

توزيع العناصر الرئيسية والثانوية والأتربة في الاسمنت البورتلندي العراقي

ساهرة محمد عثمان المحاضبي
معاون فنيوي الإنشائي
المركز القومي للمختبرات الإنشائية

سالم محمود عبد الله الشباغ
اسم علوم الأرض - كلية العلوم
جامعة كربلاء

(تاريخ الاستلام 2002/4/29 ، تاريخ القبول 2003/5/5)

المختص

تناولت الدراسة الحالية توزيع كميات العناصر الرئيسية بأمانة ووزن (Al_2O_3 و CaO و Fe_2O_3 و SiO_2) والثانوية بأمانة ووزن (Cl و K_2O و MgO و MnO و Na_2O و P_2O_5 و TiO_2) والعناصر الأتربة (Co ppm و Cu و Ni و Zn) ومحتوى الكبريتات بأمانة ووزن من كل من الحر والمسرود غير ذاتية والتعامل بالحق في (38) نموذجاً تمثل أنواع مختلفة من الاسمنت البورتلندي المنتج في (13) محملاً عراقياً خلال الفترة المحصورة بين 1997 و 1998. بحث الدراسة في تكوين التركيب الكيميائي وعلاقته بطبيعة المواد الأولية أو المزيج الخام وظروف الإنتاج من الحرق والتبريد وأخيراً فضلاً عن محتوى الاطوار الأساسية لاسمنت البورتلندي الاعتيادي والمعلوم بالمساح الكبريتية والابيض.

Distribution of Major, Minor and Trace Elements in Iraqi Portland Cement

Salem M. A. Al-Dabbagh
Department of Geology
College of Science
Mosul University

Sahra M. O. Al-Maadhidee
Ninevah Construction Lab.
National Center of Conv. Labs.

ABSTRACT

The present study deals with the distribution of major oxides (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 wt%), minor oxides (Cl , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , TiO_2 wt%), trace elements (Co , Cu , Ni , Zn ppm.) and the constituents of free lime, insoluble residue and loss on ignition in (38) representing different types of portland cement produced at (13) Iraqi factories during the interval 1997 / 1998. The study is concerned with variation in the chemical composition in relation to the nature of raw material or raw mix, burning, cooling and storing conditions and the content of major phases in ordinary, sulfate resistance and white portland cement.

المقدمة

وتم عادة وبشكل روتيني في مواقع الإنتاج تحليل الأسمنت البورتلندي العراقي الى مكوناته الكيميائية لأغراض السيطرة النوعية حسب المواصفة العراقية رقم (5) لسنة (1984)، تشمل التحاليل المذكورة على إيجاد تركيز (wt%) Al_2O_3 و CuO و Fe_2O_3 و MgO و SiO_2 و SO_2 و فقدان وتحرق (L. O. I.) والمواد غير الذائبة (I. R.) علاوة على حساب قيمة معامل الانحلال الجيري (%LSI) وكمية طور ألومينات الكالسيوم الثلاثية (C3A)، حسب المواصفة القياسية المذكورة أعلاه، فإن قيمة (%LSI) تتراوح بين (102-66) . غير أن هذا المدى الواسع من قيم (LSF) يسمح بقبول منشوج بمواصفات متباينة، أما الأهمية للكمية المحسوبة من طور (C3A) فلها مثل قيمة كل على كمية الجبسوم (Gypsum) المتطوَّب اشتمها الى الأسمنت البورتلندي العراقي تُجنب تسببه الخشخشة (Flash setting). إن حساب كمية طور (C3A) يستند على افتراض نسبة مشاركة نظرية محددة من الألومينا (Al_2O_3)، وإن لكمية المحسوبة تختلف قليلاً أو كثيراً عن ما هو متوفر فعلاً من طور (C3A)، وعليه فإن اشتراك الجبسوم على أساسها قد يؤثر في أداء الأسمنت البورتلندي العراقي كفاءة تشغيلية. كما أن الكمية المتضافة من الجبسوم تحتمل أيضاً على محتوى الفلورايد ونوعية الأسمنت البورتلندي. إن لملاحظة العامة لطبيعة العمود الأولية وفروقات الانحلال تؤدي الى الاعتقاد بأن الأسمنت البورتلندي يتفهم الى حد ما الصخور المتحجرة حرارياً (تسمى). وما يدعم هذا الاعتقاد هو تشخيص بعض معادن الصخور الجيرية المتحولة (مثل: Larnite) في الأسمنت البورتلندي. وعليه فإن سنوك العناصر الكيميائية ونسبها يعتمد اعتماداً نوعياً في الأنواع الجديدة المتكونة خلال مراحل تحرق والتبريد (أولاً الحزن) من خطوط إنتاج الأسمنت البورتلندي. حيث التركيبة الحالية بتوزيع الأكسيد الرئيسية % وزناً (Al_2O_3 و CaO و Fe_2O_3 و SiO_2) والثانوية % وزناً (Cl و K_2O و MgO و MnO و Na_2O و P_2O_5 و TiO_2) والعناصر الأثرية ppm. (Co و Cr و Cu و Ni و Zn) علاوة على نسبة الملوحة (%wt) المعدل بالتحرق (LOI) والمواد غير الذائبة (IR) والكلور (CL) ومقارنة معدلات التبدلات الثلاثية (FL) وعلاقتها بظروف إنتاج السباج الأسمنت البورتلندي (الأبيض) والمقاوم للملح كبريتية والأبيض) المنشأة في المعمل العراقي.

