



جامعة حلب
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الاستفادة من الخامات الطبيعية والصناعية المحلية في

تحسين صناعة الإسمنت البورتلاندي ودراسة خواصه

رسالة قدمت لنيل درجة الدكتوراه في الكيمياء التطبيقية

إعداد الباحث

عبد القادر رشواني

ومشاركة

الأستاذ الدكتور المهندس

يوسف الرغبان

بإشراف

الأستاذ الدكتور المهندس

عبد الله وتي

وبالتعاون مع

الدكتور المهندس عبد الفتاح الخطيب

1432 هـ

2011 م



The Benefit of the Natural and Artificial Local Raw in improving manufacturing of Portland cement and studying its properties

Thesis Submitted for PHD. Degree in Applied Chemistry

Submitted by
Abdulkader Rashwani

Supervisor	Assistant Supervisor
Prof.Dipl.Eng.Dr.	Prof.Dipl.Eng.Dr.
A.Watti	Y.Alraghban
Cooperation	
Eng.Dr.	
A.Alkhateb	

الجمهورية العربية السورية

جامعة حلب

كلية العلوم - قسم الكيمياء

-شهادة-

نشهد بأنّ العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قام به المرشح عبد القادر رشواني تحت إشراف الأستاذ الدكتور عبد الله وتي ومشاركة الأستاذ الدكتور يوسف الرغبان في قسم الكيمياء من كلية العلوم في جامعة حلب. وأي رجوع إلى بحث آخر في هذا الموضوع موثق في النص.

المرشح	المشرف	ومشاركة
عبد القادر رشواني	الأستاذ الدكتور عبدالله وتي	الأستاذ الدكتور يوسف الرغبان

-تصريح-

أصرّح بأنّ هذا البحث " الاستفادة من الخامات الطبيعية والصناعية المحلية في تحسين صناعة الإسمنت البورتلاندي ودراسة خواصه " لم يسبق أن قبل للحصول على أية شهادة ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى.

المرشح
عبد القادر رشواني

SYRIAN ARAB REPUBLIC
ALEPPO UNIVERSITY
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

-CERTIFICATE-

It's hereby certifies that the work described in this thesis is result of the author's own investigation under the supervision of Prof. A.WATTI and Prof. Y. ALRAGHBAN in the department of chemistry – Faculty of Science- University of Aleppo. Any references to other research work have been acknowledged in the text.

Candidate	Supervisor	Supervisor
Abdulkader Rashwani	Prof.Dipl.Eng.Dr.A.Watti	Prof.Dipl.Eng.Dr.Y.Alraghban

- DECLARATION -

It's hereby declared that this work has not already been accepted for any degree, and it is not being submitted concurrently for any other degree.

Candidate
Abdulkader Rashwani

Aleppo / /2011

المقدمة

Introduction

مع تطور العلم ونقص مصادر الطاقة المتاحة للنشاط البشري توجهت الكثير من الأبحاث الحديثة نحو إيجاد مصادر متجددة للطاقة وإيجاد بدائل ذات كلفة اقتصادية منخفضة، وإنه من المهم والمُح في هذا المجال دراسة إمكانيات كل دولة على حدة في مجال إيجاد هذه المصادر. ففي الجمهورية العربية السورية مثلاً تتلخص مصادر الطاقة المتاحة في المشتقات النفطية (الفيول والمازوت) إلا أن مخزون هذه المواد لا يلبي طموحات التوجه نحو التطوير والتحديث، لكن بالمقابل تتمتع الجمهورية العربية السورية بتنوع جيولوجي فريد من نوعه مقارنة مع باقي الدول وأكبر مثال على ذلك في مجال صناعة الإسمنت فحيثما توجهت يمكنك إيجاد المواد الرئيسية لصناعة الإسمنت، لكن تكمن المشكلة في إيجاد الوقود الكافي لتصنيع الإسمنت وتحسين نوعيته من جهة وإلى التقليل من تلويث هذه الصناعة للجو من خلال إطلاق غاز ثنائي أكسيد الكربون من جهة ثانية. من هنا دعنا الحاجة نحو إيجاد مواد تقلل من استهلاك الطاقة المصروفة لدى صناعة الإسمنت وتقلل من انبعاث غاز ثنائي أكسيد الكربون، لذلك تم التفتيش عن بدائل محلية ذات كلفة منخفضة.

من المواد التي تقلل من استهلاك الطاقة المصروفة أثناء صناعة الإسمنت هي المواد المساعدة للطحن وأشهرها مادة ثلاثي ايتانول أمين، لكن تعتبر من المواد المستوردة غالية الثمن لذلك تم اقتراح مادة Soapstock (مخلف صناعي ناتج عن عملية تكرير الزيوت النباتية لتخليصها من الحموضة الزائدة بواسطة هيدروكسيد الصوديوم) مادة رخيصة الثمن يمكن استخدامها كمادة مساعدة لطحن المواد الأولية في صناعة الإسمنت أو لطحن الكليinker.

ومن المواد التي تقلل من انبعاث غاز CO_2 المواد البوزلانية وهي عبارة عن رماد بركاني يمكن طحنها مع كليinker الإسمنت البورتلندي دون أن يفقد المنتج النهائي شيء من خواصه بل يزيد في إنتاج مادة الإسمنت، ومن المواد البوزلانية المتوفرة في بلدنا الزيوليت الطبيعي فقد تم اكتشاف حديثاً توضع هائلة من هذا الخام في البادية السورية يفوق الاحتياطي لها (605) مليون طن.

يتضمن عملنا أربعة فصول:

يتناول الفصل الأول

- تعريف الإسمنت.
- لمحة تاريخية عن صناعة الإسمنت.
- صناعة الإسمنت.
- أنواع الإسمنت.
- إمالة الإسمنت البورتلندي.

ويتناول الفصل الثاني

- مكونات أساسية أخرى في الإسمنت.
- إمالة الإسمنت مع المواد المضافة.

ويتناول الفصل الثالث

- طحن الإسمنت.
- المواد المساعدة على الطحن.

ويتناول الفصل الرابع

- الدراسة العملية و المخبرية و النتائج.
- الخلاصة و تقييم النتائج.

وأخيراً تتضمن الرسالة المراجع باللغتين العربية والأجنبية بالإضافة إلى الملخص باللغة الأجنبية.

الفصل الأول

1-1- تعريف الإسمنت

هو عبارة عن مادة رابطة مائية لا عضوية تشكل عجينة لدنة لدى خلطها مع الماء والرمل لتشكل الملاط mortar، قابلة للتشكيل والتشغيل والتي تقوم بربط كل من الحصويات والرمل لتشكل الخرسانة concrete، تتصلب مع الزمن وتشكل كتلة إسمنتية صلبة مضادة للماء، تملك خواص ميكانيكية من حيث مقاومة الانضغاط والانعطاف، وتملك خواص كيميائية من حيث الديمومة (مقاومتها للعوامل الجوية الطبيعية)^[1].

1-2- لمحة تاريخية عن نشوء الإسمنت

الإسمنت في الأصل كلمة معربة عن اللاتينية caementum، ويقصد منها مسحوق الحجارة والرخام الذي كان يستخدم رابطاً لأحجار البناء في زمن الرومان. ويطلق اسم الإسمنت في اللغات الأوروبية على كل رابط عضوي أو غير عضوي كالصمغ والهلام واللدائن والمعجونات وسبائك اللحام والإسفلت والإسمنت المائي^[1].

إلا أن استعمال أنواع الإسمنت المائي في البناء والطرق أصبح الأكثر أهمية، وأصبح مصطلح الإسمنت يدل على الإسمنت العادي البورتلندي. أما أول مادة رابطة مصنعة عرفها الإنسان منذ القدم فهي الجص والكلس الحي (أكسيد الكالسيوم)، وقد استعملهما المصريون القدماء في إقامة منشآتهم الحجرية الضخمة ولأسيما الأهرامات، كما استعملهما الإغريق. وكانت أحجار الأبنية قبل ذلك تتردم من غير رابط أو يربط بعضها ببعض بالغضار كما في بابل وأغاريت واليونان. واستعمل الرومان الكلس بكثرة في أبنيتهم، وأضافوا إليها خلطات من البوزولان الطبيعي pouzzolane (هو رماد بركاني نشط أساسه السيليس والألومين وأكسيد الحديد) وأضاف غيرهم مسحوق الأجر ورماد الحطب لإكساب تلك المعجونات قدرة التصلب بالتماسك مع الحجارة المحاطة بها، وحصلوا بهذه الطريقة على رابط مائي اصطلح على تسميته «الإسمنت الروماني» وسماه العرب الملاط الذي هو بالفعل وسط بين الكلس الحي والإسمنت المعروف اليوم. وقد مكن ذلك الرابط البنائين من إقامة منشآت ضخمة مقاومة لتأثير الماء كالجسور والمرافئ. وظل يستعمل إلى جانب المواد الرابطة الأخرى في جميع بلدان العالم القديم إلى أواخر العصور الوسطى. وفي مطلع القرن الثامن عشر أدخلت تحسينات كبيرة على طرائق الشئ مكنت من إنتاج أنواع محسنة من الكلس المائي. ففي عام 1756 توصل الإنكليزي Smeaton إلى إنتاج ملاط يشبه الإسمنت الأسود المعروف. وفي سنة 1796 حصل James Parker الإنكليزي على

ترخيص لصنع مادة رابطة عن طريق شيّ المارل الطبيعي (وهو خليط من الغضار والكلس) ثم طحنه، وقد جاءت هذه المادة مماثلة للإسمنت الروماني في مواصفاتها. وفي عام 1812 باشر الفرنسي Louis Vicat بحوثاً منظمة في بعض الطبقات الغضارية الكلسية، ونشر في عام 1818 بحثه الأول الذي برهن فيه عملياً على أن الصفات المائية للمواد الكلسية تتجم عن احتوائها نسبة من الغضار، وأوصى بأن يشوى خليط من الكلس والغضار بنسب ملائمة للحصول على أفضل مواصفات لهذا الرابط. وبذلك عُدّ فيكات مخترع «الأكلاس» المائية الطبيعية والإسمنت الأسود الصناعي في آن واحد. إلا أن الإنكليزي Joseph Aspdin، وهو بناء آجر من ليدز، هو الذي أطلق اسم «الإسمنت البورتلندي» على الرابط المائي الذي توصل إليه بتجارب مشابهة، ونال في عام 1824 براءة اختراعه، وسبب هذه التسمية هو الشبه الكبير في المظهر الذي يديه هذا الرابط عند تصلبه مع الحجر الرمادي المنتشر في شبه جزيرة «بُورتلند» الإنكليزية على بحر المانش، وقد شيد أسبدين أول مصنع لإنتاج هذا الإسمنت بطريقته المبتكرة التي عرفت فيما بعد باسم «الطريقة الرطبة». حيث تستخدم فيها الأفران البرجية التي طرأ عليها فيما بعد تحسينات كثيرة (شكل رقم 1).



شكل رقم (1): أفران أسبدين البرجية

وفي عام 1825 توصل العالم الروسي E. Geliev وحده إلى اختراع نوع من الإسمنت البورتلندي بشيّ مزيج صناعي من الحجر الكلسي والغضار. وقام هذا العالم بتأليف أول كتاب في

صناعة الإسمنت تناول فيه تقنية هذه الصناعة والخواص الفيزيائية والكيميائية للإسمنت المنتج. وظل الأمر كذلك إلى أن بين الإنكليزي Jonson في عام 1845 قواعد صنع الإسمنت البورتلندي بدقة، ولاسيما اقتراح أسلوب طحن العجيرات (عقد صغيرة) nodules المتلبدة عند شيّ الخليط، والتي كانت تؤلف كتلاً صلبة صغيرة لا ينفذ منها الماء ولا تذوب فيه. وأصبح اسم الإسمنت البورتلندي مقتصراً آنذاك على الإسمنت المنتج من طحن المواد بعد تبلدها. وقد شهدت هذه الحقبة بداية الصناعة الحقيقية للإسمنت، إذ شيد جونسون المذكور في عام 1851 مصنع Yeudalit لإنتاج الإسمنت البورتلندي (الأسود) حيث توصل إلى رفع درجة الحرارة في أفرانه إلى 1450°C . وأقيم أول مصنع للإسمنت البورتلندي في الولايات المتحدة في عام 1876 على يد ديفيد سايلور، وكان الخليط يشوى في أفران برجية مشابهة لتلك التي يشوى فيها الكلس. وفي عام 1885 أقام Frederick Ransome أول فرن دوار يعمل بالطريقة الرطبة. وقد أدخل هذا الاختراع إلى الولايات المتحدة الأمريكية أول مرة عام 1899 وفي أواخر القرن التاسع عشر كذلك درس الفرنسي Le Chatelier التركيب الكيميائي لمختلف مركبات الإسمنت. وتابع الأمريكي Bogue استكمال هذه البحوث وإنجازها، كما توصل الفرنسي Bied سنة 1908 إلى صنع الإسمنت الألوميني. ومع تزايد الحاجة إلى الإسمنت تطورت صناعته، وبذلت كل الإمكانيات لتحسين نوعيته، وتحسين طرائق إنتاجه والوسائل التقنية المستخدمة لزيادة كمية الإنتاج وتقليل الكلفة. وأصبحت صناعة الإسمنت مؤشراً مهماً لنمو الفعاليات الإنشائية، كما أصبحت مادة الإسمنت أحد العناصر المهمة في بناء الحضارات الحديثة، وأحد المعايير الأساسية للتطور الاقتصادي^[1,3].

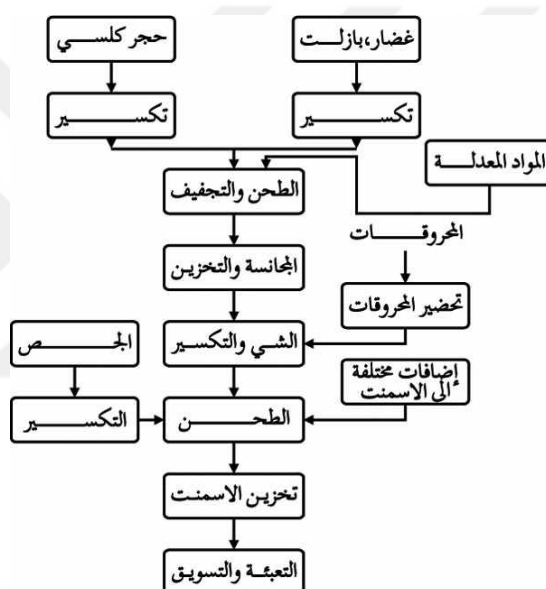
1-3- صناعة الإسمنت

تمر صناعة الإسمنت عبر عدة مراحل:

- استخراج المواد الخام.
- تحضير المواد الخام.
- تحضير الخليط الخام (خليط جاف - خليط نصف جاف - طين خام).
- حرق الكلينكر (طريقة جافة - طريقة نصف جافة - طريقة رطبة).
- تبريد الكلينكر.
- طحن الكلينكر مع الإضافات والحصول على الإسمنت.
- تعبئة وشحن.

تشتمل عملية إنتاج الإسمنت على استخراج الخامات الطبيعية التي يتألف منها ثم تكسيرها وطحنها ومزجها لتصبح خلطة متجانسة بالقوام المطلوب، ثم شي الخلطة عند درجات حرارة تتراوح بين (1450-1500م°)، ثم طحن الناتج (ويسمى الكلينكر clinker) مع نسبة (4-5%) من كبريتات الكالسيوم المائية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ حتى يأخذ الإسمنت صفاته المطلوبة^[2].

أما الطرائق المتبعة في صناعة الإسمنت فهي: الطريقة الجافة والطريقة الرطبة والطريقة نصف الرطبة. ويتوقف اختيار الطريقة على عدد من العوامل التقنية والاقتصادية: كمية الإنتاج واستهلاك الوقود والطاقة والقوى العاملة. ويبين الشكل رقم (2) المراحل التقنية الأساسية لإنتاج الإسمنت بالطريقة الجافة المتبعة في أغلب المعامل العالمية الحديثة التي تتبنى هذه الطريقة^[1].



الشكل رقم (2): المخطط التقني العام لإنتاج الإسمنت بالطريقة الجافة

1-3-1- المواد الأولية

يتألف كلينكر الإسمنت البورتلندي بشكل رئيس من الأكاسيد التالية:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ والتي تتواجد بنسب متفاوتة وفق الجدول التالي رقم (1).

الجدول رقم (1): يبين النسب المئوية للأكاسيد الرئيسية في كلينكر الإسمنت البورتلندي

الرمز	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
المجال %	70-63	24-19	7-3	5-1
الوسطى %	66.5	21.5	5.5	2.5

لا توجد هذه الأكاسيد بالنسب المطلوبة في خام طبيعي واحد، لذلك من الضروري اختيار خليط خام معين يؤمن الأكاسيد المذكورة بالنسب المطلوبة.

يتألف الخليط الخام عادة من مكونين أساسيين: مكون كلسي. - مكون غضاري. وفي معظم الأحيان يصعب تأمين الخليط الخام بالتركيب المطلوب من المكونين الأساسيين فتضاف مواد لضبط التركيب الكيميائي للخليط الخام، هذه المواد تدعى بالمواد المصححة^[3].

1-1-3-1- المكون الكلسي

يستخدم المكون الكلسي لتأمين أكسيد الكالسيوم CaO بالنسب المطلوبة في الخليط الخام. ولإنتاج كلينكر بالتركيب المذكور أعلاه يجب أن تتراوح نسبة كربونات الكالسيوم CaCO_3 في الخليط الخام بين (75-79%)، ويجب المحافظة على نسبة ثابتة من CaCO_3 في الخليط الخام وذلك لضمان جودة الكلينكر والإسمنت. وعلى سبيل المثال فإن خفض نسبة الكلس بمعدل 1% في الخليط الخام تؤدي إلى تغيرات في نسب الأطوار السيليكاتية المحسوبة حيث ينخفض C_3S بنسبة (10-13%) ويزداد C_2S بنسبة (10-13%).

ولتأمين أكسيد الكالسيوم في الخليط الخام تستخدم في صناعة الإسمنت المواد التالية:

الحجر الكلسي - الحوار - المارل (الطين الجيري)^[3,2].

الحجر الكلسي:

يتميز الحجر الكلسي ببنية بلورية ناعمة وتتعلق قساوته بعمره الجيولوجي. لونه أبيض في الحالة النقية، وغالباً يحوي شوائب من مواد غضارية أو مركبات الحديد تؤثر على نوعيته. أنقى أنواع الحجر الكلسي الكالسييت والأرغونيت، يتبلور الكالسييت بشكل سداسي ووزنه النوعي يبلغ 2.95 g/cm^3 .

تعتبر جميع أنواع الحجر الكلسي صالحة لصناعة الإسمنت ماعدا الرخام (كالسييت ذو بنية بلورية ظاهرة). ويبين الجدول رقم (2) التركيب الكيميائي لأحجار كلسية من مكامن مختلفة^[2].

الحوار: صخر رسوبي أقل قساوة من الحجر الكلسي، ولا يحتاج استخراجاه إلى عمليات تفجير واستخدامه في صناعة الإسمنت يخفض من الكلفة الأولية.

تبلغ نقاوته في بعض التوضعات إلى (98-99%)، ويمكن أن يحوي شوائب قليلة من الغضار وكربونات المغنيزيوم.

المارل: عبارة عن خليط من كربونات الكالسيوم والمواد الغضارية وأكاسيد الحديد ويشكل مادة انتقالية إلى مجموعة الغضاريات.

الجدول رقم (2): التركيب الكيميائي لأحجار كلسية مختلفة

المكون %	مصدر الحجر الكلسي				
	عدرا سورية	طرطوس سورية	الرستن سورية	المسلمية سورية	المانيا
LOI	42.08	42.71	41.83	42.85	43.43
CaO	53.47	54.44	53.52	55.20	54.55
SiO ₂	2.41	1.52	2.47	0.15	0.62
Al ₂ O ₃	1.06	0.58	1.02	0.12	0.45
Fe ₂ O ₃	0.38	0.31	0.25	0.09	0.47
MgO	0.33	0.26	0.20	0.08	0.64
SO ₃	< 0.002	<0.002	<0.002	< 0.002	< 0.10
K ₂ O	0.097	0.087	0.106	< 0.004	< 0.05
Mn ₂ O ₃	< 0.006	< 0.006	< 0.006	< 0.006	< 0.07
Cl ⁻	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.002
F ⁻	< 0.014	< 0.014	< 0.014	< 0.014	-
P ₂ O ₅	0.192	0.042	0.123	0.049	-
TiO ₂	0.06	0.05	0.05	0.01	-
Cr ₂ O ₃	0.008	0.009	0.009	0.005	-

1-3-2- الغضار

يستخدم كمادة خام لتأمين الأكاسيد الرئيسة الثلاث SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ في الكلينكر، ونسبته في الخليط الخام الإسمنتي تقع ضمن المجال (21-25%). تتكون الخامات الغضارية من مركبات Kaolinite, Illite ونسبة ضئيلة من Montmorillonite علاوة على ذلك يحوي الغضار نسبة 7% من الماء مرتبط بلورياً، ويمكن أن يحوي مركبات أخرى مثل الكوارتز والفيلدسبات Feldspat. بما أن الخليط الخام يتألف بشكل عام من: (75 – 79 %) CaCO₃ و (21 – 25 %) غضار فهو متوفر طبيعياً في مادة المارل، لذا يفضل استخدام المارل في صناعة الإسمنت. لكنه لا بد في الصناعة من ضبط نسبة الكلس في الخليط الخام عند استخدام المارل، لذلك يتم مزج مارل كلسي غني بالكلس مع مارل كلسي فقير بالكلس . وفي حالات أخرى يتم تحضير الحجر الكلسي بشكل مستقل عن الغضار ثم يخلطان مع بعض لتأمين الخليط الخام المطلوب. يلعب تركيب المكون الغضاري دوراً هاماً أثناء تحضير الخليط الخام وعملية الحرق. فمثلاً ارتفاع نسبة الغضار المنتفخ وخصوصاً Montmorillonite يؤدي إلى المشاكل التالية :

1- ارتفاع حاجة الخليط الخام إلى الماء أثناء إنتاج الطين الخام (في الطريقة الرطبة لإنتاج الإسمنت)، وهذا يؤدي إلى رفع الاستهلاك الحراري للعملية الإنتاجية.

2- ارتفاع الغضار في الخليط الخام يسهل من ناحية تشكل كريات الخليط الخام أثناء إنتاج الإسمنت بالطريقة نصف الجافة، إلا أنه من ناحية أخرى يعيق تبخر الماء من الكريات أثناء عملية التجفيف الأمر الذي يؤدي إلى تحطم الكريات نتيجة ارتفاع ضغط البخار في الكريات^[2,3].

1-3-1-3 المواد المصححة

في أغلب الأحيان يصعب تأمين نسب الأكاسيد الرئيسة SiO_2 , Fe_2O_3 المطلوبة في الخليط الخام المنتج من المكون الكلسي والمكون الغضاري، ففي هذه الحالة وبهدف ضبط التركيب الكيميائي تضاف مواد مصححة مثل الرمل الكوارتزي وبيريت الحديد^[3].

1-3-2 استخراج المواد الخام وتهيئة الخليط الخام

تستخرج المواد الخام القاسية (الحجر الكلسي، المارل الكلسي) من المكامن بواسطة عمليات حفر وتفجير، أما المكونات القليلة القساوة (الغضار، الحوار) تستخرج بواسطة آلات حفر (Bagger). تكسر المواد المستخرجة بشكل أولي في أجهزة تكسير تعمل بالضغط أو بالطرق ثم تخضع لعملية تجانس أولي حيث توضع بشكل طولي على شكل أكوام ثم تقطع بشكل عرضاني (ما يسمى بسرير المزج).

تجفف خلال عمليات التكسير المواد الخام بالهواء العادم للمطاحن كما يمكن استخدام الغاز العادم للفرن لهذه الغاية، وحسب هذه الحالة يمكن أن تجفف المواد الخام برطوبة حتى 15%. تجري في صناعة الإسمنت عملية التجانس الأولي لكل مكون على حده. بعد إجراء عملية التجانس الأولي يجري طحن المواد الخام إلى خليط خام .

تستخدم المواد الخام المحضرة إما بشكل جاف لإنتاج الخليط الخام الجاف (نسبة الرطوبة أقل من 1%، القطر الحبي $49-80\mu m$)، أو بشكل رطب لإنتاج الطين الخام، التي تدخل إلى المطحنة. تضاف المواد المصححة (الرمل، خام الحديد) حيث يتم الحصول على الخليط الخام الجاف.

ووفق الطريقة الرطبة يطحن المزيج الخام بعد إضافة المارل في مطاحن ذات كرات إلى طين خام. يجدر بالذكر أن تحضير المواد الخام إلى طين خام يفضل عندما تزيد نسبة الرطوبة في المواد الخام عن 20%.

يخضع الخليط الخام الجاف/ الطين الخام إلى عملية تحليل مستمرة وذلك لضبط التركيب الكيميائي، وفي حال وجود أي خلل يجري فوراً تعديلاً لنسب المواد الخام. بعد خروج الخليط

الخام من المطاحن يخزن في سيلوات تخزين تتسع لإنتاج المطحنة لمدة (10 - 6) ساعة، وفي سيلو التخزين يتم مجانسة الخليط الخام وذلك بواسطة :

- ضخ الهواء وتقليب الخليط الخام في السيلو.
- ميكانيكياً من خلال ضخ الخليط الخام وتدويره عبر مجموعة سيلوات تخزين.
- تجري عملية تجانس الطين الخام في أحواض تخزين مزودة بخلاطات وآليات لضخ الهواء^[2].

1-3-3- وقود الحرق

تستخدم لحرق الكلينكر أنواع مختلفة من الوقود ويمكن تصنيفها وفق مايلي:

◀ وقود رئيسي: مثل الفحم بأنواعه (الحجري ، البني ، الكوك) والفيول والغاز الطبيعي.

◀ وقود ثانوي: المخلفات الصناعية مثل الإطارات المستعملة والزيوت المستعملة والنفايات المنزلية وبقايا الخشب والورق.

يتعلق اختيار نوع الوقود بتوفره في البلد المنتج وسعره وتكاليف نقله، كما تتعلق صلاحية الوقود المستخدم بالعوامل التالية: القيمة الحرارية - التركيب الكيميائي - ثبات مواصفات الوقود.

يستخدم الفيول في الجمهورية العربية السورية كوقود لأفران الإسمنت^[2].

1-3-4- حساب التركيب الكيميائي للخليط الخام والكلينكر

إن الهدف الرئيس من حساب تركيب الخليط الخام هو تحديد النسب الكمية للمكونات الداخلة في الخليط الخام وذلك لإعطاء الكلينكر التركيب الكيميائي المطلوب.

لحساب التركيب الكيميائي للخليط الخام للإسمنت البورتلاندي والأنواع الأخرى من الإسمنت يستعان عادة بثوابت الكلس ومعاملات أخرى وهي^[2]:

- عامل الإشباع الكلسي L.S.F ويتم حسابه وفق العلاقة التالية:

$$L.S.f = \frac{CaO\% - CaO_f\%}{2.8SiO_2\% + 1.1Al_2O_3\% + 0.7Fe_2O_3\%} = 90 - 98\%$$

حيث CaO_f أكسيد الكالسيوم الحر (غير المرتبط).

- عامل السيليكا M.S ويحسب وفق العلاقة:

$$M.S = \frac{SiO_2\%}{Al_2O_3\% + Fe_2O_3\%} = 2 - 3\%$$

- عامل الألومينا (العامل الطيني) ويعطى وفق العلاقة:

$$M.A = \frac{Al_2O_3\%}{Fe_2O_3\%} = 1.1 - 2.5\%$$

1-3-5- الاستهلاك الحراري النظري اللازم لحرق الخليط الخام

إن تحول الخليط الخام إلى كلينكر يعتبر عملية ماصة للحرارة، تتعلق كمية الحرارة اللازمة لإنتاج 1Kg كلينكر إلى حد بعيد بطبيعة ونوع الخليط الخام المستخدم وتسمى في كيمياء الإسمنت بالاستهلاك الحراري النظري.

يمكن تجزيء طاقة الوقود المقدمة لإنتاج الكلينكر إلى:

- الاستهلاك الحراري النظري اللازم لتشكيل الكلينكر - استهلاك طاقة تبخير الماء (الماء الحر غير المرتبط كيميائياً) - تيار إنتالبية غازات الفرن - تيار إنتالبية الغاز العادم للمبرد - خسارة حرارية عبر جدران المسخن الأولي والفرن والمبرد^[2].

1-3-6- آلية تشكل الكلينكر

تتأثر التفاعلات خلال مرحلتي التسخين والحرق بالعوامل التالية^[12]:

التركيب الكيميائي للخليط الخام - التركيب الكيميائي للوقود وغازات الاحتراق - المنحني الحراري للمسخن الأولي والفرن.

لذلك تختلف التفاعلات باختلاف الأفران إلا أن أكثر التفاعلات عند درجات حرارة تزيد عن 1000 °C تكون متشابهة.

▲ بعد دخول الخليط الخام إلى الفرن تبدأ عملية تجفيف الخليط الخام عند درجة حرارة (100-110 °C)، ومع تقدم الخليط الخام وعند درجة حرارة أعلى من 200 °C يتحرر الماء البلوري للمكون الغضاري وتتشكل أكاسيد نشطة كيميائياً Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 (شرهة للتفاعل مع أكسيد الكالسيوم الناتج عن عملية الكلسنة اللاحقة).

▲ تبدأ عملية الكلسنة ببطء وبوجود الأكاسيد النشطة عند (650-700 °C)، حيث يتحرر أكسيد الكالسيوم والذي يتفاعل مباشرة مع أكاسيد المكون الغضاري مشكلاً مركبات فقيرة بالكلس (مثل CA , C_2F , $C_{12}A_7$)، لذلك يبقى تركيز CaO حتى الدرجة 800 °C منخفضاً وبتحولات 2%.

▲ عند درجات حرارة أعلى من 800 °C يزداد تركيز CaO ويصل إلى (15-20%) وهذا يعود إلى أن سرعة تحرر CaO تفوق سرعة ارتباطه مع الأكاسيد الأخرى.

▲ تجري الكلسنة السريعة والتامة للمكون الكلسي ضمن المجال الحراري (900-1200 °C). أكسيد الكالسيوم المتحرر خلال هذه المرحلة يتفاعل بشدة مع SiO_2 مشكلاً طور البيليت (C_2S). تتفاعل المركبات CA , C_2F عند درجات حرارة بحدود 1000 °C مع CaO وتشكل الطور $C_2(A,F)$ ، والفائض عن CA يتفاعل مع CaO مشكلاً الطور C_3A .

▲ ضمن المجال الحراري (°C 1450-1250) (منطقة الاحتراق) يتفاعل البيليت مع الكمية الفائضة عن CaO مشكلاً طور C_3S (الآليت). يتشكل هذا الطور في الحالة الصلبة أو بوجود الطور المصهور (والمكون من الأطوار الألومينية C_4AF , C_3A وبعض الأكاسيد المعدنية والقلوية).

▲ في المرحلة الأخيرة وهي مرحلة التبريد تتبلور الأطوار الأربعة مشكلةً كلينكر الإسمنت البورتلندي.

▲ يتشكل الآليت بشكل رئيسي بحضور الطور المصهور، لذا فإن مصهور الكلينكر يكتسب أهمية خاصة. يوضح الجدول رقم (3) درجات الحرارة اللازمة لبدء تشكل الطور المصهور لمنظومات مختلفة .

الجدول رقم (3): درجات حرارة بدء تشكل الطور المصهور لمنظومات مادية مختلفة

المنظومة	درجة الحرارة °C
CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃	1455
CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	1338
CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - Na ₂ O	1315
CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ – MgO	1300
CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ – MgO – Na ₂ O	1280

تعتبر الأكاسيد المذكورة في العلاقات السابقة عن الأكاسيد الموجودة في الكلينكر و يجب ألا تتعدى نسبة أكسيد المغنيزيوم MgO عن ($MgO \leq 2\%$) في الكلينكر الصناعي العادي وتبلغ نسبة الطور المصهور بحدود (25-30%).

بعد الوصول إلى درجة الحرارة الأعظمية يجب أن يبرد الكلينكر بسرعة بهدف الحفاظ على النسبة الأعظمية من C_3S . عند التبريد البطيء يتحرر أكسيد الكالسيوم من C_3S مشكلاً C_2S [4,2].

4-1- كلينكر الإسمنت البورتلندي

1-4-1- التركيب الكيميائي

يشكل كلينكر الإسمنت البورتلندي أساس المواد الرابطة المائية، وتبلغ نسبته في الإسمنت البورتلندي CEM 1 حوالي (95-100%) وذلك بغض النظر عن مثبت التجمد.

يتألف كلينكر الإسمنت البورتلندي من مجموعة من الأكاسيد تتأرجح نسبته من كلينكر إلى آخر. تصنف هذه الأكاسيد وفق مايلي:

- أكاسيد رئيسية: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 وهي الأكاسيد المشكلة لأطوار الكلينكر.
- أكاسيد ثانوية للغاية: وهي أكاسيد يمكن أن تتواجد في الإسمنت بنسب ضئيلة للغاية مثل المعادن الثقيلة (Cd, Sb, As, Co, Ni....etc)، ويوضح الجدول رقم (4) التركيب الكيميائي [40,39].

الجدول رقم (4): التركيب الكيميائي لكلينكر إسمنت بورتلندي عادي

الأكسيد	النسبة المئوية % (وزناً)
CaO	60 – 69
SiO ₂	20 – 25
Al ₂ O ₃	4 – 5
Fe ₂ O ₃	0.2 – 5
MgO	0.5 – 5
Na ₂ O + K ₂ O	0.5 – 1.5
SO ₃	0.1 – 1.3

1-4-2- التركيب الطوري لكلينكر الإسمنتي

يتكون الكلينكر بشكل أساسي من أربعة أطوار رئيسية هي:

Tricalciumsilicate	◆ سيليكات ثلاثية الكالسيوم
Dicalciumsilicate	◆ سيليكات ثنائية الكالسيوم
Tricalciumaluminate	◆ ألومينات ثلاثية الكالسيوم
Calciumaluminatferrite	◆ فيريت ألومينات الكالسيوم

بالإضافة إلى الأطوار الرئيسية يحوي الكلينكر بعض الأكاسيد الأخرى مثل أكسيد الكالسيوم الحر (CaO_f) وأكسيد المغنيزيوم (MgO) والأكاسيد القلوية (K₂O/Na₂O) والكبريتات (SO₄⁻²) وأكسيد المنغنيز (MnO) وأكسيد التيتانيوم (TiO₂) وخماسي أكسيد الفوسفور (P₂O₅) وبعض أكاسيد المعادن النادرة. والجدول رقم (5) يوضح أطوار الكلينكر وصيغها الكيميائية وتسميتها ونسبها^[40].

الجدول رقم (5): التركيب الطوري لكلينكر إسمنت بورتلندي عادي

أطوار الكلينكر	الصيغة الكيميائية	الاختصار	النسبة الوزنية %	وسطياً %
سيليكات ثلاثية الكالسيوم (ألبيت Alit)	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	40-80	60
سيليكات ثنائية الكالسيوم (بيليت Belit)	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	0 – 30	15
ألومينات ثلاثية الكالسيوم (ألومينات)	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	3 – 15	7
فيريت ألومينات الكالسيوم (فيريت ألومينات)	2CaO.(Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)	C ₂ (A,F) C ₄ AF	4 – 15	8
أكسيد الكالسيوم الحر CaO _f	CaO	-	< 2	1.2
أكسيد المغنيزيوم الكلي MgO	MgO	-	0.7 – 4.5	1.5

تعود تسمية الطور C_3S بـ Alit وتسمية الطور C_2S بـ Belit إلى العالم A.E.Tornebohm الذي اكتشف هذه الأطوار تحت المجهر وأطلق عليها التسمية حسب الأحرف الأبجدية الأولى. وتستخدم تسمية الآليت والبيليت حتى اليوم وذلك لتمييز الأطوار السيليكاتية في الكلينكر المشوبة ببعض الأكاسيد المنحلة مثل (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , K_2O ,) (SO_3 , Na_2O) عن الأطوار السيليكاتية النقية (C_3S , C_2S). أما طور الألومينات والألومينات فيريت فيطلق عليه اسم الكتلة البينية^[4,2].

وبهدف تبسيط صيغ أطوار الكلينكر يرمز في كيمياء الإسمنت إلى الأكاسيد بالأحرف الأولى وذلك على النحو التالي:

الأكسيد	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
الرمز	C	S	A	F	M	$\bar{S}$	N	K	H

سيتم فيما يلي استعراض الأطوار الرئيسية في الكلينكر ومواصفاتها وبعض الأطوار المرحلية التي تتشكل خلال عملية الحرق والأطوار المشكلة لبعض الأنواع الخاصة من الإسمنت .

1-2-4-1 سيليكات ثلاثية الكالسيوم Tricalciumsilicate C_3S

مواصفات عامة

يبين الجدول رقم (6) أهم المواصفات العامة لسيليكات ثلاثية الكالسيوم كالتالي:

الجدول رقم (6) يبين خواص C_3S

73.69	أكسيد الكالسيوم %
26.31	أكسيد السيليسيوم %
2.801	أكسيد الكالسيوم/أكسيد السيليسيوم
228.3	الكتلة المولية (غرام/مول)
3.13	الوزن النوعي (غرام/سم ³)
60-20	قطر البلورة (ميكرومتر)

نظائر C_3S

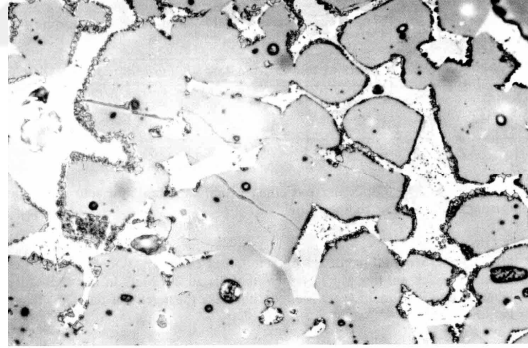
توجد ضمن المجال الحراري عند درجة حرارة الغرفة وحتى الدرجة $1264^{\circ}C$ سبعة نظائر للمركب C_3S ، تختلف فيما بينها بالشبكة البلورية (يمكن تحديد الاختلاف بأشعة رونتجن). تصبح النظائر الشبه ثابتة عند درجات الحرارة العالية ثابتة من خلال توزيع الأكاسيد الغريبة في الشبكة البلورية ولا تتحول أثناء التبريد إلى الأشكال الشبه ثابتة الأخرى^[39].

الثبات الحراري لـ C_3S :

تكون سيليكات ثلاثية الكالسيوم C_3S النقية ثابتة حرارياً ضمن المجال الحراري $1070-1250^\circ C$. وعند الدرجة $1250^\circ C$ ينصهر C_3S مشكلاً مصهوراً و CaO . وعند درجات حرارة دون $1250^\circ C$ يصبح C_3S غير ثابتاً ويتفكك إلى C_2S و CaO . يحصل هذا التفكك فقط عند التبريد البطيء جداً أو عند تسخين C_3S لفترة طويلة عند الدرجة $1264 \pm 3^\circ C$. تخفض الأكاسيد الشائبة المتوضعة في الشبكة البلورية عادةً من درجة حرارة تفكك C_3S ، لكن يسرع بعضها التفكك.

الآليت في الكلينكر

يتواجد الآليت في الكلينكر الصناعي بالشكل البلوري Trigonal(R), Monoklin(M_{II}) يمتلك الآليت بأشكاله المختلفة نشاطاً مائياً متقارباً بشكل عام ويزداد النشاط المائي مع ازدياد نسبة تواضع الأكاسيد الغريبة في الشبكة البلورية وبالتالي مع ازدياد نشوء الشبكة البلورية. يظهر الآليت في الكلينكر الصناعي على شكل بلورات سداسية موزعة بشكل متجانس على كامل المقطع (تحتوي غالباً بيليت) تنمو مع بعضها البعض أحياناً ويظهر على الحواف نتيجة التفكك سواراً من الكلس الحر والبيليت الشكل رقم (3)^[2].



الشكل رقم (3): الآليت في كلينكر الإسمنت البورتلاندي

1-4-2-2- سيليكات ثنائية الكالسيوم C_2S Dicalciumsilicate

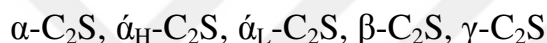
تتشكل C_2S عندما لا يكون الكلينكر مشبعاً بأكسيد الكالسيوم. تنصهر C_2S بشكل كامل عند الدرجة $2130^\circ C$ ، ويبين الجدول رقم (7) أهم الموصفات العامة لسيليكات ثنائية الكالسيوم.

الجدول رقم (7): يبين خواص C_2S

65.12	أكسيد الكالسيوم %
34.82	أكسيد السيليسيوم %
1.867	أكسيد الكالسيوم/أكسيد السيليسيوم
172.3	الكتلة المولية (غرام/مول)
$\rho_{\alpha} = 3.04 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\alpha'} = 3.40 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{\beta} = 3.28 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\gamma} = 2.97 \text{ g/cm}^3$	الوزن النوعي (غرام/سم ³)
30-10	قطر البلورة (ميكرومتر)

نظائر C_2S

تتوفر خمسة نظائر للمركب C_2S ضمن المجال الحراري ابتداءً من درجة حرارة الغرفة وانتهاءً بالدرجة 1500°C وهي:

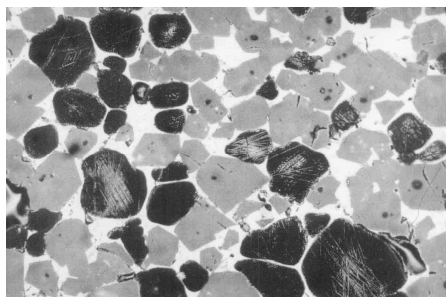


إنّ الشكل γ هو طور غير مائي ويتفاعل ببطء شديد مع الماء وبالتالي فهو طور غير مرغوب، ويمكن إعاقة تشكله من خلال: التثبيت الكيميائي - التبريد السريع - تخفيض عوامل وشروط تشكل نوى تبلور $\gamma-C_2S$.

