹۹/۵۲	-	۲/۳۳
۳	شاهد	پوزولان تراس جاجرود		۲۹/۶۹	۴۰/۶۸	۵۰/۵۱	۶۰/۱۹	۶۵/۳۴	۸/۶۲
۴	شاهد	میکروسیلیس (هند)		۸۴/۴۶	۹۷/۵۷	۱۰۰	-	-	۱/۴۹

۲- تجزیه و تحلیل نتایج :

بر اساس نتایج حاصل از تست اکتیویته به روش TG (ترموگراویمتری) که یک روش تسریع شده خمیره مخلوط آهک هیدراته و پوزولان در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد است بر روی ۲ نمونه فوق و مقایسه آن با نمونه های شاخص پوزولان جاجرود و میکروسیلیس (هند) که نمونه های مناسبی برای سنجش اکتیویته به شمار می روند و با توجه به اینکه پوزولان های مرغوب دارای اکتیویته ۱۴ روزه حداقل ۵۰ درصد می باشند، ضمن ارائه نمودار روند رشد میزان جذب آهک هیدراته $Ca(OH)_2$ در سنین مختلف، در طبقه بندی پوزولان ها (ضعیف، متوسط و مرغوب) نمونه های فوق به لحاظ اکتیویته پوزولانی جزو مواد مرغوب و بسیار فعال محسوب می گردند.

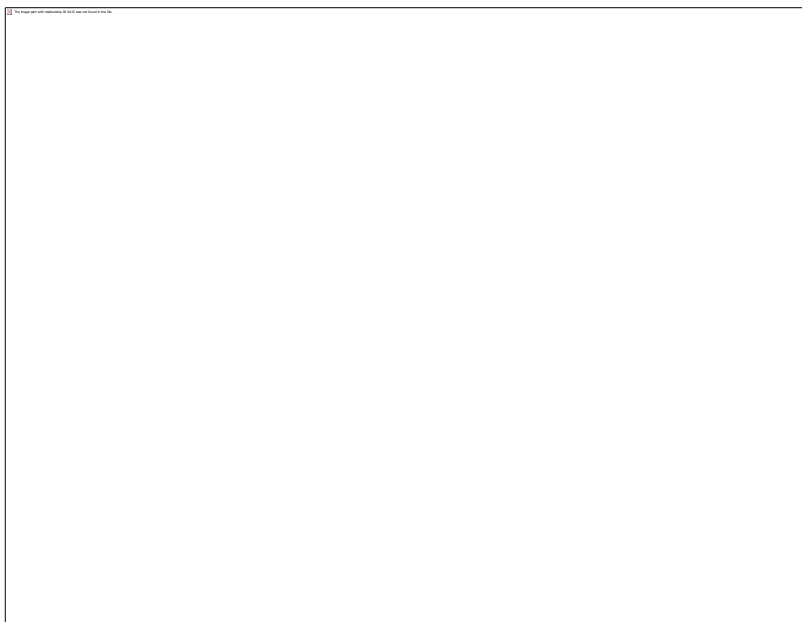
تست های فیزیکی بتون

درصد انبساط اتوکلاو %	دانسیته g/cm^3	بلین cm^2/gr	مقاومت فشاری بر حسب Kgf/cm^2			مقاومت خمشی بر حسب Kgf/cm^2			درصد آب	زمان min گیرش		کد نمونه	کد نمونه ارسالی	ردیف
			۳	۷	۲۸	۳	۷	۲۸		اولیه	ثانویه			
۰/۱۶	۳/۱۲	۲۹۳۰	۴۸۵	۳۴۹	۲۱۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۵	۲۲۱	۱۹۷	1879/1	شاهد تیپ ۲ آبیگ	۱
۰/۰۸	۲/۹۷	۵۴۱۶	۶۵۳	۴۰۲	۲۲۷	۹۱	۶۸	۵۰	۲۶/۵	۳۱۵	۲۵۰	1879 10%	1100 10%	۲
۰/۰۹	۳/۰۰	۴۱۱۵	۶۴۱	۳۹۰	۲۱۸	۹۰	۶۳	۴۶	۲۶	۳۰۲	۲۳۶	1880 10%	1101 10%	۳

مطالعه و بررسی میکروسکوپی نمونه پودر میکروسیلیکا شرکت فروسیلیس با کد RM 1879 (1100) :