طرائق العمل

النماذج:

خلال فترات زمنية مختلفة من عام (1998-97) تم زيارة (13) معمل والمعمل على (38) نموذجاً بوزن لا يقل عن (7 kg) من الأسمنت البورتلندي العراقي وبواقع ثلاثة نماذج من كل معمل (بمستلزام معمل سميت الجنوبية) وكما موضح في الجدول (1) . ونوزعت النماذج على النحو الآتي: (21) نموذجاً من الأسمنت البورتلندي الأبيض، و (14) نموذجاً من الأسمنت البورتلندي المقاوم للملح كبريتية و (3) نماذج من الأسمنت البورتلندي الأبيض.

جدول 1: معلومات تصديرية عن إنتاج الإسفنت المصنعة في الفترة 1991-1997.

نوع الإسفنت المنتج	اسم المصنع	تاريخ الخط الإنتاجي		رقم النموذج
		السنة	الشهر	
إستراتيجي	مصنع إسفنت سبخار	1991	أغسطس	1
		1997	نوفمبر 1997	2
		1997	سبتمبر 1997	3
مقارن للكهربائيات	مصنع إسفنت حصار القبول القديم	1992	أغسطس	4
		1997	نوفمبر 1997	5
		1997	أكتوبر 1997	6
		1997	أغسطس 1997	7
إستراتيجي	مصنع إسفنت ماريش الجديد / الترميم الأول	1997	نوفمبر 1997	8
		1997	سبتمبر 1997	9
إستراتيجي	مصنع إسفنت ماريش الجديد / الترميم الثاني	1997	أغسطس 1997	10
		1997	نوفمبر 1997	11
		1998	أغسطس 1998	12
إستراتيجي	مصنع إسفنت الأيوبي	1998	أغسطس 1998	13
		1998	أغسطس 1998	14
مقارن للكهربائيات	مصنع إسفنت القلم	1991	نوفمبر 1991	15
		1997	نوفمبر 1997	16
		1994	نوفمبر 1994	17
إستراتيجي	مصنع إسفنت كريمة	1993	أغسطس 1993	18
		1997	نوفمبر 1997	19
		1997	سبتمبر 1997	20
إستراتيجي	مصنع إسفنت القنوجة	1997	أغسطس 1997	21
		1997	نوفمبر 1997	22
		1997	أكتوبر 1997	23
إستراتيجي	مصنع إسفنت كريمة القديم	1997	نوفمبر 1997	24
		1997	نوفمبر 1997	25
		1997	نوفمبر 1997	26
إستراتيجي	مصنع إسفنت الحرقفة الجديد	1997	نوفمبر 1997	27
		1997	نوفمبر 1997	28
		1998	نوفمبر 1998	29
مقارن للكهربائيات	مصنع إسفنت كرملاء	1997	نوفمبر 1997	30
		1997	نوفمبر 1997	31
		1997	نوفمبر 1997	32
مقارن للكهربائيات	مصنع إسفنت الصوب	1997	أغسطس 1997	33
		1997	أغسطس 1997	34
مقارن للكهربائيات	مصنع إسفنت الشكي	1997	أغسطس 1997	35
		1997	نوفمبر 1997	36
مقارن للكهربائيات	مصنع إسفنت الشكي	1997	نوفمبر 1997	37
		1997	نوفمبر 1997	38