تتفاعل نظائر درجات الحرارة العالية لـ C_2S مع الماء بسرعة أكبر من تفاعل نظائر C_3S ، ويعود الاختلاف في سرعة تفاعل نظائر البيليت إلى طبيعة الأكاسيد الشائبة المتوضعة في الشبكة البلورية. [33].

البيليت في الكلينكر الصناعي

يتواجد البيليت في الكلينكر الصناعي غالباً على شكل $\beta-C_2S$ ونادراً ما يكون على شكل $\alpha-C_2S$, α' . يظهر البيليت تحت المجهر الضوئي على شكل أعشاش، وتكون بلورات البيليت مدورة الشكل وحجمها بحدود $10-30\mu\text{m}$. يظهر الشكل رقم (4) بلورات البيليت في مقطع كلينكر إسمنتي [4,2].



الشكل رقم (4): البيليت في الكلينكر الإسمنتي

1-4-2-3- ألومينات ثلاثية الكالسيوم Tricalciumaluminate C₃A

مواصفات عامة

يوضح الجدول التالي أهم خواص مركب ألومينات ثلاثية الكالسيوم:

الجدول رقم (8): يبين خواص المركب C₃A

62.27	أكسيد الكالسيوم %
37.73	أكسيد الألمنيوم %
1.65	أكسيد الكالسيوم/أكسيد الألمنيوم
172.3	الكتلة المولية (غرام/مول)
3.04	الوزن النوعي (غرام/سم ³)
1542	درجة الانصهار °C

نظائر C₃A ومحاليلها الصلبة

لا توجد نظائر معروفة لـ C₃A النقي، وينصهر معطياً مصهور و CaO. يمكن لأكاسيد العناصر Fe, Mg, Si, Ti, Na, K أن تتحلل في بلورة C₃A وتشكل محاليل صلبة، ويؤدي توضع العناصر القلوية K, Na فقط إلى تغير في شكل البلورة وذلك على النحو التالي:

الشكل البلوري	نسبة أكسيد الصوديوم %
مكعب	1.9-0
مكعب وثلاثي الميل	3.7-1.9
ثلاثي الميل	4.6-3.7
أحادي الميل	5.7-4.6

هذا ويعتبر توضع القلويات في بلورة C₃A مفيداً من الناحية العملية لأن C₃A تؤثر في سلوك تجمد الإسمنت^[33].

C₃A في الكلينكر

تظهر بلورات C₃A في الكلينكر الصناعي على شكل مكعب أو ثلاثي الميل Triklin، ونادراً ماتظهر على شكل بلورات أحادية الميل Monoklin.

تؤثر نسبة C₃A بشكل مباشر على مقاومة الإسمنت للكبريتات، لذلك فإن أنواع الإسمنت المقاومة للكبريتات يجب أن تحوي نسبة من C₃A لا تزيد عن 3% (C₃A ≤ 3%). هذا يعني بالنسبة للصناعة الاستعاضة عن المكون الغضاري بمكون آخر غني بالحديد أثناء تحضير الخليط الخام^[4,2].

1-4-2-4-4- فيريت ألومينات الكالسيوم Calciumaluminatferrite C₂(AF)

لا يملك طور الفيريت تركيباً كيميائياً ثابتاً وبلوراته هجينة ذات نسبة Al₂O₃/Fe₂O₃ مختلفة. تقع هذه البلورات ضمن سلسلة البلورات الهجينة بين C₂F, C₂A. ينصهر الطور C₂(AF) بشكل كامل عند الدرجة 1415 °C.

مواصفات عامة :

الجدول رقم (9): يبين الخواص العامة لمركب فيريت ألومينات الكالسيوم

46.16	أكسيد الكالسيوم%
20.98	أكسيد الألمنيوم%
32.86	أكسيد الحديد%
3.043	C ₂ (A,F)/Fe ₂ O ₃
486	الكتلة المولية (غرام/مول)
1415	درجة الانصهار °C

المحاليل الصلبة لـ C₂(A,F)

يمكن لطور الفيريت أن يضم أكاسيد شائبة بحيث تحل شاردة Mg²⁺ مكان الشاردة Ca²⁺ في الشبكة البلورية. تصل نسبة أكسيد المغنيزيوم MgO الأعظمية المتوضعة في الشبكة بين (1,5-2,0%)، و يبقى الفائض من هذه الكمية في الكلينكر على شكل بيركلاس Periklas. يمكن لبلورة الفيريت أن تضم بالإضافة إلى أكسيد المغنيزيوم MgO الأكاسيد التالية:

SiO₂, Na₂O, Cr₂O₃, CaO, Mn₂O₃

C₂(A,F) في الكلينكر

توجد بلورات الفيريت في الكلينكر على شكل بلورات ناعمة وغالباً ماتكون غريبة الشكل Xenomorph وتتداخل مع بلورات الألومينات.

لون الفيريت النقي بني كباقي مركبات الحديد، لكن وبسبب تواجد MgO في الكلينكر الصناعي وتوضعه بنسبة حتى 2% في الشبكة البلورية لـ C₂(A,F) يتحول اللون البني إلى اللون الأخضر الرمادي وهو الذي يعطي الإسمنت لونه المعروف.

تتفاعل الألومينات فيريت ببطء شديد مع الماء و تتناقص قدرته على التفاعل مع ازدياد نسبة أكسيد الحديد وانخفاض نسبة أكسيد الألمنيوم، ولهذا السبب تعتبر مشاركته في التصلب مهمة^[2].

1-4-2-4-5- الكتلة البينية

تتألف الكتلة البينية من طور الألومينات C₃A و طور الفيريت C₂(A,F). وتظهر تحت المجهر الضوئي بين بلورات الآليت وبلورات البيليت. ويلاحظ تحت المجهر الضوئي وجود

لونين للكتلة البينية: اللون الداكن يعود للطور الألوميني أما الطور الفيريتي $C_2(A,F)$ فيظهر باللون الفاتح. يعود هذا التمايز في اللون إلى سلوك كل من C_3A و $C_2(A,F)$ بمادة الكي (الإظهار) أثناء تحضير مصقول الكليinker لاختبار المجهر الضوئي. تتأثر C_3A بمادة الكي وتظهر باللون الداكن أما الطور الفيريتي فلا يتأثر بالكي ويظهر باللون الفاتح^[4].

1-4-2-6- مكونات أخرى في الكليinker

إلى جانب الأطوار الرئيسية في الكليinker يمكن أن يحوي الكليinker أطواراً ثانوية أخرى. يتعلق وجود هذه الأطوار بالتركيب الكيميائي للمواد الخام والوقود ونظام الحرق والتبريد. أهم هذه الأطوار: الكلس الحر CaO_f (Free lime) - البيركلاس MgO_f (Periklas) - الطور الزجاجي - الأطوار غير الثابتة أو الشبه ثابتة^[33,3].

أ- الكلس الحر (غير المرتبط) (CaO_f)

الكلس الحر هو أكسيد الكالسيوم CaO غير المرتبط بالأكاسيد الرئيسية الأخرى مثل Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 . يوجد الكلس الحر في الكليinker الصناعي عادة بنسبة لا تزيد عن 1-2%، وعند وجود نسبة أعلى يحصل ما يسمى بالانتفاخ بالكلس ويصبح الحجر الإسمنتي أو الببتون غير ثابت حجماً. يعود تشكل الكلس الحر إلى الأسباب التالية:

- ارتفاع نسبة الكلس في الخليط الخام ($Kst > 100$).
- الطحن الخشن للخليط الخام.
- تجانس غير كاف في الخليط الخام.
- حرق الكليinker عند درجات حرارة منخفضة.
- التبريد البطيء جداً للكليinker.
- أجواء حرق مرجعة.

لهذه الأسباب فإن الكلس الحر يعبر عن جودة قيادة العملية الإنتاجية للإسمنت^[12].

يظهر الكلس الحر تحت المجهر الضوئي على شكل بلورات كروية موزعة بشكل متجانس على كامل المقطع أو يتواجد أحياناً على شكل أعشاش. تتراوح أبعاد بلوراته بين $10-20 \mu m$.

ب- المغنيزيا الحرة Periklas MgO

يدخل أكسيد المغنيزيوم في تركيبة الخليط الخام بشكل شائب من المواد الأولية لأنه يشكل جزءاً صغيراً في معظم مكامن الحجر الكلسي، كما يحوي الغضار نسبة من أكسيد المغنيزيوم تصل إلى 5% ($MgO = 0,5 - 5\%$).

وخلال عملية حرق الكلينكر يرتبط جزء من MgO عند درجة حرارة التلبد بالأطوار السيليكاكية الصلبة (C_3S , C_2S) وينحل الجزء الآخر في مصهور الكلينكر، ويحصل توازن بين تركيز MgO المنحل في الطور المصهور والمنحل في الأطوار، أما عندما يحوي الخليط الخام نسباً عالية من MgO تفوق قدرة الطور المصهور ($C_2(A,F), C_3A$) والطور السيليكاكي على ربطه فإنه يفصل ويتبلور أثناء التبريد كطور مستقل هو المغنيزيا الحرة Periklas. يمكن لأطوار الكلينكر أن ترتبط حتى $MgO = 2,5\%$ ، وحسب معظم المقاييس والمواصفات العالمية فإن نسبة MgO المسموح بها في الكلينكر يجب ألا تزيد عن ($MgO \leq 5\%$)، وعند نسب أعلى من ذلك يحصل في الحجر الإسمنتي والبيتون ما يسمى بالانتفاخ بالمغنيزيا^[12].

ج- الطور الزجاجي

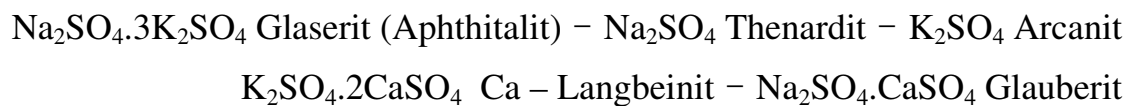
تصل نسبة الطور المصهور أثناء حرق الخليط الخام وعند درجة حرارة التلبد في الكلينكر إلى 25%. يتألف هذا الطور بشكل رئيسي من الأكاسيد CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ويحوي نسب ضئيلة من SiO_2 والقلويات. يميل المصهور بشدة إلى التبلور وذلك بسبب وجود SiO_2 , Fe_2O_3 ، لذلك لا يحوي الكلينكر الصناعي عملياً طوراً زجاجياً، حيث تبلغ نسبة الطور الزجاجي والطور الميكروبلوري أقل من 10%^[4].

د- القلويات

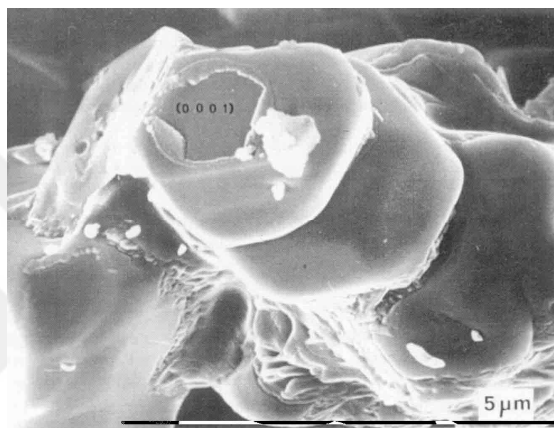
يحوي الكلينكر الإسمنتي نسبة من القلويات ($K_2O + Na_2O$) تصل إلى 2%. تدخل القلويات عن طريق المواد الخام بشكل رئيسي (الغضار) وجزئياً عن طريق الوقود. وهي تشكل بالرغم من النسبة المنخفضة مكوناً هاماً في الإسمنت البورتلندي. وتفق في أغلب الأحيان نسبة K_2O نسبة Na_2O في الكلينكر حيث تتأرجح النسبة ضمن مجال واسع $K_2O/Na_2O = \leq 4/1 - 10/1$.

يحوي الكلينكر أيضاً على نسبة من الكبريتات تصل إلى 0.2% (تحسب على شكل SO_3). تنتج هذه الكبريتات عن حرق المركبات الكبريتية الموجودة في الوقود والخليط الخام في أجواء مؤكسدة. تتفاعل الكبريتات الناتجة خلال عملية الحرق مع القلويات وتعطي كبريتات قلوية.

تتصهر الكبريتات القلوية هذه عند درجة حرارة التلبد إلا أنها لا تمتزج مع مصهور الكلينكر وتعطي بعد التبريد أطواراً مستقلة أهمها:



يعتبر K_2SO_4 ($\leq 1,0\%$) طوراً مستقلاً وهو لا يمتزج مع مصهور الكلينكر وبعد تبريد الكلينكر يتبلور بشكل متأخر عن الأطوار الأخرى ويغلف الآليت وبقية الأطوار على شكل طبقة رقيقة (شكل رقم 5)^[40,39].



الشكل رقم (5): تبلور الكبريتات القلوية على الآليت (تكبير 2000 ضعف)

يتوفر دائماً في الكلينكر الصناعي فائض من القلويات. تتحل هذه القلويات عند درجة حرارة التلبد في الطور المصهور (C_2 (A,F) , C_3A) والأطوار السيليكاتية، ويحصل توازن عند درجة حرارة معينة بين الجزء المنحل في الطور المصهور والجزء المنحل في الأطوار السيليكاتية (التوازن يتعلق بدرجة الحرارة).

عند تبريد الكلينكر وتبلور الطور المصهور (C_2 (A,F) , C_3A) تفضل القلويات أن تتركز في الطور C_3A . وهذا ما يؤثر على النشاط المائي لبلورة C_3A عند الإماهة (يزداد النشاط المائي لـ C_3A قبل طور الراحة ويتناقص بعده)^[4,2].

1-4-2-7- مركبات إضافية أخرى

كبريتات الكالسيوم اللامائية CaSO_4

يتواجد الإنهدريت II الصعب الانحلال فقط في كلينكر الإسمنت البورتلندي عندما يتوفر فائض من SO_3 بالمقارنة مع القلويات (استخدم خليط خام ووقود غنيين بالكبريت)^[39].

سولفيد الكالسيوم CaS

يظهر هذا المركب في الكلينكر المنتج حسب طريقة مولر (طريقة اسمنت- حمض كبريت) كما يوجد في الإسمنت الخبثي. يؤدي وجود سولفيد الكالسيوم في الإسمنت بنسبة عالية إلى خفض صلابة الإسمنت وإلى تآكل التسليح (يحظر استخدامه في البيتون المسلح). يمكن للسولفيد أن يتأكسد عند ظروف محدده مع الزمن إلى SO_3 (هذا يسبب انتفاخ بالكبريتات وتحطم البيتون). يتأكسد CaS في الهواء الجاف إلى $CaSO_4$ ، وبوجود الرطوبة يتحرر غاز H_2S [40].

المعادن الثقيلة

تدخل المعادن الثقيلة (من الوقود والخليط الخام) بتركيز أقل من 100 ppm. تعتبر درجة ارتباطها في الكلينكر عالية. وترتبط المعادن الثقيلة خلال عملية الإمهاء بشكل ثابت في الحجر الإسمنتي وتصبح غير قابلة للانحلال [3].

1-4-3- الخواص التقنية لأطوار الكلينكر

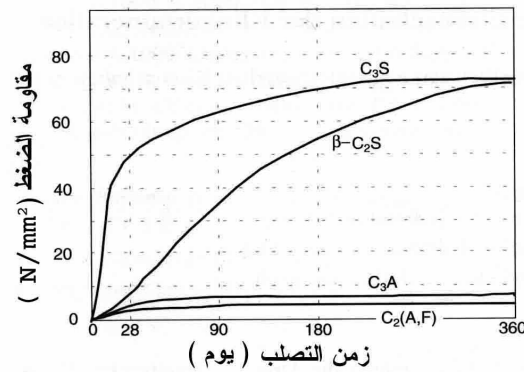
يوضح الجدول رقم (10) أهم الخواص التقنية للأطوار الرئيسة للكلينكر [33].

الجدول رقم (10): الخواص التقنية للأطوار الرئيسة في الإسمنت

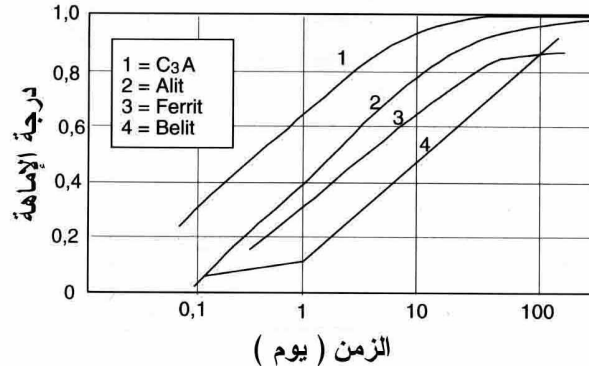
الخاصية	الآليت C_3S	البيليت C_2S	الألومينات C_3A	الفيريت $C_2(A,F)$
سرعة الإمهاء	عالية	معتدلة وتتعلق بسرعة التبريد ونسبة الأكاسيد الغريبة	عالية ويجب أن تخفض عن طريق إضافة الجبس	ضعيفة
الصلابة	صلابة أولية عالية	صلابة نهائية عالية	تشجع على الصلابة الأولية	ضعيفة جداً
حرارة الإمهاء	500 j/g	250 j/g	1340 j/g	420 j/g
معدل الانكماش عند إمهاء كاملة للأطوار النقية %	0.05	0.02	0.10	0.02
دلالات خاصة	الحامل الاساسي للصلابة في الإسمنت البورتلندي	نظائره ذات تأثير حاسم على تطور الصلابة $\alpha > \beta$	يؤثر على مقاومة الإسمنت للكبريتات	يعطي الإسمنت والكلينكر اللون الرمادي MgO يحول اللون إلى رمادي
الثباتية	تشكل كمية كبيرة من $Ca(OH)_2$ مفيد ضد الكربنة وذات تأثير سلبي من ناحية الهجوم الكيميائي	أثناء الإمهاء تتحرر كمية أقل من $Ca(OH)_2$	يتفاعل مع الكبريتات ويسبب الانتفاخ بالكبريتات	ذات مقاومة عالية للكبريتات

ونستنتج من الجدول مايلي:

- ▲ C_3S : مسؤول عن تطور الصلابة الأولية والنهائية.
 - ▲ C_2S : مسؤول عن الصلابة النهائية وتطور حرارة إمالة منخفضة.
 - ▲ C_3A : مسؤول عن الصلابة الأولية وتطور حرارة إمالة عالية.
 - ▲ $C_2(A,F)$: مسؤول عن مقاومة التآكل/ مقاومة الكبريتات.
- ويوضح الشكل رقم (6) تطور الصلابة لأطوار الإسمنت الرئيسية. كما يوضح الشكل رقم (7) درجة الإمالة لأطوار الكلينكر بالعلاقة مع زمن التصلب.



الشكل رقم (6): تطور الصلابة لأطوار الكلينكر (حسب العالم Bogue and Lerch).



الشكل رقم (7): علاقة درجة إمالة الأطوار مع زمن التصلب (حسب العالم Taylor).

و يتضح من الشكلين السابقين ما يلي:

- ◀ يعود تطور الصلابة عبر كامل زمن التصلب إلى الأطوار السيليكايتية، مساهمة الأطوار الألومينية والفريتية C_3A , $C_2(A,F)$ ضئيلة للغاية.
- ◀ درجة الإمالة كمؤشر لتقدم التفاعل، عالية للأطوار C_3S , C_3A أما الأطوار $C_2(A,F)$, C_2S فتتملك في البداية درجة إمالة منخفضة.

نستنتج مما سبق وجود علاقة معقدة بين نوع ونسب الأطوار والمواصفات التقنية للإسمنت. تشارك جميع الأطوار وبفعالية متفاوتة في تطور صلابة الإسمنت وثباتية نواتج الإماهة^[4,2].

1-4-4- حساب التركيب الطوري للكلينكر

طور العالم R.H.BOGUE عام 1929 في أمريكا علاقات تسمح بحساب أطوار الكلينكر وذلك اعتماداً على التحليل الكيميائي للكلينكر^[33].

1- كلينكر إسمنتي عادي:

$$C_3S = 4.071 CaO - 7.60 SiO_2 - 6.718 Al_2O_3 - 1.43 Fe_2O_3$$

$$C_2S = 8.60 SiO_2 + 5.069 Al_2O_3 + 1.079 Fe_2O_3 - 3.071 CaO$$

$$= 2.867 SiO_2 - 0.754 C_3S$$

$$C_3A = 2.650 Al_2O_3 - 1.692 Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.043 Fe_2O_3$$

2- كلينكر غني بـ Fe_2O_3 وفقير بـ Al_2O_3 :

$$C_3S = 4.071 CaO - 7.60 SiO_2 - 4.479 Al_2O_3 - 2.86 Fe_2O_3$$

$$C_2S = 8.60 SiO_2 + 3.379 Al_2O_3 + 2.157 Fe_2O_3 - 3.071 CaO$$

$$= 2.867 SiO_2 - 0.754 C_3S$$

$$C_3A = C_2F = 1.702 Al_2O_3 - 2.666 Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 4.766 Al_2O_3$$

$$= 2.100 Al_2O_3 + 1.702 Fe_2O_3$$

3- كلينكر إسمنتي يحوي فائضاً من CaO :

$$CaO_f = CaO - 2.80 SiO_2 - 1.65 Al_2O_3 - 0.351 Fe_2O_3$$

$$C_3S = 3.80 SiO_2$$

$$C_3A = 2.650 Al_2O_3 - 1.692 Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.043 Fe_2O_3$$

4- كلينكر إسمنتي غني بـ Fe_2O_3 وفقير بـ Al_2O_3 ويحوي فائضاً من CaO :

$$CaO_f = CaO - 2.80 SiO_2 - 1.1 Al_2O_3 - 0.702 Fe_2O_3$$

$$C_3S = 3.80 SiO_2$$

$$C_2F = 1.702 Fe_2O_3 - 2.666 Al_2O_3$$

$$C_4AF = 4.766 Al_2O_3$$

$$= 2.10 Al_2O_3 + 1.702 Fe_2O_3$$

5-1- حرق المزيج الخام والحصول على الكليinker

يتم حرق الخليط الخام إلى كليinker إسمنتي بتقنيات مختلفة وحسب التقنية المستخدمة يميز بين الحرق في الأفران العمودية والحرق في الأفران الدوارة، وحديثاً تتطور تكنولوجيا الحرق بأفران الطبقة المعجبة. طريقة الحرق في الأفران الدوارة هي الطريقة السائدة وتصنف بدورها إلى طريقة جافة وطريقة نصف جافة وطريقة رطبة^[16,40].

مناطق الفرن الدوار

يمكن تمييز المناطق التالية في الفرن الدوار غير المزود بنظام تسخين مسبق:

المنطقة	طول المنطقة %	درجة حرارة المنطقة °C
منطقة التجفيف (حسب الطريقة الرطبة)	33	→ 120
منطقة التسخين الأولي	14	100 – 550
منطقة الكلسنة	24	550 – 1100
منطقة التلبد (الحرق)	20	1100 – 1450
منطقة التبريد	8	1450 – 1380

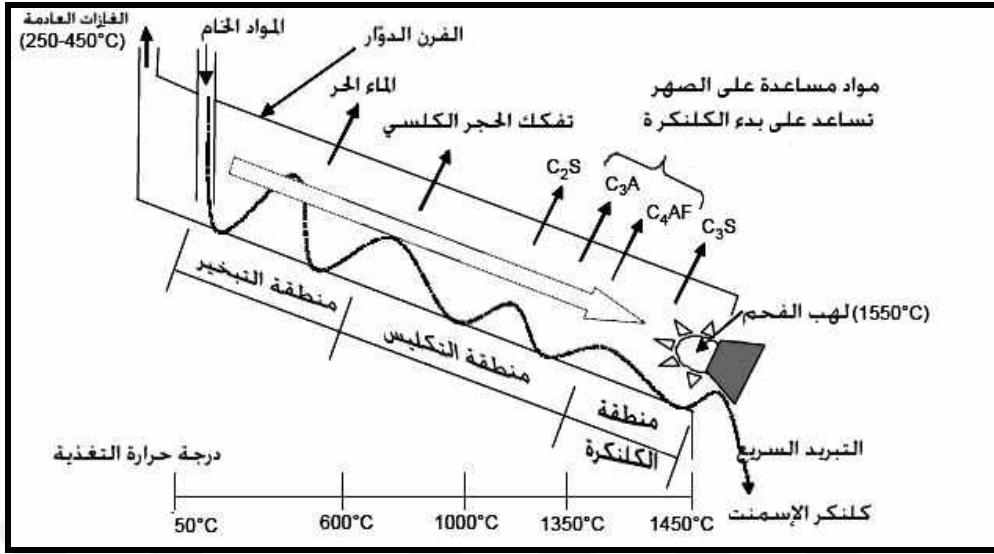
يجدر بالذكر أنه لا يمكن تحديد المناطق وفصلها عن بعضها البعض بشكل حاد وذلك لصعوبة قياس درجة حرارة غازات الاحتراق ومادة الحرق والجدران الداخلية للفرن. كما أن التفاعلات الحاصلة تتقاطع أحياناً أو تجري بشكل متواز^[18].

تتميز العمليات الفيزيائية والكيميائية التي تحدث في الأفران الدوارة بخواص هامة:

يتم التفاعل أثناء التفكيك (التكليس) في الحالة الصلبة بين CaO والأكاسيد الغضارية، والأكاسيد الحرة، وتتشكل بنتيجته السيليكات الأخفض أساسية، وألومينات حديد رباعية الكالسيوم، وجميعها عبارة عن تفاعلات أطوار صلبة.

تستخدم مركبات معدنية وبعض الإضافات الخاصة من أجل تسريع التفاعلات الكيميائية في شروط الحرق التي سماها العالمان تيماشيف وسجيف (معدنات). تنخفض حرارة تفكك CaCO_3 تحت تأثير المعدنات، كما تنخفض لزوجة الطور السائل.

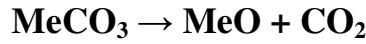
يمكن تقسيم الفرن تبعاً لدرجة الحرارة في فرن الاحتراق إلى ثلاثة مناطق بحسب التفاعل الذي يحدث في كل منطقة^[5].



الشكل رقم (8) يبين مناطق الفرن المختلفة

في المنطقة الأولى: تبدأ إزالة الماء الحر من مركبات الكاؤولين عند الدرجة (100 °C) وتنتهي بإزالة ماء التبلور عند الدرجة (700 °C).

في المنطقة الوسطى: تبدأ عند الدرجة (700 °C)، وعندها يتفكك الحجر الكلسي ويبدأ ثنائي أكسيد الكربون بالانتشار، إلى أن تصبح درجة الحرارة (900 °C) حيث تتحول جميع الكربونات إلى الأكاسيد كما يلاحظ من التفاعل الآتي:



وكذلك فإنه حتى الدرجة (900 °C) تبدأ حبيبات أكسيد الكالسيوم بالتفاعل مع حبيبات أكسيد الحديد وأكسيد الألمنيوم وأكسيد السيليسيوم حيث تتشكل فيرات وألومينات وسيليكات الكالسيوم الأحادية.

في منطقة الليونة: تبدأ المركبات الكلسية بالليونة حيث تتفاعل المواد وهي في الحالة الصلبة عند درجة الحرارة (1250 °C) وتنتهي عند الدرجة (1550 °C)، وفيها يتم تفاعل جميع المواد بعضها بعضاً في الطورين (السائل والصلب) وتتحول إلى مركبات سيليكات وألومينات الكالسيوم والحديد، أي يتم تشكل مكونات الاسمنت الأساسية (الكلنكر).

ونورد فيما يلي أهم التفاعلات الكيميائية في أثناء عملية الحرق وتشكل الكلنكر:

نوع التفاعل	التفاعل
تفكك الكربونات	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2$
ألومينات أحادية الكالسيوم	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
حديد أحادي الكالسيوم	$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$
سيليكات أحادي الكالسيوم	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{CaO}.\text{SiO}_2$
خماسي كالسيوم ثلاثي ألومينات	$5\text{CaO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} 5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3$
سيليكات ثنائية الكالسيوم	$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} 2\text{CaO}.\text{SiO}_2$
ألومينات ثلاثية الكالسيوم	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1300^\circ\text{C}} 3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
ألومينات حديد رباعية الكالسيوم	$4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1300^\circ\text{C}} 4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$
سيليكات ثلاثية الكالسيوم	$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{1450^\circ\text{C}} 3\text{CaO}.\text{SiO}_2$

بطانة الفرن الدوار

تبطن الأفران الدوارة بأحجار مقاومة للحرارة (مغنيزيتية-شاموتية-سيليكاتية) وفق مناطق الفرن المختلفة وذلك بهدف^[17]:

- 1- حماية جسم الفرن من التأثير الحراري للشعلة ولمادة الحرق (خليط الفرن)
 - 2- تخفيض الضياعات الحرارية عبر جدران الفرن (نتيجة عن الإشعاع والحمل).
- تخضع البطانة الحرارية في الفرن الدوار إلى جملة إجهادات حرارية وميكانيكية وكيميائية لذا يطلب منها مواصفات محددة: الصلابة الميكانيكية - مقاومة الحريق تحت تأثير الضغط - مقاومة التبدلات الحرارية - مقاومة كيميائية - مقاومة التمدد الحراري والحجمي - الناقلية الحرارية - مقاومة الحت - المسامية.

تختلف مدة بقاء المواد الأولية في فرن الاحتراق تبعاً لمواصفات المواد الأولية، ففي الطريقة الرطبة تصل هذه المدة إلى ما بين (200 - 300 دقيقة) بينما تتراوح في الطريقة الجافة ما بين (40 - 100 دقيقة). ويُستعمل الفحم الحجري في البلاد الأوربية وقوداً للفرن الدوار والمازوت أو

الفيول في أمريكا وروسيا الاتحادية والبلاد العربية^[3]. ونشاهد في الشكل رقم (9) صورة داخلية لفرن الإسمنت.



الشكل رقم (9): مشهد داخل الفرن

1-5-1- الطريقة الجافة

يتنمى إنتاج الكلينكر الإسمنتي حسب الطريقة الجافة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى وذلك لأسباب تتعلق باقتصاد الطاقة وتخفيض تكاليف الإنتاج. ويوضح الجدول رقم (11) الاستهلاك الحراري لطرائق إنتاج مختلفة^[2].

الجدول رقم (11): استهلاك الطاقة حسب طريقة الإنتاج

نوع الطريقة المستخدمة	الاستهلاك الحراري Kj/Kg Clinker
• الطريقة الرطبة • الطريقة الجافة:	5500 – 6000
- فرن دوار مزود بحواجز داخلية	4500
- فرن دوار مزود بمسخن أولي ذو أربع طبقات	3300
- فرن دوار مزود بمسخن أولي ذو ست طبقات + مفاعل كلنسنة (مكلسن)	3000

مواصفات الخليط الخام:

يجب ألا تزيد نسبة الرطوبة في الخليط الخام عن 1%، ويجب أن يتراوح القطر الحبيبي للخليط الخام ضمن المجال (40 - 80µm)^[19].

يدخل الخليط الخام إلى الفرن الدوار والمؤلف من إسطوانة فولاذية مبطنة بمواد مقاومة للحرارة تميل عن الأفق بزاوية ميل محددة (3.5°) وتدور حول محورها بسرعة (3 - 1.5 دورة/دقيقة) عبر إسطوانات درفلة. يتقدم الخليط الخام في الفرن نتيجةً لميل الفرن ودورانه باتجاه لهب الحراق المثبت في الطرف الآخر من الفرن (نظام حرق متعاكس). تصل

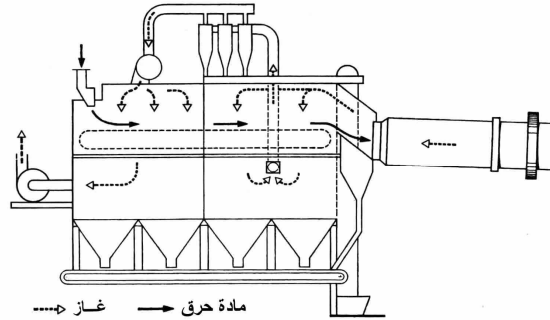
درجة حرارة غازات الاحتراق في منطقة اللهب (منطقة التلبد) إلى ($1800 - 2000^{\circ}\text{C}$) وتؤمن بالتالي درجة حرارة في مادة الحرق تصل إلى ($1400 - 1550^{\circ}\text{C}$) تكفي لحدوث تفاعلات تشكل الكلينكر بشكله النهائي.

بهدف رفع المردود الحراري للفرن وضمان حصول حمل حراري جيد في بداية منطقة التلبد (منطقة تشكل الكلينكر) يتم بناء الأفران إما طويلة أو تزود بمسخنات أولية (أنظمة التسخين المسبق)^[3].

1-5-2- الطريقة نصف الجافة

طُورت هذه الطريقة بهدف تخفيض الاستهلاك الحراري اللازم لحرق الخليط الخام بالمقارنة مع الطريقة الرطبة، تتألف منظومة الحرق من فرن دوار قصير مزود بمسخن أولي شبكي ومبرد، يدخل الخليط الخام وفق هذه الطريقة إلى الفرن على شكل كريات بقطر ($2-7\text{ mm}$) ورطوبة $(10-16)\%$ ، يتم إنتاج هذه الكريات في طبق تشكل الكريات وهو طبق دوار مزود بكاشط ومثبت بشكل مائل حيث يتم تزويد الخليط الخام الداخل إلى الطبق بالماء المضغوط.

تدخل الكريات المتشكلة إلى المسخن الشبكي المؤلف من حجرتين (حجرة تجفيف وحجرة تسخين) حيث تنتقل عبر المسخن الشبكي بواسطة سير ناقل إلى الفرن الدوار القصير وفق الشكل رقم (10) وذلك خلال زمن قدره $(20 - 30)\text{ min}$ ^[20].



الشكل رقم (10): مخطط المسخن الشبكي / طريقة نصف جافة/

تعبّر الغازات الخارجة من الفرن الدوار بدرجة حرارة ($1000 - 1100^{\circ}\text{C}$) كريات الخليط الخام في منطقة التسخين بالمسخن الشبكي بشكل عرضاني وتخرج من المنطقة بدرجة ($250 - 300^{\circ}\text{C}$) ثم تدخل بعد سحبها إلى منطقة التجفيف بالمسخن الشبكي حيث تعبّر طبقة كريات الخليط الخام ثانية وتخرج من المسخن الشبكي بدرجة حرارة بحدود ($90 - 150^{\circ}\text{C}$) إلى المرشح الكهربائي.

- ونتيجة لعبور غازات الفرن لطبقة كريات الخليط الخام في المنطقتين كليهما (منطقة التجفيف ومنطقة التسخين) ترتفع درجة حرارة الخليط الخام قبل دخوله الفرن بالمعدلات التالية :
- يخرج من منطقة التجفيف بدرجة حرارة 150°C .
- يدخل الفرن (يغادر منطقة التسخين) بدرجة حرارة $(700-800^{\circ}\text{C})$.
- تتم عملية الحرق ضمن الفرن الدوار القصير بشكل مشابه للطريقة الجافة^[3].

1-5-3- الطريقة الرطبة

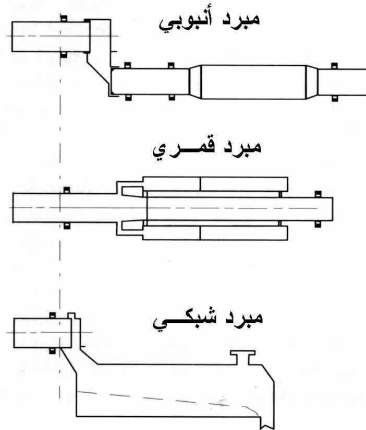
بالرغم من الاستهلاك الحراري المرتفع $5500-7100 \text{ KJ/Kg Clinker}$ أنتج عالمياً ولغاية عام 1982 حوالي (40-45%) من الإسمنت حسب هذه الطريقة، ويعود ذلك للأسباب التالية:

- سهولة قيادة العملية الإنتاجية والخبرات العملية منذ القدم بهذه التكنولوجيا.
- التجانس الجيد للخليط الخام وخصوصاً للخلائط الصعبة التجانس.
- توفر مادة خام عالية الرطوبة.
- غزارة إنتاجية عالية ومتطلبات صيانة منخفضة نسبياً.
- يُميّز حسب هذه الطريقة بين نوعين من الأفران:
- * أفران دوارة رطبة طويلة مزودة بسلاسل وحواجز تصالبيه بهدف التجانس الحراري للخليط (رفع المردود الحراري).
- * أفران رطبة قصيرة مزودة بمسخن أولي للطين الخام.
- بالرغم من التوفير الحراري الكبير الذي حققته الأفران الرطبة القصيرة المزودة بمسخن أولي للطين، لكنها لم تلق نجاحاً كبيراً، لذلك تمت العودة إلى الأفران الدوارة الرطبة الطويلة.
- وأثناء تشغيل الأفران الرطبة يجب مراعاة النقاط التالية:
- ١ نظراً لمحتوى الرطوبة المرتفع في الطحين الخام يجب ألا تقل درجة حرارة الغازات الخارجة من الفرن إلى المرشح عن $150-180^{\circ}\text{C}$ (أعلى من نقطة الندى).
- ٢ يمكن أن تتشكل حلقات من الطين في منطقة السلاسل وضمن مجال القوام اللدن للطين ($m_w = 24 - 30\%$) وهذا يقود إلى انسداد في مقدمة الفرن. يمكن تجنب ذلك من خلال تركيب سلاسل طويلة وكثيفة في هذه المنطقة^[18].

- ١ يمكن أن يؤدي تشكل الحلقات الطينية إلى حدوث تدفق غير منتظم للطين الخام في الفرن وحدث ما يعرف بموجات الطين، الأمر الذي يقود إلى تأرجحات في جودة الكلينكر المنتج وانخفاض في غزارة الإنتاج وزيادة في استهلاك الطاقة.
- ٢ يقود التجفيف الزائد للطين في منطقة السلاسل (نسبة الرطوبة عند مخرج التعبئة = 0) إلى تآكل السلاسل ويرفع من تشكل الغبار في الفرن.
- ٣ في المرحل الكهربائي يمكن لدارات المواد الضارة المغلقة أن تسيء إلى جودة الكلينكر (خفض النشاط المائي للإسمنت).
- ٤ يمكن تخفيض نسبة الماء في الطين الخام من خلال إضافة مواد مسيلة مثل المضافات اللاعضوية Na_2CO_3 و $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [2].

6-1- مبردات الكلينكر

- تلعب مبردات الكلينكر دوراً أساسياً في اقتصاد الطاقة لمنشأة الفرن وتقوم بوظيفة:
- ١ تبريد الكلينكر إلى درجة الحرارة المطلوبة.
- ٢ استعادة جزء من الطاقة المحمولة مع الكلينكر الساخن بواسطة هواء الاحتراق أو التبريد.
- تعتبر المبردات الشبكية المبردات أكثر استخداماً في صناعة الإسمنت، أما المبردات القمرية والأنبوبية فتستخدم في الأفران المتوسطة الغزارة (الشكل رقم 11) [19].



الشكل رقم (11): أنواع مبردات الكلينكر

تأثير سرعة تبريد الكلينكر على مواصفات الكلينكر والإسمنت

- تكتسب عملية التبريد في صناعة الإسمنت أهميتها وذلك للأسباب التالية :
- ١ لا يمكن ترحيل الكلينكر المتوهج بسهولة حيث يؤثر بشكل سلبي على عملية الطحن.
- ٢ تخفيض نفقات الإنتاج من خلال الاستفادة من حرارة التبريد.

٨ عملية التبريد المناسبة تحسن من جودة الإسمنت المنتج.

٨ تؤثر عملية التبريد على البنية والتركيب المنروجي للكلينكر وعلى قابليته للطحن^[2].

1-7- طحن الكلينكر للحصول على الإسمنت

تعتبر عملية طحن الكلينكر إلى إسمنت إحدى العمليات الأساسية الهامة في هذه الصناعة وهي تشكل المرحلة التكنولوجية النهائية في العملية الإنتاجية. تهدف عملية الطحن إلى رفع السطح النوعي للإسمنت بحيث يحقق عند التشغيل قدرة تفاعلية كافية.

يطحن الكلينكر إما بمفرده أو مع مضافات أخرى (رمل خبثي، رماد فلتز متطاير، سجيل زيتي، بوتسلان، مواد حشوة....الخ) إلى نعومة محددة. يضاف إلى الكلينكر قبل دخوله المطحنة الجبس/ الإنهدريت أو كبريتات أخرى بهدف تنظيم تجمد الإسمنت^[14].

يبلغ القطر الحبيبي للكلينكر المعد للطحن (10-20mm) وبعد عملية الطحن يتراوح القطر الحبيبي للإسمنت (0-100µm). يعتبر المجال الحبيبي (3-30µm) العامل الحاسم لتطور صلابة الإسمنت العادي. تساهم الأقطار الحبيبة دون 3 µm فقط في تحسين الصلابة الأولية وتتفاعل الأقطار الحبيبية أعلى من 60 µm ببطء مع الماء وتأثيرها طفيف على تطور صلابة 28 يوم. تعتبر عملية الطحن من العمليات الشديدة الاستهلاك للطاقة، لذا يجب اختيار طريقة الطحن الأكثر اقتصادية. يوضح الجدول رقم (12) استهلاك الطاقة الكهربائية لمراحل عملية إنتاج الإسمنت^[3,2].

الجدول رقم (12): استهلاك الطاقة الكهربائية خلال إنتاج الإسمنت حسب (Ellerbock & Mathiak)

المرحلة	حاجة الطاقة الكهربائية (%)
الاستخراج	5
طحن المواد الخام	24
تجانس الخليط الخام	6
حرق وتبريد الكلينكر	22
طحن الكلينكر	38
نقل وتعبئة و شحن	5

1-8- أنواع الإسمنت

الإسمنت غير القياسي: الذي لا يخضع لمواصفات عالمية موحدة إنما يخضع لمتطلبات المستهلك مثل: الإسمنت الخاص والإسمنت الطبيعي^[3].

الإسمنت القياسي: الذي يخضع لمواصفات عالمية موحدة مثل:

الإسمنت البورتلندي - الإسمنت الخبثي - الإسمنت البوزلاني - الإسمنت الألوميني - الإسمنت الكلسي^[2].