برای انجام مطالعات میکروسکوپی بر روی نمونه های پودری معمولاً ابتدا نمونه ها توسط سرندهای استاندارد تجزیه سرندهی شده و از هر فراکسیون مقطع نازک تهیه می شود سپس مقاطع مورد مطالعه میکروسکوپی قرار می گیرند. ولیکن در نمونه های میکروسیلیکا به علت ریز دانه بودن امکان تجزیه سرندهی وجود ندارد بنابراین برای هر نمونه ۲ مقطع نازک صیقلی تهیه شد که نتایج مطالعات به شرح زیر می باشد :

۱- **تشکیل دهنده های اصلی :** تشکیل دهنده های اصلی این نمونه مواد آمورف بوده از که نوع سیلیس



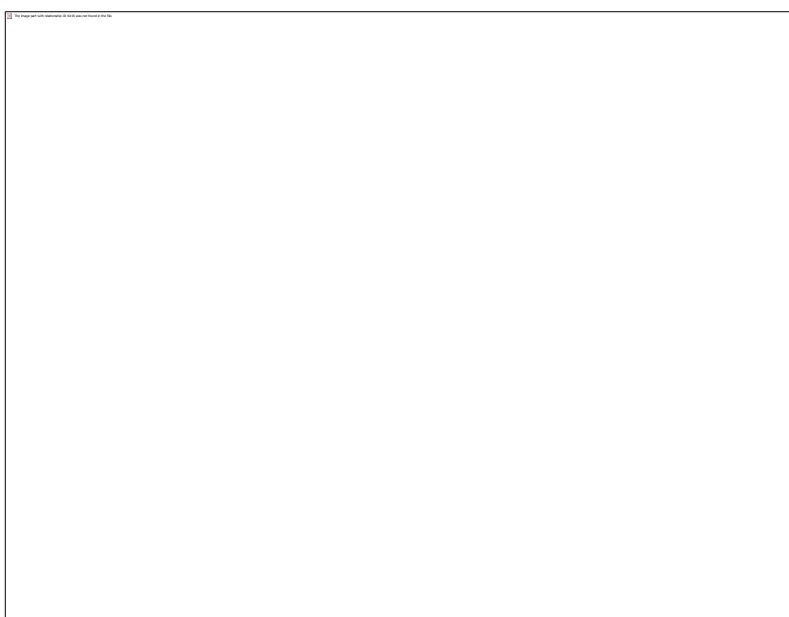
تصویر شماره ۱- نمایی از مواد آمورف که بصورت خالص می باشند - نور عادی

های آمورف می باشند که مقدار مواد آمورف این نمونه بیشتر از ۹۷ درصد می باشد. ضمناً اکثریت این قطعات بصورت کامل آمورف و یکدست بوده و در بعضی موارد نیز قطعات کدر در آنها مشاهده می شود که احتمالاً این قطعات کدر (اپک) از نوع اکسیدها و هیدورکسیدهای آهن دار می باشد. با شمارش قطعات آمورف خالص و قطعات آمورف دارای ادخال های کدر می توان اظهار نمود که حدود ۸۵ درصد از

مواد آمورف دارای ادخال کدر می باشد. (تصویر شماره ۱)

۲- **تشکیل دهنده های فرعی :** در این نمونه حدود کمتر از ۳ درصد از تشکیل دهنده های فرعی تشکیل

شده است که اکثریت بصورت کدر (اپک) می باشند که بعضی موارد بصورت مجزا و در بعضی نقاط نیز بصورت



تصویر شماره ۲- نمایی از مواد آمورف درگیر با قطعات کدر - نور عادی

درگیر با قطعات سیلیس آمورفی مشاهده میگردد. (تصویر شماره ۲)

با توجه به مطالعات فوق و براساس اینکه اکثریت قطعات موجود در نمونه از نوع آمورف می باشند میتوان پیش بینی کرد که این نمونه از نظر اکتیواسیون دارای شرایط عالی می باشد.

منابع:

- کتاب فروسیلیسم دفتر طرح تحقیق فروآلیاژ
- مقاله Silica fume از انجمن سیلیکا فیوم آمریکا
- استاندارد AstmC1240
- نتایج آزمایشات انجام شده در خصوص میکروسیلیکای شرکت فروسیلیس ایران در مرکز تحقیقات سیمان
- Msds مربوط به میکروسیلیکا شرکت الکم نروژ