تباين نماذج الأسمنت البورتلندي قيد الدراسة بلونها حيث تظهر نماذج الأسمنت البرتغالي باللون
لورانسى لعلاج أو لتلاز، إلى اللون الأخضر، وباللون الأبيض للأسمنت الأبيض؛ أما نماذج الأسمنت
المفوم فنماذج الكبريتية فتتميز باللون الرصاصى الداكن أو الداكن إلى الأسود.
بعد الحصول على نماذج الأسمنت من مواقع الإنتاج (خزانات الأسمنت أو الحزام الناقل من
المناجم) تم رصها بشكل جيد وعلوها إلى مخبرات لتحليل كيميائى حيث تم تهيئتها من خلال
لصاعها لتجزئة لرباعية (quartering) وأخذ عينة بوزن حوالى (100 gm) من كل نموذج ومن ثم
طحنها إلى حبيبات ناعسة بحجم كل من (150) مايكرون.

التحليل كيميائى:

تم تحليل الأكاسيد الرئيسية والثانوية (wt%) والعناصر الأثرية (ppm) بما فيها (CaO و Al_2O_3 و
 Fe_2O_3 و SiO_2) و (Cl و K_2O و MgO و MnO و Na_2O و P_2O_5 و TiO_2) و (Ca و Cr و Cu و
 Ni و Zn) في (38) نموذجاً من الأسمنت باستخدام جهاز الأشعة السينية لوميسية من نوع (PW
1600/10) والنوع (PW 1450/10) المتوفرين في مختبرات معمل أسمنت حنجل وقسم علوم الأرض /
جامعة الموصل على التوالي. ولجريت التحليل كيميائية باستخدام شروط التحليل والنماذج القياسية
المستخدمة في المختبرات المذكورة، أما المكونات: (P_2O_5) والمواد غير القابلة (IR) والكلستر (IR)
فقد تم تحديد كمياتها (wt%) بالأخذ على طرق التحليل المذكورة في المراسلة القياسية العراقية وقسم
(7) لمعدلة لسنة (1981). غير أن كمية (wt%) لفقدان بالحرق فقد تم تحديدها على أساس الفرق
بالوزن لنماذج الأسمنت عند درجة حرارة ($925 \pm 25^\circ C$).

التنتج والمناقشة

خضعت لبيانات التحاليل في هذه الدراسة إلى معالجات إحصائية مختلفة، غير أن الاختبار
الأحصائى أوضح بأن معظم العناصر الأولية والثانوية والأثرية والمكونات الأخرى تتوزع توزيعاً طبيعياً
(normal distribution) أو قريباً منه. وعليه تم حساب معدلات تراكيز العناصر (أو المكونات) باعتبارها
وسطاً حسابياً وكما موضح في الجدول (2). وتعرض المناقشة ويشترط عام، يمكن تعيين مكونات التركيب
الكيمياء للأسمنت البورتلندي إلى مجموعة أولية تتكون (أو عناصر) في خطوط الإنتاج مثل الكلستر الحيو
(free lime) والمواد غير القابلة (insoluble residues) والفقدان بالحرق (loss on ignition) وشوائب
وكسيد الكبريت (SO_2) فضلاً عن المواد الأمهات الأولية (اللايت والبيثيت والقرنيت والفلومينيت).
أما لمجموعة الثانية من المكونات فإن الأسمنت البورتلندي يورثها عن التركيب الكيميائى للمواد الأولية
أو المزيج الخام وتتمش بتكسيد العناصر الأولية والثانوية والعناصر الأثرية.