1-8-1-1 الإسمنت غير القياسي

1-1-8-1-1 الإسمنت الخاص

يحضر الإسمنت الخاص لحاجة بعض القطاعات إليه. تتراوح أنواع الإسمنت الخاص بين (6-12) نوعاً ويختلف كل نوع عن الآخر باختلاف استعماله وفيما يلي أهم أنواعه: إسمنت بناء الشوارع، الإسمنت الأبيض، إسمنت بناء الجسور، إسمنت حفريات آبار البترول، الإسمنت الشفاف، والإسمنت البورسلاني^[5].

1-2-1-8-1 الإسمنت الطبيعي

يحتوي الإسمنت الطبيعي على نسبة عالية من الكلس. يصنع من أحجار الميرجل الطبيعية (سيليكات الألمنيوم) والرمل وبعض المواد الإضافية. لا تتطلب صناعته تحضيراً للمواد الأولية فيما عدا تكسيرها ثم حرقها في أفران عادية، الأمر الذي يجعل كلفة الإسمنت الطبيعي منخفضة مما يميزه اقتصادياً عن بقية أنواع الإسمنت. يختلف تركيب الإسمنت الطبيعي باختلاف المواد الأولية الطبيعية المؤلفة له، لذلك لا يمكن توحيد قياساته.

بدأت مصانع الإسمنت الطبيعي بالإنقراض لإنتاج أنواع إسمنت أخرى تفوقها جودة^[4].

2-8-1-1 الإسمنت القياسي

1-2-8-1-1 الإسمنت البورتلندي

يتقدم استخدام الإسمنت البورتلندي جميع أنواع الإسمنت حيث ينتج بنسبة (60-70%) من إنتاج أنواع الإسمنت الأخرى، ويوجد تصنيفين للإسمنت البورتلندي حسب المواصفة الأمريكية ASTM وحسب المواصفة الألمانية DIN.

1-1-2-8-1 تصنيف الإسمنت البورتلندي حسب ASTM

يحدد النظام الأمريكي ASTM-C150 خمسة أنواع من الإسمنت البورتلندي وفق الجدول التالي:

الجدول رقم (13): يبين أنواع الإسمنت البورتلندي وفق المواصفات الأمريكية ASTM-C150

الرقم	أنواع الإسمنت البورتلندي	مكونات الإسمنت				الخواص الفيزيائية		
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	النعومة Cm ² /g	المقاومة بعد يوم Kg/cm ²	حرارة الإماهة بعد ثلاثة أيام J/g
I	عادي	50	25	12	8	3500	70	330
II	معدل	45	30	7	12	3500	60	250
III	عالي المقاومة الابتدائية	60	15	10	8	4500	140	500
IV	ذو حرارة منخفضة	25	50	5	12	300	30	210
V	مقاوم للكبريتات	40	40	4	10	3500	60	250

وفيما يلي شرحاً مبسطاً لأهم أنواع الإسمنت البورتلاندي [6,5]:

إسمنت نوع I

إسمنت بورتلاندي عادي يستعمل في كافة المنشآت التي لا يتطلب فيها استعمال إسمنت من الأنواع الأخرى الواردة أدناه.

إسمنت نوع II

إسمنت بورتلاندي معدل حيث تكون فيه نسبة ألومينات ثلاثية الكالسيوم C_3A منخفضة وتزداد نسبة سيليكات ثنائية الكالسيوم C_2S ، لذلك يُستعمل في الأعمال التي تتطلب تجمداً بطيئاً مع انخفاض في درجة الحرارة بشكل معتدل، يستعمل هذا النوع من الإسمنت في الكتل البيتونية المستخدمة في الجدران الاستنادية، وكذلك في المنشآت المغمورة في التربة التي تحتوي على نسب معتدلة من المركبات الكبريتية، لذلك تكون نسبة ألومينات ثلاثية الكالسيوم C_3A منخفضة.

إسمنت نوع III

إسمنت بورتلاندي عالي المقاومة الابتدائية الذي يحتوي على نسبة عالية من سيليكات ثلاثية الكالسيوم C_3S ونسبة منخفضة من سيليكات ثنائية الكالسيوم C_2S . يُستعمل هذا النوع في المنشآت التي تتطلب سرعة في التصلب ومقاومة ابتدائية عالية وكذلك في الأوقات الباردة لأنه ينشر حرارة مرتفعة.

إسمنت نوع IV

إسمنت بورتلاندي ذو حرارة منخفضة. يتميز بارتفاع نسبة كل من سيليكات ثنائية الكالسيوم C_2S وألومينات حديد رباعية الكالسيوم C_4AF وانخفاض نسبة ألومينات ثلاثية الكالسيوم C_3A ، لذلك يتميز بحرارة تجمد منخفضة. فيستعمل بشكل خاص في المنشآت الضخمة كالسدود لأن الحرارة العالية المنتشرة أثناء التميّه تؤدي إلى تشقق البيتون.

إسمنت نوع V

إسمنت مقاوم للكبريتات حيث يتميز بنسبة سيليكات ثنائية الكالسيوم C_2S المرتفعة (التي تقاوم تأثير المركبات الكبريتية) وانخفاض نسبة ألومينات ثلاثية الكالسيوم C_3A (التي تتأثر بالمركبات الكبريتية). ويُستعمل هذا النوع من الإسمنت في المنشآت المغمورة في التربة أو المياه الجوفية التي تحتوي على الجبس أو المركبات الكبريتية.

1-8-2-1-2- تصنيف الإسمنت البورتلندي حسب DIN

تصنف المواصفات القياسية الألمانية (DIN 1164 - 1) الإسمنت البورتلندي إلى ثلاث مجموعات رئيسية وهي^[2]:

1 - مجموعة الإسمنت البورتلندي العادي CEM-I.

2 - مجموعة الإسمنت البورتلندي المركب CEM-II.

3 - مجموعة إسمنت الأفران العالية CEM-III.

تتضمن مجموعة (CEM-III & CEM-II) أنواعاً متعددة من الإسمنت وبتسميات مختلفة وذلك حسب المواد الداخلة في التركيب. ويبين الجدول (14) أنواع الإسمنت وتركيبه حسب المواصفة القياسية الألمانية (DIN 1164 - 1) لعام 1995.

الجدول رقم (14): أنواع الإسمنت وتركيبه حسب DIN

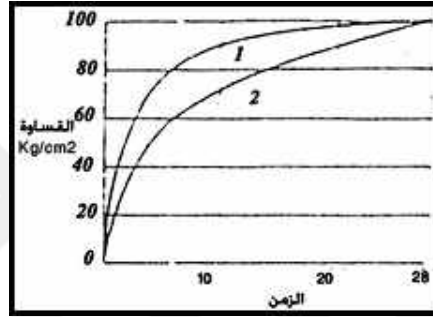
نوع الإسمنت	التسمية	الرمز المختصر	مكونات الإسمنت						مكونات ثانوية
			كلنكر بورتلندي C	رمل خبثي S	بوزلان طبيعي P	رماد متطاير V	سجيل زيتي T	حجر كلسي L	
CEM-I	إسمنت بورتلندي	CEM - I	95-100	-	-	-	-	-	0-5
CEM-II	إسمنت بورتلندي خبثي	CEM-II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM-II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	0-5
	إسمنت بورتلندي بوزلاني	CEM-II/A-P	80- 94	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM-II/B-P	65-79	-	21-32	-	-	-	0-5
	إسمنت بورتلندي رماد متطاير	CEM-II/A-V	80-94	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM-II/A-T	80- 94	-	-	-	6-20	-	0-5
	إسمنت بورتلندي سجيل زيتي	CEM-II/B-T	65-79	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM-II/A-L	80-94	-	-	-	-	6-20	0-5
	إسمنت بورتلندي رماد خبثي متطاير	CEM-II/B-SV	65-79	10-20	-	10-20	-	-	0-5
		CEM-III/A	35-65	36-65	-	-	-	-	0-5
CEM-III	إسمنت فرن عالي	CEM-III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	0-5

1-2-8-2- الإسمنتات البورتلندية الخاصة

وفيما يلي شرحاً موجزاً لأهم هذه الأنواع^[5]:

1-2-2-8-1- الإسمنت البورتلندي السريع التصلب

يختلف الإسمنت البورتلندي السريع التصلب عن الإسمنت البورتلندي العادي بسرعة تصلبه في الأيام الثلاثة الأولى، أما التصلب في الأيام المعيارية الأخرى فإنه يعتبر بطيئاً، ويمكن اعتباره إسمنتاً بورتلندياً عالي النوعية بالمقارنة مع الإسمنت العادي. والشكل رقم (12) يتضمن منحنيات تطور الصلابة للإسمنت البورتلندي السريع التصلب مقارنة مع الإسمنت العادي.



الشكل رقم (12): منحنيات تطور الإسمنت البورتلندي

1- للإسمنت البورتلندي السريع التصلب 2- للإسمنت العادي

يعتبر الإسمنت البورتلندي السريع التصلب عالمياً من الأنواع الأساسية للإسمنت النوعي (الإسمنت الخاص) وذلك بسبب انتشاره الواسع في كافة المجالات، وإنتاجه بكميات كبيرة في المشاريع الإنشائية ذات الظروف الخاصة، وقد بلغت كمية الإسمنت السريع التصلب المنتجة في الولايات المتحدة عام 1980م حوالي (15%) من كمية الإسمنت الكلي المنتج. ووصلت هذه النسبة في روسيا الاتحادية في العام نفسه إلى (20%). تدل هذه الأرقام على أهمية الإسمنت البورتلندي السريع التصلب ودوره الأساسي في البناء^[5].

1-2-2-8-1- الإسمنت البورتلندي المقاوم للكبريتات

بعد أن لوحظ أن البيتون الذي يضم الإسمنت العادي تتدهور خواصه مع مرور الزمن ويتآكل نتيجة تعرضه للمياه البحرية وللمياه الأخرى، مما دعى بعض العلماء المتخصصين في مجال صناعة الإسمنت لإجراء تجارب سمحت بوضع الأسس الفيزيائية والكيميائية التي تسبب التآكل في الطبقات البيتونية للإسمنت البورتلندي العادي. وهذه الأسس وضعت مبدأ انتقاء إسمنت خاص بحسب نوع التآكل ودرجة التأثير المعادي للماء

يمكن الحصول على الإسمنت البورتلندي المقاوم للكبريتات من الكلنكر ذي المحتوى القليل من ألومينات الكالسيوم الثلاثية C_3A ، وكمية معينة من سيليكات الكالسيوم الثلاثية C_3S . يمكن زيادة مقاومة الإسمنت للكبريتات من خلال:

زيادة نسبة المركب ألومينات حديد رباعية الكالسيوم C_4AF على حساب مركب ألومينات ثلاثية الكالسيوم C_3A وذلك من خلال إضافة فلزات الحديد بنسب محددة ومدروسة إلى خلطة المواد الأولية.

إدخال الإضافات المعدنية ذات الفعالية السطحية.

ويبين الجدول رقم (15) نسبة المجموعات والأكاسيد للإسمنت المقاوم للكبريتات:

الجدول رقم (15) نسب المجموعات والأكاسيد للإسمنت المقاوم للكبريتات

النسب المئوية %	المجموعة
35	C_3S
40	C_2S
<5	C_3A
2.3	SO_3
5	MgO
6.5	Fe_2O_3

تتميز جميع أنواع الإسمنتات المقاومة للكبريتات بنشر حرارة قليلة أثناء إِمَاهَتِهَا.

أما السطح النوعي للإسمنتات المقاومة للكبريتات يجب أن تكون عادةً محصورة ضمن المجال (2500 – 3000 سم²/غ).

1-8-2-3- الإسمنت البورتلندي البوزلاني

يحضّر الإسمنت البورتلندي البوزلاني من خلال خلط طحين من كلنكر الإسمنت البورتلندي العادي مع المواد البوزلانية أو مزجها معاً بعد طحن كل منهما. ويجب إضافة الجبس من أجل تنظيم الزمن اللازم للتصلب بحيث لا تزيد نسبة ثلاثي أكسيد الكبريت SO_3 الممثلة للجبس في الإسمنت عن 3%. أما كمية الإضافة البوزلانية إلى الكلنكر فتعتمد على فعاليتها وعلى نوعية التركيب الكيميائي للكلنكر، وتتراوح كمية الإضافة البوزلانية بين (20 – 50%).

إنّ أهم ميزة في الإسمنت البوزلاني هي تفاعل البوزلان مع نواتج الإِمَاهَة ذات القلوية العالية وتحولها إلى مركبات أكثر ثباتاً ومتانة، ويصبح البيتون المصنوع منه أقل نفاذية وزيادة مقاومة للكبريتات ومياه البحر. وكذلك لمنع أو تقليل التزهّر (Efflorescence) على السطوح الخارجية للبيتون^[2].

1-8-2-2-4- الإسمنت البورتلندي الخبثي

تتمثل فعالية ونشاط الخبث بشكله الحبيبي الذي يمثل خواص رابطة هيدروليكية، ويجب أن لا يقل السطح النوعي للإسمنت البورتلندي الخبثي عن (3000 سم²/غ)، والغاية من هذه النعومة العالية للطحن من أجل إظهار فعالية الخبث الكيميائية ورفع خواصه الفيزيائية والميكانيكية (مقاومة الإنضغاط والإنعطاف).

لا يتطلب الإسمنت البورتلندي الخبثي استهلاكاً مرتفعاً للماء في المحاليل والمزائج البيتونية، ويتميز الإسمنت البورتلندي الخبثي بمقاومات (ضغط - شد) منخفضة في الأيام الأولى البدائية للتصلب، لكنها ترتفع لاحقاً.

يستخدم كمادة رابطة مقاومة للوسط الكبريتي، ويستخدم في أرضية المشاريع الإنشائية ضد كل أنواع المؤثرات الكيميائية والفيزيائية^[2].

1-8-2-2-5- الإسمنت البورتلندي لآبار النفط

تنتج هذه الإسمنات بغرض عزل السوائل والغضاريات والغازات الجوفية، ولتقليل التوتر الذي يحصل داخل الأنابيب في عمليات الحفر ضمن آبار البترول. وتتميز أنواع الإسمنت هذه بالمقاومة العالية بعد الصب والاحتفاظ بنطاق زمن معين للتجمد (الشك) الابتدائي والنهائي^[2]. تستعمل هذه الأنواع حصراً في أعمال حفر آبار البترول لتحقيق الغايات المطلوبة منها وأهمها:

- 1- منع تلوث الطبقات المنتجة للبترول بالرواسب المائية.
- 2- في أمكنة عزل طبقات النفط عن طبقات الماء.
- 3- منع تفتت وتمزق مواسير التغليف بتأثير المياه.
- 4- تقليل التوتر الذي يحصل داخل الأنابيب الفولاذي.
- 5- سد الثقوب والشقوق والتصدعات التي يمكن أن يتسرب منها الغاز بسبب الضغط العالي.

1-8-2-2-6- الإسمنت الألوميني

اخترع الباحث J. Bied هذا النوع من الإسمنت عام 1908، وهو يتكون بشكل أساسي من ألومينات كالسيوم مختلفة التي تعطي بعد الإماهة ماءات ألومينات الكالسيوم C-A-H. يمكن استخدام الإسمنت الألوميني بشكل عام كما هو الحال في استخدام الإسمنت السيليكاتي في إنتاج الببتون العادي. ونظراً لمواصفاته الخاصة يستخدم هذا الإسمنت في تطبيقات خاصة أهمها:

- ٨ التصلب السريع حتى عند درجات حرارة منخفضة.
 - ٨ ثباتية عالية عند درجات حرارة عالية، مواصفات مقاومة الحريق.
 - ٨ الثباتية العالية ضد أنواع عديدة من الأوساط الكيميائية.
- لذلك لا يسمح في ألمانيا الاتحادية باستخدام الإسمنت الألوميني لإنتاج العناصر البيتونية الحاملة وإنتاج البيتون المسلح والمسبق الإجهاد، ويقتصر استخدامه كمادة رابطة لإنتاج المونة الإسمنتية والبيتون المقاوم للحريق^[13,12].

1-9- إِمَاهَة الإسمنت البورتلندي

يتألف الإسمنت البورتلندي من الأطوار الرئيسية الأربعة C_3S , $\beta-C_2S$, C_3A , C_4AF بالإضافة إلى منظم التجمد. سيتم فيما يلي مناقشة تفاعل هذه الأطوار مع الماء ومناقشة النواتج النهائية وعمليات التصلب. وسيتم التركيز على الأطوار الناتجة عن الإِمَاهَة والمسامية والعوامل الأخرى المؤثرة على ثباتية الحجر الإسمنتي^[5,2].

1-9-1 عمليات التصلب

يعبر مفهوم التصلب في كيمياء الإسمنت عن تحول وسط سائل إلى وسط صلب أو تحول وسط أقل صلابة إلى وسط صلب. يمكن أن تقسم عمليات التصلب هذه إلى عدة عمليات جزئية. تلعب التفاعلات الكيميائية (الإِمَاهَة, $Hydrolysis$, الحلمهة $Hydratation$, الانحلال والبلورة) دوراً هاماً خلال عملية التصلب.

وأثناء إِمَاهَة مزيج الأطوار الإسمنتية يتشكل محلول مفرط الإشباع يؤدي إلى تشكل أطوار مائية على شكل جل و/أو على شكل بلوري (البلورات متفاوتة الجودة). وخلال عملية الإِمَاهَة تؤثر بنية وتركيب المواد الداخلة في التفاعل بشكل كبير على سير التفاعلات.

تؤدي العمليات الحدودية على الحدود السطحية للأطوار إلى ترابط المنتجات الغروية لعملية التصلب وتقود إلى تشكل هيكل ثابت.

أثناء تفاعل الإسمنت البورتلندي مع الماء فإن القاسم المشترك لجميع عمليات التصلب هو تشكل نواتج إِمَاهَة ذات انحلالية أضعف من انحلالية المواد الداخلة (الأطوار)^[2].

تعريف:

(A) الحلمة Hydrolyse

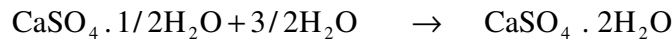
تعتبر الحلمة Hydrolysis عن تفاعل مادة كيميائية مع شوارد H_3O^+, OH^- الموجودة في الماء. فإذا حلّ مثلاً ملح AB لحمض قوي وأساس قوي بالماء فإنه يتشرد كلياً وتتشكل جنباً إلى جنب في الوسط المائي شوارد H_3O^+, OH^-, A^+, B^- ، وفي هذه الحالة لا تحصل عملية Hydrolysis. لكن إذا حلّ ملح لحمض قوي وأساس ضعيف أو لحمض ضعيف وأساس قوي فإن التفاعل يحصل مع تشكل الحمض أو الأساس السائد (حسب نوع الملح).

وكما هو معروف فإن الحموض الضعيفة والأسس الضعيفة تتشرد في الماء (تبقى على الأقل جزئياً بشكل غير منحل) لذلك يحصل عدم توازن بين جذور H_3O^+, OH^- وبالتالي تتغير درجة القلوية ويكون تفاعل المحلول إما حامضياً أو قلوياً. مثال على ذلك تفاعل سيليكات الكالسيوم Ca_2SiO_4 مع الماء .

$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow 2Ca^{2+} + SiO_4^{4-} + H_2O \rightarrow 2Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 4OH^-$$
 فحمض السيليس المتشكل حمض ضعيف جداً ويبقى بالتالي بشكل غير متشرد وهذا يؤدي إلى توفر فائض من شوارد OH^- في المحلول وبالتالي $pH \gg 7$ ويكون المحلول قلوياً^[12].

(B) الإماهة Hydratation

تعني عملية الإماهة Hydratation تراكم جزيئات الماء على رابطة كيميائية وتشكل مركب ماءات فمثلاً:



في هذه الحالة فإن ارتباط الماء ضعيف، ويأخذ مفهوم الإماهة في حالة الإسمنت مدلولاً أكبر. يرتبط تفاعل الإسمنت مع الماء باستهلاك الماء، لذا يُعبر عن هذه العملية وبغض النظر عن كيفية التفاعل وشكل ارتباط الماء مع الإسمنت بعملية إماهة^[33].

(C) العجينة الإسمنتية

هي مزيج من الإسمنت والماء.

(D) الحجر الإسمنتي

هو الشكل المتصلب والناج عن عمليات الإماهة من تجمد العجينة الإسمنتية.

1-1-9-1- أنواع التصلب

(A) تصلب هيدراتي

هو تفاعل مادة رابطة مع الماء والذي يؤدي إلى تشكل ناتج صلب، ولكن هذا الناتج لا يتصلب إذا تمت العملية بوجود فائض من الماء أو تحت الماء. مثال على ذلك تفاعل الجبس نصف الهيدرات مع الماء وتحوله إلى جبس ثنائي الهيدرات:

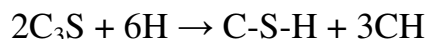


(B) تصلب مائي (هيدروليكي)

خلال هذه العملية تحصل عملية Hydrolyse لأن المواد الداخلة في التفاعل (مثلاً C_3S) مكونه من شوارد موجبة قلوية قوية Ca^{2+} وشوارد سالبة حامضية ضعيفة (SiO_4^{4-})، وخلال التفاعل مع الماء تتحطم المادة ويتم ربط الماء بشكل ثابت (Hydrataion). وخلال هذه العملية تتحرر شوارد OH^- وتسبب تفاعل قلوي لنواتج الإمهاء. لا يتراكم الماء المرتبط ببساطة على الرابطة الكيميائية بل يتفاعل كيميائياً مع الرابطة ويرتبط كيميائياً. يمكن للتصلب المائي أن يحدث أيضاً تحت الماء ونواتج الإمهاء تكون غير قابلة للانحلال في الماء. مثال على ذلك إمهاء الطور C_3S :

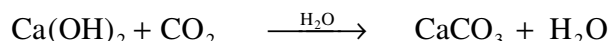


أو



(C) تصلب كربوناتي (هوائي)

يتم خلال هذه العملية امتصاص CO_2 من الهواء وربطه كيميائياً. مثال على ذلك تصلب هيدروكسيد الكالسيوم:



ونظراً لتدني مستوى CO_2 (في الهواء $\text{CO}_2 = 0,037\%$) فإن التفاعل يستمر لفترة من الزمن والملاط الكلسي يبقى لفترة زمنية طويلة قلوية، ويتفاعل ناتج التفاعل بشكل قلوي ضعيف فيما بعد [40].

1-1-9-2- النظريات التقليدية لتصلب الإسمنت

هناك نظريتان تصفان عملية تصلب الإسمنت، لكن بشكل غير كاف.

- نظرية البلورة Crystaltheorie للعالم LE – Chatelier عام 1882 .

- النظرية الغروية Kolloidtheorie للعالم Michaelis عام 1812.

تصف النظريتان كلتاهما مرحلتين من تطور إمالة الأطوار كما هو ملاحظ من الجدول التالي رقم (16)^[2]:

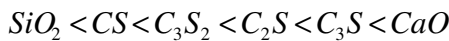
الجدول رقم (16): يصف مراحل تطور إمالة أطوار الإسمنت

النظرية المرحلة	Cristalltheorie	Kolloidtheorie
1	انحلال مكونات الكلينكر Hydrolysis و Hydratation وتشكل محلول مشبع بالماءات	تشكل كتلة أساسية غروية من ماءات سيليكات الكالسيوم وماءات سيليكات الألمنيوم وماءات سيليكات الحديد ثم تشكل جل.
2	تشكل بلورات متداخلة مع بعضها أبرة الشكل من المحلول المفرط الإشباع.	انكماش قطعة الجل نتيجة امتصاص جزيئات الإسمنت الداخلية - والتي لم تدخل بالتفاعل بعد - للماء.

1-9-2- النشاط المائي لسيليكات الكالسيوم Ca-Silicate

إن الشرط الأساسي لصلاحية أحد أنواع سيليكات الكالسيوم كمادة رابطة هو تشكل طبقات مائية متشابكة وكتيمة من C-S-H عند الإمالة^[37].

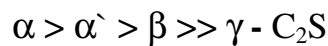
تتعلق بنية المركبات الجديدة المتشكلة من C-S-H بشروط عملية الإمالة (تركيز OH⁻ ودرجة الحرارة، والتوازن $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ الخ). عند شروط إمالة ثابتة فإن النشاط المائي لسيليكات الكالسيوم يشكل العامل الحاسم. يزداد النشاط المائي لسيليكات الكالسيوم Ca-Silicate مع ازدياد النسبة CaO/SiO_2 أي مع ازدياد القاعدية وذلك على النحو التالي:



كما تزداد الصلابة على النحو التالي: $\text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S} > \text{C}_3\text{S}_2 > \text{CS}$.

يعود اختلاف القدرة التفاعلية (النشاط المائي) إلى تنامي قدرة شوارد السيليكات SiO_4^{4-} للتكاثف على شكل متعدد.

وهنا يجدر بالذكر أنّ ازدياد القاعدية ليس بمفرده فقط المسؤول عن النشاط المائي لسيليكات الكالسيوم، فضمن أشكال C_2S هناك اختلافات حادة في النشاط المائي، حيث يزداد النشاط المائي للأشكال C_2S على النحو التالي:

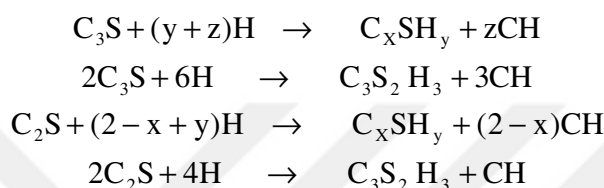


يؤدي انزياح البنية الحقيقية عن البنية المثالية لـ Ca-Silicate والتشوه الحاد في الشبكة البلورية إلى ارتفاع النشاط المائي. عندما يكون التشوه كبير في البنية البلورية فإن جزيئات الماء تدخل إلى عمق البلورة بشكل أسهل وهذا ما يفسر النشاط المائي العالي لـ $\alpha - \text{C}_2\text{S}$ والتي (من خلال

النسبة العالية من الأكاسيد الشائبة المتوضعة في الشبكة والتبريد السريع) تتفاعل بشكل أسرع من الشكل β -C₂S.

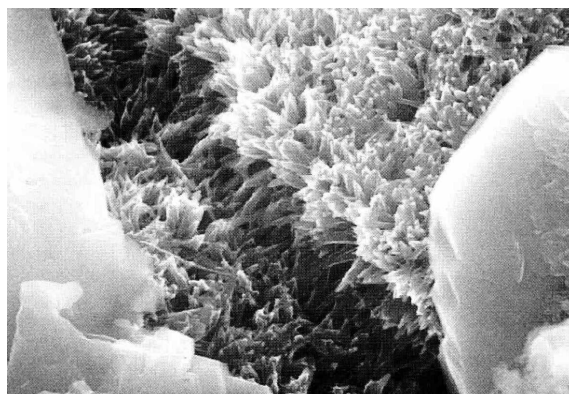
1-9-3- إمالة الأطوار السيليكاتية C₃S , β -C₂S

أثناء إمالة سيليكات الكالسيوم Ca-Silicate تتشكل سيليكات الكالسيوم المائية بتركيب كيميائي متنوع (أطوار C-S-H) بالإضافة إلى مركب هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)₂ وتشكل أطوار C-S-H حوالي 80% من الحجر الإسمنتي وتحدد بالتالي مواصفاته. تعطى تفاعلات إمالة الأطوار β -C₂S , C₃S كعلاقات عامة وفق مايلي:

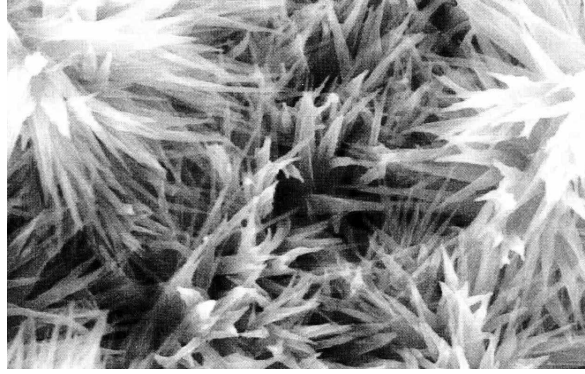


يتواجد المركب Ca(OH)₂ أو CH بعد تبلوره من المحلول فوق المشبع على شكل بلورات سداسية. أما بالنسبة لكل طور C-S-H فيميز حسب قيم y, x بين C-S-H(I) و C-S-H(II). تبلغ نسبة CaO/SiO₂ في النوع (I) القيمة 1.5 - 0.8 وفي النوع (II) تبلغ 2 - 1. مع ارتفاع النسبة CaO/SiO₂ يجب أن تتخفف قابلية الأطوار للبلورة. كتركيب وسطي في حالة التصلب الطبيعي يؤخذ التركيب الوسيط C₃S₂H₄. أما من ناحية شكل هذه الأطوار فتنضارب في المراجع العلمية المعطيات، بعضها يقول إن C-S-H (I) لها شكل الشرائح أما C-S-H (II) فلها شكل الخيوط^[37].

لقد تم ملاحظة خيوط أبرية تتشابه رؤوسها الحادة، وحسب هذا المبدأ من التشابك يمكن تفسير تنامي صلابة الببتون نتيجة إمالة الأطوار C₃S, C₂S (الشكل رقم 13، 14).

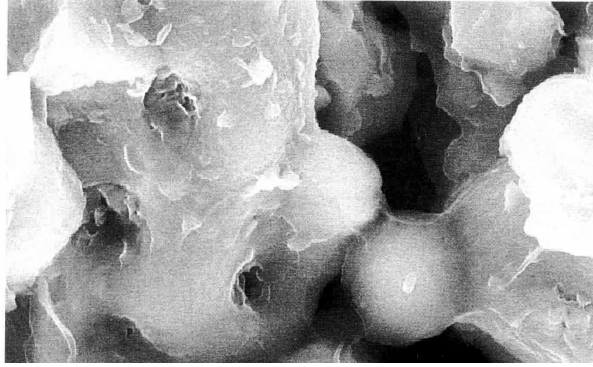


الشكل رقم (13): C₃S بعد إمالة 360 يوم. صورة بواسطة ESEM تظهر خيوط C-S-H إبرية الشكل ومتداخلة الرؤوس.



الشكل رقم (14): β -C₂S إماهة 360 يوم . صورة ESEM تظهر الخيوط الأبرية الطويلة حتى 2mm للأطوار C-S-H .
واعتماداً على نتائج اختبارات حديثة بواسطة جهاز ESEM فإن إماهة الطور C₃S تتم على النحو التالي^[2]:

- في المرحلة الأولى (الابتدائية) لعملية الإماهة تتشكل طبقة من نواتج الإماهة تغلف حبيبات الإسمنت بشكل كامل (الشكل رقم 15). تتراوح سماكة هذه الطبقة بين 20-30 nm.

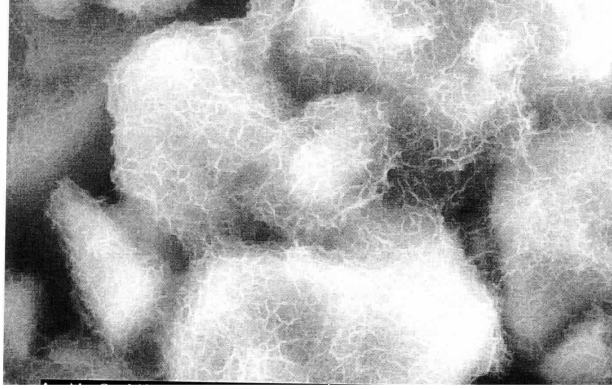


الشكل رقم (15): C₃S بعد إماهة 5 دقائق تشكل طبقة جل بسماكة 20-30 nm من نواتج الإماهة حول الحبيبات (صورة ESEM).

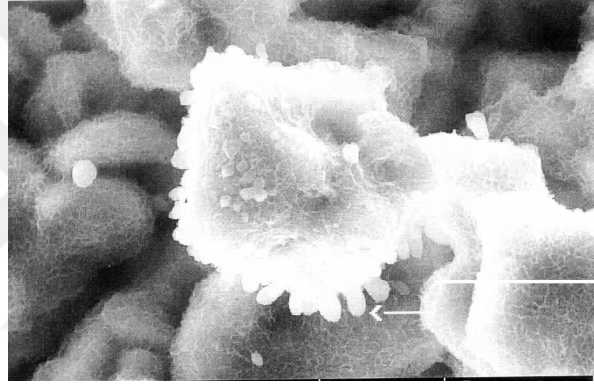
تعمل هذه الطبقة (حسب مبدأ Membrane) على عرقلة انتقال المادة بين الطور السائل والطور الصلب وينتج عن ذلك انخفاض حاد في سرعة التفاعل.

- مع استمرار عملية الإماهة تنمو طبقة الإماهة وتحتفظ بشكلها البنيوي وينخفض حجم الحبيبات.
- بعد حوالي 30 دقيقة من زمن الإماهة تتحطم طبقة الإماهة وخلال فترة 40-140 دقيقة يحصل تغير شديد في بنية هذه الطبقة حيث يتغير شكل طبقة الإماهة من الشكل المصقول إلى الشكل اللزج يتراوح بين الإبر والرقائق وذات بنية إسفنجية بسطح نوعي مرتفع 250-300cm²/gr (الشكل رقم 16). تسمح هذه البنية الإسفنجية بترباط هش بين حبيبات C₃S وهذا يؤدي إلى تسارع دخولها في تفاعلات الإماهة. تترافق هذه المرحلة بتشكيل نوى هيدروكسيد الكالسيوم.

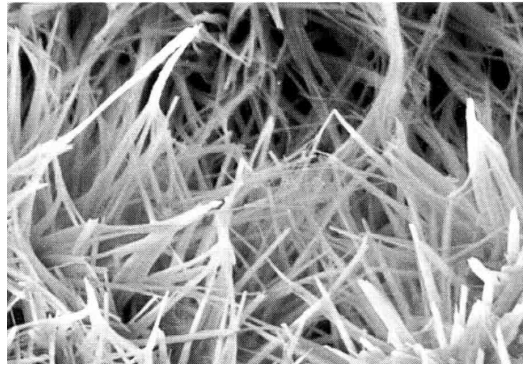
يتوضع هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 على شكل قطرات ضمن البنية الإسفنجية للطور C-S-H (أبعاد قطرات ماء الكالسيوم 500 nm الشكل رقم 17).



الشكل رقم (16): C_3S بعد إمالة 140 دقيقة : تشكل بنية إسفنجية لزجة بسماكة 20 nm



شكل 17: C_3S بعد إمالة 140 دقيقة. ضمن البنية الإسفنجية لـ C-S-H يوجد قطرات غير متجانسة من Ca(OH)_2 كنوى متشكلة - مع استمرار عملية الإمالة تتشكل حزم إبرية قصيرة من C-S-H (بطول 200-300nm وقطر 50 nm) وبلورات على شكل رقائق من هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 .
- مع استمرار عملية الإمالة تنمو الحزم الإبرية وتتعلق مع بعضها البعض ويمكن أن تصل إلى 1.5μm، لا يلاحظ مع الزمن تغير يذكر على مظهر (بنية) الأطوار C-S-H (الشكل رقم 18).

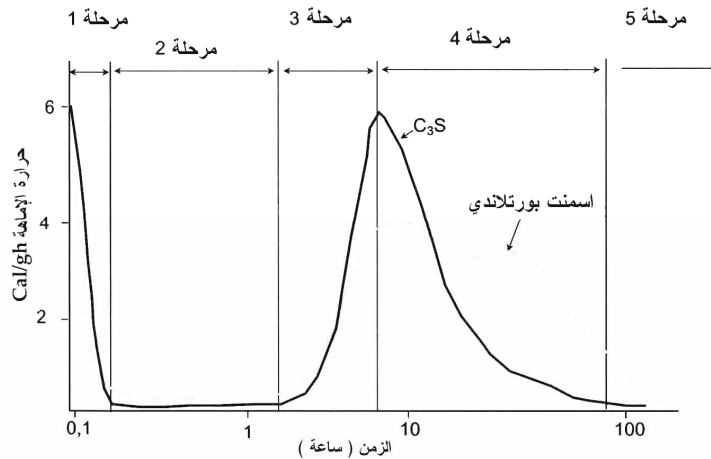


الشكل رقم (18): C_3S ، إمالة 600 يوم : تقدم الإمالة يظهر نمو أطوار C-S-H حيث تنمو حتى 1.2 μm

تتمتع أطوار C-S-H بسطح نوعي مرتفع (حسب BET 250-300 m²/g)، وضمن هيكل C-S-H تؤثر قوى تجاذب Van der Waals. تشكل النعومة العالية لنواتج الإمهاء السبب الرئيس لارتفاع الصلابة للحجر الإسمنتي، أما مسامية الجل العالية فتشكل العامل الحاسم لثباتية الحجر الإسمنتي^[2].

يقسم تفاعل C₃S مع الماء إلى خمس مراحل (الجدول رقم 17، الشكل رقم 19).
الجدول رقم (17): مراحل إمهاء C₃S.

المرحلة	حركية التفاعل	العمليات الكيميائية	التأثير على مواصفات الببتون
1- المرحلة الابتدائية	التفاعل الكيميائي هو المسيطر - التفاعل سريع -	بدء تشكل Hydrolysis وبدء انحلال الشوارد	ارتفاع درجة pH المحلول pH > 12.5
2- مرحلة الراحة	تشكل النوى هو المسيطر - التفاعل بطيء -	استمرار انحلال الشوارد	يحدد بدء التجمد
3- مرحلة التسارع	التفاعل الكيميائي هو المسيطر - التفاعل سريع -	بدء تشكل نواتج الإمهاء	يحدد زمن انتهاء التجمد وتطور التجمد
4- مرحلة التباطؤ	التفاعل الكيميائي والانتشار هو المسيطر	استمرار تشكل نواتج الإمهاء	تحدد تطور الصلابة المبكرة
5- المرحلة المستمرة	الانتشار هو المسيطر	تشكل بطيء لنواتج الإمهاء	تحدد الصلابة النهائية



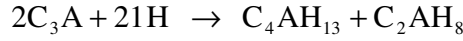
الشكل رقم (19): آلية التفاعل (بواسطة تطور الحرارة المطروحة) ومراحل إمهاء C₃S والإسمنت البورتلاندي (MINDESS, YOUNG)

- يتم تفاعل β-C₂S بشكل مشابه لإمهاء C₃S لكن بشكل أبطأ وكمية Ca(OH)₂ المتشكلة أقل .

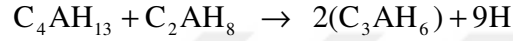
1-9-4- إماهة الطور C_3A

يعتبر الطور C_3A أسرع من جميع الأطوار الأخرى في التفاعل مع الماء. تسير عملية الإماهة بوجود كبريتات الكالسيوم بشكل متفاوت^[2].

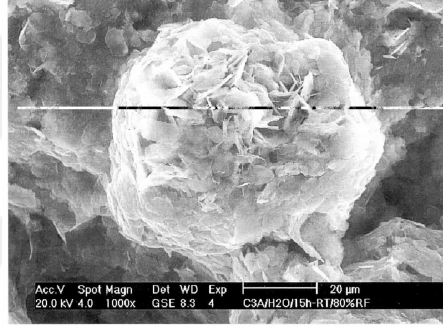
• في حال عدم توفر كبريتات يتفاعل C_3A مع الماء ويشكل ماءات ألومينات الكالسيوم على شكل رقائق ناعمة (الشكل رقم 20) هذه الرقائق تنمو بسرعة فوق المسامات المليئة بالماء وتتشابك وهذا ما يؤدي إلى تصلب فوري للمادة.



الأطوار الناتجة C_4AH_{13} , C_2AH_8 هي أطوار غير ثابتة وتتحول إلى الشكل الثابت C_3AH_6 .

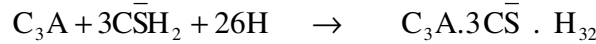


ونتيجة للتصلب المفاجئ لا يمكن تشغيل المادة.

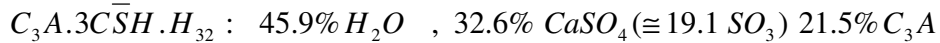


الشكل رقم (20): إماهة C_3A يلاحظ على حبيبة C_3A نمو رقائق ناعمة من ماءات ألومينات الكالسيوم ($d \approx 50nm$)

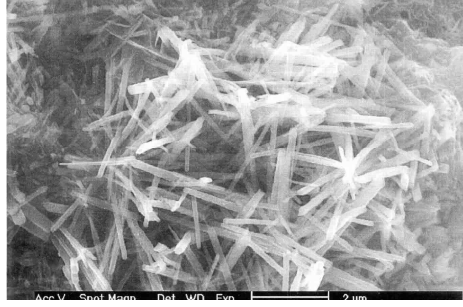
• عند إضافة SO_3 (كبريتات الكالسيوم) يحصل تأخير في التجمد بسبب تطور بنية مختلفة. يتشكل فوق حبة C_3A غلافاً من الإترنجيت (ثلاثي كبريتات ألومينات الكالسيوم) يعرقل الغلاف المتشكل حركة انتقال H_2O , SO_4^{2-} ، وعملية الإماهة اللاحقة تسير بسيطرة الانتشار (الانتشار هو العامل المسيطر)^[40].



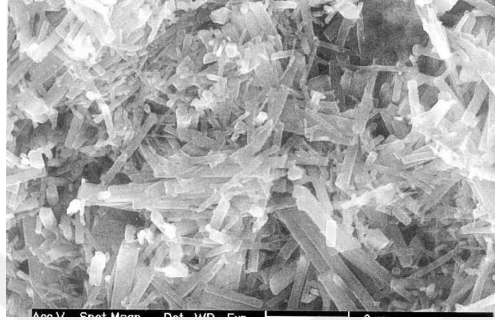
يتكون الإترنجيت من المكونات التالية:



هذا المركب - "مركب إماهة رئيس" - يعتبر ثابت ما دام هناك كبريتات متوفرة. ولأن نسبة الكبريتات في الإسمنت لا تكفي بكافة الأحوال لتحويل كامل C_3A إلى الشكل ثلاثي كبريتات ألومينات الكالسيوم (لتحويل 10% من C_3A يلزم 9% من SO_3 وهذا يطابق 11% من Gips) يتشكل إلى جانب الإترنجيت مركب أحادي الكبريتات وماءات ألومينات الكالسيوم C-A-H^[12].



الشكل رقم (21): إترنجيت إمامة بعد 75 دقيقة، عند توفر كبريتات بشكل كافٍ فإن الإترنجيت ثابت ولا يغير شكله البنيوي مع الزمن



الشكل رقم (22): إترنجيت بعد إمامة 360 يوم (صورة ESEM).

وعندما ينخفض تركيز شوارد الكبريتات عن حد معين في المحلول (يتعلق بتركيب المحلول وخصوصاً تركيز القلويات) يصبح الإترنجيت غير ثابت ويتحول إلى الشكل مونوكبريتات (أحادي كبريتات ألومينات الكالسيوم).



وعندما يكون نقص الكبريتات قوياً يتشكل عوضاً عن $C_3A \cdot \bar{C}S \cdot H_{12}$ مركب C_4AH_{13}, C_2AH_8 .

وبشكل عام وحسب النسبة $Gips/C_3A$ يمكن أن تتشكل المركبات المائية التالية:

$\bar{C}S \cdot H_2 / C_3A$	مركبات مائية ثابتة
> 3.0	(يُحصل انتفاخ بالكبريتات) ثلاثي الكبريتات + جبس
3.0	ثلاثي الكبريتات
1.0 – 3.0	ثلاثي الكبريتات + أحادي الكبريتات
1.0	أحادي الكبريتات
< 1.0	أحادي الكبريتات أو أحادي الكبريتات + C_4AH_{13}, C_2AH_8
0	C_3AH_6

يوضح الشكل رقم (23) تطور هيكل (بنية) الإسمنت البورتلندي أثناء التجمد بالعلاقة مع

القدرة التفاعلية لـ C_3A ونسبة الكبريتات (حسب Locher, Richartz, Sprung).

فعالية C ₃ A في الكلنكر	توفر الكبريتات في المحلول	فترة الإمهاء			
		< 10 min	10 - 45 min	1 - 2 hours	2 - 4 hours
الحالة I	منخفض	قابل للتشغيل	قابل للتشغيل	أقل قابلية للتشغيل	التجمد العادي
الحالة II	عالي	قابل للتشغيل	أقل قابلية للتشغيل	التجمد العادي	الارتنجيت في المسام
الحالة III	منخفض	قابل للتشغيل	التجمد السريع		
الحالة IV	منخفض جداً أو لا يوجد	التجمد السريع			
الحالة V	عالي	التجمد الكاذب			

الشكل رقم (23): إمهاء الإسمنت البورتلندي بالعلاقة مع النشاط المائي لـ C₃A ونسبة الكبريتات

يمكن لألومينات الكالسيوم C₃A أن تشكل مركبات معقدة أخرى. يتشكل إترنجيت وأحادي الكبريتات أثناء الإمهاء الطبيعية بوجود الجبس CaSO₄. تحت تأثير الكلوريدات (أملاح مزيل للصقيع) يتشكل أثناء الإمهاء بوجود CaCl₂ مركب الملح المسالم 3CaO.Al₂O₃.CaCl₂.10H₂O. وتحت تأثير CO₂ أو إضافات مسحوق الحجر الكلسي يتشكل مركب: ^[5,2]3CaO.Al₂O₃.CaCO₃.11H₂O.

5-9-1- إمهاء الطور C₄AF

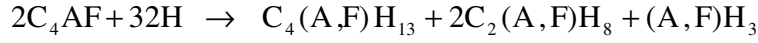
إن إمهاء الطور C₄AF عملية معقدة يصعب مراقبتها لأنه لم يتضح حتى الآن بشكل كامل بأي أسلوب يرتبط الحديد في نواتج الإمهاء.

فيما يلي سيتم عرض نموذجين لآلية إمهاء C₄AF. في النموذج الأول وحسب المراجع العلمية يتشكل إترنجيت الحديد (AFt) وأحادي الكبريتات (AFm). و سيتم في النموذج الثاني عرض نتائج اختبارات حديثة لمعهد F.A.Finger-Institut لعلوم مواد البناء/فايمر - ألمانيا. تتفاعل C₄AF بشكل مشابه لتفاعل C₃A، إلا أن التفاعل أبطأ لكن يجب أن يبطأ بإضافة مركب حامل للكبريتات.

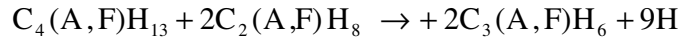
النموذج الأول Modell 1

نواتج الإمهاء للمركب C_4AF هي ماءات فيرات ألومينات الكالسيوم C-A-F-H وبشكل مشابه لإمهاء C_3A فإن نواتج الإمهاء تتعلق بنسبة SO_3 .

بغيباب SO_3 يحصل التفاعل التالي:



وتتحول المركبات غير الثابتة إلى:



وبحضور SO_3 (مثلاً الجبس) تتشكل خلال عملية الإمهاء الأطوار AFm , AFt (ألومينات فيرات ثلاثي الكبريتات، ألومينات فيرات أحادي الكبريتات).

عند إمهاء الطور C_4AF لوحده مع الجبس فإن نسبة الكلز (Ca^{2+}) لا تكفي بشكل كامل لتشكل أطوار AFm و AFt لذلك يتشكل إلى جانب هذه الأطوار المركبين $Al(OH)_3$ $Fe(OH)_3$.

النموذج الثاني Modell 2

لم يكتمل هذا النموذج بعد وينطلق من أن التفاعل البطيء C_4AF يعود إلى غسل الألومنيوم من هذا المركب. تتفاعل الألومينات مع SO_3 مشكلة إترنجيت نقياً، ويبقى في هيكل الإسمنت ولفترة طويلة حبيبات فقيرة بالألومنيوم وغنية بالحديد كما يلاحظ تواجد جل الحديد. علاوة على ذلك وانطلاقاً من الانحلالية العالية لـ SO_3 والغسل البطيء للألومنيوم من مركب C_4AF يتشكل الجبس الثانوي ضمن الهيكل أيضاً.

إن من الممكن أثناء إمهاء C_4AF أن يتشكل طور نقي من الإترنجيت إلى جانب هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$. هذه النظرية بحاجة إلى تجارب إضافية لتكتمل [2].

1-9-6 سرعة تفاعل الإسمنت البورتلندي والعوامل المؤثرة

تعبر سرعة التفاعل عن تغير التراكيز مع الزمن. تتفاوت خلال الأيام الأولى للإمهاء سرعة تفاعل أطوار الكلينكر بشكل كبير والتي تسير على النحو التالي:



وتتعلق سرعة إمهاء الأطوار بعدة عوامل أهمها مواصفات الأطوار (مثل درجة النعومة - سرعة التبريد - تواجد الأكاسيد الشائبة) وشروط عملية الإمهاء (مثل درجة الحرارة - نسبة ماء/إسمنت - نوع وزمن عملية الخلط - المسرعات ومثبطات التجمد) [7].

1-9-7- إِمَاهَة الإسمنت البورتلندي

تعتبر عملية إِمَاهَة الإسمنت البورتلندي عملية بالغة التعقيد وهي تتعلق بطبيعة الأطوار والشروط المحيطة. تقسم عملية الإِمَاهَة إلى ثلاث مراحل (الشكل رقم 24) [33,39,40].

I المرحلة

خلال الدقائق الخمس الأولى بعد مزج الإسمنت مع الماء يتفاعل الطور C_3A مع منظم التجمد (جبس - نصف ماء، لامائي AIII) وتتشكل نتيجة لذلك كمية بسيطة من الإترنجيت وهيدروكسيد الكالسيوم، وبعد انقضاء هذه الدقائق لا يتفاعل C_3A مع الماء ومنظم التجمد ويحدث ما يسمى بطور الراحة، والذي يستغرق بين 4-6 ساعة.

يصبح خلال هذه المرحلة قوام العجينة الإسمنتية شبه جامد وذلك بسبب عملية إعادة بلورة الإترنجيت وتشكل بلورات كبيرة منه، عند ذلك يبدأ الإسمنت بالتجمد. علاوة على عملية إعادة البلورة تتشكل خلال هذه المرحلة كميات ضئيلة من أطوار C-S-H .

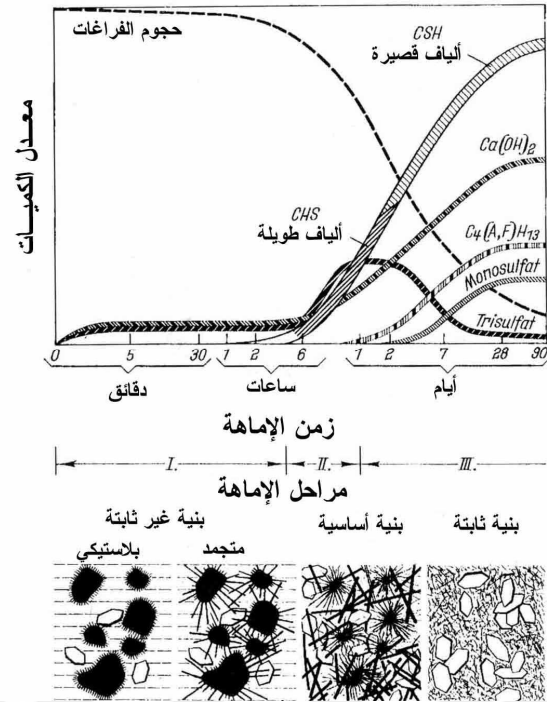
II المرحلة

بعد انقضاء طور الراحة تتسارع التفاعلات من جديد حيث يتفاعل C_3A مع الجبس ويتشكل الإترنجيت من جديد. وتنتهي هذه المرحلة بانتهاء تشكل الإترنجيت، وتأخذ العجينة شكلها الأساسي خلال 24 ساعة الأولى.

خلال هذه المرحلة تتشكل أيضاً كميات كبيرة من أطوار C-S-H على شكل خيوط طويلة (طول $2\mu m$ وقطر $2\mu m$). تمنح بلورات أطوار C-S-H بالإضافة إلى بلورات الإترنجيت (على شكل عصيات) العجينة القوام الصلب ، لكن الصلابة لا تكون عالية.

III المرحلة

مع تقدم عملية الإِمَاهَة تتشكل بلورات ناعمة من C-S-H تملأ الفراغات، بالإضافة إلى ذلك فإن نواتج الإِمَاهَة الأخرى مثل هيدروكسيد الكالسيوم وأحادي الكبريتات وأطوار $C(A,F)H$ تتراكم ضمن أطوار C-S-H وبالتالي ترتفع كثافة الشكل الأولي للهيكل الإسمنتي وتنخفض المسامات ويكتسب الإسمنت أو الحجر الإسمنتي الصلابة. وعند تأخير عملية الإِمَاهَة (إضافة مثبط تجمد) أو إجراء عملية الإِمَاهَة عند درجات حرارة منخفضة يتصلب الإسمنت بشكل أبطأ، إلا أنه يعطي صلابة أعلى. يعود ذلك إلى تشكل أطوار C-S-H أطول وذات تشابك أفضل أو يعود ذلك إلى تشكل حجر إسمنتي أكثر انتظاماً وذات إجهاد داخلي أقل.



الشكل رقم (24): تشكل الأطوار المائية وتصلب الإسمنت البورتلاندي

الفصل الثاني

تستخدم لإنتاج الإسمنت مواد معدنية أخرى إلى جانب الكلينكر، و تشارك هذه المواد في تصلب الإسمنت إما من خلال المساهمة المباشرة في تفاعلات التصلب الكيميائي أو من خلال تأثيرها النوعي على خواص الإسمنت^[40,39,33].

2-1- تصنيف المواد المضافة

تقسم هذه المواد المضافة من حيث تفاعلها المباشرة مع الإسمنت إلى^[24]:
مواد مائية كامنة - مواد خاملة (مواد خشوة) - مواد مائية (مواد بوزولانية).

2-1-1- المواد المائية الكامنة

تملك هذه المواد بعد طحنها القدرة على التفاعل بمفردها مع الماء حيث تشكل نواتج إماهة كلسية صلبة، ويتم هذا التفاعل ببطء شديد. وللاستفادة تقنياً من هذه الخاصية تضاف لهذه المواد منشطات قلوية/حمضية بهدف تسريع التفاعل.

من هذه المواد **خبث أفران صهر الحديد** والذي يتشكل كالتالي: يتم إضافة كربونات الكالسيوم في أثناء صناعة الصلب لاستخراج الحديد من خاماته، وعند درجة حرارة مرتفعة للحصول على مصهور، فيتحد أكسيد الكالسيوم الناتج من تفكك كربونات الكالسيوم مع المواد الترابية والحاوية على مادة الحديد الخام، وهي عبارة عن: مركبات سيليسية، وألومينية، ومركبات ثانوية أخرى لتكوّن الخبث. ومن المعلوم بأن كثافة الخبث أقل من كثافة الحديد بمرتين ونصف، وهذا يفسر أسباب توضع الخبث فوق طبقة مصهور الحديد في أفران الصهر (الأفران العالية) مما يسهل عملية فصلها وعزلها، ويدعى الخبث الناتج بخبث الحديد. يخرج مصهور الخبث من الفرن العالي بدرجة حرارة $^{\circ}\text{C}$ (1350-1500)، ويبرد بشكل سريع بواسطة حزم من الماء المضغوط بحيث يتحول بسرعة عالية إلى كريات بقطر (3-5) mm ويتزجج. يتعلق تركيب الخبث بالتركيب الكيميائي لخامات الحديد وبطبيعة مضافات التعدين (فحم -دولوميت أو كلس). يتراوح وسطياً التركيب الكيميائي للخبث وفق الجدول التالي مقدراً بالنسبة المئوية الوزنية^[49]:

CaO+MgO	47 %
SiO ₂	35 %
Al ₂ O ₃	12 %

ومن خلال التنشيط القلوي للخبث الذي يوفره الإسمنت البورتلندي يمكن للخبث أن يتصلب في مجال زمني مناسب، ويشكل أطواراً مائية مشابهة لأطوار نواتج إماهة الإسمنت.

و نظراً لتعلق الخواص المائية للخبث بالحالة الزجاجية يجب الحفاظ على أعلى نسبة من الخبث في هذه الحالة أثناء عملية التبريد.

يمكن إضافة الخبث حسب نوع الإسمنت وفق المواصفة الأوروبية EN 197 بالنسب التالية كما هو موضح في الجدول رقم (18).

الجدول رقم (18): نسب إضافة الخبث في أنواع الإسمنت (حسب المواصفة EN 197)

نوع الإسمنت	التسمية	الاختصار	نسبة الرمل الخبثي (نسب وزنيه)
CEM II	إسمنت بورتلاند خبثي	CEM II/A-S	6 – 20
		CEM II/B-S	21 – 35
CEM III	إسمنت فرن عالي	CEM III/A	36-65
		CEM III/B	66-80
		CEM III/C	81-95
CEM V	إسمنت مخلوط	CEM V/A	18-30
		CEM V/B	31-50

2-1-2- مواد الحشوة (المواد الخاملة)

تعتبر مضافات الطحن مثل الحجر الكلسي ومسحوق الكوارتز مواداً خاملة (Inert) أو مواد شبه خاملة. وأثناء إمالة الإسمنت لا تتفاعل أو تتفاعل بمعدل ضئيل مع مكونات الإسمنت وتعرف بذلك "كمواد حشوة".

تقوم مواد الحشوة في الإسمنت بوظيفة "ملئ الفراغات" بين حبيبات الإسمنت. يزداد حجم الفراغات بين حبيبات الإسمنت كلما ضاق التوزيع الحبيبي للإسمنت.

مواد الحشوة تعمل على خفض الفراغات وبالتالي تتناقص كمية الماء اللازمة للتشغيل كما تتحسن المقدرة على حفظ الماء وتنخفض كمية نواتج الإمالة (C-S-H) اللازمة. وبالتالي تعمل على خفض معدل المسامية الشعرية إلى القيمة المناسبة للصلابة والديمومة.

مواد الحشوة هي مواد لاعضوية طبيعية أو صناعية تملك توزيعاً حبيبياً يحسن من مواصفات الإسمنت. تصلح أنواع مساحيق الأحجار المطابقة للمواصفة الألمانية DIN 4226 جميعها لأن تكون مواد حشوة. انطلاقاً من أسباب تتعلق بتكاليف الطحن لا تستخدم اليوم سوى مساحيق الأحجار السهلة الطحن مثل الحوار والحجر الكلسي (يستخدم الحجر الكلسي عند ارتفاع نسبة مادة الحشوة عن 5%). يجب أن يحقق الحجر الكلسي المستخدم كمادة حشوة ولأسباب تتعلق بمقاومة الصقيع المواصفات الإضافية التالية^[13]:

◀ ألا تتخفض نسبة CaCO_3 عن 75% (نسب وزنية).

◀ ألا تزيد نسبة MgO عن 5%.

◀ ألا يزيد امتصاص أزرق الميثيلين عن 1.20% (وزناً) وهو مؤشر لنسبة الغضار في الكلس.
◀ ألا يزيد محتوى الكربون العضوي الكلي (Total Organic Carbon) TOC عن 0.2% (وزناً).

يملك الحجر الكلسي تأثيراً قوياً كمادة حشوة وذلك بسبب سهولة طحنه (أسهل من طحن الكلينكر) فأثناء الطحن المشترك يعطي توزيعاً حبيباً عريضاً ويدخل بين حبيبات الإسمنت ويملأ الفراغات. علاوة على ذلك يمكن أن يتفاعل كربونات الكالسيوم مع C_3A الموجود في الكلينكر أثناء عملية الإماهة وبشكل مركب مونوكربونات $(C_3A.CaCO_3.11K_2O)$ ، كما يمكن أن يتشكل الإترنجيت. هذه التفاعلات طفيفة ولا تلعب دوراً هاماً. يمكن لمساحيق الحجر الكلسي أن تستخدم في إنتاج الإسمنت الكلسي البورتلندي بنسب تتراوح ضمن المجال 6-35% وزناً حسب المواصفة الأوروبية EN197.

2-1-3- المواد البوزولانية

تعود تسمية البوزولان إلى الرماد البركاني لمنطقة Pozzuolie بالقرب من مدينة نابولي بإيطاليا، واستخدم هذا الرماد في القرون الوسطى كمادة بناء. وتعتبر البوزولانات طبيعية إذا استخدمت بعد تجفيفها عند درجات حرارة حتى $150^{\circ}C$ ، أما البوزولانات المعالجة عند درجات حرارة أعلى فتعتبر بوزولانات صناعية. لذلك يمكن تصنيف البوزولان بحسب المنشأ إلى نوعين أساسيين طبيعيين وصناعيين [49].

البوزولان الطبيعي

يكون على الأغلب من مصدر بركاني أو ترسبي.

◀ **البوزولان البركاني:** تتميز هذه الإضافات باحتوائها على كميات كبيرة من SiO_2 وماء التبلمور وكميات قليلة من الأكاسيد الأخرى.

◀ **أما البوزولان الترسيبي:** فهو عبارة عن مواد غنية بالسيليكا والألومينا مثل: الزجاج البركاني، والزيوليت، والمواد الترسيبية الطينية. إن هذه الأنواع من الترسبات سريعة التفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم، لذلك فإنها تحتاج إلى كميات كبيرة من الماء عند مزجها مع الإسمنت وعند انحلال هذه الإضافات مع الماء، فإنها تشكل محلولاً غروباً متجانساً. يتميز البوزولان الترسيبي بأنه يحتوي على 25% من ثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 وأن فعالية هذا البوزولان تأتي من فعالية SiO_2 ووجود القليل من القلويات [33].

البوزلان الصناعي

ويمثل هذا البوزلان بشكل أساسي النفايات الصناعية والغضار المحروق والرماد الناتج عن احتراق الفحم ومواد أخرى. ويملك البوزلان التركيب الوسطي التالي:

LOI	MgO + CaO	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	SiO ₂
10% تقريباً	1 - 3%	15-30%	35 - 60%

وتتحدد الفعالية البوزلانية بكمية أكسيد الكالسيوم المثبتة من قبل المادة البوزلانية بوجود الماء كوسط للتفاعل. وتأتي الفعالية من البنية المسامية والتركيب البلوري للبوزلان التي تمنحه قدرة عالية على التفاعل.

وأهم العوامل التي تؤثر على فعالية البوزولان هي:

- 1- نعومة الحبيبات التي تحدد فعالية الفلزات الأساسية في البوزولان، والتي تلعب دوراً أساسياً في انحلال أو سرعة انحلال السيليكا في المحلول.
- 2- كمية الكلس الموجودة واللازمة للهجوم على وحدات البوزولان المنحلة.
- 3- المعالجة الحرارية وعلاقتها بنوعية البوزولان المستعمل.
- 4- تواجد القلويات في البوزولان مما يزيد من فعالية هذه المادة على ألا تتجاوز الحدود المسموح بها، حيث أن القلويات تعمل على زيادة الانحلالية وبالتالي على سرعة الهجوم الكيميائي.
- 5- وجود خلأط مختلفة من البازلت والكلس مع كمية من الماء المتبلور تعمل على زيادة فعالية البوزلان المضاف إلى الإسمنت.

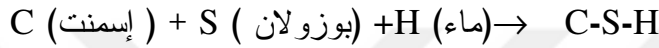
وفيما يلي جدولاً يبين التركيب الكيميائي لبعض الإضافات البوزلانية النشطة.

الجدول رقم (19): التركيب الكيميائي لبعض الإضافات البوزلانية الفعالة

الإضافة	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	الرماد %
تربيل	78.8	10.0	2.9	2.1	0.2	0.3	5.3
دياتوميت	84.9	3.0	1.2	2.1	0.4	0.3	7.7
أوبوكا	81.1	7.0	4.1	1.6	1.2	0.4	3.9
كليجا	75.2	13.2	4.7	1.4	0.9	0.7	2.5
طف بركاني	66.0	11.9	1.5	5.8	0.6	0.5	11.1
بيمزا (طور زجاجي)	67.3	15.9	3.0	3.4	0.9	0.2	3.4
تراس (طور غير زجاجي)	69.3	12.4	2.5	1.7	0.4	--	8.1
نفايات صناعية	45.6	38-20	5.2	6-3	3-0.5	3-1	10-3

لا تملك المواد البوزولانية الحامضية - على نقيض الخبث القلوي - خواصاً مائية مباشرة، أي لا يمكنها خلال عملية الإماهة بشكل منفرد أن تعطي نواتج إماهة قادرة على التصلب، يعود ذلك لفقرها بأكسيد الكالسيوم، ولهذا السبب تحتاج هذه المواد إلى مشاركة مادة أخرى (الإسمنت مثلاً) التي تُحرر هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 خلال عملية الإماهة من أجل تشكيل نواتج إماهة قادرة على التصلب.

خلال عملية الإماهة المشتركة للبوزولان والإسمنت يتفاعل البوزولان (SiO_2) مع هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 المتحرر من إماهة الإسمنت ويعطي أطوار C-S-H قادرة على التصلب:



يحتوي البوزولان إلى جانب أكسيد السيليسيوم الفعّال $[\text{SiO}_4]^{4-}$ أيضاً أكسيد الألمنيوم الفعّال $[\text{AlO}_2]^-$ والذي يمكنه التفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 المتحرر من إماهة الإسمنت معطياً أطواراً مائية قادرة على التصلب مثل ماءات ألومينات الكالسيوم C-A-H.

وكمؤشر لفعالية البوزولان يجوز اعتماد مساهمة البوزولان في تطور الصلابة للمونة الإسمنتية أو البيتون بالمقارنة مع مساهمة مادة خاملة، ولا يكفي مؤشر الصلابة هذا عملياً لتقييم فعالية البوزولان لأن المادة الخاملة ومن خلال ما يعرف " أثر ملئ الفراغات " يمكن أن تساهم في رفع الصلابة، لذلك لا يعطي مؤشر الصلابة تقييماً حقيقياً للفعالية الكيميائية للبوزولان.

وتقاس قدرة التفاعل الكيميائي للبوزولان طبقاً للمواصفة الأوروبية EN 197-1 اعتماداً على نسبة ثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 الفعّال الذي يجب ألا يقل عن 25 % عند استخدامه في صناعة الإسمنت. كما يمكن اعتماد قدرة ربط الكلز كمؤشر على الفعالية الكيميائية للبوزولان. تقاس هذه الخاصية على مزيج من البوزولان وهيدروكسيد الكالسيوم (محلول معلق) وذلك من خلال تحديد نسبة هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 الحر بعد زمن تفاعل محدد، وبهذه الطريقة يمكن مقارنة فعالية بوزولانات مختلفة. مؤشر " قدرة ربط الكلز " مُوصَّف عالمياً باسم اختبار البوزولانية في المواصفة العالمية ISO R 863 والمواصفة الأوروبية EN 196-5.

ومن أهم المواد البوزولانية:

2-1-3-1- السجيل الزيتي المحروق

السجيل الزيتي هو صخر رسوبي واسع الانتشار في العالم ويتكون من جزء عضوي وجزء لاعضوي. يشكل الجزء العضوي حوالي (5-65) % من السجيل الزيتي أما الجزء

اللاعضوي فيتكون بشكل رئيسي من: مكونات غضارية وكوارتز وفلدسبات ونسب متفاوتة من مركبات تحوي أكسيد الكالسيوم CaO (مثل الكالسيت مع نسب ضئيلة من الدولوميت والجبس). يملك الرماد الناتج عن الحرق عند الدرجة 800 °C خواصاً مائية ويستطيع التصلب بعد إمائه مع الماء. تعود الخواص المائية للسجيل الزيتي المحروق لوجود المركبات: سيليكات ثنائية الكالسيوم C₂S - أحادي ألومينات الكالسيوم CA - ثنائي أكسيد السيليسيوم الفعّال SiO₂. لذلك يملك السجيل الزيتي المحروق إلى جانب الخواص المائية (وجود C₂S و CA) أيضاً خواصاً بوزولانية (وجود SiO₂ الفعّال ، الجدول رقم 20).

الجدول رقم (20): التركيب الكيميائي لسجيل زيتي محروق (نسب وزنية)

المكون	النسبة المئوية الوزنية
SiO ₂	12-15
Al ₂ O ₃	5-16
Fe ₂ O ₃	6-7
CaO	18-60
MgO	1-4
Na ₂ O + K ₂ O	1-2
SO ₃	10-5

ولاستخدام السجيل الزيتي المحروق في صناعة الإسمنت كمادة مضافة للكلينكر يشترط أن يعطي الملاط النظامي بعد تخزينه لمدة 28 يوماً في جو رطب صلابة لا تقل عن 25 N/mm². تستخدم أنواع السجيل الزيتي المحروق ذات النسبة المرتفعة من أكسيد الكالسيوم CaO بعد إضافة نسب من الكلينكر الإسمنتي في إنتاج الكلس المائي ومواد رابطة مائية أخرى^[40,39].

2-3-1-2 هباب السيليكا

يعرف هباب السيليكا أيضاً بـ Silica أو Microsilica أو Silicafume وهو بوزولان عالي النشاط ومادة حشوة جيدة. يستخدم هباب السيليكا في إنتاج البيتون الخاص (بيتون عالي المقاومة وضعيف النفوذية). يتكون هباب السيليكا من سيليس غير متبلور SiO₂ Amorph فائق النعومة وهو مخلف ينتج عن صناعة السيليسيوم وسبائكه في أفران الأقواس الكهربائية. يتم إرجاع الكوارتز أثناء معالجة الكوارتز مع الفحم وخامات الحديد أو خامات معادن أخرى حيث تتشكل سبيكة Si - Fe . يتشكل أول أكسيد السيليسيوم SiO على شكل كريات ميكروية من SiO₂. يتعلق التركيب الكيميائي لهباب السيليكا بطبيعة ونوع المواد الخام المستخدمة في فرن القوس الكهربائي وتقع نسبة أكسيد السيليسيوم SiO₂ في هباب السيليكا ضمن المجال % (80-98) كما هو ملاحظ من الجدول رقم (21). يتشكل هباب السيليكا من حبيبات كروية بأقطار (0.1 - 0.2)µm ويملك

سطحاً نوعياً مرتفعاً $8000 - 24000 \text{ cm}^2/\text{gr}$ (حسب طريقة BET). يتفاعل هباب السيليكا أثناء الإماهة المشتركة مع كلينكر الإسمنت البورتلندي مع هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 الناتج من إماهة الإسمنت ويشكل الطور المائي C-S-H. عالمياً تعد الولايات المتحدة الأمريكية وكندا والنرويج المنتج الأساسي لهباب السيليكا وهو يسوق إما على شكل جاف أو على شكل محلول مائي معلق (Slurry).

الجدول رقم (21): التركيب الكيميائي لأحد أنواع هباب السيليكا

المكون	النسبة المئوية الوزنية
SiO_2	93- 96
Al_2O_3	0.1 – 1.5
CaO	0.1 – 0.5
Fe_2O_3	0.1 – 0.5
MgO	0.5 – 0.6
K_2O	1.0 – 1.2
Na_2O	0.1 – 0.3
L.O.I	1.4 – 2.1

يتواجد في المواصفة الأوروبية EN 197 إسمنت بورتلندي مع هباب السيليكا تحت اسم Portland Silica Cement، الذي يحتوي على نسبة من هباب السيليكا ضمن المجال % (6-10). كما يمكن استخدام هباب السيليكا أيضاً في إنتاج الإسمنت المخلوط^[33].

2-3-1-3- الرماد المتطاير

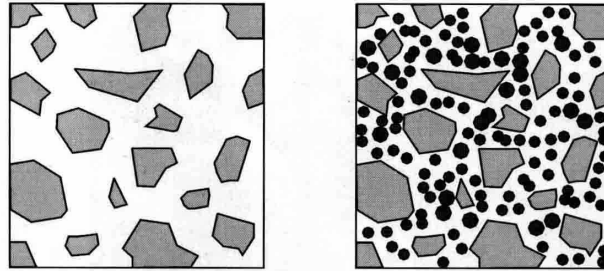
ينتج الرماد المتطاير أو ما يسمى رماد الفلتر المتطاير "SFA" كمخلف لحرق الفحم الحجري في محطات الطاقة الكهربائية. يخرج الرماد الناتج مع غازات الاحتراق ويفصل في مرشحات كهربائية بنسبة تتراوح بين 85 – 90%. يتكون الرماد من حبيبات كروية الشكل، وغالباً ما تكون زجاجية وتمتاز بنسبة عالية من أكسيد السيليسيوم SiO_2 وأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 . يبلغ القطر الحبي للرماد المتطاير حتى $100\mu\text{m}$ ، ويملك سطحاً نوعياً عالياً بحدود $2000 - 6000 \text{ cm}^2/\text{gr}$ (حسب طريقة Blain).

يمكن أن تصل كمية الرماد الناتجة يومياً في محطات القوى الحديثة باستطاعة 700 MW إلى 1000 t/d. يوضح الجدول رقم (22) التركيب الكيميائي لأحد أنواع الرماد المتطاير الألمانية (منطقة الرور).

الجدول رقم (22): التركيب الكيميائي لرماد SFA ألماني (نسب وزنيه)

النسبة المئوية الوزنية	المكون
40 – 55	SiO ₂
23 – 35	Al ₂ O ₃
5.0-17	Fe ₂ O ₃
1.0-8.0	CaO
0.8-4.8	MgO
1.5-5.5	K ₂ O
0.1-3.5	Na ₂ O
0.5-1.3	TiO ₂
0.1-2.0	SO ₃

يُظهر SFA توزيعاً حبيباً جيداً وذو مجال واسع (0.1–400) ميكرومتر وهي بالتالي أنعم من كلينكر الإسمنت المطحون، لذلك وبالإضافة إلى نشاطها البوزولاني تملك خاصية "ملئ الفراغات" بين حبيبات الإسمنت والحصىات (الشكل رقم 25) و بالتالي ترفع من كتامة البيتون وتحسن من الصلابة.



الشكل رقم (25): بدون رماد (يساراً) ومع رماد (يميناً)

تبلغ نسبة الطور الزجاجي في الرماد وهو المسؤول عن الفعالية بحدود 80%، لكن هذه النسبة تتأرجح بشكل حاد حسب أسلوب الحرق وذلك على النحو التالي:

◀ حرق جاف (درجة حرارة الاحتراق 1100-1300 °C) تبلغ النسبة 44-80%.

◀ حرق صهر (درجة حرارة الاحتراق 1500-1700 °C) تبلغ النسبة 82-98%.

ينتج عن الإماهة المشتركة للرماد المتطاير والإسمنت أطواراً مائية C-S-H قادرة على التصلب وذلك نتيجة لتفاعل الرماد مع هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)₂ الناتج عن إماهة الإسمنت، إلا أن هذه الأطوار تملك نسبة C/S أقل بكثير من مثيلاتها الناتجة عن إماهة الإسمنت البورتلندي. لهذا السبب تزداد درجة ارتباط الكلس مع ارتفاع نسبة الطور الزجاجي، كما أن إضافة الكبريتات تحسن من درجة ارتباط الكلس^[33].

تتوفر حسب المواصفة الأوروبية EN 197 ثلاثة أنواع من الإسمنت يمكن أن تحوي البوزولان:

- ◀ إسمنت بورتلندي مخلوط بنسب رماد متطاير % (0 - 28).
- ◀ إسمنت بورتلندي مخلوط مع الرماد المتطاير بنسبة رماد % (10-28).
- ◀ إسمنت بوزولاني مخلوط مع الرماد المتطاير بنسب رماد حتى % (40).

2-1-3-4- رماد قشور الرز

يحتوي الرماد الناتج عن حرق قشور الرز ما يزيد عن 90% من ثنائي أكسيد السيليسيوم

SiO_2 ونسب ضئيلة من أكسيد البوتاسيوم K_2O وآثار من CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO .

يبقى ثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 في حالة عديم الشكل Amorph عندما لا تزيد درجة حرارة الحرق عن 600°C ، وهو يتواجد في هذه الحالة على شكل حبيبات ناعمة غير منتظمة وتملك قدرة تفاعل بوزولانية عالية. عند الحرق تتشكل عند درجات حرارة مرتفعة نظائر بلورية لثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 مثل Cristobalit و Tridymit وتنخفض بالتالي القدرة البوزولانية للرماد^[33].

2-1-3-5- الغضار المكلسن

عند تسخين الخامات الغضارية وخصوصاً Kaolinite و Illite و Montmorillonite إلى درجات حرارة $550-800^\circ\text{C}$ يتبخر الماء المرتبط وتتحطم الشبكة البلورية للخامات الغضارية إلى شبه شبكة Amorph تتكون بشكل رئيسي من SiO_2 , Al_2O_3 ، الفعّالين كيميائياً والمسؤولين عن التصلب البوزولاني. تتعلق درجة حرارة كلسنة الغضار بتركيب الغضار وتقع ضمن المجال الحراري $600-900^\circ\text{C}$ عند إجراء عملية الكلسنة عند درجات حرارة منخفضة فإن الغضار لا يتفكك بشكل كامل، أما عند درجات حرارة مرتفعة فتتشكل مركبات جديدة مستقرة لا تملك مواصفات بوزولانية (مثل Mullit). الجدول رقم (23) يوضح التركيب الكيميائي لبعض أنواع الغضار. ونظراً لارتفاع نسبة Al_2O_3 الفعّال في الغضار تتشكل خلال التفاعلات البوزولانية إلى جانب ماءات سيليكات الكالسيوم (C-S-H) أيضاً ماءات ألومينات الكالسيوم (C-A-H)^[33].

الجدول رقم (23): التركيب الكيميائي لبعض أنواع الغضار.

المكون	النسبة المئوية الوزنية
SiO_2	45- 55
Al_2O_3	10 - 40
Fe_2O_3	1 - 3
CaO	< 1
MgO	< 1 - 15
$\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$	2 - 20
H_2O	5 - 16

2-1-3-6- الزيوليت الطبيعي

2-1-3-6-1- لمحة عن الزيوليت

الزيوليت هو اصطلاح إغريقي قديم يعني (الحجر الذي يغلي). وقد اكتشف الزيوليت عام 1756م، وتم تحديد أكثر من 50 نوع من الزيوليت لكنه لم يتم التعرف على ركائز كامنة في الصخور الرسوبية تستحق الاستثمار من الزيوليت حتى العام 1950م. ومنذ ذلك الحين تم تسجيل أكثر من 2000 تواجد لهذه المواد ومن قبل 40 دولة، وبسبب الخواص الفيزيائية والكيميائية الفريدة له فقد تم الاستفادة من الزيوليت في أكثر من 12 دولة على الأقل^[8].

وجد للزيوليت الطبيعي استخدامات في العمليات الصناعية المتنوعة، لكن الاهتمام الأعظم في السنوات الأخيرة كان في مجالات الزراعة ومعالجة المياه. إنّ استخدام الزيوليت يعتمد بشكل قوي على الخواص الكيميائية والفيزيائية التي بدورها نتائج مباشرة لتركيبه الكيميائي وبنية البلورية. وعلى الرغم من أن معظم الاستخدامات الزراعية تستفيد بشكل خاص من التبادل الكاتيوني أو امتزاز الغاز أو خواص الإمهاء، يجب الأخذ بعين الاعتبار حجم وشكل الجزيء ومسامية تجمعات الزيوليت الطبيعي أيضاً^[8].

يكون الزيوليت على شكل سيليكات الألمنيوم ذات بناء مؤلف من أربع شوارد أكسجين O^{2-} محاطة بشوارد موجبة (عادةً Si^{4+} أو Al^{3+})، ويحتوي على ثقوب دقيقة ممثلة بجزيئات الماء وشوارد قابلة للتبادل (K^+ ، Na^+ ، Ca^+) لذلك يدعى بالمناخل الجزيئية. إنّ الصيغة الكيميائية العامة للزيوليت هي كما يلي:



وتحاط ذرات الهيكل بقوسين مربعين [].

ولدى تسخينه للدرجة $200^\circ C$ يعطي ماء قابل للامتزاز مرة أخرى وبسهولة عند درجة حرارة الغرفة. يمتلك الزيوليت أخفض قساوة وأخفض كثافة مقارنة بباقي الأصناف السيليكاتية كما يلاحظ من الجدول رقم (24).

الجدول رقم (24): يبين قيم القساوة والكثافة لأصناف مختلفة من المواد السيليكاتية

Mineral	Hardness	Gravity (g/cm ³)
Quartz	7	2.65
Feldspars	6	2.54-2.75
Zeolites	3.5-5.5	2.0-2.4

تم تصنيف الزيوليت من خلال البنية البلورية إلى مجموعات رئيسية مبينة في الجدول رقم (25) مع صيغها الكيميائية وتم وضع خواصها أيضاً:

الجدول رقم (25): يبين خواص المجموعات الرئيسية الزيوليت

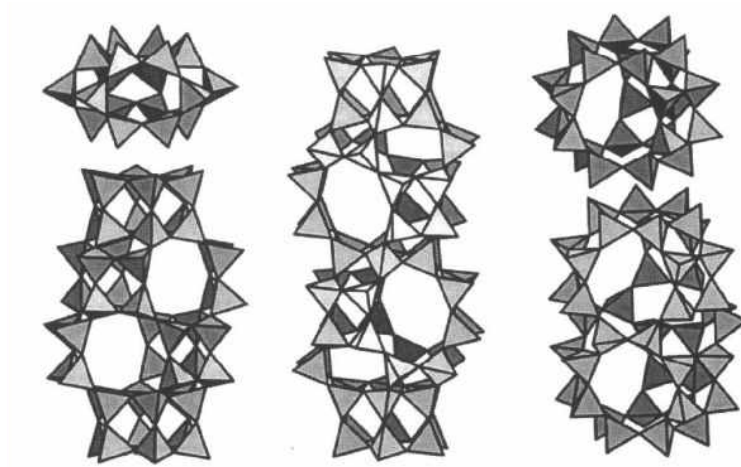
Zeolite	Representative unite-cell formula	Void volum %	Channel dimention, A°	Thermal stability	CEC meq/g
Analcime	$\text{Na}_{10}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	2.6	High	4.54
Chabazite	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	47	3.7×4.2	High	3.84
Clinoptilolite	$(\text{Na}_3\text{K}_3)_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	3.9×5.4	High	2.16
Erionite	$(\text{NaCa}_{0.5}\text{K})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	3.6×5.2	High	3.12
Faujasite	$(\text{Na}_{58})[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}] \cdot 240\text{H}_2\text{O}$	47	7.4	High	3.39
Ferrierite	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	28	4.3×5.5	High	2.33
Heulandite	$(\text{Ca}_4)[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	4.0×5.5	Low	2.91
Laumonite	$(\text{Ca}_4)[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	34	4.6×6.3	Low	4.25
Mordenite	$(\text{Na}_8)[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2.9×5.7	High	2.29
Phillipsite	$(\text{NaK})_5[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	4.2×4.4	Medium	3.31

2-6-3-1-2- بنية وأشكال الزيوليت

ينتشر الزيوليت بشكل كبير جداً ويمكن تواجده على شكل بلورات صافية في فجوات وتصدعات الصخور البركانية، أو على شكل كتل بلورية دقيقة ذات منشأ رسوبي. والمعروف أنّ البنية الرباعية الأسطح للسيليكا تشارك كل أكسجينها مع (رباعي الوجوه) المجاورة. وتكون الصيغة الكيميائية لهذا الهيكل: $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}_{0.5})_4]_n = [(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]_n$ حيث يوازن عدد الشوارد السالبة لكل هيكل بالمعدن القلوي المتوضع خارج (رباعي الوجوه) في القناة^[8].

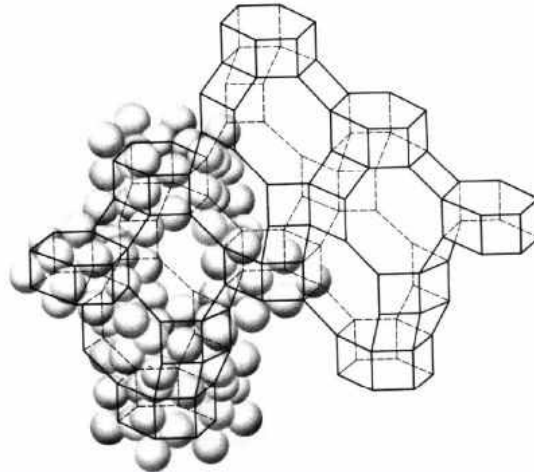
تملك أنواع مختلفة من الزيوليت نفس الشكل ونفس التناسق، لكنها تصنف إلى أنواع مختلفة تبعاً إلى كثرة توفر الشوارد الموجبة مثل (Ba, Ca, Na, K). وإنّ الدليل الكيميائي الهام في الزيوليت هو نسبة R حيث $R = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$ والتي تمثل النسبة المشغولة من رباعي الوجوه بواسطة Si (في الزيوليت $0.5 < R < 0.87$)^[61].