تكون المقارنة (جدول 2) إلى زيادة ملحوظة ورائحة في معدل محتوى (SO₂) في الأسمنت الأبيض (3.6%) مقارنة مع الأسمنت المقوم (2.64%) والاعتدالي (2.81%). إن سبب زيادة (SO₂) هو إضافة كميات أكبر من الجبسوم (gypsum) للحد من فعالية الامامية لطور الألويمينات (aluminates) شو. الوفرة الأكبر في الأسمنت الأبيض (13.2%) مقارنة مع (8.1%) و (10.4%) للأسمنت المقوم والاعتدالي على التوالي (المحاضري، 2000، صفحة 24). غير أن الخصائص الفيزيائية لمحتوى طور الألويمينات تؤدي إلى تضخم كمية الجسم المضافة وبالتالي زيادة محتوى (SO₂) من الحد الأعلى للمواصفة القياسية العراقية رقم (5) لسنة (1984) والملاصق للأسمنت الاعتدالي (8 و 10 و 11 و 12 و 13 و 25 و 26 و 27) والأسمنت المقوم (6 و 32 و 33 و 34 و 36 و 37 و 38) والأسمنت الأبيض (22 و 23 و 24) وكما هو موضح في الجدول (3).

إن عمل وحدة الامور الجانبي (Bypass) يمكن أن يؤدي إلى إعادة توزيع المواد لطبارة (بصنفا: SO₂) في المواد المشتركة داخل الفرن لذلك وتلك بدلالة استمرار معدلات تركيز Cl (0.01%) و Na₂O (0.25%) في جميع أنواع الأسمنت المعروضة (جدول 2)، ولا تطبق هذه المتاحفة على (K₂O) بسبب التباين الشديد في محتوى المواد الأولية من (K₂O) وإضافة في إنتاج الأنواع الثلاثة من الأسمنت.

إن زيادة معدل محتوى العنق بالتحرف (%LOI) في الأسمنت الأبيض (3.36%) مقارنة مع الأسمنت المقوم (1.9%) والاعتدالي (2.16%) فيمكن تفسيرها على أساس ارتفاع الكمية المضافة من الجبسوم إلى مسحوق الكالكر وكما ذكرنا ذلك سابقاً، إلا أن عن ازدياد في معدل محتوى (%LOI) تعتمد أيضاً على زيادة محتوى الطول الكربونات والهيدروكسيدات المتفرقة نتيجة تأثير ظروف التخزين قديمة للأسمنت لهورتلندي بشكل عام، وتغير اشادات التخليقية إلى فشل نموذجي للأسمنت الاعتدالي (7 و 11) ونموذج الأسمنت المقوم (3) في تحقيق شروط محتوى (%LOI) المواصفة القياسية العراقية رقم (5) لسنة (1984) وكما هو موضح في الجدول (3).

حسب المواصفة القياسية العراقية رقم (7) المعدلة لسنة (1981) فإن المواد غير لذائبة (IR) مثل مكونات الأسمنت البورتلندي غير لذائبة في كل من حمض كلوريد الهيدروجين (HCl) ومبيد كسيد الصوديوم (NaOH)، وعلاوة على ازدياد في معدل محتوى (IR) في الأسمنت الاعتدالي (1.21%) مقارنة مع الأسمنت المقوم (0.84%) والأسمنت الأبيض (0.92%) تعزى إلى وجود أسفيناكس حررة غير متفاعلة ومخففات بعض الاموال الماركاتية الثقيلة والتي يحمونها تأثير إلى ظروف الحرق غير الجيدة والتي تؤكدنا مثل الملاصق للأسمنت الاعتدالي فقط وبالرقم (10 و 14 و 15 و 28) في تحقيق شروط (%IR) للمواصفة القياسية العراقية رقم (5) لسنة (1984) وكما هو موضح في الجدول (3).

لدى زيادة البسيطة في معدل محتوى (Al₂O₃) في الاسمنت الاعيادي (1.45%) مقارنة مع الاسمنت لمقوم (1.34%) والاسمنت الابيض (1.33%) يمكن تفسيرها على اساس ان ظروف الحرق والتكرت والتي تؤدي الى اختلاف نسب الكلس الحرق. فالحرق غير الكامل لتوزيع الخام يمكن ان يؤدي الى زيادة نسبة الكلس غير المتفاعل، كما ان معدلات التبريد البطيئة ترفع نسبة الكلس الحرق من خلال تكافؤ طور الألايت (alite) الى طور البيللايت (belite) (Jan, 1970, Midgley, 1964) فنتيجة عن تكرر فيض من الكلس الحرق نتيجة اختلاف العناصر القلوية محل (Ca) في طور الألويمينات (Lawal and Skaly, 1977).