إنّ العدد m لجزيئات الماء يعطي فكرة عن حجم القنوات بالنسبة للحجم الكلي وهذا العدد لا يفوق بشكل طبيعي أكسجين الهيكل $n/2 < m < n$ ^[61].



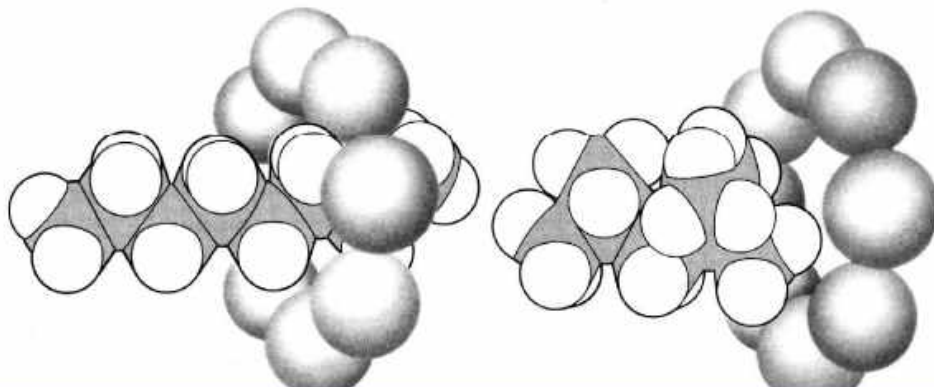
الشكل رقم (26): يبين بعض الأقفاص المميزة في بنية الزيوليت

From Armbruster & Gunter, 2001, Crystal Structures of Natural Zeolites, RIMG, v. 45



الشكل رقم (27): يبين شكل فلز الزيوليت Chabazite

Chabazite Movie – Jillian Banfield



الشكل رقم (28): يبين خواص المناخل الجزيئية للزيوليت

Schematic illustration of how a zeolite sieve separates a straight-chain hydrocarbon (octane) from a branching-chain hydrocarbon

أما التواجدين الأساسيين للزيوليت فهما^[61]:

- فلزات متبلورة جيداً وجدت في التجاويف والعروق في الصخور النارية الأساسية، بلورات جميلة متنوعة خشنة.
- حديثاً تم اكتشاف توضعات كبيرة من الزيوليت ذو الحبيبات الناعمة والتي هي منتجات متبدلة للطف البركاني والزجاج البركاني في الولايات المتحدة، تنزانيا و أمكنة متعددة كما يلاحظ من الأشكال التالية:

	
$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Scolecite on Stilbite $\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$	Heulandite - $(\text{Ca},\text{Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ from Idaho
	
Mesolite – $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Scolecite – $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$

	
Analcime - $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ Isometric, trapezohedron form common Laumontite Stilbite (Isle of Skye) (India)	
	
Cavansite – $\text{Ca}(\text{VO})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is a sheet silicate commonly assoc. with zeolites	Apophyllite – $\text{KCa}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ is a sheet silicate commonly assoc. with zeolites

2-1-3-6-3- خواص الزيوليت الطبيعي

يتم حالياً الاستفادة من توضعات الزيوليت بشكل تجاري، وعلى الرغم من أن هناك أكثر من 30 نوعاً معروفاً من الزيوليت الطبيعي إلا أن سبعة منها فقط تتواجد بكميات ونقاء كافيين لاعتبارها مصادر يمكن التنقيب عنها. وهذه الفلزات هي: Mordenite، Phillipsite، Heulandite، Faujasite، Clinoptilolite، Chabazite، Analcime. ويعتمد استعمال الزيوليت الطبيعي بشكل أساسي على واحدة أو أكثر من الخواص الفيزيائية والكيميائية التالية: التبادل الشاردي، الامتزاز والتخيل الجزيئي، إمهاة ونزع الماء (والذي يعتبر عملياً نوعاً خاصاً من الامتزاز)، وخواص أخرى مثل الصلابة والشكل والمسامية والحجم لمزيج الفلزات والمواد المرافقة^[8].

2-1-3-6-3-1-2- التبادل الشاردي

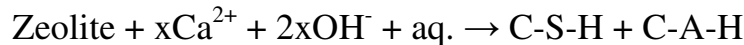
يمكن نزع أو استبدال الشوارد الموجبة بسهولة في الزيوليت القابلة للتبادل والمرتبطة بشكل ضعيف بهيكل رباعي الوجوه عن طريق غسلها بمحلول لشاردة موجبة آخر. يمتلك الزيوليت البلوري عامل تبادل شاردي الأكثر فعالية عن باقي المواد، فقدرة على التبادل الشاردي تبلغ (2-3 Meq/g) وهي ضعف قدرة غضار البينتونايت. إن قدرة التبادل الشاردي بشكل رئيسي هي عملية استبدال شوارد الألمنيوم Al^{+3} بشوارد السيليسيوم Si^{+4} في البنية، فكلما ازداد الاستبدال ازداد نقصان الشاردة الموجبة وازداد عدد الشوارد القلوية الترايبية اللازمة من أجل التعادل الكهربائي [45].

2-2-3-6-3-1-2- التفاعلات مع القلويات

تعتبر أنواع الزيوليت المختلفة بشكل عام غير ثابتة في الوسط القلوي، كما أنها تميل للتحويل بشكل مشابه للأنظمة الزجاجية إلى أطوار أكثر ثباتية، عادةً إلى هياكل سيليكاتية أخرى. تفاعلية المواد الغنية بالزيوليت مع هيدروكسيد الكالسيوم ذات اهتمام خاص، لأن الزيوليت مثل أنظمة ألومينو السيليكات الفعالة الأخرى التي تكون قادرة على التصلب لدى الإماهة في الظروف المائية والهوائية، وهو نموذج للمادة البركانية (البوزلانا) التي عُرِفَت منذ القدم، والتي لها القدرة على التفاعل مع الكلس واعطاء مركبات أكثر ثباتاً وتدعى هذه الخاصية " الفعالية البوزلانية"، والتي تتميز بالديمومة مما حافظ على بعض الأعمال الهندسية أن تبقى لحد الآن منذ ألفي سنة مضت (مثال Pantheon في Rome) [41].

2-3-3-6-3-1-2- الفعالية البوزلانية للزيوليت الرسوبي

يمكن أن تتفاعل أنواع الزيوليت المختلفة بسرعة مع الأسس بالاعتماد على طبيعة المواد السيليكاتية والألومينية المكونة لها معطيةً منتجات مختلفة وفقاً لتركيب الشاردة الموجبة الموجودة في المحلول. يسبب تواجد الشوارد الموجبة القلوية بشكل سائد أكثر من الشوارد الموجبة القلوية الترايبية في تحويل أطوار الزيوليت الأصلي إلى مركبات سيليكاتية وألومينية أخرى أكثر ثباتاً. فمثلاً تواجد شوارد الكالسيوم Ca^{2+} بشكل أكبر تتشكل سيليكات وألومينات متميزة قادرة على التصلب في الأوساط المائية والهوائية، كما هو واضح في المعادلة التالية:

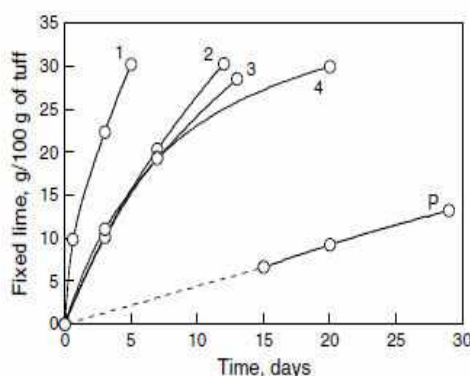


حيث تمثل المركبات C-S-H و C-A-H في كيمياء الإسمنت سيليكات الكالسيوم الهيدراتية (بشكل رئيسي المركب Tobermorite ذو الصيغة $nCaO.SiO_2.mH_2O$ حيث $0.8 < n < 1.5$ و m تتنوع بمجال واسع، وهو طور يشبه الهلام) وألومينات الكالسيوم الهيدراتية (بشكل رئيسي

بتواجد الزيوليت السيليكاتي مثل clinoptilolite. و $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ، ويمكن أن لايتشكل المركب C-S-A

يلعب طف الزيوليت فعالية بوزلانية جيدة وتعتمد هذه الخاصية بشكل كبير على السطح الخارجي الكبير الفعّال، وعلى شبه استقرار مركبات الزيوليت، لكن جزئياً أيضاً على الخاصية البوزلانية لمكونات الطف الأخرى، مثل الزجاج الأصلي غير المتفاعل، فلزات الغضار، ومواد أخرى.

تمت مقارنة فعالية الأنواع المختلفة الشائعة لطف الزيوليت لتثبيت هيدروكسيد الكالسيوم مع البوزلان النموذجي في الشكل رقم (29). على الرغم من أن مقارنة النتائج غير ممكن كون التفاعل البوزلاني يتأثر بالطبيعة الكيميائية ومحتوى مكونات طف الزيوليت، يمكن أن نستنتج ما يلي: (i) تملك كل أنواع الطف فعالية واضحة لهيدروكسيد الكالسيوم، (ii) الطف الغني بـ erionite بالتحديد فعّال، حيث ثابت فعاليته هو 24 g من الكلس لكل 100 غرام طف في زمن إمالة يوم، ويكون حوالي ست مرات أعلى من أنواع الطف الأخرى (iii) فعالية أنواع الطف الأربعة أعلى من فعالية البوزلان النموذجي الطبيعي.



الشكل رقم (29): يبين فعالية أنواع مختلفة من الزيوليت مقارنة مع البوزلان الطبيعي

اختبار الفعالية لمواد مختلفة مع $\text{Ca}(\text{OH})_2$ عند الدرجة 25°C . (1) عينة من Agua Prieta (Naples, Italy) Marano (2) عينة من (Sonora, Mexico) (clinoptilolite %10، erionite %60)؛ (3) عينة من (Anatolia, Turkey) Eskişehir (smectite %4، chabazite %27، phillipsite %31)؛ (4) عينة من (Naples, Italy) Tufino (clinoptilolite %91، chabazite %5، phillipsite %46)؛ (W of Naples, Italy) Phlegraean (smectite %10، analcime %9). والكمية المتبقية: أطوار خاملة. P، بوزولانا من حقول

2-1-3-4- استخدامات الزيوليت^[8]

- إزالة شوارد الأمونيا لدى معالجة المياه الصناعية، معالجة مياه المجاري، فضلات الحيوانات الأليفة. شكل رقم (30)

- ضبط الرائحة.
- إزالة المعادن الثقيلة من المخلفات النووية المعدنية والصناعية.
- استخدامات زراعية، مثل معدل للتربة ومعرز تغذية الحيوانات.
- التطبيقات الإنشائية مثل:
- كحجارة البناء: فقد تم تقطيع الطف منذ آلاف السنوات إلى قطع واستخدم كحجارة بناء بسبب أنه يملك كثافة منخفضة، مسامية عالية، متجانس، ومنخفض الكلفة. شكل رقم (31)
- في الإسمنت البوزلاني.
- تكسر إلى أحجار وتستخدم كحصويات منخفضة الكثافة في البيتون.



الشكل رقم (30): يبين استخدام الزيوليت في معالجة المياه المختلفة
Zeolite-water-purification tanks-Zeolite filled water tanks-Denver, CO Mumpton 1999



الشكل رقم (31): يبين استخدام طف الزيوليت كحجارة بناء
Castel Nuovo (Naples, Italy) constructed of tuffo giallo napolitano (Mumpton 1999) [the Neapolitan Yellow Tuff (12ka): eruption of Vesuvius and caldera collapse]

2-1-3-4-1- الزئوليت الطبيعي كمواد بناء

لقد تمت الاستفادة من توضعات الزئوليت في المواد الإنشائية منذ زمن بعيد، وما يزال ذو أهمية كبيرة حتى هذه الأيام وفق الإحصائيات العالمية (التقديرات العالمية الحديثة 107 طن كل سنة) على الرغم من عدم انتشاره بشكل كبير، حيث أنه متواجد في عدد قليل من البلدان. السؤال المهم هو هل الاستفادة من هذه المادة ذو أثر بيئي نافع أم لا؟. الجواب بالتأكيد ايجابي لأنّ استخدام مادة طبيعية يقلل من استهلاك الوقود مما يسمح بحفظ الطاقة بشكل ملحوظ ويخفض من التلوث البيئي بسبب تخفيض انبعاثات غازات CO₂ في صناعة الإسمنت^[62].

◀ الخواص الفيزيائية والميكانيكية لطف الزئوليت

تعتمد تطبيقات الزئوليت في البناء بشكل رئيسي على خواصه الميكانيكية والفيزيائية. تم تلخيص بعضها في الجدول رقم (26)، وهي متعلقة بعدة معطيات مثل منشأ الطف، التركيب الفلزي، التوزع الحبي للمادة البركانية الأصل، ومعطيات أخرى. جميع هذه المعطيات تؤثر على تشكيل المركبات الإسمنتية.

الجدول رقم (26): يبين الخواص الميكانيكية والحرارية للزئوليت

Tuff deposits	Zeolites ¹	γ (kN m ⁻³) ²	P (%) ²	σ (MPa) ²
Italian ³	PHI and/or CHA	10–16	37–61	1–13
Rhenish ⁴	CHA + PHI or CHA	13–17	31–43	5–20
Transylvanian ⁵	CLI	16–23	26–31	2–4
Former USSR ⁶	CLI or CLI + MOR	6–12	19–44	24–79
<i>Reference materials</i>				
Clay brick	—	15–24	8–42	10–45
Limestone	—	23–26	5–15	49–147
Sandstone	—	18–26	4–20	39–127

¹CHA = chabazite; CLI = clinoptilolite; MOR = mordenite; PHI = phillipsite.

² γ = unit weight; P = percent porosity; σ = uniaxial compressive strength.

³Samples from various tuff deposits in central-southern Italy [2].

⁴This material is locally called *trass* (Eifel region, Germany).

⁵Concerning an area, which extends from northern to central Romania.

⁶Deposits covering the entire territory of the former USSR from west (Ukraine) to far east (Kamchatka, Russia).

كما هو ملاحظ بتغير البيانات في الجدول رقم (26) تبدي مواد الطف مجالاً واسعاً من مقاومة الانضغاط وبالتحديد فهي ذات مسامية عالية وخواص ميكانيكية أضعف من مواد البناء الأخرى (الطبيعية أو الصناعية)، مما يفسر ديمومتها الرديئة، فعملية تجوية حجارة البناء لا يمكن تجنبه

ويحصل بشكل متكرر وسريع بتواجد البيئة الرطبة (أجواء المدينة الملوثة - التعرض لماء البحر).

ييدي طف الزيوليت وفقاً للتصرف الحراري كنتيجة لظاهرة ادمصاص الماء والحرارة المترافقة للادمصاص قدرة تخزين حرارية أعلى من مواد البناء الأخرى غير الممتصة، حيث يلعب دور مميز كمنظم للحرارة والرطوبة. يتم صنع مداخل الأبنية من حجارة طف الزيوليت فهي باردة خلال النهار ودافئة خلال الليل، حيث يزيل الزيوليت الحرارة من الجو بادمصاص بخار الماء خلال الساعات الأكثر دفئاً من النهار ويعيدها خلال الساعات الأكثر برداً من الليل باسترجاع الماء المدمص. تم تجريب عمل الزيوليت كمادة مكيفة لدرجة الحرارة في هنغاريا منذ عدة سنين.

2-1-3-4-2- الزيوليت كإضافات بوزلانية لإسمنت والبيتون

لقد لاقى استخدام الطف الحامل للزيوليت لتصنيع الإسمنت المخلوط اهتماماً أكبر في الأعوام الحالية. والأسباب مختلفة وتتضمن: (1) نقص مادة البوزلان والمواد الشبيهة بها حول العالم، (2) تستغل ترسبات البوزلان الرئيسية منذ العصور القديمة، وهي على وشك النفاد، (3) تتوضع بعض التشكيلات في أوساط محمية ولم يتم استثمارها.

تشير المراجع بشكل عام إلى أن الزيوليت مادة بوزلانية جيدة وهي ذات سلوك أفضل من البوزلان نفسه وفق وجهات نظر عدة. ولنلقي نظرة على المعايير المختلفة التي تمت دراستها:

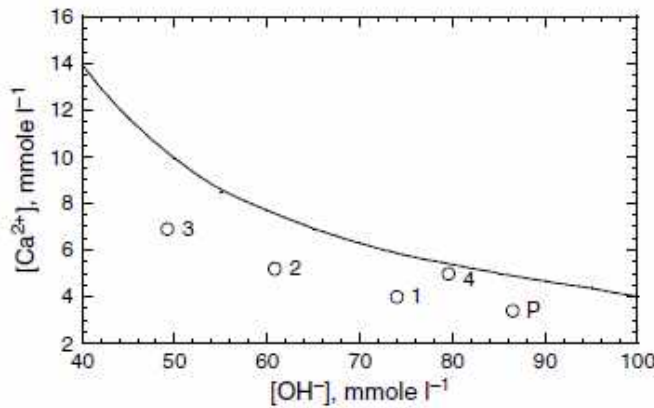
* تكون مقاومة الانضغاط لملاط الإسمنت المتصلب الذي يضم طف الزيوليت أخفض قليلاً من الإسمنت البورتلندي (وخاصةً خلال مراحل التفاعل الأولى)، ولكن مقارنة مع تلك الملاطات المصنوعة من البوزلان أو مواد شبيهة تكون أعلى. على سبيل المثال الملاط المتصلب الذي يضم 20% من طف أصفر Neapolitan غني بـ phillipsite تصل قيمة المقاومة الميكانيكية بعد 28 يوم حوالي 50 MPa، أي حوالي 15% أكثر من الملاط الذي يحوي بوزلان Phlegraean المعيارية.

* استبدال كلينكر الإسمنت البورتلندي بطف الزيوليت يخفض خطر التفاعل قلوي-سيليك، الذي يحصل بين شوارد الهيدروكسيل ومكونات الحصىيات من السيليكا الفعالة أثناء تصلب البيتون فينشك هلام السيليكا القلوي فينتج عنه تمدد غير مرغوب به ويسبب تشقق للبيتون. يتعلق التصرف الجيد للزيوليت بقدرتها على ضم الشوارد القلوية الحرة وبذلك يخفض التفاعل التمددي السابق.

* تصنيع الإسمنت المخلوط مع الزيوليت يسمح بتوفير في الوقود بنسبة أعلى من 40% ويزيد في إنتاج الإسمنت بمقدار 1.5-2 مرة بدون انخفاض في نوعية وأداء المنتج النهائي، بالإضافة إلى أنّ تخفيض الوقود ذو منفعة أخرى من وجهة نظر بيئية وهي التقليل من ظاهرة الاحتباس الحراري من خلال انخفاض انبعاثات غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 .

* استبدال كلينكر الإسمنت البورتلندي بطف الزيوليت يخفض قابلية التشغيل ويزيد تطلب الماء، هذا التأثير يمكن التغلب عليها باستخدام الملدنات، التي تزيد سيولة الببتون دون خسارة في المقاومة.

تم اجراء اختبارات على فعالية استبدال الكلينكر بالزيوليت من خلال: (1) قياس المقاومة الميكانيكية لملاط الإسمنت المتصلب، (2) تقدير كمية هيدروكسيد الكالسيوم غير المتفاعل بواسطة التحديد الكمي الكيميائي للمحلول الأم، التحليل الحراري للعجينة المتصلبة و تحليل XRD. تم وضع الاختبار المرجعي لقياس الفعالية البوزلانية من قبل العالم Fratini منذ أكثر من 50 سنة مضت وآخرها قبولاً بالمواصفات الأوروبية من خلال تقدير شوارد الكالسيوم والهيدروكسيد في المحلول الأم.



الشكل رقم (32) يبين التصرف البوزلاني للإسمنت المخلوط وفق اختبار العالم Fratini

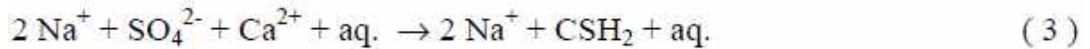
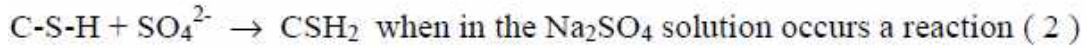
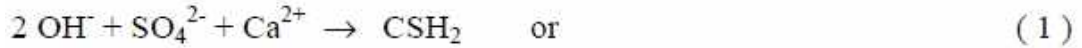
وفقاً لهذا الاختبار يتم مزج 65% من الإسمنت مع 35% من المادة البوزلانية مع الماء المقطر بنسبة صلب إلى سائل تساوي 50/1 وعند درجة حرارة 40 °C لمدة 8 أيام. وعند نهاية التجربة يتم قياس تركيز شوارد الكالسيوم والهيدروكسيل في محلول الاتصال وترسم العلاقة بين كمية شوارد الكالسيوم وشوارد الهيدروكسيل. النقاط التي تتوضع على المنحني تمثل الإسمنت البورتلندي إذ تشير إلى شروط التوازن أو تكون فوق المنحني في حالة فوق الإشباع، بالمقابل

النقاط تحت المنحني تمثل المحلول تحت المشبع، وهذا يعني أن بعض شوارد الكالسيوم الناتجة من إماهة الكلينكر يتم تثبيته بالمواد البوزولانية.

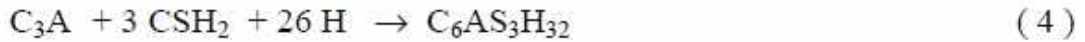
البيانات في الشكل (32) تؤكد نتائج اختبار Fratini التي تمت على عينات طف مختلفة مؤكدة أن طف الزيوليت أو البوزلان يكونان قادرين على تثبيت بعض الكمية المتحررة من البورتلنديت لدى إماهة الإسمنت البورتلندي. كما نلاحظ أن موقع النقاط في المخطط تتأثر بالتفاعلات الجانبية الممكنة، مثال التفاعل التبادلي الكاتيوني بين الزيوليت والكاتيونات في محلول الاتصال وخاصة شوارد الكالسيوم.

* تأثير الزيوليت على زيادة مقاومة الإسمنت البورتلندي للكبريتات

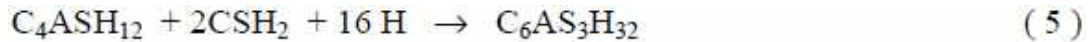
يتميز التآكل بالكبريتات للمنشآت البيتونية بتشكيل مركب الجبس $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSH_2) يليه تشكيل الاترنغيت ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$)، حيث يتشكل الجبس بتفاعل شوارد الكبريتات مع شوارد الهيدروكسيل أو مع هلام هيدرات سيليكات الكالسيوم (C-S-H).



بعدها يرتبط الجبس مع ألومينات ثلاثية الكالسيوم (C_3A) المتواجد في الإسمنت ليشكل منتج تفاعل ذو حجم كبير يدعى الاترنغيت، وفق المعادلة:



ويستمر تفاعل الجبس ليشكل مع أحادي الكبريتات $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ مركب الاترنغيت من جديد وفق التفاعل التالي:



الأعراض النموذجية لتآكل الكبريتات بغض النظر عن تواجد الكبريتات بأشكال متعددة MgSO_4 و $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، حيث يحصل استبدال لشوارد Mg^{2+} و NH_4^+ بشوارد Ca^{2+} بالإضافة إلى ترابط التآكل بالكبريتات مع التآكل بالتبادل الشاردي، كالتالي: حدوث تضخم بسبب تشكل منتجات تفاعل التآكل الضخمة (CSH_2 a $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$)، يحصل تمدد شديد يليه تحطيم كامل لتركيب الإسمنت. إن المؤشر الحاسم لشدة تآكل الكبريتات هو كمية ثالث أكسيد الكبريت SO_3 المرتبطة في مزيج الإسمنت للتركيب المتعرض للهجوم.

يمكن التخلص من تآكل الكبريتات باستخدام إسمنت مقاوم للكبريتات ذي محتوى منخفض من C_3A أو باستخدام الإسمنت البورتلندي البوزلاني. ومن هذه المواد البوزلانية الزيوليت، الذي يربط هيدروكسيد الكالسيوم من خلال التفاعل البوزلاني، وبذلك يكون تشكيل هيدروكسيد الكالسيوم محدود وبناء على ذلك يكون تفاعله مع الجبس محدود جداً أيضاً، وبالتالي تتشكل كمية قليلة من الجبس الخطير وفقاً لآلية التفاعل الموصوفة بالتفاعلات (1)، (2) و (3). كما أنّ الاستبدال الجزئي للإسمنت البورتلندي بالزيوليت ينقص حجم C_3A في الإسمنت وفي العمليات الداخلية مما يعيق تشكيل الجبس CSH_2 وفقاً للمعادلات (1)، (2) و (3).

وجد أنّ استبدال جزئي للإسمنت البورتلندي بنسبة 15% من الزيوليت يتم الحصول على نفس المقاومة للكبريتات في حال استخدام الإسمنت البورتلندي المقاوم للكبريتات. يمكن أن يصنف مثل هذا الإسمنت كإسمنت بوزلاني بورتلندي خاص مقاوم للكبريتات، ومع زيادة نسبة الزيوليت المستبدلة في الإسمنت البورتلندي نحصل على زيادة في مقاومة الكبريتات، لذلك يوصى باستخدام هذا النوع من الإسمنت في التطبيقات المعرضة لهجوم شديد من الكبريتات^[80].

إنّ العوامل المسببة لمثل هذه التحسين في مقاومة المحاليل الحمضية والملحية والكبريتات للإسمنت المخلوط بالزيوليت هي:

(1) انخفاض نسبة شوارد الهيدروكسيد المتحررة من تفاعل إماهة الإسمنت البورتلندي من خلال التفاعل البوزلاني، والذي سيرشح بطريقة أخرى بالحمض أو يترسب في هجوم الكبريتات الكيميائي.

(2) تكثيف التركيب المجهرى بالتفاعل البوزلاني يخلق تركيب مسامي ناعم والذي يحسن المقاومة لدخول محاليل الحموض/الكبريتات.

(3) يسبب انخفاض في مستويات الكبريتات والألومينات في الإسمنت المخلوط مقارنةً مع الإسمنت العادي.

(4) المقاومة العالية للزيوليت للمحاليل^[46].

2-1-3-4-3- الأبحاث السابقة في استخدام الزيوليت الطبيعي في مجال صناعة الإسمنت

1- تمت دراسة التفاعل البوزلاني بين البورتلنديت $Ca(OH)_2$ وأنواع مختلفة نقية وطبيعية من طف الزيوليت، حيث تم خلط طف الزيوليت الغني بفلزات Analcime، Phillipsite، Chabazite، Erionite، Mordenite و Clinoptilolite مع البورتلنديت والماء بنسب وزنية (2:1:1)، ثم دُرس تقدم التفاعل البوزلاني بالتحليل الوزني الحراري بأعمار ابتداءً من 3 إلى

180 يوم. وحددت المواد الأساسية بواسطة القياسات الكمية XRD، XRF، SEM-EDX، BET المساحة السطحية، التحليل الحبي، FTIR والسعة التبادلية. ودُرس الاختلاف في فعالية العينات التي تحوي الزيوليت مع تغير النسبة Si/Al، بالإضافة إلى تقييم العينات الغنية بفلز Clinoptilolite التي تتبادل مع كاتيونات مختلفة أو مطحونة لحجوم حبيبية مختلفة.

تشير النتائج إلى أنّ المساحة السطحية الخارجية تؤثر فقط على الفعالية قصيرة الأمد، بينما يؤثر محتوى الكاتيونات على الفعالية الطويلة وقصيرة الأمد. تتفاعل عينات الزيوليت الغنية بالسيلييس بشكل أسرع من نظرائها الغنية بالألمنيوم.^[42]

2- لدراسة الفعالية البوزلانية للزيوليت تم تحضير إسمنت تجريبي بخلط كلينكر الإسمنت البورتلندي وزيوليت الصوديوم متماثل التركيب الكيميائي نوع A [LTA] و X [FAU]، والجبس ثم إخضاعهم لاختبار العالم Fratini (الاختبار الرسمي المعترف عليه في المواصفات الأوروبية). تم استخدام نفس المزيج بدون جبس لتحضير عجينة إسمنتية مع الماء المقطر بعد تصلب لمدة 3-28 يوم لاختبار المقاومة الميكانيكية. تبين أنّ كلا نوعي الزيوليت ذو فعالية بوزلانية، ويتضمن تفاعلها عدة خطوات: (1) التبادل الكاتيوني، (2) انحلال و/أو تحطيم تركيب الزيوليت، (3) إمكانية تشكيل أطوار مرحلية هلامية، و (4) ترسيب هيدرات سيليكات وألومينات الكالسيوم.

تم إثبات أنّ الفعالية البوزلانية تعتمد على تركيب الزيوليت، فالزيوليت A يتفاعل بسرعة أكثر من الزيوليت X كونه يحوي مواد سيليكاتية أكثر بشكل طفيف من الزيوليت A، ويساهم إلى حد كبير في تطور المقاومة الميكانيكية لعجينة الإسمنت في زمن تصلب قصير.^[43]

3- تم في هذا البحث دراسة الخواص الفيزيائية، الكيميائية، الميكانيكية، والتركيب المجهرى للملاط الناتج من خلط الزيوليت الغني بفلز Clinoptilolite، وهو فلز زيوليت يتواجد بوفرة في الطبيعة، مع الإسمنت البورتلندي بنسب متدرجة.

تمت ملاحظة امتداد لزمن السيولة مع زيادة نسبة Clinoptilolite في الإسمنت المخلوط وتتغير المقاومة المبكرة مع تغير قيم النعومة (البلين). وتبين أيضاً أنّ المقاومة النهائية تتطور بالاعتماد على مستوى هيدروكسيد الكالسيوم في الوسط وبحسب نسبة أكسيد السيليسيوم الفعال والسعة التبادلية لـ Clinoptilolite.^[44]

4- المواد البوزلانية هي مواد زجاجية أو متبلورة بشكل ضعيف غنية بأكسيد السيليسيوم وأكسيد الألمنيوم والتي تتفاعل مع البورتلنديت المتولد خلال إمالة الإسمنت لتعطي هيدرات سيليكات وألومينات الكالسيوم ذات انحلالية منخفضة وخواص إسمنتية جيدة (التفاعل البوزلاني). الهدف من هذه الدراسة هو تحليل التفاعل بين هيدروكسيد الكالسيوم ومادتين بوزلانييتين متبلورات بشكل جزئي متواجداً في مدينتين مختلفتين في كوبا Los Congos، Carolinas. وكذلك توصف مركب هيدروسيليكات الكالسيوم الناتج C-S-H وتحديد العلاقة بين تركيب البوزلانا وبنيته ومقدرته لتثبيت الكالسيوم.

تظهر نتائج تحليل طيوف XRD و FTIR المجراة تناقص تدريجي للقمم مع تقدم زمن التفاعل لمركبي (Heulandite, Faujasite)، وتبدلات في حزم امتصاص IR تعود إلى الزيوليت مع ظهور حزم جديدة تشير إلى تشكيل المركب C-S-H. على الرغم من أن كمية الكالسيوم المثبتة من قبل المادتين البوزلانييتين بعد 90 يوم تكون متشابهة، فإن معدل التفاعل أسرع في عينة Los Congos.^[45]

5- لقد تم استخدام Clinoptilolite، أكثر أنواع الزيوليتات الطبيعية حصولاً كتوضعات رسوبية واسعة الانتشار في غرب الولايات المتحدة، كمادة بوزلانية مستبدلة بنسب وزنية 0-40% من وزن الإسمنت في مزيج البيتون لدراسة تأثير الزيوليت على خواص البيتون الطازج والمتصلب وخواص الديمومة.

بالنتيجة لم تتأثر خواص البيتون الطازج مثل: درجة الحرارة، محتوى الهواء، النواتج، وزن المتر الحجمي ظاهرياً باستبدال الزيوليت، بينما لوحظ انخفاض في زمن النزف، وتسريع في زمن التصلب عند نسب استبدال 10 إلى 30% للإسمنت من قبل الزيوليت. تمت ملاحظة التأثير الرئيسي في انخفاض قابلية التشغيل، وخاصة بمستوى استبدال أعلى من 10%، مما يتطلب إضافة مزائج ملدنة عالية ومتوسطة الأداء في المزيج.

تظهر مزائج البيتون التي تضم خليط من الزيوليت بالمقارنة مع العينة القياسية تحسن في مقاومة الانضغاط بنسبة استبدال إسمنت 10% بعمر 56 يوم، بينما عند نسب استبدال 20 إلى 30% تسبب انخفاض معتدل في المقاومة بنفس العمر بمقدار 10%. يظهر تأثير التفاعل البوزلاني في تحسين المقاومة الميكانيكية بشكل أكبر في أعمار متأخرة (بعد 28 يوم) أكثر من الأعمار المبكرة، لكن تتحسن ديمومة البيتون بشكل أكبر من مقاومته الميكانيكية. التأثيرات الأكثر أهمية هي انخفاض نفوذية الكلوريد، انخفاض التمدد بسبب التفاعل حصويات-قلوي ASR، وتحسين

المقاومة للهجوم الحمضي والكبريتات، وتتعلق جميع هذه الخواص بالتركيب المجهرى للزيوليت ومقدرته على ربط المادة القلوية في عجينة الإسمنت المخلوط بالزيوليت، واستهلاك هيدروكسيد الكالسيوم الناتج عن إماهة الإسمنت البورتلندي في العجينة. يتماثل انكماش الجفاف لمزائج البيتون المخلوط بالزيوليت بنسب 10 إلى 20% ويكون أعلى قليلاً من البيتون القياسي.

ترجح الزيادة في الديمومة بشكل كبير إلى المعدل البطيء لتطور المقاومة في الأعمار المبكرة، أو انخفاض المقاومة المعتدل بمقدار 20 إلى 30%. لذلك يجب أن تستفيد صناعة البيتون في الولايات المتحدة الغربية من هذا الوفرة الذي تحققه مادة الزيوليت فهي تشكل "منجم الذهب" كمادة بوزلانية واحدة، وخاصة عندما تأتي أهميته في ديمومة البيتون.^[46]

6- يتألف الزيوليت الطبيعي من طائفة كبيرة من مركبات ذات أساس ألومينو-سيليكات. يضم هذا البحث نتائج عدة أبحاث جرت في الصين حول تأثير الزيوليت كمادة بناء جديدة من خلال دراسة وظيفتي التبادل الشاردي والادمصاص للزيوليت.

وقد تم الاستفادة من هذه النتائج بشكل ناجح في التغلب على بعض المشاكل. وقد تم وضع في السنوات الأخيرة مواصفتين صناعيتين ("المواصفات التقنية لتطبيق بودرة الزيوليت الطبيعي في البيتون والملاط (JGJ/T 112-97) و "بودرة الزيوليت الطبيعي المستخدمة في البيتون والملاط (JG/T 3048-1998)" والموافقة عليها من قبل المواصفات الصينية المتعلقة بالإنشاءات العملية في الصين. وتبلغ حالياً الكمية السنوية من الزيوليت الطبيعي المستهلكة في صناعة الإنشاءات الصينية أكثر من 30 مليون طن.^[47]

7- يعتبر التفاعل (سيليكات - قلوي) المعروف بـ ASR، الذي هو سلسلة من التفاعلات المعقدة بين الهيدروكسيدات القلوية في المحلول القلبي للإسمنت والأشكال الفعالة للسيليكا في الحصويات، من التفاعلات الضارة في البيتون بسبب أن نواتج التفاعل هي مواد هلامية تمتص الماء وتتفخ وتسبب تشققات ضمن البيتون. هنا يأتي دور مادة البوزلانا كطريقة وقائية للحماية من التفاعل ASR، ومن مواد البوزلانية المستخدمة للزيوليت الذي هو مزيج فلزي جديد فعال جداً في ضبط هذا التفاعل.

تم في هذا البحث دراسة تأثير استبدال الإسمنت البورتلندي بالزيوليت من منطقة Iran - Semnan، ومقارنته مع مادة الرماد المتطاير Flay Ash.

تظهر النتائج أنّ الزيوليت والرماد المتطاير يمكن أن يخفض احتمالية حدوث التفاعل ASR. وبأخذ بعين الاعتبار المعايير الاقتصادية، فإنّ استخدام الزيوليت يبدو أنه مادة بديلة فعّالة تستخدم في البيتون لضبط التفاعل ASR في إيران.^[48]

8- لقد تمت دراسة تأثير الزيوليت المعدل (MZ) على التفاعل التمددي ASR ومقارنته مع الفلزات الأخرى مثل رماد المحطات وخبث فرن صهر الحديد وفق المواصفات ASTM C441. تبين أنّ الزيوليت المعدل الناشئ من معالجة الزيوليت الطبيعي (NZ) في محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl تركيزه (2N) ربما يخفض تركيز القلويات المنحلة في المحلول الثقبي للإسمنت، حيث أنّه يتم استبدال الشوارد القلوية من قبل شوارد الأمونيا NH_4^+ الموجودة في الزيوليت المعدل MZ مع تشكيل $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، وبالنسبة يتم ضبط التفاعل التمددي قلوي-سيليك (ASR) بشكل مستمر. يكون التمدد وفق الاختبار ASTM C441 بعمر 14 يوم لعينة تضم 5% من الزيوليت المعدل MZ أقل من 0.1%، بينما تكون النسبة المئوية لرماد المحطات وخبث فرن صهر الحديد بنفس النسبة حوالي 25% و 40% بالترتيب. وتتوافق الخواص الفيزيائية للإسمنت الذي يضم 5% من الزيوليت المعدل MZ مثل تطلب الماء، زمن التصلب، مقاومة الانحناء والانضغاط مع متطلبات المواصفات القياسية الصينية.^[49]

9- يعتبر البيتون مادة البناء الصناعية المستعملة على نحو واسع في العالم اليوم، وتستهلك صناعة الإسمنت مقدار كبير من الطاقة وتطلق غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 خلال الإنتاج مما قد يسبب مخاوف بيئية هائلة، لذلك فإنّ استخدام المواد البوزلانية كمواد استبدال جزئي للإسمنت يمكن أن تكون علاج نافع للتخفيف من هذه المشكلة.

ولقد تم في هذا البحث استخدام الزيوليت الطبيعي كمادة بوزلانية مستبدلة عن الإسمنت في البيتون ومقارنتها مع المواد البوزلانية الأخرى. تتألف الاختبارات التجريبية من أربعة مراحل: في المرحلة الأولى تمت دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيوليت مثل التحليل الكيميائي، فاقد الوزن، محتوى الرطوبة، التوزع الحبي، المساحة السطحية والوزن النوعي. المرحلة الثانية تتضمن إجراء التفاعل البوزلاني، تطلب الماء، زمن التصلب والتمدد على عجينة تضم الزيوليت. تم فحص الفعالية البوزلانية للزيوليت بالمقارنة مع هباب السيليكا وبوزلانا Jajrood بطريقة التحليل الوزني الحراري TG.

تشير النتائج في هذه الحالة إلى أنّ فعالية الزيوليت الطبيعي ليس كفعالية هباب السيليكا لكن يبدي فعالية بوزلانية جيدة. أما في المرحلة الثالثة فقد تمت مقارنة تأثير الزيوليت ورماد المحطات

الحرارية على التفاعل التمددي ASR للملاط وفقاً لطريقة الاختبار السريع ASTM C 1260 و ASTM C 1567، تظهر اختبارات التمدد على مواشير الملاط أنّ الزيوليت يماثل فعالية رماد المحطات لمنع التمدد المدمر بسبب التفاعل ASR. وأخيراً في المرحلة الرابعة والأكثر أهمية تم استبدال الزيوليت وهباب السيليكا بالإسمنت بنسب مختلفة في مزيج البيتون وتم إجراء عدة اختبارات فيزيائية والديمومة للبيتون، وتتضمن هذه الاختبارات المخروط، محتوى الهواء للبيتون الطازج، مقاومة الانضغاط، مقاومة الانعطاف، نفوذية الماء، ادمصاص الماء، نفوذية الأكسجين، انتشار الكلوريد والمقاومة الكهربائية للبيتون. بالاعتماد على النتائج نجد أنّ أداء البيتون الذي يضم نسب مختلفة من الزيوليت يتحسن وحتى أفضل من البيتون المحضر من استبدال هباب السيليكا.

تكون المواد البوزلانية التقليدية مثل رماد المحطات الحرارية، هباب السيليكا، الميتا كاؤولين عالي الفعالية والخبث نادرة التوفر وغالية نسبياً في إيران، بينما يتواجد الزيوليت الطبيعي بوفرة ومن السهل استخراج واستخدمه، بسبب هذه المزايا وأيضاً بالاعتماد على النتائج المرجوة الحاصلة في هذا البحث نجد أنّ الزيوليت مادة مستبدلة مناسبة لاستخدامه في الصناعة الإنشائية كمادة بوزلانية عالية الأداء، رخيصة الثمن وسهلة الحصول.^[50]

10- تم في هذه الدراسة استخدام الزيوليت الطبيعي Clinoptilolite كحصىات وعامل مولد للفقاعات في إنتاج البيتون المتصلب بالتهوية (AAC). ولدراسة تأثير الحجم الحبيبي تم تصنيف العينات المطحونة إلى حجمين حبيين: $100\ \mu\text{m}$ (ناعم ZF) و $0.5-1\ \text{mm}$ (خشن ZC) قبل استخدامه في المزيج AAC، كمية الاستبدال (25، 50، 75 و 100% بدل الكوراتز) كما تم دراسة زمن التصلب على خواص AAC.

وجد أنّ استخدام الزيوليت الطبيعي، وخاصة ذو حجم حبيبات أخشن يملك تأثير مفيد على الخواص الفيزيائية والميكانيكية لـ AAC، وكمية الاستبدال المثالية قد تم تحديدها بالنسبة 50% وعند هذه النسبة تكون نتائج مقاومة الانضغاط، وحدة الوزن والناقلية الحرارية لـ AAC 3.25 MPa، $0.553\ \text{Kg/dm}^3$ و $0.1913\ \text{W/mk}$ بالترتيب. كما أكد المجهر الإلكتروني النتائج السابقة، حيث تم الحصول على تركيب من هيدروسيلىكات الكالسيوم C-S-H أكتف مع استبدال لكمية أكثر من 50%. بشكل نهائي نتائج الاختبار تبرهن أنّ الزيوليت المكلس يعمل كحصىات وعامل مولد للفقاعات، وأنه يمكن إنتاج بيتون AAC بمقاومة انضغاط $4.6\ \text{MPa}$ ووحدة وزن $0.930\ \text{Kg/dm}^3$ بدون استخدام بودرة الألمنيوم.^[51]

11- تم في هذا البحث دراسة تأثير الزيوليت، رماد الفحم المتبقي والمتطاير كموا استبدال للإسمنت على خواص الإسمنت من خلال ثلاثة مجموعات مختلفة من الاختبارات. تم استبدال هذه المواد بالإسمنت بنسب مختلفة، وتم تحديد الخواص الفيزيائية مثل زمن التصلب، التمدد الحجمي، مقاومة الانضغاط والماء القياسي للملاط. بعدئذ تمت مقارنة الخواص الفيزيائية مع خواص الإسمنت نمرة 42.5 PC.

أظهرت النتائج أن مواد الاستبدال تملك بعض التأثيرات على الخواص الميكانيكية للإسمنت. إن استبدال الزيوليت بنسبة أعلى من 15% يمنح زيادة مقاومة الانضغاط في أعمار مبكرة، لكن يبدي تناقص في مقاومة الانضغاط لدى استخدامه بالترافق مع الرماد المتطاير. ويتناقص أيضاً زمن التصلب لدى الاستبدال بالزيوليت. تم مقارنة النتائج الحاصلة بالمقارنة مع المواصفات التركيبية (TS)، ووجد أنه فوق الحد الأدنى المطلوب.^[52]

12- الزيوليت الطبيعي هو فلز ذو تركيب هيكلي من ألومينو سيليكات هيدراتي، يستخدم بكثرة كمادة بوزلانية طبيعية في بعض المناطق من العالم. تم في هذا العمل تقدير فعالية الزيوليت المحلي في تعزيز الخواص الميكانيكية وديمومة البيتون بالمقارنة مع المزائج البوزلانية الأخرى. تتضمن الاختبارات التجريبية ثلاثة أجزاء: تم في المرحلة الأولى تقدير الفعالية البوزلانية للزيوليت الطبيعي والميكروسيليكا بطريقة وزنية حرارية، تشير النتائج في هذه الحالة إلى أن الزيوليت الطبيعي ليس كفعالية الميكروسيليكا لكن يظهر فعالية بوزلانية جيدة. تم في المرحلة الثانية استبدال الزيوليت والسيليكا فوم بالإسمنت بنسب مختلفة في مزيج البيتون، وتم انجاز عدة اختبارات فيزيائية واختبار الديمومة على البيتون. تتضمن الاختبارات المخروط، مقاومة الانضغاط، ادمصاص الماء، نفوذية الاكسجين، انتشار الكلوريد، والمقاومة الكهربائية للبيتون. وبالاعتماد على هذه النتائج يتحسن أداء البيتون الذي يضم نسب مختلفة من الزيوليت ويكون أفضل من البيتون المحضر من الميكروسيليكا المستبدل في نفس الحالة. وأخيراً تمت مقارنة تأثير الزيوليت والرماد المتطاير على كبح التفاعل التمددي ASR للملاط وفقاً للاختبار ASTM C 1260 و ASTM C 1567. تظهر اختبارات التمدد على عينات الملاط أن الزيوليت كفعالية الرماد المتطاير في منع التمدد المدمر بسبب التفاعل ASR.^[53]

13- لقد تم التحري عن فعالية استخدام نسب كبيرة من أربعة أنواع مختلفة من الزيوليت Chabazite (A-bed)، Chabazite (B-bed)، Clinoptilolite (ZMM-AM325) و Clinoptilolite (ZMM-L)، في أنظمة الملاط والإسمنت كموا استبدال إسمنتية (SCMs).

تملك جميع الزيوليتات الأربعة إمكانيات هامة لاستخدامها كمواد SCMs. قد يتعزز تطور مقاومة الانضغاط للإسمنت البورتلندي بشكل هام باستخدام نوعي Chabazite، بالتحديد مقاومة الانضغاط للإسمنت OPC+Chabazite (A-bed) مع استبدال 25% تكون تقريباً أكبر بمقدار 120% عن العينة القياسية OPC بعمر 56 يوم، وعندما يزداد مستوى الاستبدال لمقدار 50% فإنّ مقاومته الانضغاط تكون أخفض قليلاً من مقاومة العينة العيارية OPC بعمر 56 يوم. العينة Chabazite (B-bed) ليست بفعالية Chabazite (A-bed)، فمقاومة الانضغاط للعينة OPC+Chabazite (B-bed) (مستوى استبدال 25%) بعمر 28 يوم أعلى قليلاً من العينة القياسية OPC. لا يزداد تطور مقاومة الانضغاط بشكل هام بكلا عيتي Clinoptilolites لأجل نسبة W/C تساوي 0.485، لكن تزداد المقاومة بشكل هام في العينة Clinoptilolite (ZMM-AM325) (25%) لأجل نسبة W/C 0.650.

تشير نتائج TGA إلى أنّ كميات هيدروكسيد الكالسيوم في عيتي Chabazite تتناقص مع فترة إمالة 28 يوم، مما يعني أنّ Chabazite يملك خاصية بوزلانية (المقدرة للتفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم لإنتاج مركبات إسمنتية)، وإنّ استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم بالتفاعل البوزلاني لكلا نوعي Chabazites يلاحظ من نتائج قياسات XRD. ويمكن ملاحظة التشكيل المتزايد للترنغيت من قبل Chabazite (A-bed). بينما كلا نوعي Clinoptilolites، لا تظهران أي خاصية بوزلانية هامة.

يوصى بإجراء دراسات مستقبلية على استخدام نسب كبيرة من Chabazite (A-bed)، Chabazite (B-bed) و Clinoptilolite (ZMM-AM325) كمادة إسمنتية بديلة SCMs في البيتون، وإثبات من خلال اختبار الديمومة أنّ استخدام هذه الأنواع من الزيوليت بنسب كبيرة لا تخلق تفاعل كيميائي عكوس بعد عمر 28 يوم.^[54]

14- تم فحص تأثير الزيوليت القادم من منطقة Pentalofos – Thrace – Greece على إمالة الإسمنت. يتألف الجزء العملي من ثلاثة مراحل: في المرحلة الأولى تم انجاز توصيف فلزي كامل للزيوليت، بالإضافة إلى تقدير التفاعل البوزلاني للزيوليت على أساس اختبار العالم Chapelle، وفي المرحلة الثانية تم تحضير عجينة الإسمنت البورتلندي التي تضم 0%، 10%، 20% و 30% وزناً من الزيوليت الناعم ثم إجراء تصلب العينات بالماء عند الدرجة 20 °C بأعمار 1، 2، 7، و 28 يوم. وأخيراً تم فحص معدل الإمالة والمنتجات بواسطة قياسات XRD و FTIR، بالترافق مع طرائق التحليل الحراري TG/DTG – DTA.

وقد تم استنتاج أنّ الزيوليت المفحوص يتألف بشكل رئيسي من فلز "heulandite type II" ويظهر فعالية بوزلانية جيدة قدرها 0.555 غرام من هيدروكسيد الكالسيوم لكل غرام من الزيوليت وفقاً لاختبار العالم Chapelle. إنّ خلط الزيوليت مع الإسمنت يعزز استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم المتشكل خلال إمالة الإسمنت وتشكيل منتجات إمالة شبيهة بالإسمنت.^[55]

15- تمت دراسة الفعالية البوزلانية لـ Clinoptilolite، فلز الزيوليت الأكثر شهرة، ومقارنته مع هباب السيليكا ورماد المحطات والبوزلان الطبيعي غير الزيوليتي. تم الأخذ بعين الاعتبار الخصائص الكيميائية، الفيزيائية والفيزية للمواد أثناء المقارنة. تم تقدير الفعالية البوزلانية للزيوليت الطبيعي بطرائق اختبار متعددة تتضمن: الناقلية الكهربائية للمعلق كلس- بوزلانا، محتوى الكلس الحر، مقاومة الانضغاط وتوزيع حجم المسام للعجينة المتصلبة كلس-بوزلانا. أظهرت النتائج أنّ clinoptilolite يملك فعالية بوزلانية وهي أعلى من رماد المحطات والبوزلان الطبيعي غير الزيوليتي. الفعالية العالية لـ Clinoptilolite تعود إلى المساحة السطحية النوعية له ومحتوى SiO_2 الفعّال. تعود المساهمة القليلة في المقاومة بشكل نسبي لـ clinoptilolite على الرغم من الفعالية البوزلانية العالية إلى توزيع حجم المسام الكبير لمنتج كلس-زيوليت المتصلب بالمقارنة مع النظام رماد المحطات-كلس.^[56]

2-1-3-6-5 واقع الزيوليت الطبيعي في سوريا^[9]

هناك أكثر من 40 فلز معروف عالمياً من فلزات الزيوليت ومن بينها الفلزات المكتشفة في البادية السورية جراء أعمال المسح والتنقيب التي قامت بها المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية، حيث عثر على تكشّفات واسعة الامتداد من الصخور المحتوية على فلزات الزيوليت في المواقع التالية:

(جبل السيس - مكحلات - أم أذن) و تقع إلى الجنوب الشرقي من دمشق و ذلك ضمن توضعات الطف البركاني الواسع الانتشار في جنوب سوريا و شمال الأردن.

ونظراً لتمتع الزيوليت ببنية بلورية خاصة تحوي أحاديّات و قنوات مشغولة بذرات معدنية يمكن تبادلها مع ذرات الوسط المحيط فقد تعددت مجالات استخدام هذه المادة العجيبة بدءاً بالاستخدامات الزراعية و صولاً إلى الاستخدامات النووية نذكر منها:

- 1- تخصيب التربة الزراعية ورفع نفوذيتها وكذلك رفع قدرتها على الاحتفاظ بالرطوبة.
- 2- مادة مساعدة لنمو ورفع مردود المحاصيل الزراعية من خلال تخصيب الزيوليت بالعناصر المعدنية الضرورية للنبات.

3- معالجة المياه العادمة الصناعية والصرف الصحي.

4- تنقية الغاز الطبيعي.

5- الاستخدام في محطات الطاقة النووية.

6- تجفيف الحبوب الرطبة وهي مواد مانعة للتجبل في مخازن الأسمدة.

7- صناعة الإسمنت و مواد البناء.

ولقد ازداد الطلب العالمي على هذه المادة نتيجة لانخفاض سعرها مقابل الزيوليت الصناعي الغالي الثمن و الجدول التالي يوضح تزايد إنتاج هذه المادة:
الجدول رقم (27): يبين مقدار إنتاج مادة الزيوليت

العام	كمية الإنتاج (طن)
1965	10900
1970	72600
1979	254000
1996	>500000
2000	600000
2005	>3000000

2-1-3-5-1- الوضع الجيولوجي لمناطق تواجد الزيوليت في سوريا

تتشكل توضعات الزيوليت الطبيعي عموماً في البيئات الجيولوجية التالية:

- البحيرات الملحية القلوية.
- رسوبيات قاع البحر.
- المياه الراشحة.
- في التوضعات الماغمايتية و التوضعات الاستحالية.

والواضح أنه تشكلت خلال عصر البلوسين الأعلى عدة بحيرات كبيرة نسبياً حيث ترسبت فيها مجلوبات متنوعة من مواد حطامية نارية وزجاج بركاني مصدرها المخاريط البركانية وترسبت هذه المواد ضمن ملاط مؤلف من مواد كربوناتية و غضارية و رملية و ذلك في وسط قلوي ومن ثم تعرضت إلى عمليات تحول هيدروترمالية شديدة أدت إلى تحول الزجاج البركاني إلى زيوليت ومنتوريولنيت و كالسيت، وأهم أنواع فلزات الزيوليت الموجودة هي: الفليبسييت - الأنالسيم - الشبازيت. ويبين الجدول رقم (28-29) وسطي التركيب الكيميائي و المحتوى الفلزي.

الجدول رقم (28): يبين وسطي التركيب الكيميائي حسب المواقع

	L.O.I	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃
جبل السيس	15.72	13.07	37.40	7.01	12.49	0.55	0.84	9.57	2.00	0.002
مكحلات	16.90	11.79	34.32	8.59	10.29	0.49	0.91	11.3	1.35	-
أم أذن	13.72	17.49	37.00	5.90	12.46	0.99	0.58	11.91	-	-

الجدول رقم (29): يبين المحتوى الفلزي لمواقع الطفيت الزيوليتي

أم أذن	مكحلات	جبل السيس	الفلزات
X	X	X	شبازييت
X	X	X	فيلبسيت
X	X	X	أنالسيم
X	-	X	هيرشيليت
X	X	X	ويلسيت
X	X	X	أوليفين
X	X	X	بيروكسين
X	-	X	انستانيت
-	X	X	لوسيب
X	X	X	ألبيت
X	X	X	أنورتيت
X	X	X	مونتموريلونيت
X	X	X	كالسيت
-	X	X	كوارتز
X	X	X	هيماتيت

2-1-3-5-2- الوضعية الجغرافية لمنطقة التوضعات

تقع جميع التوضعات إلى جنوب شرق مدينة دمشق بحوالي 170-220 كم:

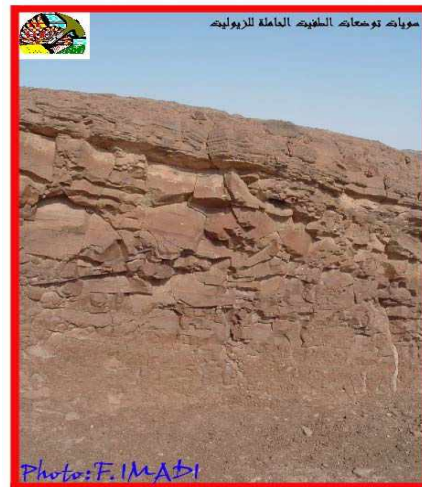
- منطقة المكحلات: هي عبارة عن أراضي سهلة منبسطة مرتفعة قليلاً و يتراوح ارتفاعها عن سطح البحر بين 620-650 م.



- منطقة جبل السيس: هي عبارة عن أراضي مؤلفة من مجموعة من الخبرات وتلال بازلتية و تل رئيسي كبير هو تل السيس الذي يرتفع 700 متر عن سطح البحر.



- منطقة أم أذن: هي عبارة عن مجموعة مخاريط بركانية وأراضي منبسطة طبوغرافياً ويبلغ ارتفاعها عن سطح البحر 690 م.



2-1-3-6-5-3- تجارب التركيز والاستخدام

سعت المؤسسة بدأب شديد منذ اكتشاف هذا الخام الهام لاستثماره ووضع حيز الاستخدام من خلال إجراء اختبارات التركيز على مستوى مخبري بإمكانيات محدودة جداً في مخابر المؤسسة بهدف فصل فلزات الزيوليت عن باقي فلزات الصخر الحامل إلا أن ذلك لم يتحقق بسبب عدم توفر الأجهزة المطلوبة و كذلك عدم إمكانية تحديد النسب الوزنية للفلزات في الصخر حيث أن التحديد يتم بشكل كيميائي وليس كمي.

كما بدء بتنفيذ تجارب لاستخدام الزيوليت في المجال الزراعي و الصناعي من خلال التعاون مع الجهات المحلية صاحبة الاختصاص (وزارة الزراعة - المركز العربي لدراسة الأراضي الجافة والقالحة ووزارة الإدارة المحلية والبيئة - وزارة الإسكان و التعمير - مركز البحوث العلمية والجامعات السورية).

واستناداً إلى نتائج هذه الدراسات والاختبارات تم تحديد المنطقة الأفضل والنطاقات الأغنى بفلزات الزيوليت المتمثلة بموقع مكحلات حول الآبار SN , S10 , S33 , S34 وذلك للأسباب التالية:

- احتواء الموقع على نسب أعلى من فلزي الشبازيت و الفلبسيت.
- قدرة التبادل الشاردي لعينات موقع مكحلات أعلى وهذا عائد لارتفاع نسبة فلزي الشبازيت و الفلبسيت.
- نسبة استخراج أعلى لفلزات الزيوليت.
- محتوى العناصر الثقيلة في موقع مكحلات أقل وبالتالي فإن استخدامه أكثر أماناً من الناحية البيئية.
- الموقع الجغرافي.

2- تم تقدير الاحتياطي في المنطقة المذكورة وفقاً لنسب فلزات الزيوليت بـ 12 مليون طن بمحتوى أكبر من 52% فلزات زيوليت و 74 مليون طن بمحتوى حوالي 47% فلزات زيوليت.

3- الاختبارات نصف الصناعية

بعد أن تم تحديد المنطقة الأفضل لمتابعة اختبارات التركيز والاستثمار تم تحديد الآبار التي ستؤخذ منها العينات (بمعدل 1 كغ لكل 0.5 متر طولي من لباب الحفر وفي ضوء المتبقي من هذا اللباب لتكون هذه العينات بعد تجميعها عينتين ممثلتين للتوضع و بوزن يقارب 100 كغ لكل منها). وقد كان عدد هذه العينات حوالي 187 عينة من الآبار SN , S10 , S33 , S34

ولسماكة الـ 40 م العلوية فقط حيث تم إجراء التحاليل الكيميائية والفيزيائية والفلزية الكاملة لهذه العينات إضافة إلى دراسة 4 عينات بالمجهر الإلكتروني، والنتائج موضحة في الجداول رقم (30-31):

الجدول رقم (30): يبين وسطي المحتوى الفلزي للنطاقات الغنية بالزيوليت في مكحلات

نسبة الفلز %	الوسطي	المعدل
كوارتز	1	1
كالسيت	6	12- 4
سميكتيت	3	1-5
كاؤولين	4	5-2
أوليفين	25	31-30
شبازيت	28	49-20
فلبسيت	14	38-0
انالسيم	18	12-0
الزيوليت	63	70-53

الجدول رقم (31): يبين وسطي التركيب الكيميائي للعناصر الرئيسية للمنطقة المختارة في مكحلات

التركيب	BaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I
الحد الأعلى %	0.06	0.69	40.19	0.19	15.43	20.68	11.85	11.58	1.97	3.73	1.99	17.48
الحد الأدنى %	0.00	0.35	36.04	0.13	10.28	8.10	7.07	5.63	0.89	1.81	0.38	8.68
المعدل %	0.03	0.53	39.02	0.16	13.37	11.84	10.27	8.44	1.62	2.82	0.89	10.98

وبعد تقييم النتائج من قبل خبراء الشركة الكندية تم القيام بإجراء اختبارات التركيز على مستوى مخبري بطرائق:

- المعالجة الحرارية - الفصل المغناطيسي عالي الشدة - الفصل الحبي. - الفصل الثقلي.
وفي ضوء نتائج الاختبارات أنفة الذكر ونظراً للبنية المعقدة لخامات الزيوليت الطبيعي السوري والتشابه الكبير في الخواص الفيزيائية للفلزات المكونة له فقد تم التوصل إلى اقتراح استخدام المادة كما هي ودون تركيز فقط الاكتفاء بإجراء عمليات التكسير والطحن والإخصاب بالمواد المفيدة وذلك في مجالات الزراعة والبستنة ومواد البناء والبيئة.
وقد تم انجاز الدراسة الاقتصادية اللازمة لإقامة وحدة لإنتاج 100 ألف طن سنوياً زيوليت مطحون.

2-2- تقييم الفعالية المائية للمواد المضافة

يمكن تقييم الفعالية المائية للمواد المضافة من خلال مقارنة مقاومة الإنضغاط بعد 28 يوماً لخليط من مادة مضافة والإسمنت البورتلاندي مع خليط من الرمل الكوارتزي والإسمنت البورتلاندي. ومن هذه المقارنة يمكن الحصول على المعاملات المائية:

(أ) المعامل المائي الرئيس ويحسب من العلاقة :

$$HF = \frac{\beta 70 PC / 30 ZM - \beta 70 Pc / 30 sand}{\beta 100 PC - \beta 70 PC / 30 sand}$$

β : مقاومة الإنضغاط بعد 28 يوماً.

(ب) المعامل المائي الثانوي ويحسب من العلاقة :

$$NF = \frac{\beta 30 PC / 70 ZM - \beta 30 PC / 70 sand}{\beta 100 PC - \beta 30 PC / 70 sand}$$

مادة مضافة	المعامل المائي الرئيس HF	المعامل المائي الثانوي NF
مواد مضافة فعالة (رمل خبثي - رماد الفلتر المتطاير)	≥ 30	≥ 10
مواد مضافة متوسطة الفعالية (خبث النحاس)	10 - 30	5- 10
مواد خاملة (الرمل الكوارتزي - مساحيق الأحجار)	< 10	< 5

2-3- إمالة الإسمنت مع المواد المضافة

عند الاستبدال الجزئي للكلينكر في الإسمنت بمادة مضافة ما يتباطأ معدل تطور حرارة الإمالة، لهذا السبب تستخدم هذه الأنواع من الإسمنت في إنتاج البيتون المصمت (السود). معدل الكلس في نواتج إمالة الإسمنت البورتلاندي أعلى من نظيره في نواتج إمالة الإسمنت مع المواد المضافة ويأخذ التدرج التالي:

إسمنت رماد متطاير > إسمنت ميكروسيлика > إسمنت خبثي > إسمنت بورتلاندي

تطحن أنواع الإسمنت مع المواد المضافة إلى درجات نعومة أعلى من نعومة الإسمنت البورتلاندي وذلك لتعويض انخفاض معدلات الصلابة للإسمنت مع المادة المضافة والنتائج عن ضعف الفعالية الكيميائية بالمقارنة مع الفعالية الكيميائية (النشاط المائي) للإسمنت البورتلاندي.

يمكن أن تعطي أنواع الإسمنت مع المواد المضافة خصوصاً الإسمنت الخبثي عند أزمنة إمالة طويلة، صلابة أعلى من صلابة الإسمنت البورتلاندي.

2-3-1- إماهة الإسمنت مع الخبث

عند إضافة الماء للخبث تتشكل طبقة من نواتج الإماهة تغلف حبيبه الرمل، هذه الطبقة المتشكلة تعيق استمرار التفاعل، لكسر هذه الطبقة يلزم مادة منشطة قلوية أو كبريتية، وأهم المواد المنشطة للخبث الإسمنت البورتلندي، كما يمكن إضافة الجبس و Ca(OH)_2 لتحسين ظروف التفاعل. تتعلق طبيعة نواتج الإماهة بمواصفات الخبث والمادة المحرصة. تتشكل بشكل عام نواتج إماهة مشابهة لنواتج إماهة الإسمنت البورتلندي.

يتصلب الإسمنت المحتوي على الخبث بآلية مشابهة لتصلب الإسمنت البورتلندي، إلا أن نواتج التفاعل تكون فقيرة بالبورتلنديت ويمكن تقسيم عملية الإماهة إلى مرحلتين:

في المرحلة الأولى يتم إماهة الإسمنت البورتلندي وفي المرحلة الثانية يتم إماهة الخبث حيث يتفاعل الخبث مع Ca(OH)_2 الناتج عن إماهة الإسمنت ويشكل أطواراً من C-S-H وهي أطواراً أفقر بالكلس من الأطوار المائية للإسمنت البورتلندي.

2-3-2- الإماهة بحضور المواد البوزولانية

لا تملك المواد البوزولانية الحامضية (التي تحوي SiO_2 فعال) خواصاً مائية مباشرة، وهي بحاجة إلى وسط قلوي. يتفاعل حمض السيليس الفعال مع Ca(OH)_2 الناتج عن إماهة الإسمنت معطياً أطواراً إضافية من C-S-H، وبشكل مشابه يتفاعل Al_2O_3 الفعال الموجود في المادة البوزولانية معطياً أطواراً من C-A-H.

وبناءً عليه تستهلك جميع المواد البوزولانية كميات كبيرة من Ca(OH)_2 لتتفاعل وتعطي نواتج مائية قادرة على التصلب.

تستخدم بوزولانات طبيعية في صناعة الإسمنت مثل (Trass) وبوزولانات صناعية مثل الرماد المتطاير وهباب السيليكا والتي تستخدم إما أثناء إنتاج الإسمنت وإما أثناء إنتاج البيتون.

التراس Trass

يعود النشاط المائي لهذه المادة بشكل أساسي إلى معدل الطور الزجاجي وإلى تركيبه الكيميائي. تشابه نواتج إماهة Trass نواتج إماهة الإسمنت البورتلندي، لكن الأطوار المائية C-S-H الناتجة عن إماهة Trass تملك نسبة منخفضة من C/S بالمقارنة مع أطوار C-S-H الناتجة عن إماهة الإسمنت البورتلندي.

الرماد المتطاير

يتعلق النشاط المائي للرماد المتطاير بنسب الطور الزجاجي وتركيبه الكيميائي. وحسب نظرية العالم Diamondet يتشكل بعد الإماهة بوقت قصير فيلم مزدوج على سطح حبيبة الرماد، يتألف هذا الفيلم من:

◀ طبقة من Ca(OH)_2 تقع مباشرة فوق سطح الحبيبة.

◀ طبقة من C-S-H تلي طبقة Ca(OH)_2 وتكون على شكل جل.

تتبلور من طبقة جل C-S-H بلورات على شكل قضبان. بعد حصول الإماهة تتشكل مباشرة طبقة مائية تغلف حبيبة الرماد. تُستبدل هذه الطبقة مع متابعة الإماهة بطبقة من Ca(OH)_2 ويبدأ تشكل جل مائي من الألومينات سيليكات Aluminosilicatehydrogel والذي يشكل نوى بلورة ثابتة للأطوار C-S-H.

هباب السيليكا

يملك هباب السيليكا (ميكروسيليكا) حبيبات بأقطار حبيبة $0.02 - 0.06 \mu\text{m}$ ، وهي بذلك أنعم بـ 100 مرة من حبيبات الإسمنت. تمكن هذه النعومة العالية للميكروسيليكا من ملء أدق الفراغات بين حبات الإسمنت نفسها وبين حبات الإسمنت والحصويات. علاوة على ذلك تقوم الميكروسيليكا بوظيفة نوى تبلور لأطوار C-S-H.

خلال عملية الإماهة تتفاعل الميكروسيليكا مع Ca(OH)_2 الناتج عن إماهة الإسمنت ويعطي أطواراً جديدة من C-S-H تملأ الفراغات وتمنح الإسمنت صلابة إضافية.

تحسن الميكروسيليكا في البيتون من مقاومته للزحف وعدم التجانس وقابلية الترسيب كما تحسن من قوة الارتباط بين الحجر الإسمنتي والحصويات من جهة وبين الحجر الإسمنتي والتسليح من جهة أخرى.

من مساوئ الميكروسيليكا إمكانية حصول تشقق نتيجة للانكماش اللدن.

يؤدي الاستهلاك القوي لـ Ca(OH)_2 أثناء التفاعلات البوزولانية إلى خفض درجة pH البيتون. لضمان الحماية من التآكل يجب ألا تزيد نسبة الميكروسيليكا عن 10%، وبشكل مشابه للميكروسيليكا يتصرف أيضاً الغضار المكلسن (Metakaolinit).

2-3-3- الإماهة بحضور المواد المائنة

لا تتفاعل المواد الخاملة خلال عملية الإماهة (أو تتفاعل بشكل طفيف) وهي تضاف على الأغلب لاستكمال التوزع الحبي للإسمنت وتقوم بوظيفة ملء الفراغات بين حبيبات الإسمنت.

الفصل الثالث

3-1- عملية الطحن في صناعة الإسمنت

إنّ زيادة تعداد سكان العالم يوماً بعد يوم وتطور العلاقات الإنسانية في عدة جوانب تتبعها عولمة الأرض أدت إلى زيادة الحركة التي بدورها وسعت استهلاك الطاقة العالمية، هذه الزيادة في استهلاك الطاقة أدى إلى البحث عن مصادر طاقة جديدة واختراع تقنيات جديدة لاستهلاك طاقة أقل.^[28] ولقد أثر الوضع الاقتصادي العالمي الحالي على عدة قطاعات، ويعتبر القطاع الإنشائي أحد أغلب القطاعات المتضررة على وجه الخصوص، حيث انخفض إنتاج الإسمنت في إسبانيا بمقدار 23% في عام 2008 مقارنة بعام 2007، وهناك توقعات بانخفاضات أكبر في الأعوام القادمة مما دفع منتجي الإسمنت إلى أخذ تدابير سريعة وحلول جذرية لخفض تكاليف الإنتاج.^[42]

تعتبر عمليات التكسير والطحن من العمليات الأساسية والهامة في فروع الصناعة المختلفة، وقد بينت الدراسات أنّ حوالي 6% من الإنتاج العالمي للطاقة الكهربائية يُستهلك في عمليات التكسير والطحن المختلفة. وفي مجال صناعة الإسمنت تُستهلك 85% من الطاقة المقدمة في انجاز عمليات التكسير والطحن النهائي للمنتج، وتستهلك وحدها عمليات الطحن 75% من الطاقة. وحسب مصادر مختلفة فإنّ كفاءة المطاحن منخفضة عملياً حيث يتحول فقط (20%) من الطاقة إلى عمل، أما الباقي فيتحوّل إلى أشكال مختلفة أخرى (رفع المادة ضمن المطحنة والاحتكاك بين جزيئات المادة المطحونة والاحتكاك بين المادة المطحونة والمطحنة وضيعات حرارية أخرى....الخ)، لذلك يمكن تحسين مردود طاقة المطاحن من خلال تخفيض نسبة الطاقة المتحوّلة إلى حرارة والتأثير على الخواص الميكانيكية-الفيزيائية للمادة المطحونة وذلك باستخدام المواد المساعدة للطحن أو استخدام مواد أولية ذات قساوة منخفضة.^[29]

طحن المواد الأولية عبارة عن عملية فيزيائية، لكن غالباً ما يترافق معها تفاعلات كيميائية تؤثر في الشبكة البلورية وفي تركيب المعادن وفي طبيعة الروابط الكيميائية، وتختلف حسب طبيعة وطريقة الطحن وبالمقابل يمكن أن تؤثر نوعية الروابط الكيميائية وثبوتية وخواص الشبكة البلورية وكثير من العوامل الأخرى على عملية طحن المواد الأولية والإضافات.

كما وتؤثر طبيعة الروابط الكيميائية على صلابة البلورة وهو عامل يفوق كل العوامل الأخرى، وبنفس الوقت تناقص المسافة بين الذرات يزيد من صلابة البلورة، وهذا يتوقف على

عدد ذرات المعادن المشاركة بتكوين البلورة حيث تصغر المسافة بين الذرات بازدياد عدد الذرات المعدنية عندها تصبح الروابط الكيميائية أكثر قوة.^[27]

3-1-1- تشكل التشوهات البلورية أثناء الطحن

تعتبر عملية تشكل البلورات عملية معقدة وكثيرة المراحل، حيث تتكون في اللحظة الأولى لتشكيل البلورات نواة البلورة وهي قابلة للتفكك ويمكن أن تعود الشوارد المشكلة لها إلى وضعها السابق بعد إزالة التأثير عنها، لكن أثناء التأثير الأكثر طولاً فإنه يتم تشوه في الشبكة البلورية ويكون أكثر عمقاً ويؤدي ليس فقط إلى انحراف الشوارد داخل الشبكة البلورية ولكن يؤدي أحياناً إلى انتقالها من مكان إلى آخر، فالبلورة التي تقع تحت تأثير ميكانيكي غير كبير (حتى حد المرونة) تعتبر مشوهة، أما أثناء التأثيرات الكبيرة والتي تتعدى حد المرونة فإن البلورات تظهر تغيرات غير قابلة للعودة.

3-1-2- التفاعلات الكيميائية أثناء الطحن

تحطم الروابط الشاردية في الشبكة البلورية لجسم صلب أثناء طحنه هي عبارة عن عملية شبيهة بالتفاعل الكيميائي ينشأ عنها سطوح جديدة غير مشبعة وغير مستقرة وغنية بشحن كهربائية مع كثافة سطحية كبيرة وتوترات على السطوح الجديدة تسعى للدخول في تفاعلات جديدة للوصول إلى عملية الاستقرار، وهذا يتشكل عادة إما على صف واحد في الشبكة البلورية أو على شكل صفوف متوازية.

وأثناء تحطم الكوارتز يحدث انشطار الروابط (Si-O) بين الجذور الرباعية ونتيجة لذلك تتشكل على سطوح الشظايا شوارد موجبة وسالبة (كاتيونات وأنيونات) على شكل جذور سالبة وموجبة وتكون الشاردة المتشكلة $[\text{SiO}_3]^+$ غير ثابتة وتتأكسد بشكل سريع إلى $[\text{SiO}_4]^-$ ويمكن أن تتأكسد ليس فقط بأكسجين الهواء بل يمكن حدوث عملية الأكسدة بوجود البخار وذلك للوصول إلى حالة الأشباع والاستقرار لترميم واصلاح البنية البلورية للمادة وأثناء وجود جزيئات الماء مع الشوارد السالبة يمكن أن تتشكل مجموعات من النوع $[\text{Si-OH}]$ ^[27].

3-1-3- قابلية الطحن

تعرف قابلية الطحن بأنها العمل الذي تحتاجه مطحنة مخبرية لطحن مادة قاسية (كالكينكر مثلاً) بقطر حبي محدد إلى درجة نعومه محددة.

لايتعلق استهلاك الطاقة اللازمة لطحن الإسمنت فقط بطريقة الطحن وشروط تشغيل المطحنة والنعومة المطلوبة بل وبشكل حاسم بقابلية طحن مكونات الإسمنت أيضاً (الكلينكر، الخبث، الحجر الكلسي والرماد المتطاير). تختلف مكونات الإسمنت فيما بينها بقابلية الطحن.

أظهرت الاختبارات أن التوزيع الحبيبي لمادة الطحن يكون أضيق كلما كانت المادة صعبة الطحن. فإن التوزيع الحبيبي للمكون الصعب الطحن يكون أضيق عند طحن إسمنت متعدد المكونات كلما ازدادت قابلية طحن المكونات الأخرى، لذا يزداد مجال التوزيع الحبيبي للمكون السهل الطحن عندما يطحن سوياً مع مكونات صعبة الطحن.

ويكون طحن الخبث أصعب من طحن الكلينكر، لذا أثناء الطحن المشترك لكلا المكونين فإن الخبث يبقى في الإسمنت المنتج بشكل أخشن، لهذا السبب يطحن غالباً بشكل مستقل عن الكلينكر. تتأثر قابلية طحن الكلينكر بتركيبه الكيميائي والبنوي وشروط الحرق، كما تتأثر قابلية طحن الكلينكر بسرعة تبريد الكلينكر. أثناء التبريد السريع تتجمد الكتلة البينية ($C_3A + C_4AF$) بشكل زجاجي وتكون بالتالي صعبة الطحن بالمقارنة مع الكتلة البينية المبردة ببطء ذات البنية البلورية الناعمة. لذلك ومن جهة قابلية الطحن وجودة الكلينكر فمن المفيد أن يبرد الكلينكر ببطء إلى الدرجة $1225\text{ }^{\circ}\text{C}$ ثم يبرد بسرعة.

وتُظهر الأطوار السيليكاكية أيضاً قابلية طحن مختلفة، وتكون قابلية طحن الطور C_3S وأيضاً CaO_f أفضل من قابلية طحن الطور C_2S لذلك يتواجد C_3S و CaO_f في الجزء الأنعم من الإسمنت أما C_2S فيتواجد في الجزء الخشن.

من هذا المنطلق تزداد قابلية الطحن مع ارتفاع نسبة الآليت في الكلينكر وتنخفض مع ازدياد نسبة البيليت. كما تنخفض مع ازدياد معامل السيليكا SM .

ويؤدي ارتفاع نسبة الرطوبة إلى انخفاض قابلية طحن الكلينكر. لايؤثر نوع طريقة الحرق المختارة (طريقة جافة - طريقة رطبة) بشكل ملموس على قابلية الطحن. يجدر بالذكر أن الكلينكر المحتوي على فراغات يطحن بشكل أسهل من الكلينكر الفقير بالفراغات (مسامات هوائية). (Poren).

3-1-4- درجة النعومة

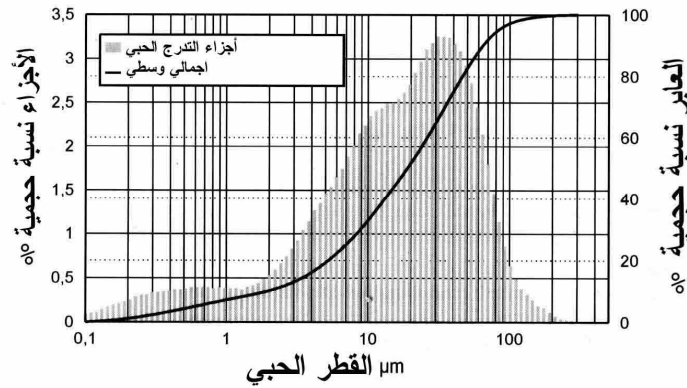
تزداد سرعة تفاعل مادة ما مع ازدياد سطحها النوعي ($A^{\circ} - \text{cm}^2/\text{g}$)، هذا يعني أن الصلابة التي يعطيها الكلينكر تزداد مع ازدياد سطحه النوعي.

يستخدم في الصناعة السطح النوعي A° كمؤشر لنعومة الإسمنت، ولا يعتبر هذا المؤشر مؤشراً حقيقياً لأنه يمكن لتوزعات حبيبة مختلفة أن تعطي السطح النوعي نفسه، لذلك فإن التعبير الأدق للنعومة هو التوزع الحبي أو السطح النوعي cm^2/g والمستند إلى مؤشر آخر مثلاً قياس مجال حبي محدد بواسطة منخل (تحليل نخل). والجدول رقم (32) يوضح درجات نعومة متعددة لإسمنتات مختلفة حسب العالم KNOFFEL.

الجدول رقم (32): درجات نعومة لإسمنتات مختلفة

نوع الإسمنت	R 90/ μm	$A_o \text{ cm}^2/\text{g}$
CEM I 32.5	< 10	2400 – 4000
CEM II 42.5	< 6	2800 – 4500
CEM I 52.5	< 1	4000 – 6000
CEM II/A-P	< 4	3000 – 5500
CEM III 32.5	< 6	3000 – 4000
CEM III 42.5	< 3	3300 – 4500

يقاس السطح النوعي في الصناعة بواسطة جهاز Blaine أما التوزع الحبي فيقاس بطريقة انكسار الضوء أو أشعة الليزر وبواسطة أجهزة نخل. حيث يوضح الشكل رقم (33) التوزع الحبي لإسمنت نمرة CEM I 32.5.



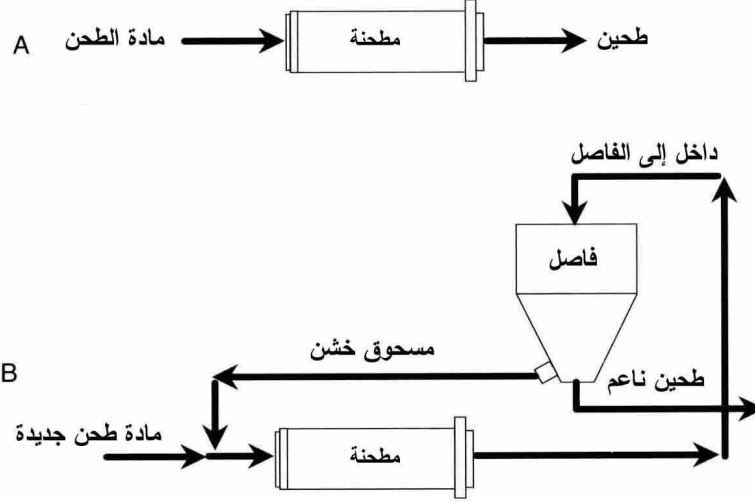
الشكل رقم (33): التوزع الحبي للإسمنت CEM I 32.5 R

3-1-5- تقنية الطحن

حسب عبور مادة الطحن المطحنة يمكن أن يميز بين نوعين من أساليب الطحن الشكل رقم (34):

- الطحن بالدائرة المفتوحة: تعبر مادة الطحن المطحنة مرة واحدة (A).

- الطحن بالدائرة المغلقة: يعاد الجزء الخشن المفصول عن الجزء الناعم في فواصل سيكلونية هوائية مرة ثانية إلى المطحنة (B).



الشكل رقم (34): مخطط الطحن بالدائرة المفتوحة والدائرة المغلقة

يفصل في طريقة الطحن بالدائرة المغلقة الجزء الناعم عن الجزء الخشن في فاصل هوائي، حيث تخضع مادة الطحن في الفاصل الهوائي إلى ثلاث قوى متبادلة التأثير وهي قوى الطرد المركزي وقوى الثقالة وقوى الحمل بتيار الهواء. نتيجة لهذه القوى يتم فصل الجزء الناعم عن الجزء الخشن. يعتبر النوع الأكثر شيوعاً واستخداماً في صناعة الإسمنت هو الفاصل الهوائي (Mechanical air Separator). يتم تقييم الفواصل الهوائية من خلال كمية الجزء الناعم المتبقي مع الجزء الخشن.

3-1-5-1- المطاحن ذات الكرات

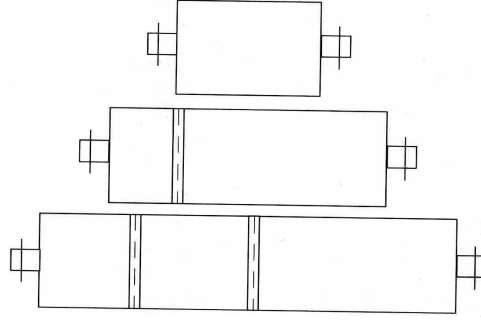
تعمل هذه المطاحن حسب مبدأ قوى الثقالة وهي تتألف من إسطوانة دوارة تحوي كرات فولاذية متعددة الحجم (الشكل رقم 35).