باستثناء ما تكتم (SO₂, Fe, IR, LOH, SO₃) فان المكونات الاخرى يورثها الاسمنت اليورثدي عن التركيب الكيميائي لتوزيع الخام.

تتبلن كثيرا المواد الاولية المستغنة فعلا في معامل الاسمنت الحرارية، حيث تستغل كمواد طابقي الترسبات لحيطة و اعيان تكوين الفتحة (الميلوسين الاوسط) : اثنين الفات لتكوين حبيبات (جوراسي)، بينما تستغل كمواد جيري المصهور لتكوية لتكوين الفتحة (الميلوسين الاوسط) وتكوين الشام (الايوسين الاوسط) وتكوين شيخ علقون (بوجورسين) وتكون علقون (الايوسين) وتكون الفرات (الميلوسين الاوسط) وتكون الحريمي وتكوين لسريديجني (الميلوسين الاوسط) كما تستغل كمستلزمات ومصححات ورواسب المكون من تكوين حبيبات (جوراسي) وتكوين عبق (جوراسي) ولحبيوم من تكوين الفتحة (الميلوسين الاوسط) عتوة على استغلال رمال تكوين لرضية (الكرباسي الاوسط) وتكوين الفسار (الولايوسين - ناوسين) حسب المعايير (2000).

بالرغم من اقبال الواضح في المواد الاولية المستغلة، الا ان تبايع الاسمنت ليورثدي قيد الدراسة تظهر تحديات في معدلات محتوى (SiO₂, MgO, CaO, Al₂O₃) التي تتكهن بمصيرها حالي (90%) من التركيب الكيميائي (جدول 2). وهذا يعكس معادلات التوازن لمعامل الحرارية بالمواصفات الكيميائية لتوزيع الخام، كما يمكن تفسير تحسن التركيب الكيميائي على اساس دخول نسب متدافعة من الاكسيد المتكورة في الاطوار ارضية (الألايت والبلايت والايوسين) والتبريد وطور السائل غير المعززة والكلس الحرق (الاسمنت اليورثدي) عازرة على حالة تصوجها الناتجة عن تأثير ظروف الحرق والتكرت وربما التوازن.

لوضعت دراسة لتعددية والتوزيع الجغرافية للمعاليدي (2000) (صفحة 124) بان معدل محتوى الطوار البيللايت والايوسين يتزايد في الاسمنت الابيض والطور الاالايت والغيروت في الاسمنت لمقوم، في حين يحوي الاسمنت الاعيادي على معدلات وسطية في الاطوار المذكورة. ولاحظت ان الدراسة تبين نقوة ونمو هذه الاطوار غير ان درجات النمو المنخفضة تلاحظ بشكل اوضح في الطوار الاسمنت الاالايت والايوسين. بشكل عام، تتحكم هذه الاطوار في توزيع تكاسم العناصر ارضية والقلوية في الاسمنت اليورثدي، وكما يوضحها الجدول (4). وتشير المقارنة في الجدول لتكوير الى ارتفاع محتوى

CaO في الألائت ومحتوى (SiO₂) في البيريت ومحتوى (Fe₂O₃) و (MgO) في البيريت ومحتوى (Na₂O) و (K₂O) في الألويمينت، بينما يتوزع (Al₂O₃) بين طورى البيريت والألويمينت، فسي حين يقتصر وجود (SO₂) بكميات قليلة على طورى الألائت والبيريت (Hofmann, 1975).

تفسير المقارنة في الجدول (2) أنه إن الزيادة البسيطة في معدل محتوى (CuO) و الزيادة الملحوظة في معدل محتوى (Fe₂O₃) في الأسمنت المقارن تعزى إلى ارتفاع محتوى طورى الألائت والبيريت على التوالي، بينما تفسر الزيادة البسيطة في معدل محتوى (SiO₂) و (Al₂O₃) في الأسمنت الأبيض على أساس زيادة محتوى طورى البيريت والألويمينت على التوالي، غير أن الزيادة البسيطة في معدلات محتوى (MgO), (TiO₂), (P₂O₅, MnO) في الأسمنت الاعتيادي فيمكن تفسيرها بوجود هذه الأكاسيد بشكل معين ثقيلة وقلوية غير متكاملة الحرق. وربما تشرح الملاحظة الأخيرة أيضا جانباً من ارتفاع معدلات محتوى العناصر الأثيرة (Zn, Ni, Cu) في الأسمنت الاعتيادي.

جدول 4: بيانات التركيب الكيميائي لاطوار الأسمنت لأشباع.

أكسيد العنصر		الطور											
SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
25.71	0.25	0.49	0.11	73.35	0.77	1.49	Max.	اللائت	at				
23.86	nd	nd	0.93	71.96	0.24	0.17	Min.						
33.17	0.52	0.50	1.02	65.09	1.63	2.99	Max.	بيريت					
29.63	nd	0.11	0.53	62.76	1.13	0.48	Min.						
4.20	nd	0.30	0.60	46.71	22.20	25.10	Max.	فيريت					
3.06	nd	0.16	0.23	44.86	20.06	22.73	Min.						
7.10	nd	1.80	2.00	54.80	6.00	28.76	Max.	ألويمينت					
4.60	nd	0.1	0.30	53.00	5.20	21.40	Min.						

nd: تركيز دون مستوى التحسس

المصدر: Hofmann, 1973

أما عدم تحسس محتوى كبريت (K₂O) في الأسمنت الأبيض فربما يعود إلى المحتوى المنخفض له في (K₂O) في المراد الأولية المعالجة بواسطة البيريت، غير أن الزيادة في معدلات محتوى (Ca) و (Cu) في الأسمنت المقارن تشير إلى وجودها في طور البيريت، غير أن الجزء وصيغة أملاح محل الحديد والكالسيوم على التوالي (Singh, 1976; In Handoo and Gosh, 1993; Buechi, 1981) و (Singh, 2000).

الاستنتاج

إن مميزات البيريت التجارية ومناقشتها في الدراسة الحالية تشير إلى ظروف الحرق والتبريد المتوسطة إلى الجيدة في إنتاج الأسمنت المقارن، بينما تنخفض أيضاً ظروف الحرق والتبريد التي تون أوسط في إنتاج الأسمنت الاعتيادي والأبيض.

المصادر العربية

- المعاصميدي، ساهرة محمد عثمان، 2000. الضوابط المعنوية والنتروغرافية والكيميائية لتخوارج البازلتية
 نالاسمنت البورتلندي العراقي. اطروحة دكتوراه شرف منشورة جامعة الموصل / كلية
 العلوم، 201 ص.
 الموسسة العراقية العراقية رقم 5، لسنة 1984 - الاسمنت البورتلندي، مجلس التخطيط / الجهاز
 المركزي للتقييس والسيطرة النوعية، 10 ص.
 الموسسة القياسية العراقية رقم 7، لسنة 1981 - الطرق القياسية لتحليل الكيمياء الاسمنت البورتلندي،
 هيئة الاسمنت والادوية العراقية، 21 ص.

المصادر الأجنبية

- Bocchi, R., 1981. Features on the role of minor compounds in cement clinker, part I.
 Wur. Ger. Tech., 13(5), pp. 210-231.
 Holmanner, F., 1975. Microstructure of portland cement clinker (Holderbank
 management and consulting Ltd., translated from the original German text, 1973 by
 Anne Koller, 42p.
 Jarrod, J. and Skalny, J., 1978. Alkalies in cement: A review II. effects of alkalies on
 hydration and performance of portland cement. Cem. and Con. Res., 8(1), pp.37-52.
 Lea, F. M., 1970. The chemistry of cement and concrete, 3rd edition. Chemical publishing
 company, inc., 727p.
 Midgley, H. G., 1964. The formation and phase composition of portland cement clinker.
 In: Taylor, H.P. W., 1964. The chemistry of cement. Vol.1 Acad. Press, Inc., pp. 89-130.
 Singh, 1976. In: Hanton and Green, 1992. Infrared spectroscopy study of cement and raw
 material. In progress cement and concrete "cement and concrete. Science and
 Technology vol 1, part II. A31 Books (P) Ltd. 1st edition pp. 222-252.