تصمم هذه المطاحن إما بحجرة واحدة أو أكثر وتكون مثالية عندما تحقق النسبة L/D التالية :

- حجرة واحدة $L/D = 1.5$

- حجرتان $L/D = 3$

- ثلاث حجرات $L/D = 4.5$



الشكل رقم (35): مبدأ عمل مطاحن ذات كرات

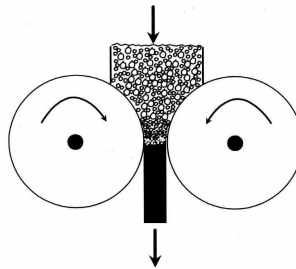
تفصل الحبرات عن بعضها البعض بواسطة جدران خاصة مزودة بفتحات تسمح فقط بعبور الجزء الأنعم إلى الحجرة التالية. تصفح جدران المطحنة من الداخل ببلاطات معدنية بهدف منع تآكل المطحنة.

يتعلق استهلاك الطاقة لمطاحن الكرات بدرجة تعبئة المطحنة بالكرات ونوع تصفيح المطاحن وأيضاً بتدرج الكرات. يقود التدرج غير الكافي للكرات مثلاً في حجرة الطحن الناعم إلى زيادة استهلاك الطاقة بمعدل 20 %.

يتعلق أيضاً استهلاك الطاقة بدرجة الحرارة السائدة ضمن المطحنة، نتيجة لارتفاع الحرارة ضمن المطحنة تتلبد الكرات وتتشكل تكتلات الأمر الذي يؤدي إلى خفض غزارة المطحنة ورفع استهلاك الطاقة، لهذا السبب يفضل أن يبرد الإسمنت خلال عملية الطحن.

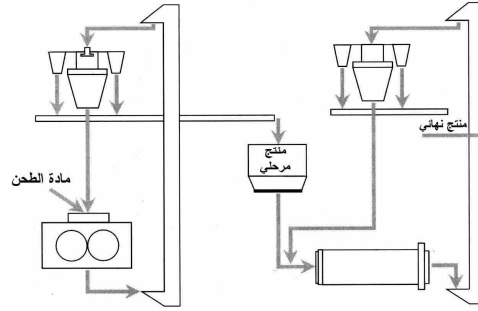
3-1-5-2- مطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي Roll High-Pressure Grinding

ازداد إنتشار هذه المطاحن في صناعة الإسمنت منذ عام 1985 نظراً لتوفير الطاقة بالمقارنة مع مطاحن الكرات. تتألف هذه المطاحن من دوليب فولاذية مصممة تدور بشكل متعاكس (الشكل رقم 36).

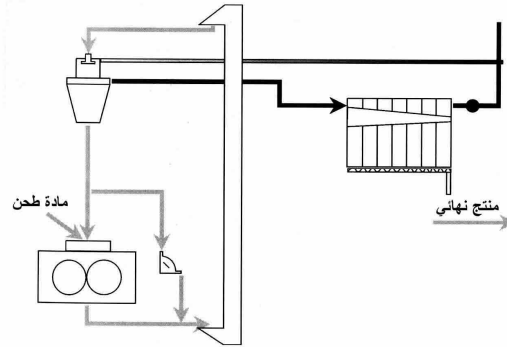


الشكل رقم (36): مخطط مطاحن الدرفلة العاملة بالضغط العالي

تبلغ حمولة الضغط المطبق على مادة الطحن الداخلة عبر الشق (50-400)Mpa. تدور الدواليب بسرعة (0.1-1.8)m/s. تهرس المادة أثناء عبورها الشق وحسب الضغط المطبق وقابليتها للطحن تخرج بنسبة 40% أقل من 90µm . تستخدم هذه المطاحن في المصانع القائمة والعاملة بمطاحن ذات الكرات وذلك بهدف خفض استهلاك الطاقة ورفع غزارة الطحن أو تستخدم بشكل منفرد بنظام الدارة المغلقة . والشكلان رقم (37، 38) يوضحان إمكانيات استخدام هذا النوع من المطاحن.



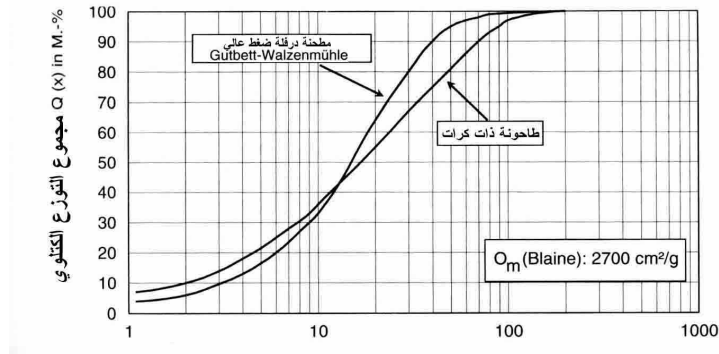
الشكل رقم (37): نظام الطحن المشترك (مطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي + مطاحن كرات)



الشكل رقم (38): نظام الطحن الكامل بمطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي

3-1-6- تأثير نوع الطحن على مواصفات الإسمنت

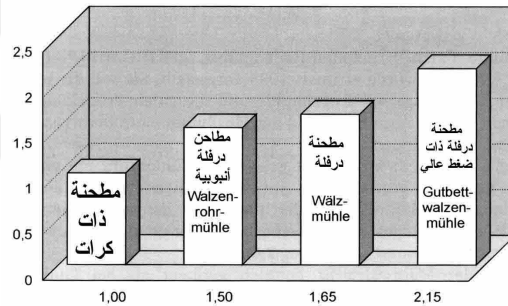
تختلف مواصفات الإسمنت المطحون بمطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي عن الإسمنت المطحون بمطاحن الكرات وتتعلق شدة الاختلاف بالنشاط الكيميائي للإسمنت. عند درجة نعومة متساوية فإن مقاومة الضغط القياسية لإسمنت مطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي أعلى من مقاومة الضغط لمطاحن الكرات، كما أن الماء القياسي اللازم لإسمنت مطاحن الدرفلة أعلى بنسبة 25% من حاجة إسمنت مطاحن الكرات. يعود ارتفاع نسبة الماء القياسي إلى ضيق التركيب الحبي لإسمنت مطاحن الدرفلة بالمقارنة مع إسمنت مطاحن الكرات (قارن الشكل رقم 39).



الشكل رقم (39): التوزيع الحبي لإسمنتات مطاحن ذات الكرات ومطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي عند درجة نعومة $2700 \text{ cm}^2/\text{g}$.

3-1-7- مقارنة اقتصادية للمطاحن

يُظهر الشكل رقم (40) اقتصادية منشآت الطحن المختلفة وذلك استناداً إلى استهلاك الطاقة اللازم لإنتاج إسمنت بورتلاندي بنعومة $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$. وقد اعتبر استهلاك المطحنة ذات الكرات مزدوجة الحجرة مساوياً إلى 1 وذلك كأساس للمقارنة.



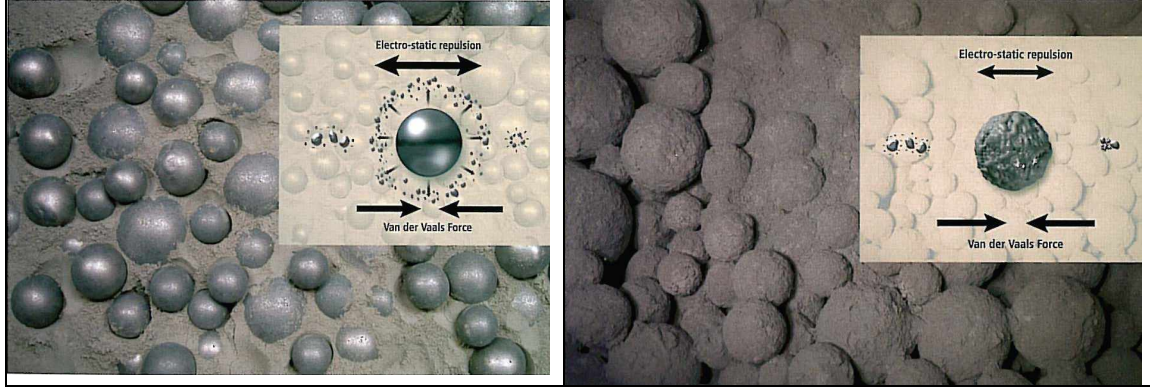
الشكل رقم (40): اقتصادية مطاحن مختلفة حسب SEEBACH

3-2- المواد المساعدة للطحن

إنّ فعالية معظم وحدات الطحن تكون منخفضة جداً بسبب أنّ حبيبات المواد يمكن أن تتكتل وتغلف الكرات الطاحنة وتمتص الصدمة، وسبب هذا التكتل هو أنّ فعل الكرات الطاحنة ضمن المطحنة الدوارة ليس فقط تحطيم حبيبات المواد المتواجدة لكن أيضاً ضغطها بشدة، الأمر الذي يؤدي لتشكيل شحنة سطحية الكتروستاتيكية ذات قطبية، بناءً على ذلك تكتل حبيبات الإسمنت يخفض من فعالية المطحنة (الشكل رقم 41)، وتؤثر هذه الظاهرة في زيادة استهلاك الطاقة. ويعتمد مدى التكتل على:

الخصائص المحددة للمواد المطحونة - معطيات تشغيل المطحنة - فعالية وتوزيع الكرات الطاحنة

- نعومة حبيبات المواد - شروط العملية الداخلية للمطحنة (الرطوبة، درجة الحرارة، التهوية،....، الخ).^[31]



Principle of grinding cement clinker with (a) and without (b) grinding aid

© Copyright Chryso (30)

الشكل رقم (41): يبين تكتل حبيبات المواد

لذلك تبقى ظاهرة التكتل أحد أولويات تصنيع الإسمنت، من هنا تظهر أهمية المواد المساعدة للطحن، هذه المواد التي تعمل على تعديل الشحنة السطحية وتسبب في تنافر الحبيبات عن الكرات الطاحنة خلال عملية الطحن (الشكل رقم 41).
على الرغم من أنّ الاستخدام الرئيسي للمواد المساعدة للطحن هو تخفيض التكتل لحبيبات الإسمنت، فإنّ استخدامها يساعد أيضاً في:

- ◀ التخلص الكلي أو الجزئي من تأثير تغطية الأوساط الطاحنة.
- ◀ تحسين في فعالية الفصل بسبب السيولة الزائدة للحبيبات الناعمة.
- ◀ تخفيض في مشاكل التيار الرجعي في سيلوات التخزين وشاحنات التسليم.
- ◀ تحسين عملية تعبئة المواد (الضخ إلى السيلوات، تفريغ الشاحنات الخ).
- ◀ طاقة إنتاج طحن عالية.

بالإضافة إلى المهمة الجوهرية لهذه المواد في منع تكتل حبيبات الإسمنت خلال وبعد عملية الطحن، تملك تأثيرات هامة على التوزيع الحبي للمواد المطحونة حيث ينزاح المنحني الحبي نحو الأقطار الأصغر.^[43] كما تقوم المواد المساعدة للطحن على التعديل الجزئي للشحنة الموجودة على سطح حبيبات المواد التي تنشأ خلال عملية الطحن، مخفضة الطاقة الحرة السطحية للمواد المطحونة. لهذه الغاية تدمص جزيئات المادة المضافة على سطح حبيبات المواد بقوى كهربائية ساكنة ضعيفة، مفضلة التناثر و/أو الإعاقة الفراغية بين الجزيئات، ومتجنباً تكتلهم وهكذا تحسن فعالية الطحن.^[42]

بدأت إضافة المواد المساعدة للطحن منذ الثلاثينات من القرن الماضي، وهي مواد صلبة أو سائلة أو غازية تضاف إلى مادة الطحن بنسب ضئيلة بهدف التأثير الإيجابي على عملية الطحن [32]، حيث اعتبرت إحدى المحاولات الطموحة لرفع مردود الطاقة المنخفضة لعمليات التكسير والطحن الصناعية، وقد اكتسبت إضافة هذه المواد بشكل خاص أهمية كبيرة في صناعة الإسمنت وذلك لضرورة طحن كميات هائلة من الإسمنت إلى درجات نعومة عالية، كما وجدت استخدامات أخرى لهذه المواد مثل تهيئة الخليط الخام المعد لإنتاج الكلينكر وفي صناعة الأسمدة اللاعضوية وصناعة السيراميك وصناعات كيميائية لاعضوية أخرى [33].

يعتمد اختيار المادة المساعدة للطحن على أسس تجريبية بحثه، ذلك لأن تأثير المادة المساعدة للطحن انتقائي وغير معروف تماماً.

3-2-1- أنواع المواد المساعدة للطحن

تقسم المواد المساعدة للطحن إلى مواد فعالة سطحياً ومواد غير فعالة سطحياً [33].

3-2-1-1- المواد الفعالة سطحياً

تقسم هذه المواد إلى مواد فعالة أيونية (أيونية وكاتيونية) ومواد فعالة غير أيونية.

3-2-1-1-2- المواد الفعالة الأيونية

3-2-1-1-2-3- المواد الفعالة الأيونية

أهم هذه المواد: حمض الكابرين، حمض الستايرين، كحول الديسيل، هبتا حمض الفوسفور، بودرة السولفيد، ومواد أخرى.

3-2-1-1-2-3- المواد الفعالة الكاتيونية

من أهم هذه المركبات: أحادي وثلاثي إيتانول أمين.

3-2-1-1-2-3- المواد الفعالة غير الأيونية

من أهم هذه المركبات الغليكولات ومركبات السيليسيوم العضوية.

3-2-1-2-3- المواد غير الفعالة سطحياً

وأهمها كلوريد البوتاسيوم KCl وفوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين المائية $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

تستخدم أغلب المركبات المذكورة سابقاً كمادة مساعدة في عمليات طحن كلينكر الإسمنت البورتلندي [34,35,33] كما تستخدم مخلفات صناعة البوتانول والايثانول والغليكول [36] ومخلفات

الصناعات الدسمة والزيوت [37] في هذا المجال أيضاً. وتستخدم في صناعة السيراميك أنواع من البوليمرات المنحلة في الماء كمواضع فعالة سطحياً في تحسين قابلية المواد الحجرية للطحن [38]. تضاف المواد المساعدة للطحن بنسب ضئيلة إلى المطحنة (تتراوح بين 500-2000 غرام/طن كلينكر) وتتعلق نسبة المواد المضافة بنوع المادة المساعدة للطحن وفعاليتها [33,37,32,39].

تفيد المعلومات الواردة في المراجع العلمية أنّ إضافة المواد المساعدة للطحن يرفع من حمولة المطحنة بمعدل 50% [35]، كما ينخفض استهلاك الطاقة الكهربائية بمعدل 25% وترفع درجة النعومة بمعدل 18% [37,36]، وينخفض زمن الطحن بمعدل 50-70% [32].

كما جرت أبحاث عديدة على استخدام مادة ثلاثي إيتانول أمين (TEA) في صناعة الإسمنت. [31] كما تستخدم مادة Triisopropanolamine (TIPA) في صناعة الإسمنت كمادة مساعدة للطحن، ويمكن استخدامها كمادة ملدنة (مسيلة) في البنتون. [31]

3-2-2- آلية عمل المواد المساعدة للطحن

لا توجد نظرية عامة تصلح لشرح ميكانيكية التأثير المعقدة للمواد المساعدة للطحن، إلا أنّ مفهوم عامل Reh binder لعب دوراً أساسياً أثناء مناقشة أسلوب تأثير المواد المساعدة للطحن. اكتشف العالم Reh binder 1931 أنّ امتزاز المواد الفعالة سطحياً يخفض من قساوة خدش الأجسام الصلبة كما تنخفض المقاومة ضد التشوه اللدن [32].

ووفقاً للعالم Seebach وبغض النظر عن مفهوم Reh binder فإنّ التوزيع الحبيبي للمادة المطحونة (الإسمنت مثلاً) يتغير بسبب تغير قوى الالتصاق والتأثير المتبادل بين حبيبات مادة الطحن وانخفاض الميل لتشكيل التكتلات Agglomeration نتيجة إضافة المادة المساعدة للطحن. ووفقاً للعالم Schrader فإنّ المواد الفعالة سطحياً لا تزيد فقط السطح النوعي للمادة المطحونة، بل تغير أيضاً من التركيب البلوري للمادة الصلبة مما يزيد من نشاطها الكيميائي.

ووفقاً للعالم W.Scheibe فإنّ تحسين عملية الطحن باستخدام المواد المساعدة للطحن يعود إلى سببين رئيسيين هما تخفيض وإعاقة تشكل التكتلات وتخفيض صلابة بنية المادة المطحونة طبقاً لعامل Reh binder، وقد رجح Scheibe السبب الأول ولم ينفى أثر عامل Reh binder في تحسين عملية الطحن، وأكد أنّ انخفاض قوى الارتباط بين الحبيبات تقود في كافة الأحوال إلى تحسين جريان منتج الطحن وهذا بدوره يخفض من زمن الطحن. [40]

بشكل عام تقود إضافة المواد المساعدة للطحن إلى تخفيض مقاومة الكسر (Reh binder effect) وإعاقة وتخفيض التجمعات Agglomeration وتحسين سلوك جريان

مادة الطحن، لذا تضاف المواد المساعدة للطحن لتحقيق الأهداف التالية:

- 1- رفع مردود المطحنة عند الحفاظ على درجة نعومة ثابتة.
 - 2- رفع درجة النعومة عند ثبات استطاعة المطحنة.
 - 3- تحسين سلوك جريان الإسمنت وبالتالي تحسين شروط تفريغ خزانات الإسمنت.
 - 4- تخفيض استهلاك الطاقة في عمليات التكسير والطحن.
- إلى جانب الفوائد التكنولوجية الناتجة عن إضافة المواد المساعدة للطحن تؤثر هذه المواد سلباً على الناقلية الكهربائية للمادة المطحونة.

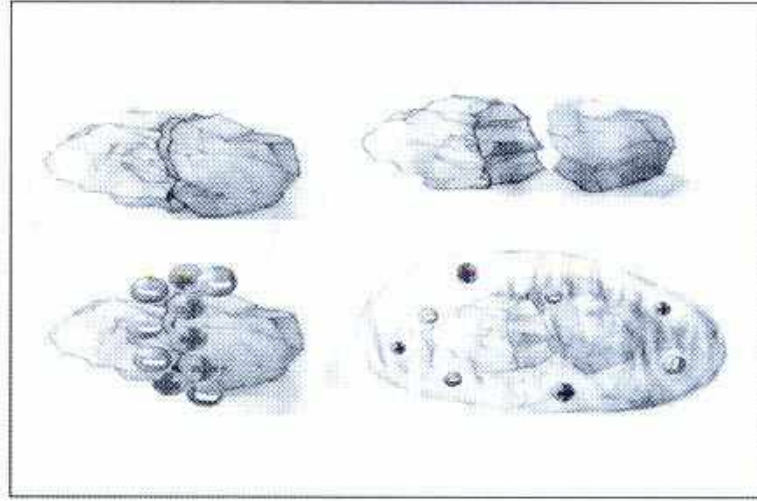
ففي صناعة الإسمنت تلعب المقاومة الكهربائية للغبار دوراً أساسياً في عمل المرشحات الكهربائية، حيث يصعب فصل الغبار في هذه المرشحات عندما تزيد المقاومة الكهربائية للغبار عن $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ (يفصل الغبار بشكل جيد بقيمة مقاومة كهربائية قدرها $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$). تبين أنّ إضافة المواد المساعدة للطحن نتيجة للتجارب التي أجراها العالم H.Dombrowe ترفع من مقاومة الغبار الكهربائية، وقد لوحظ أنّ المقاومة الكهربائية تزداد من $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ إلى $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ عند إضافة ثلاثي إيتانول أمين أو الاوكتانديول بنسبة 600 غرام/طن، ثم تستقر بعد ذلك. فعندما يكون المصنع مجهزاً بمرشحات كهربائية لابد - من خلال إجراءات مناسبة- من تخفيض المقاومة الكهربائية حتى الحدود الدنيا. يمكن تجنب الزيادة في المقاومة الكهربائية الناجمة عن إضافة المواد المساعدة للطحن من خلال إضافة مواد تكثيف (الماء مثلاً)^[39].

ووفقاً للنتائج المخبرية والمعملية التي قام بها العالم W.Lukas فإنّ رفع درجة الرطوبة من 20% إلى 50% تزيل زيادة المقاومة الكهربائية الناجمة عن إضافة المواد المساعدة للطحن^[41]. كما لاحظ العالم Dombrowe أنّ الصلابة تتأثر بنوع المادة المساعدة للطحن وبنسبة إضافتها. فهناك مواد مساعدة وعند نسب إضافة مرتفعة تخفض من صلابة الإسمنت، مثل الحموض الدسمة والمركبات الحاملة للحموض الدسمة، كما أنّ إضافة سلفات الألكيل وسلفونات الألكيل تسيء إلى تطور الصلابة بشكل كبير^[39].

يعود تدهور الصلابة إلى تغليف المادة المساعدة للطحن لحبيبات الإسمنت وإعاقتها لعملية الإماهة. وخصوصاً أنّ بعض هذه المواد لا ينحل في الماء أثناء تشغيل الإسمنت ولا يتحرر بالتالي عن سطوح حبيبات الإسمنت، مما يسيء إلى تفاعلات الإماهة ويؤدي لخفض الصلابة. عند إضافة نسب من (500-1000 غرام/طن) لم يلاحظ الباحث انخفاضاً في الصلابة،

أما عند نسب تزييد عن 2000 غرام/طن فقد حصل تدهور كبير في صلابة الإسمنت. كما أثبتت التجارب المجراة أنّ سلوك التجمد يتضرر نتيجة استخدام المواد المساعدة للطحن^[39]. أما بالنسبة لتأثير هذه المواد على سلوك التجمد والثبات الحجمي فلا تتوفر في المراجع العلمية أي معلومات محددة.

الفرضية الأكثر قبولاً هي أنّ مساعدات الطحن تعمل على تخفيض قوى الطاقة السطحية المتولدة على حبيبات الإسمنت خلال التفتيت. وهي تتشكل بالمركبات العضوية القطبية، والتي ترتب أقطابها بحيث تكافئ الشحنة على أسطح جزيئات الكلينكر المتشكلة حديثاً، مخفضةً التكتل (الشكل رقم 42).^[44]



الشكل رقم (42): يبين انخفاض الطاقة السطحية خلال التفتت

4- أهمية البحث وأهدافه

The Importance Of Research And its Aims

الإسمنت هو المادة الرابطة الأكثر إنتاجاً واستخداماً في العالم حيث بلغ الإنتاج السنوي عام 2000 مقدار 1.6 بليون طن وهذا يتطلب صرف طاقة كبيرة على عمليات الإنتاج المختلفة مما قد يتسبب في انبعاث كميات كبيرة من غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 حيث تعتبر صناعة الإسمنت مسؤولة عن 7% من الإصدار العالمي من غاز CO_2 ، والذي يعتبر أحد أهم أسباب ارتفاع درجة الحرارة في العالم.

إنّ استخدام المواد البوزلانية الطبيعية كمواد مخلوطة مع الإسمنت يؤدي إلى خفض استهلاك الطاقة وخفض كمية غاز CO_2 المطروحة في الجو دون أن يسبب ذلك في تخفيض خواص الإسمنت بل يرفع من كمية الإنتاج ومقاومة الانضغاط.

يهدف هذا البحث إلى الاستفادة من الخامات الطبيعية والمخلفات الصناعية المحلية في التقليل من الطاقة المصروفة أثناء صناعة الإسمنت البورتلندي وتحسين خواص الإسمنت الناتج.

من هذه الخامات المدرسة الزيوليت الطبيعي وهو عبارة عن طف بركاني وقد عثر عليه في مناطق واسعة ومتكشفة في البادية السورية في ثلاثة مواقع (جبل السيس - مكحلات - أم أن) من قبل المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية في دمشق، ويتمتع الزيوليت ببنية بلورية خاصة تحوي أخاديد و قنوات مشغولة بذرات معدنية يمكن تبادلها مع ذرات الوسط المحيط بالإضافة إلى أنها مادة بوزلانية جيدة لأنه يضم مواد زجاجية غنية بأكسيد السيليسيوم وأكسيد الألمنيوم والتي تتفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم (البورتلنديت) المتحرر خلال إمهة الإسمنت لتعطي مركبات سيليكات وألومينات الكالسيوم المائية ذات الانحلالية المنخفضة والخواص الإسمنتية الجيدة (وهذا ما يعرف بالتفاعل البوزلاني). وهنا تبرز أهمية هذا البحث في استخدام مادة خام طبيعية متوفرة بكثرة في القطر العربي السوري ذات كلفة رخيصة مما يوفر من القطع الأجنبي، والتقليل من انبعاث غاز CO_2 المسبب لارتفاع درجة الحرارة العالمية مما يمنح هذا البحث أهمية بيئية كبيرة. ويؤدي أيضاً دور في زيادة إنتاجية معامل الإسمنت المحلية.

أما المخلف الصناعي الذي تم الاستفادة منه في صناعة الإسمنت وتخليص البيئة من آثاره فهو مادة Soapstock (المخلف الناتج عن تكرير زيت الذرة وزيت عباد الشمس وذلك بمعالجته

بهيدروكسيد البوتاسيوم لتخليصه من الحموضة الزائدة) كمواد بديلة للمواد المساعدة للطحن الأخرى المستوردة والأكثر كلفة، حيث تمت دراسة إمكانية استخدام كميات قليلة من مادة Soapstock من مصدرين مختلفين (زيت عباد الشمس، زيت الذرة) كمواد مساعدة للطحن لإنتاج طحين مؤلف من مزيج المواد الأولية الداخلة إلى فرن صناعة الإسمنت. وهنا تبرز أهمية هذا البحث في استخدام مخلف صناعي رخيص الثمن مقارنة مع المواد المستوردة المستخدمة كمادة مساعدة لطحن المواد الأولية والكلينكر مما يوفر من القطع الأجنبي ويخفض تكاليف الإنتاج من جهة، وتخليص البيئة من أثر هذه المواد التي تشكل عبئاً كبيراً في معامل الزيوت من جهة ثانية.



5- القسم العملي

Experimental Section

5-1- الأجهزة المستخدمة

- ◆ فرن كهربائي 1600 م° قابل للبرمجة صنع شركة (Carbolite Furnace) الانكليزية.
- ◆ فرن كهربائي 1200 م° يمتلك عدّة أنظمة تسخين صنع شركة (Nabertherm) الألمانية.
- ◆ جهاز تحليلي طيفي من نوع الأشعة السينية التآلفية (XRF-1800) صنع شركة (LAB-Center) اليابانية.
- ◆ مقياس الانعراج PANALATICAL 1600 XPERT-PRO مع فلتر Ni، وإشعاع $\text{CuK}_{\alpha 1}$ وطول موجة ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)، والعمل عند 40 kV, 40 mA.
- ◆ المجهر الإلكتروني LEO 1530 FE-SEM والذي يعمل بجهد 3 Kv.
- ◆ جهاز تحليلي طيفي من نوع الأشعة تحت الحمراء التآلفي FT-IR صنع شركة (JASCO 4100) السويسرية.
- ◆ جهاز التحليل التفاضلي الحراري DSC من نوع Linseis 851 ألمانيا.
- ◆ جهاز التوزيع الحجمي للحبيبات المطحونة (Particle Size Distribution PSD) Laser Scattering Partiale Size Distribution Analyzer LA-300 من إنتاج شركة HORIBA.
- ◆ جهاز تحديد المساحة السطحية حجمي آلي مبرمج من نوع Gemini 2375 إنتاج شركة Micromeritic الأمريكية.
- ◆ جهاز تحليلي يعتمد على مبدأ الناقلية لتقدير كمية الكلس الحر في عينات الإسمنت صنع شركة (ACMEL) الفرنسية.
- ◆ جهاز لتقدير نعومة الإسمنت يعتمد مبدأ الوسادة الهوائية صنع شركة (ACMEL) الفرنسية.
- ◆ جهاز إبرة فيكات لتحديد زمن بداية ونهاية التجمد لعينات الإسمنت صنع شركة (Toni Technik) الألمانية.
- ◆ جهاز كسر لتحديد مقاومة الانضغاط والانعطاف لعينات الإسمنت صنع شركة (Toni Technik) الألمانية.
- ◆ خلاط ميكانيكي مبرمج مزود بنظامين للسرعة صنع شركة (Toni Technik) الألمانية.

- ◆ جهاز رج يقوم بالدق ستين دقة في الدقيقة.
- ◆ جهاز لوشاتولييه مصنوع من الستاليستيل لقياس مقدار التمدد.
- ◆ مكبس يدوي.
- ◆ مطحنة مخبرية بورسلانية ذات كرات.
- ◆ مجفف كهربائي.
- ◆ ميزان حساس ذو دقة 0.1 ملغ صنع شركة (Denver) الأمريكية.



جهاز ضغط وانعطاف



خلاط ميكانيكي مبرمج



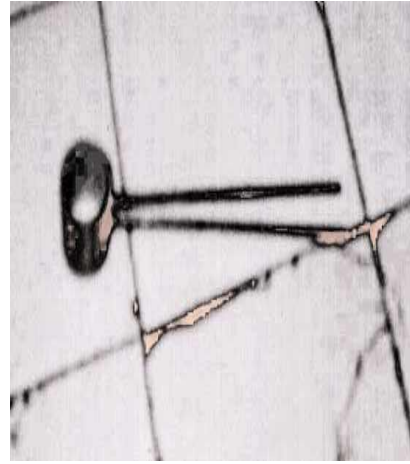
جهاز قياس الكلس الحر



ابرة فيكات اليدوية



جهاز تقدير النعومة



جهاز لوشاتولييه



ابرة لوشاتولييه الآلية



قالب الصب



جهاز الأشعة تحت الحمراء



جهاز الرج



جهاز الأشعة السينية التآلقي XRF



مكبس يديوي



جهاز الأشعة السينية الانعراجية XRD

5-2- العمل المخبري

ينقسم العمل المخبري إلى أربع مراحل: ففي المرحلة الأولى تمت دراسة تأثير المواد المساعدة للطحن على قابلية طحن المواد الأولية للإسمنت ودراسة خواص الإسمنت الناتج. وفي المرحلة الثانية تمت دراسة تأثير مادة الزيوليت الطبيعي على خواص الإسمنت البورتلندي المحلي ومقارنته مع البوزلانا الطبيعية المستخدمة في أغلب معامل الإسمنت المحلية. أما في المرحلة الثالثة فقد تم إجراء تنشيط مختلف لعينة الزيوليت الطبيعي (ميكانيكي - كيميائي - حراري) ثم خلطه مع الإسمنت المنتج محلياً ودراسة تأثيره على خواص الإسمنت البورتلندي. وأخيراً تم في المرحلة الرابعة إجراء اختبار الديمومة على عينات من الإسمنت الذي يحوي نسب مختلفة من الزيوليت الطبيعي.

✳ **المرحلة الأولى:** تم اختيار مصدرين مختلفين من مادة Soapstock ودراسة تأثيرهما كمادة مساعدة للطحن أثناء تحضير طحين الفرن (مزيج المواد الأولية الداخلة في تركيب الإسمنت) المعد للحرق في فرن الإسمنت الدوّار، ومقارنتها مع مادة ثلاثي إيتانول أمين المادة المرجعية المستخدمة كمادة مساعدة للطحن.

✳ **المرحلة الثانية:** تم تحضير سلسلة عينات إسمنتية تضم نسب متزايدة من مادة الزيوليت الخام الطبيعي (5-10-15-20-25-30-35%) ودراسة خواصها الفيزيائية والميكانيكية (نسبة الماء القياسي - زمن بداية ونهاية التصلب - مقاومة الانضغاط ومقاومة الانعطاف - التمدد - النعومة) ودراسة حركية الإمهاء لهذه العينات بتقنيات مختلفة (حساب كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحرر من تفاعل الإمهاء - التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء القريبة FTIR - التحليل الطيفي الفلزي بتقنية أشعة روتجن الانعراجية XRD - التحليل الطيفي المجهرى باستخدام تقنية الماسح الإلكتروني المجهرى ESM).

✳ **المرحلة الثالثة:** تم إجراء تنشيط متعدد الأساليب لعينة الزيوليت الطبيعي وذلك وفق مايلي:

تنشيط ميكانيكي بطحن الزيوليت إلى ثلاثة نعومات مختلفة 4000-6000-8000 بلين.

تنشيط حراري بحرق الزيوليت عند درجة حرارة أعظمية 900 م° لمدة زمنية مناسبة.

تنشيط كيميائي بإضافة مادة كيميائية مخبرية هي كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 .

ثم خلط الزيوليت الناتج عن كل مرحلة من مراحل المعالجة مع الإسمنت البورتلندي بنسب متزايدة (5-15-30%) ثم دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية لعينات الإسمنت الناتجة، وكذلك إجراء دراسة حركية الإمهاء للعينات الناتجة بتقنيات مختلفة مذكورة سابقاً.

✳ **المرحلة الرابعة:** تم إجراء اختبار الديمومة على عدد من عينات الإسمنت التي تضم نسب مختلفة من الزيوليت الطبيعي وفق المواصفتين الأمريكيتين ASTM C 1012 – C452. وذلك بغمس المواشير الإسمنتية مباشرة في محلول كبريتات الصوديوم تركيز 5% وزناً ثم دراسة تغير أبعاد المواشير في فترات زمنية مختلفة.

5-2-1- دراسة تأثير المواد المساعدة للطحن على قابلية طحن المواد الأولية في صناعة الإسمنت

5-2-1-1- المواد

تم إحضار المواد التالية من معمل الشركة العربية لصناعة الإسمنت بحلب: حجر كلسي، بازلت، ورمل (حيث تم جمع المواد على مدار أسبوع) بأقطار أقل من 5 سم لتحضير طحين خام، وبعد إجراء عمليات تكسير أولية بقي القطر الأعظمي لهذه المواد أقل من 1 سم. أما المواد المساعدة للطحن فقد تم استخدام مخلفات صناعية محلية من شركة صحتين وعافية لصناعة الزيوت في حلب وتم ترميزهم كالتالي:

◀ Soapstock (SO) مخلف صناعي ناتج عن عملية تكرير زيت دوار الشمس.

◀ Soapstock (CO) مخلف صناعي ناتج عن عملية تكرير زيت الذرة.

ومادة مقارنة نقية هي:

◀ ثلاثي إيتانول أمين: وهي مادة مخبرية ذات نقاوة (99%) تصنف من المركبات الفعالة سطحياً غير الأيونية.

أجريت التحاليل الكيميائية للمواد الخام بعد تجفيفها بشكل كامل باستخدام جهاز أشعة أكس التألقية XRF وللمخلفات الصناعية، وضعت نتائج التحاليل الكيميائية في الجدولين أرقام (33، 34).

الجدول رقم (33): يبين التركيب الكيميائي للمواد المستخدمة

الأكاسيد (w %)	الحجر الكلسي	البازلت	الرمل
L.O.I	43.55	14.16	1.86
SiO ₂	1.26	42.81	94.96
Al ₂ O ₃	0.17	11.28	0.44
Fe ₂ O ₃	0.20	9.59	0.43
CaO	54.46	11.80	1.50
MgO	0.34	6.41	0.20
Na ₂ O	0.23	2.35	0.19
K ₂ O	0.19	0.74	0.11
SO ₃	0.09	0.07	0.19
Cl	0.01	0.03	0.01

الجدول رقم (34): التركيب الكيميائي لمادة Soapstock

العينة	الرطوبة (%)	الرماد (%)	الحمض الدسم غير المشبع (%)	الحموضة الحرة (%)
SO	38.64	8.66	50-52	0.08
CO	41.60	9.01	46-48	0.37

5-2-1-2- الطرائق والتقنيات

تم إجراء قياسات IR لمادة Soapstock باستخدام مطياف FT-IR (JASCO 4100)، ضمن المجال $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ، بضغط مزيج العينة ومادة بروميد البوتاسيوم KBr (العينة/KBr=1/200) عند القيمة 5 طن/سم².

تم تحويل المواد الأولية إلى نسب مئوية (حجر كلسي-بازلت-رمل) لتحضير طحين فرن بمعاملات تكنولوجية (L.S.F= 98%, SM = 2.31%) وفق برنامج خاص (وهذه النسب مستخدمة في معمل الإسمنت). تم وزن المواد الأولية وفق الجدول رقم (35) لتحضير كمية كافية لجميع الاختبارات من طحين الفرن ثم تقسيمها إلى عينات صغيرة وزن كل عينة (2 كغ) بغية إجراء الدراسة عليها. تم إجراء الطحن في مطحنة مخبرية بورسلانية (ذات سعة 5 كغ) تضم كرات بورسلانية ذات أقطار متدرجة بحيث تشغل ثلث المطحنة بينما تشغل المواد الأولية ثلث المطحنة والثلث المتبقي فراغ الطحن. و تمت إضافة المواد المساعدة للطحن بالنسب الوزنية التالية من وزن الخليط الخام (0.25%-0.50%-1.00%-1.50%) وعينة قياسية بدون إضافة وعينة تضم المادة المساعدة للطحن المرجعية (ثلاثي إيتانول أمين) بالنسب ذاتها أيضاً. ولقد حددت قابلية الطحن للعينات المختلفة من خلال حساب النسبة المئوية المتبقية من الطحين على المنخل (90 ميكرون) في أزمنة طحن مختلفة (30-60-90-120 دقيقة).

الجدول رقم (35): يبين النسب المئوية للخلطة الخام

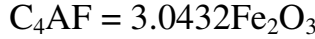
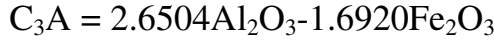
العينة	النتيجة (%)
الحجر الكلسي	74.10
البازلت	23.75
الرمل	2.15

تم تحديد التوزيع الحجمي للحبيبات المطحونة (Particle Size Distribution PSD) باستخدام جهاز (Laser Scattering Partiale Size Distribution Analyzer LA-300) من إنتاج شركة HORIBA يعتمد على تشتيت العينة في محلول الايتانول المطلق ثم تعريضها للأشعة فيرسم الجهاز منحنى بياني يمثل العلاقة بين النسب المئوية المارة مع قطر الحبيبات.

◀ تم تسجيل سير التفاعل الحراري لعينات طحين الفرن الناتجة بعد انتهاء عملية الطحن باستخدام جهاز التحليل التفاضلي الحراري DSC من نوع Linseis 851. حيث تم رفع درجة الحرارة بمعدل ثابت (10 م° بالدقيقة) ابتداءً من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 1450 م°. وكان وزن العينة المدروسة 72 ملغ.

◀ تم تثبيت نعومة المواد وذلك من خلال طحنها والحصول على نسبة مئوية للمتبقي على المنخل 90 ميكرون شبه ثابتة تقريباً ثم حرقها عند الدرجة 1400 م° لمدة 20 دقيقة بعد ضغطها على شكل أقراص. تم حساب كمية أكسيد الكالسيوم غير المرتبط CaO_f كنسبة مئوية وزنية بعد عملية الحرق باستخدام جهاز ACMEI والذي يعتمد على حساب الناقلية الكهربائية لمحلول يضم (1 غرام عينة + 50 مل اتيلين غليكول كمادة مستخلصة لأكسيد الكالسيوم الحر).

◀ تم فحص الأطوار المتشكلة بعد عملية الحرق في العينات باستخدام جهاز أشعة رونتجنج الأنعراجية من نوع D-5000 X-ray diffractometer، والذي يضم فلتر من النيكل وإشعاع $\text{Cu K}\alpha$ وطول موجة (A = 1.5405 Å)، ثم حسبت كمية هذه الأطوار بالاعتماد على معادلات العالم بوجي Bogue بعد إجراء التحليل الكيميائي لعينات الكلينكر الناتجة وفق المعادلات التالية:



5-2-2- دراسة تأثير مادة الزيوليت الطبيعي على خواص الإسمنت البورتلندي المحلي ومقارنته مع مادة البوزلانا الطبيعية

5-2-2-1- المواد

تم إحضار المواد التالية من معمل الشركة العربية لصناعة الإسمنت بحلب: كلينكر إسمنت بورتلندي (حيث تم جمع الكلينكر على مدار أسبوع) بأقطار تتراوح بين 5-7 مم، الجبس (كبريتات الكالسيوم المائية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بأقطار حتى 5 مم، عينات من خام الزيوليت من المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية (عدرا - المكحلات) وكان على شكل تراب بقطر أعظمي 1 مم، كما تم الحصول على كمية من البوزلان الطبيعي المستخدم في معامل الإسمنت من منطقة تل دكوة.

أجريت التحاليل الكيميائية للمواد الخام بعد تجفيفها باستخدام جهاز XRF. وضعت نتائج التحاليل الكيميائية والخواص الفيزيائية للمواد المستخدمة في الجدول رقم (36).

الجدول رقم (36): يبين التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للمواد المستخدمة

الأكاسيد (w %)	الكليinker	الزبوليت	البوزلان	الجبس
L.O.I	0.10	10.12	10.07	19.10
SiO ₂	21.01	45.60	46.43	0.22
Al ₂ O ₃	4.81	12.44	13.74	0.06
Fe ₂ O ₃	4.33	12.28	10.31	0.05
MgO	2.59	6.48	8.95	1.09
CaO	63.86	8.70	6.08	33.37
Na ₂ O	0.14	2.25	3.18	0.01
K ₂ O	0.10	1.17	1.33	0.03
SO ₃	0.41	0.79	0.19	45.79
الوزن النوعي (g/cm ³)	3.10	2.26	2.42	2.32

كما تم إجراء تحليل فلزي للكليinker المستخدم بعد إجراء التحليل الكيميائي وفق معادلات العالم بوجي وقد وضعت النتائج في الجدول رقم (37) التالي:

الجدول رقم (37): يبين التركيب البلوري للكليinker المستخدم

أطوار الكليinker	النسبة المئوية (%)
C ₃ S	61.81
C ₂ S	13.48
C ₃ A	5.42
C ₄ AF	13.16
CaO _f	0.95

تم خلط المواد وفق الجدول (38) ثم طحنها في مطحنة كرات حتى الحصول على نعومة ثابتة.

الجدول رقم (38): يبين النسب المئوية للمزائج المحضرة

رمز العينة	الكليinker (%)	الجبس (%)	الزبوليت (%)	البوزلان (%)
OPC	95.00	5.00	-	-
Z5	90.25	4.75	5	0
Z10	85.50	4.50	10	0
Z15	80.75	4.25	15	0
Z20	76.00	4.00	20	0
Z25	71.25	3.75	25	0
Z30	66.50	3.50	30	0
Z35	61.75	3.25	35	0
P5	90.25	4.75	0	5
P10	85.50	4.50	0	10
P15	80.75	4.25	0	15
P20	76.00	4.00	0	20
P25	71.25	3.75	0	25
P30	66.50	3.50	0	30
P35	61.75	3.25	0	35

حيث OPC العينة القياسية، Z تمثل الزبوليت الخام، P تمثل البوزلان

5-2-2-2- التقنيات

تمت دراسة خواص وتركيب الزيوليت المستخدم بواسطة أشعة روتجن الانعراجية **XRD**، أشعة روتجن التألفية **XRF**، الأشعة تحت الحمراء **FTIR**، بالترافق مع التحليل التفاضلي الحراري **DSC**. كما تم تطبيق هذه التقنيات أيضاً للتعرف على منتجات الإماهة والتفاعلات البوزلانية الحاصلة في العينات المحضرة.

تم الحصول على المخطط الانعراجي للمزيج **XRD** للعينات الحاصلة بعد الإماهة باستخدام مقياس الانعراج **PANALATICAL 1600 XPERT-PRO** مع فلتر **Ni**، وإشعاع **CuK_{α1}** وطول موجة ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)، والعمل عند **40 kV, 40 mA**.

تم إجراء قياسات **IR** باستخدام مطياف **FT-IR (JASCO 4100)**، ضمن المجال **400-4000 cm⁻¹**، بضغط مزيج العينة و **KBr** (العينة/**KBr** = **1/200**) بضغط **5 طن/سم²**.

تم إجراء الفحص المجهرى باستخدام المجهر الإلكتروني **LEO 1530 FE-SEM** والذي يعمل بجهد **3 Kv**.

تم الحصول على تحليل مطياف المسح التفاضلي (**DSC**) باستخدام جهاز **Linseis**، حيث تم أخذ مقدار **72** ملغ من العينة ثم تسخين العينة ابتداءً من الدرجة **20** إلى **1000 °C** بمعدل تسخين ثابت **10 °C/min**.

تم إجراء اختبار **البوزلانية** لعينة الزيوليت المستخدمة وفق طريقة العالم **Chapelle** التالية: إضافة **1** غرام من عينة الزيوليت إلى **200** مل ماء مقطر في حوجة ثم إضافة **1** غرام من هيدروكسيد الكالسيوم المخبري وإجراء عملية غليان المزيج تحت التقطير المرتد لمدة **16** ساعة. بعدها يرشح السائل وتتم معالجة الراسب بالأسيتون لإيقاف عملية الإماهة وإزالة أي كمية ماء متبقية. تم تنجز قياسات **FTIR** على المادة الصلبة المتبقية للتعرف على منتجات التفاعل البوزلاني، ثم معايرة المحلول الناتج بمحلول عياري من **HCl (1 N)** وبوجود مشعر الفينول فتالئين لتحديد كمية هيدروكسيد الكالسيوم غير المترسبة في التفاعل البوزلاني.

لتحديد المساحة السطحية النوعية للعينات تم استخدام طريقة امتزاز غاز الآزوت (**BET**) باستخدام جهاز حجمي آلي مبرمج من نوع **Gemini 2375** إنتاج شركة **Micromeritic** الأمريكية، وذلك بدراسة امتزاز غاز الآزوت عند درجة حرارة الآزوت السائل **77K°**. تمت عملية تفريغ العينات المدروسة باستخدام مضخة تفريغ ملحقة بالجهاز عند الدرجة **250 °C** لمدة يوم. حسبت المساحة السطحية النوعية باستخدام طريقة **BET**.

◀ طريقة تحديد مقاومة الانضغاط والانعطاف وفق المواصفات القياسية السورية

المبدأ

تحدد هذه الطريقة اختبار مقاومة الانضغاط ومقاومة الانعطاف للعجينة الإسمنتية (المونة)، وتطبق طريقة الاختبار هذه على كافة أنواع الإسمنت^[4].

قواعد طريقة الاختبار

يتم تحديد مقاومة الانضغاط لعينات الإسمنت الواردة في الجدول رقم (3) باختبار عينات موشورية ذات أبعاد محددة (160×40×40 مم)، وتجهز العينات من عجينة إسمنتية تتألف من جزء واحد من الإسمنت و ثلاث أجزاء من الرمل المخبري القياسي (3:1) ونسبة محددة من الماء تعادل نصف كمية الإسمنت المستخدمة في تحضير العجينة (W/C تساوي 0.5). تحضر العجينة (المونة) بمزج مكوناتها بواسطة الخلاط الآلي وترص باستخدام جهاز الرج. تحفظ القوالب بعد وضع العجينة فيها في صندوق الترطيب لمدة (24) ساعة لتتزرع بعدها وتخزن في الحوض المائي حتى اختبار المقاومة. تؤخذ القوالب المخزنة في الحوض المائي حسب الفترات الزمنية المطلوبة وتكسر إلى قسمين ويخضع كل قسم منها لاختبار مقاومة الانضغاط.

تحضير العجينة الإسمنتية (المونة)

يوضع مقدار (225±1) غرام من الماء في وعاء الخلط ثم نضيف مقدار (450±2) غرام من الإسمنت. نشغل الخلاط بالسرعة المنخفضة وبعد 30 ثانية نضيف مقدار (1350) غرام وذو أحجام حبيبية مختلفة ناعم ووسط وخشن من الرمل بتدفق ثابت بحيث تستغرق الإضافة 30 ثانية، بعدها تزداد سرعة الخلاط للسرعة العالية ويتابع الخلط لمدة إضافية قدرها 30 ثانية. يوقف الخلاط لمدة دقيقة و 30 ثانية وخلال 15 ثانية الأولى يزال كل معلق على جدران وعاء الخلط بواسطة كاشطة مطاطية وتعاد إلى داخل وعاء الخلط. يشغل الخلاط مرة أخرى بالسرعة العالية لمدة 60 ثانية.

تحضير نماذج الاختبار

تنتقل العجينة الإسمنتية المحضرة بالخلط مباشرة إلى القالب المتماسك الموضوع على لوحة جهاز الرج وباستعمال مغرفة مناسبة يوضع في كل حجيرة من حجيرات القالب الثلاث حوالي 300 غرام من العجينة الإسمنتية، وتنتشر على طول القالب. يشغل بعدها جهاز الرج ليترك القالب 60 مرة لمدة دقيقة. تضاف بعدها الطبقة الثانية من العجينة ثم يشغل جهاز الرج ثم يترك

القلب 60 طريقة لمدة دقيقة. ثم يسوى سطح المواشير بحيث لايتجاوز الفرق في الوزن بين كل موشور وآخر 10 غرام.

حفظ وتخزين العينات

توضع القوالب التي تضم المواشير في حوض مائي بحيث يتم غمر أسفل القلب فقط بالماء لمدة 24 ساعة وتغطى بصفيحة زجاجية. بعدئذ تُفك القوالب ثم تغمر كامل المواشير بالماء عند درجة حرارة ثابتة $(20 \pm 1)^\circ \text{C}$ وأخيراً يُكسر كل موشور عند زمن الإماهة القياسي $(2-7-28)$ يوم) إلى قسمين ويخضع كل قسم منها لاختبار مقاومة الإنضغاط.

تحديد مقاومة الانعطاف

يتم إجراء هذا الاختبار على النماذج على جهاز قياس مقاومة الانعطاف حيث يوضع القلب من أحد الوجوه الجانبية على البكرتين الداعمتين بحيث يكون محورها الطولاني متعامد مع الدعائم. تطبق الحمولة عمودياً بواسطة بكره التحميل على الوجه المعاكس للبكرتين الداعمتين لتطبيق قوة الكسر على منتصف القلب بحيث يكون معدل سرعة تطبيق الحمولة (10 ± 50) نيوتن/ثانية حتى الانتهاء من الكسر^[4]. تحسب مقاومة الانعطاف R_F من العلاقة:

$$R_F = \frac{1.5 \times F_f \times L}{b^3}$$

تقدّر مقاومة الانعطاف بـ نيوتن/مم² حيث:

b = طول ضلع المقطع المربع للموشور مقدراً بالمليمتر.

L = المسافة بين بكرات الاستناد مقدراً بالمليمتر.

F_f = الحمل المطبق في منتصف الموشور مقدراً بالنيوتن.

تحديد مقاومة الانضغاط

يوضع الجزء المكسور في مكانه من الجهاز وعلى وجهه الجانبي بحيث لا يبتعد مركز الجزء المكسور عن مركز تطبيق القوة بأكثر من (0.5 مم) عن المحور الطولي للينة وبمسافة لا تقل عن (10 مم) عن طرف الجزء المكسور و (20 مم) عن الطرف السليم وبحيث تمر محصلة القوى من خلال مركز العينة. يمكن استخدام موجه الإنضغاط ويجري الإنضغاط بشكل متوازي بحيث تكون سرعة تطبيق الحمولة بمعدل (2400 ± 200) نيوتن/ثانية حتى السحق^[4]. يتم حساب مقاومة الإنضغاط R_C من العلاقة: وتقدر النتيجة بوحدات نيوتن/مم².

$$R_C = \frac{F_C}{1600}$$

حيث F_C : الحمولة التي حصل عندها السحق وتقدر بالنيوتن.

1600 مساحة تطبيق الحمولة بالمليمترات المربعة (40 مم × 40 مم = 1600 مم²).

طريقة اختبار زمن التجمد Determination of Setting Time

المبدأ

يعتمد اختبار تحديد زمن بداية التجمد على مدى تغلغل إبرة معدنية في عجينة الإسمنت ذات القوام القياسي للوصول إلى عمق معين ضمن العجينة الإسمنتية. كما يعتمد تحديد زمن نهاية التجمد على ظهور أثر إبرة معدنية أخرى على سطح العجينة الإسمنتية. يعتمد تحديد نسبة الماء في العجينة المحضرة من الإسمنت على اختبار الغرز لإبرة معينة (المسبر) في العجينة الإسمنتية إلى عمق محدد. ويحتاج تحديد نسبة الماء إلى تشكيل عدة خلطات إسمنتية لنفس الإسمنت مع نسب مختلفة من الماء^[4].

اختبار القوام القياسي (كمية الماء اللازمة)

تحضير عجينة الإسمنت

نزن (500) غرام من الإسمنت كما نزن كمية (125) غرام من الماء كخلطة أولية، ونضعها في وعاء الخلط المستخدم في تحضير الخلطة الإسمنتية عند تحديد مقاومة الانضغاط للإسمنت. يضاف الإسمنت ببطء إلى الماء وخلال فترة زمنية تتراوح ما بين (5-10) ثوانٍ. يشغل الخلط لفترة (90) ثانية على السرعة البطيئة. ثم نوقف الخلط وخلال ذلك نستخدم مكشط مطاطي لنزع أي جزء من العجينة ملتصق بجدار وعاء الخلط خارج كتلة العجينة ونعيده إلى الكتلة. نشغل الخلط مرة أخرى وبالسرع البطيئة أيضاً ولمدة (90) ثانية أخرى.

تحديد القوام القياسي

تنتقل العجينة من الخلط إلى قالب الموضوع فوق صفيحة زجاجية ويسوى سطح قالب ليصبح مستوياً بشكل كامل. ينقل القالب مباشرة إلى وضع متمركز مع محور الجهاز والمسبر، ويخفض الجزء المتحرك حتى يصبح أسفل المسبار على تماس مع سطح العجينة. نحرر الأجزاء المتحركة ونسمح للمسبر باختراق العجينة الإسمنتية بشكل عمودي في مركز القالب. ويجب أن لا يتجاوز زمن تنفيذ ذلك (4) دقائق بدءاً من نهاية إضافة الإسمنت إلى الخلط. ونقرأ التدرج الذي يدل عليه المؤشر بعد (30) ثانية من تحرير المسبر، نسجل قراءة التدرج التي تدل على بعد رأس المسبر عن صفيحة القاعدة، وهي تتناسب عكساً مع كمية الماء في العجينة، نكرر هذا الاختبار باستعمال خلطات تختلف عن بعضها بنسبة الماء التي يدخل في تركيبها. والخلطة التي

تحتوي النسبة القياسية من الماء هي التي يدل مؤشر جهاز فيكات على مسافة (6 ± 1) مم من صفيحة القاعدة. وهو المحتوى القياسي للماء في العجينة الإسمنتية التي يجب أن تجري عليها اختبارات التجمد وثباتية الحجم.

تحديد زمن التجمد

تحديد زمن بداية التجمد

يُضبط جهاز فيكات على وضع الصفر بعد وضع الإبرة المناسبة وذلك بتحرير الإبرة حتى تلامس صفيحة القاعدة ويُضبط المؤشر على الرقم (0) ثم يرفع الجزء المتحرك إلى الأعلى لوضع العمل. يعبأ قالب فيكات بالعجينة الإسمنتية المحضرة. ويوضع القالب وجهاز فيكات في غرفة الترطيب (درجة حرارتها لا تقل عن 20 ± 1 م° ولا تقل الرطوبة النسبية عن 90%). تحرر الإبرة وتخفض ببطء لتلامس سطح العجينة ثم تترك لتسقط بشكل عمودي وحر في العجينة. يقرأ ما يدل عليه المؤشر بعد (30) ثانية من تحرير الإبرة، وتسجل القراءة التي تشير إلى المسافة بين نهاية الإبرة وسطح زجاجة القاعدة. تكرر تحرير الإبرة لتسقط على نفس العينة عدّة مرات وعلى نقاط أخرى من عجينة القالب وبأماكن تبعد عن جدار القالب وعن أماكن الغرز الأخرى مسافة لا تقل عن (10) مم، وذلك خلال فترات زمنية دورية متتالية قدرها (10) دقائق، ويجب تنظيف الإبرة بعد كل اختراق للعجينة. يحدد زمن بداية التجمد القياسي حينما تكون المسافة بين نهاية الإبرة وسطح زجاجة القاعدة بحدود (4 ± 1) مم.

تحديد زمن نهاية التجمد

بعد تحديد زمن بداية التجمد توضع صفيحة زجاجية على سطح القالب ويدار القالب بحيث يصبح الوجه السفلي هو السطح العلوي. تبدل الإبرة ويتأكد من حرية حركتها، يزداد زمن الاختراق إلى (30) دقيقة ويحسب الزمن دوماً من لحظة نهاية إضافة الإسمنت إلى الماء في الخلط عند تحضير العجينة الإسمنتية وحتى هبوط الإبرة إلى (0.5) مم من السطح الجديد للعجينة. يحدد الزمن النهائي للأخذ بدقة (15) دقيقة وذلك عندما لا تترك الإبرة أي أثر على سطح العجينة.

اختبار ثباتية الحجم (التمدد) Soundness

تستخدم لهذا القياس حلقة لوشاتولييه وهي عبارة عن صفيحة مرنة من النحاس أو التوتياء ذات مؤشرين.

ينفذ الاختبار بتحضير قالب من نفس عجينة تحديد زمن التجمد بحيث تعبأ الحلقة بشكل سريع ويغطي الوجهان بصفيحتين وتوضع في الماء ذو درجة حرارة $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ لمدة (24) ساعة. تقاس بعد ذلك المسافة بين رأسي المؤشرين للقالب ولتكن القراءة m_1 ، ثم ينقل القالب إلى حمام مائي وترفع درجة حرارته إلى درجة الغليان ويحافظ على هذه الدرجة لمدة (3) ساعات. في نهاية فترة الغليان تقاس المسافة m_2 بين نهاية المؤشرين. يترك القالب ليبرد للدرجة $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ونقيس المسافة m_3 بين نهاية المؤشرين.

عندها يمكن حساب مقدار التمدد من العلاقة التالية:^[4]

$$\text{التمدد} = m_3 - m_2$$

طريقة تحديد النعومة Determination of Fineness

طريقة نفوذية الهواء (طريقة بلين)

مبدأ الطريقة

تقاس نعومة الإسمنت بقياس السطح النوعي للإسمنت بقياس الزمن الذي يستغرقه نفاذ كمية معينة من الهواء خلال طبقة محددة الأبعاد من الإسمنت. يرتبط السطح الإجمالي لحبيبات كمية محددة من الإسمنت مع جذر الزمن الذي يستغرقه عبور كمية محددة من الهواء لطبقة الإسمنت الذي يجري دراستها. يعتمد عدد وحجم المسامات الموجودة في هذه الطبقة على حجم جسيمات الإسمنت والتي تعتمد على زمن عبور كمية الهواء المحددة^[4].

الجهاز المستخدم

يتألف الجهاز من خلية نفوذ ذات شكل اسطواني مصنوعة من الفولاذ غير القابل للصدأ. يوجد داخل هذه الخلية قرص مثقب (30-40) ثقوب. وتوضع الخلية السابقة في المانومتر وهو عبارة عن أنبوب زجاجي على شكل حرف U محمول ومثبت بشكل عمودي. و يوجد داخل المانومتر سائل ذو لزوجة منخفضة مثل (ثنائي بوتيل فتالات) أو زيت معدني خفيف.

طريقة الاختبار

تحتسب أولاً كثافة الإسمنت المراد معرفة سطحه النوعي بالطرائق التقليدية المعروفة باستخدام سائل لا يتفاعل مع الإسمنت، ثم تدخل البيانات اللازمة ضمن الجهاز (كالمسامية وهي قيمة ثابتة للإسمنت وتعادل 0.50) فيعطي الجهاز مقدار الوزن المطلوب من الإسمنت لتشكيل وسادة منه، وبعد الوزن وتشكيل وسادة من الإسمنت ضمن الخلية توضع في مكانها أعلى الأنبوب

الزجاجي ثم يبدأ الجهاز بتسجيل الزمن اللازم لانسحاب الزيت ضمن إشارتين في الأنبوب الزجاجي وبإجراء بعض الحسابات يتم الحصول على السطح النوعي بوحدة سم²/غرام (بلين).

دراسة حركية الإماهة Kinetics of Hydration

تم الاعتماد على تقنية الأشعة تحت الحمراء FT-IR لدراسة سير الإماهة من خلال معرفة منتجات الإماهة المتشكلة خلال أزمنة إماهة قياسية (1-2-3-7-28-90-180 يوم)، وذلك بإيقاف الإماهة عند الزمن المطلوب باستخدام الأسيتون ثم تركه ليحفظ وتسخين العينة عند الدرجة (70 م°) حتى ثبات الوزن، ثم تشكيل قرص يضم (50 ملغ) من العينة الإسمنتية و(450 ملغ) من ملح بروميد البوتاسيوم KBr، بعد ذلك نضع القرص في الجهاز ويتم قراءته ضمن المجال (300-4000 سم⁻¹) بتسليط أشعة IR ليتم الحصول على مخطط IR يُظهر لنا ثلاثة مناطق^[19]: منطقة الماء (>1000 cm⁻¹) حيث تعطي هذه المنطقة معلومات عن آلية تفاعل الإماهة المبكرة، منطقة الكبريتات (1160 - 1100 cm⁻¹=)، المنطقة (<1000 cm⁻¹).

وتم الاعتماد كذلك على حساب كمية هيدروكسيد الكالسيوم الناتجة عن تفاعلات إماهة مركبات الإسمنت التمدي لدراسة سير الإماهة^[15]، فمن المعروف أن جزءاً قليلاً من الماء المرتبط في عجينة الإسمنت الحديثة إما أن يتواجد في هيدروكسيد الكالسيوم أو في مركبات الإسمنت الهيدراتية الأخرى وكذلك في الجبس، فلدى تسخين الإسمنت يتم إزالة معظم الماء المرتبط في مركبات الإسمنت الهيدراتية أكثر من هيدروكسيد الكالسيوم تحت الدرجة (350 م°)، بينما يتم إزالة الماء المرتبط في هيدروكسيد الكالسيوم بين الدرجتين (350 - 550 م°). لذلك تم أخذ مقدار (5 غرام) من العينة التي تم إيقاف الإماهة لها عند الزمن المطلوب ثم وضعها عند الدرجة (350 م°) في فرن حتى ثبات الوزن ثم تبريدها وأخذ الوزن وليكن X₁ ثم إعادة وضعها في الفرن عند الدرجة (550 م°) حتى ثبات الوزن أيضاً ثم تسجيل الوزن وليكن X₂. ويتم حساب كمية هيدروكسيد الكالسيوم من العلاقة التالية^[15]:

$$\text{Ca(OH)}_2\% = [X_2 - 1.09X_1] * (56/18) * (100/W)$$

حيث: X₁ فقدان الوزن لدى التسخين عند الدرجة 350 م°، X₂ فقدان الوزن لدى التسخين عند الدرجة 550 م°، W وزن العينة الأصلي، 1.09 معامل تصحيح.

وحددت كمية الماء الكلي المرتبط بطريقة الفاقد بالحرق عند الدرجة 1000 م° وذلك بأخذ كمية محددة من العينة الجافة تماماً (5 غرام) ولتكن X₁ ووضعها في بوتقة بلاتينية وتركها عند درجة الحرارة المحددة حتى ثبات الوزن وليكن X₂ ثم تطبيق العلاقة التالية:

$$\text{الماء الكلي المرتبط}\% = [(X_1 - X_2)/X_1] * 100$$

5-2-3- إجراء عملية تنشيط للزيوليت الطبيعي

لقد تم استخدام المواد البوزلانية بشكل واسع كمواد بديلة عن الإسمنت البورتلندي في عدة تطبيقات بسبب خواصها المفيدة والتي تتضمن انخفاض الكلفة، التقليل من اندلاع الحرارة، تقليل المسامية، ضبط التفاعل التمددي قلوي-حصويات، زيادة المقاومة الكيميائية، لكن السلبية الواضحة لاستبدال الإسمنت البورتلندي بالبوزلان الطبيعي هي انخفاض المقاومة المبكرة (2-7)^[1]. لذلك تم اقتراح إجراء عملية تنشيط للزيوليت الطبيعي ومن الطرائق المقترحة طحن الزيوليت لنعومات مختلفة (تنشيط ميكانيكي) أو معالجة حرارية للزيوليت الطبيعي بغية تخليصه من المواد الشائبة مثل كربونات الكالسيوم (تنشيط حراري) أو إضافة مادة كيميائية تسرع التفاعلات (تنشيط كيميائي).

5-2-3-1- المواد

تم إحضار خام الزيوليت من المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية (عدرا - المكيحلات) وكان على شكل تراب بقطر أعظمي 1مم. تم طحن هذا الخام إلى نعومات مختلفة (400-600-800 بلين). تم توصيف هذا الخام في الفقرة (3-2-2-2). تم تحضير إسمنت بورتلندي من خلال طحن كلينكر الإسمنت البورتلندي بنسبة 95% (الشركة العربية لصناعة الإسمنت) مع الجبس (الفريتين) بنسبة 5% لنعومة ثابتة 3200 بلين.

أجريت التحاليل الكيميائية للمواد المستخدمة باستخدام جهاز أشعة إكس التألقية XRF. وضعت نتائج التحاليل الكيميائية والخواص الفيزيائية للمواد المستخدمة في الجدول رقم (39).

الجدول رقم (39): يبين التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للمواد المستخدمة

الزيوليت	الإسمنت	الأكاسيد (w%)
10.12	0.10	L.O.I
44.26	21.01	SiO ₂
11.44	4.81	Al ₂ O ₃
12.28	4.33	Fe ₂ O ₃
8.48	2.59	MgO
9.70	63.86	CaO
3.68	0.14	Na ₂ O
1.17	0.10	K ₂ O
0.79	3.10	SO ₃
2.26	3.10	الوزن النوعي (g/cm ³)

تم تحضير عينات إسمنتية مختلفة باستبدال الإسمنت البورتلندي المحضر بعينات الزيوليت المعالجة بطرائق مختلفة، وتم وضع نسب المواد في الجدول رقم (40) التالي:

الجدول رقم (40): يبين النسب المئوية للمزائج المحضرة وخواصها الفيزيائية

رمز العينة	الإسمنت (%)	الزبوليت (%)	الوزن النوعي (g/cm ³)	السطح النوعي (cm ² /g)
OPC	100	-	3.09	3126
ZM45	95	5	2.97	3083
ZM415	85	15	2.91	3213
ZM430	70	30	2.81	3306
ZM65	95	5	2.97	3170
ZM615	85	15	2.91	3479
ZM630	70	30	2.81	3870
ZM85	95	5	2.97	3260
ZM815	85	15	2.91	3732
ZM830	70	30	2.81	4426
ZC45	95	5	2.97	2989
ZC415	85	15	2.91	3075
ZC430	70	30	2.81	3201
ZH45	95	5	3.09	3314
ZH415	85	15	3.05	3327
ZH430	70	30	2.97	3243

OPC العينة القياسية، Z زيوليت خام، M معالجة ميكانيكية، C معالجة كيميائية، H معالجة حرارية. تم استخدام مادة كبريتات الكالسيوم مخبرية ذات نقاوة (99%) كمادة منشطة كيميائية للتفاعل البوزلاني وذلك بنسبة ثابتة من المادة الرابطة 4%.

أما المعالجة الحرارية للزيوليت فقد تمت في فرن كهربائي عند الدرجة 900 م° لمدة ساعتين.

5-2-3-2- الطرائق والتقنيات

تم إجراء اختبار الفعالية البوزلانية وفق طريقة العالم **Chapelle** لتحديد كمية هيدروكسيد الكالسيوم غير المترسبة في التفاعل البوزلاني، وذلك بخلط 1 غرام من مادة هيدروكسيد الكالسيوم المخبرية مع 1 غرام من كل عينة من عينات الزيوليت المطحونة لنعومات مختلفة (400-600-800 بلين) والمعالجة حرارياً وعينة الزيوليت التي تضم 4% من كبريتات الصوديوم.

تم إجراء قياسات IR باستخدام مطياف FT-IR (JASCO 4100)، ضمن المجال 400-4000 cm⁻¹، بضغط مزيج العينة بـ KBr (العينة/1 = 200) بضغط 5 طن/سم². للعينات الصلبة بعد إجراء اختبار الفعالية البوزلانية لتحديد الأطوار المترسبة أثناء التفاعل البوزلاني، ولدراسة تقدم عملية الإماهة للعينات الإسمنتية.

كما تم إجراء الفحص المجهرى باستخدام المجهر الإلكتروني **LEO 1530 FE-SEM** والذي يعمل بجهد 3 Kv. لبعض عينات الإماهة في أعمار مختلفة

كما تم الحصول على تحليل مطياف المسح التفاضلي (DSC) باستخدام جهاز Linseis، حيث أخذ مقدار 72 ملغ من العينة ثم تسخينها من 20 إلى 1000 °C بمعدل تسخين ثابت 10 °C/min، وذلك لعينة الزيوليت بعد إجراء المعالجة الحرارية لها للتأكد من تمام المعالجة الحرارية.

حددت مقاومة الانضغاط والانعطاف للعينات الإسمنتية المحضرة وفق المواصفات القياسية السورية، وذلك بخلط العينات مع نسبة ثابتة من رمل قياسي ثم صب العينات في مواشير ذات أبعاد 16×4×4 سم ثم حفظها في الماء عند درجة حرارة ثابتة (21 م°) لفترات زمنية (2-7-28-90) يوم وكسرها عند الزمن المطلوب لتحديد مقاومة الانضغاط والانعطاف، ثم حددت نعومة العينات وفق طريقة الوسادة الهوائية (جهاز بلين)، وأيضاً حدد زمن بداية ونهاية التصلب للعينات بجهاز إبرة فيكات، وأخيراً حدد مقدار التمدد بإبرة لوشاتولييه.

5-2-4- اختبار الديمومة لبعض العينات الإسمنتية

تبدي العينات الإسمنتية المحضرة من خليط من الإسمنت البورتلندي والزيوليت تحسناً كبيراً في مقاومة محلول الكبريتات مقارنةً مع العينات الإسمنتية التي لا تضم هذه المواد البوزلانية ومقارنةً مع الإسمنت المقاوم للكبريتات، لهذا الغرض تمت دراسة مقاومة الإسمنت المخلوط مع الزيوليت لهذا المحلول من ناحية التمدد الطولي للمواشير المحضرة من هذه الأنواع من الإسمنت والملاحظة العينية لتخرب هذه المواشير.

5-2-4-1- المواد

تم أخذ العينات المحضرة في فقرة سابقة من طحن إسمنت بورتلندي عادي OPC (المؤسسة العربية لصناعة الإسمنت بحلب) مخبرياً في مطحنة كرات مع الزيوليت الطبيعي (المؤسسة العامة للجيولوجيا - مكيجلات) بنسب متزايدة لنحصل على العينات التالية: (Z35، Z30، Z25، Z20، Z15، Z10، Z5، OPC) بالإضافة إلى عينة مقارنة من إسمنت مقاوم للكبريتات SRC (المؤسسة العامة للإسمنت الشهباء المسلمية بحلب). وقد تم تحضير محلول الكبريتات بحل كمية محددة من كبريتات الصوديوم المخبري في ماء مقطر للحصول على تركيز 5% من كبريتات الصوديوم.

5-2-4-2- الطرائق والتقنيات

تم صب العينات الإسمنتية السابقة على شكل مواشير بأبعاد 16×4×4 سم مع رمل عياري ثم غمرت بمحلول كبريتات الصوديوم تركيز 5% بفترات (1-2-3-4-8-13-15-17-26-36-

52) أسبوع ثم قيس التغير النسبي لطول المواشير وفق تلك الفترات وكذلك قياس التغير النسبي لطول عينات مونة إسمنتية مصنعة من إسمنت مقاوم للكبريتات بهدف المقارنة.

6- النتائج والمناقشة

6-1- دراسة تأثير المواد المساعدة للطحن على قابلية طحن المواد الأولية للإسمنت

6-1-1 خصائص المواد المساعدة للطحن

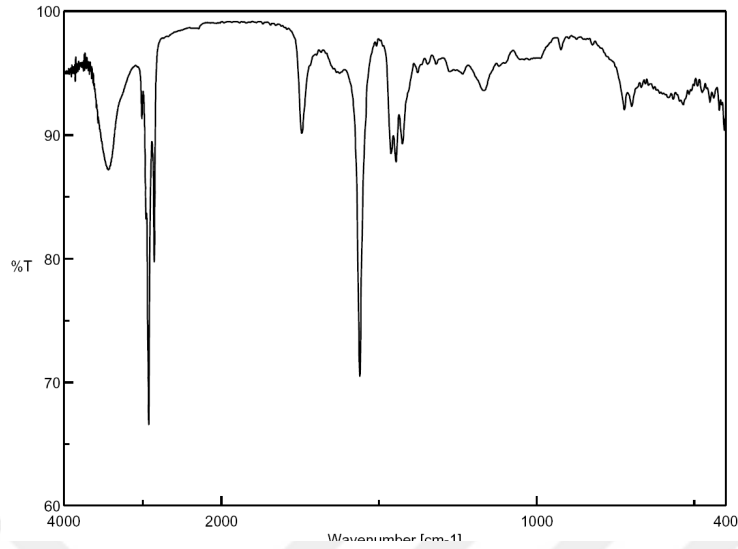
عادةً يتم استخدام طيف IR لتقديم معلومات عن تركيب العينات حيث يبين الشكلان (43-44) طيف FTIR للمواد المساعدة للطحن المستخدمة،. يمكن تصنيف الحزم الحاصلة في طيف IR للعينات المدروسة وفق مايلي حيث يمثل المحور الأفقي العدد الموجي بينما يمثل المحور الشاقولي شدة الإصدار:

◀ تعود الحزمة العريضة الواضحة عند العدد الموجي $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ للرابطة O-H. يلاحظ عادةً الاهتزاز الامتطاطي للرابطة O-H عند العدد الموجي 3435 cm^{-1} . بينما الاهتزاز الانحنائي للرابطة O-H يلاحظ في المجال $1206-1446\text{ cm}^{-1}$

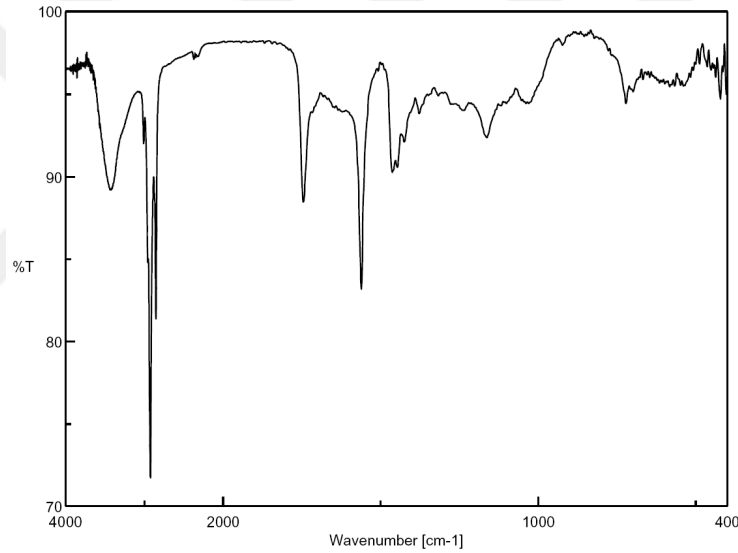
◀ يكون العدد الموجي 3010 cm^{-1} بسبب الاهتزاز الامتطاطي للرابطة C-H = في التراكيب الفينيلية.

◀ يعود العدد الموجي 2925 cm^{-1} للاهتزاز الامتطاطي للرابطة C-H في التراكيب الأليفاتية. بينما العدد الموجي 2853 cm^{-1} يعود إلى الاهتزاز الامتطاطي المتمثل لـ CH في $-\text{CH}_2$.

◀ يعود العدد الموجي 1750 cm^{-1} لتواجد الاهتزاز الامتطاطي للرابطة C=O في تركيب الاستر. العدد الموجي الممتد بين $1450-1500\text{ cm}^{-1}$ تعود لانحرافات C-H₂ و C-H₃ في جميع العينات. انحناء الرابطة C-H الأليفاتية خارج المستوي عند العدد الموجي 810 cm^{-1} (سويةً مع امتطاط الرابطة المماثلة C-H عند العدد الموجي 2853 cm^{-1}) تقترح وجود أشكال هيدروكربون. يظهر في المركبات الأروماتية امتطاط CH في المجال $300-3100\text{ cm}^{-1}$.



الشكل رقم (43): يبين طيف FTIR لعينة Soapstock (SO)



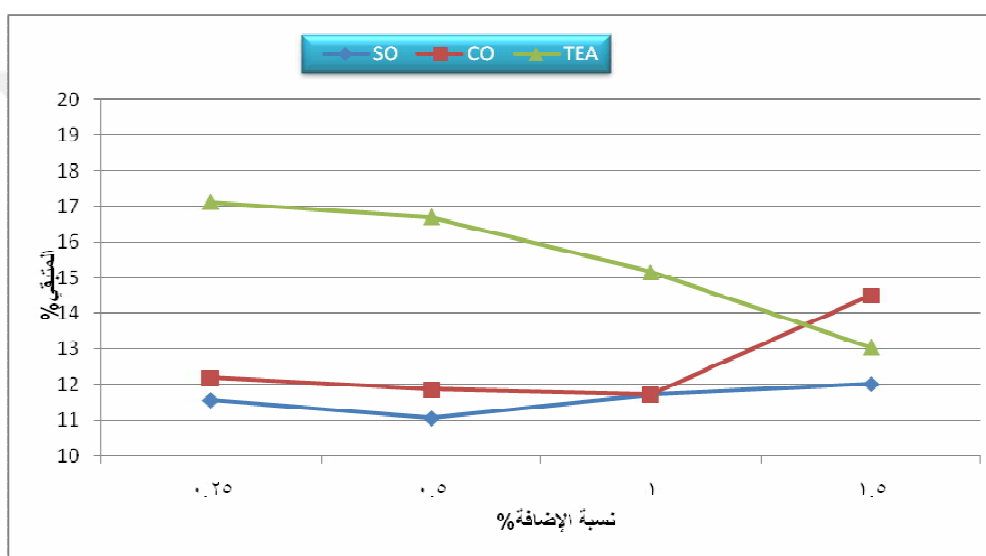
الشكل رقم (44): يبين طيف FTIR لعينة Soapstock (CO)

6-1-2- دراسة قابلية طحن مواد تغذية الفرن بوجود المواد المساعدة للطحن

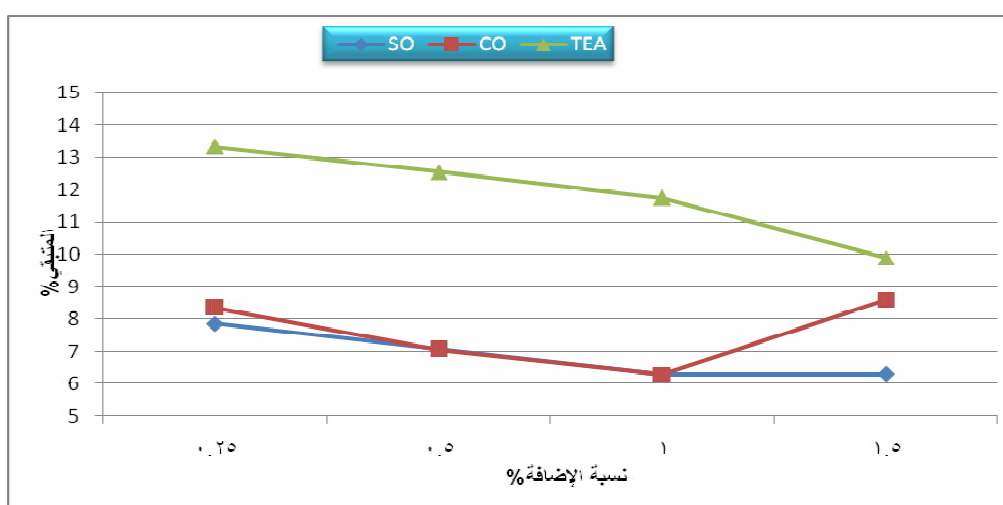
يمثل الجدول رقم (41) تطور النسبة المئوية للمتبقي على المنخل 90 ميكرون للمزيج الخام عند أزمنة طحن مختلفة بالعلاقة مع نوع المادة المساعدة للطحن ونسبتها. حيث نلاحظ أنه مع تقدم الزمن تتناقص النسبة المئوية للمتبقي على المنخل 90 ميكرون في جميع العينات وكذلك يتناقص المتبقي مع زيادة نسبة المادة المساعدة للطحن وقد تم رسم العلاقة بين نسبة الإضافة وكمية المتبقي على المنخل 90 ميكرون في الشكلين التاليين أرقام (45-46) للعينات SO و CO و TEA.

الجدول رقم (41): يمثل النسبة المئوية المتبقي على المنخل 90 ميكرون %

المتبقي على المنخل 90 ميكرون (%)												زمن الطحن (دقيقة)	
النسبة المئوية للمادة المساعدة للطحن (%)													العينة القياسية
SO				CO				TEA					
1.50	1.00	0.50	0.25	1.50	1.00	0.50	0.25	1.50	1.00	0.50	0.25		
52.07	53.81	51.95	54.50	52.46	53.81	54.76	54.00	54.56	53.62	55.40	53.50	55.87	0
35.75	32.25	31.45	30.62	33.77	32.25	30.76	30.25	31.40	34.35	32.76	33.24	32.34	30
22.73	19.53	18.65	19.86	22.05	19.53	18.21	18.59	20.80	22.29	22.90	23.01	22.06	60
12.01	11.72	11.06	11.57	14.50	11.72	11.86	12.20	13.05	15.16	16.70	17.12	16.18	90
6.30	6.28	7.07	7.86	8.59	6.28	7.06	8.36	9.90	11.74	12.55	13.33	13.32	120



الشكل (45): العلاقة بين نسبة المتبقي على المنخل 90 ميكرون ونسبة الإضافة بعد زمن طحن لمدة 90 دقيقة



الشكل (46): العلاقة بين نسبة المتبقي على المنخل 90 ميكرون ونسبة الإضافة بزمن طحن لمدة 120 دقيقة

تبين التحريات بخصوص تأثير مادة Soapstock كونه أملاح لحموض دسمة غير مشبعة في عملية طحن المواد الخام على دور المواد الفعالة سطحياً في عملية الطحن. لدى طحن المواد الأولية لفترة زمنية تصل إلى 90 دقيقة وإضافة 0.5% من مادة SO Soapstock ينخفض المتبقي على المنخل 90 ميكرون بمقدار 32% و تخفيض بالزمن مقداره 25% (الشكل 45) مقارنة مع العينة القياسية عند نفس الزمن وهي أفضل نتيجة تم الحصول عليها في زمن الطحن هذا وهي تلبي احتياجات العملية الانتاجية (التي تشترط أن يكون المتبقي على المنخل 90 ميكرون في طحين الفرن ضمن المجال 12-16%)، وعند زمن طحن أطول من 120 دقيقة، يكون المتبقي على المنخل 90 ميكرون أقل في حالة SO Soapstock و CO مقارنة مع العينة القياسية عند نفس زمن الطحن، بالتحديد عند نسبة إضافة 1% وهذا التخفيض يصل لنسبة 47% (الشكل رقم 46).

يعود تبرير السلوك المذكور في الأعلى ربما للعلاقة بين ظاهرة ادمصاص مادة Soapstock وبين الوزن الجزيئي لهذه المادة، وحالة المادة الحبيبية وضيق مجال التوزيع الحبي المتولد في هذه الحالة ومقارنته مع حالة الخليط الخام بدون عوامل مساعدة للطحن. تدمص المادة SO Soapstock بشكل أسهل على مسام الحبيبات في زمن طحن قصير بسبب أنها تملك وزن جزيئي منخفض لدى مقارنتها مع مادة CO Soapstock. لكن في أزمنة طحن أطول ستمص مادة Soapstock على الطبقات السطحية للحبيبات عندها يتم الغاء دور طول السلسلة والوزن الجزيئي. يحصل في الطحين الخام الأنعم ادمصاص بشكل أفضل. مع زيادة نسبة Soapstock فإنه يؤثر على سلوك طحن الوجبة الخام وأفضل النتائج نحصل عليها بنسبة 0.5% من SO Soapstock من ناحية تخفيض نسبة المتبقي وتوفير الوقت.

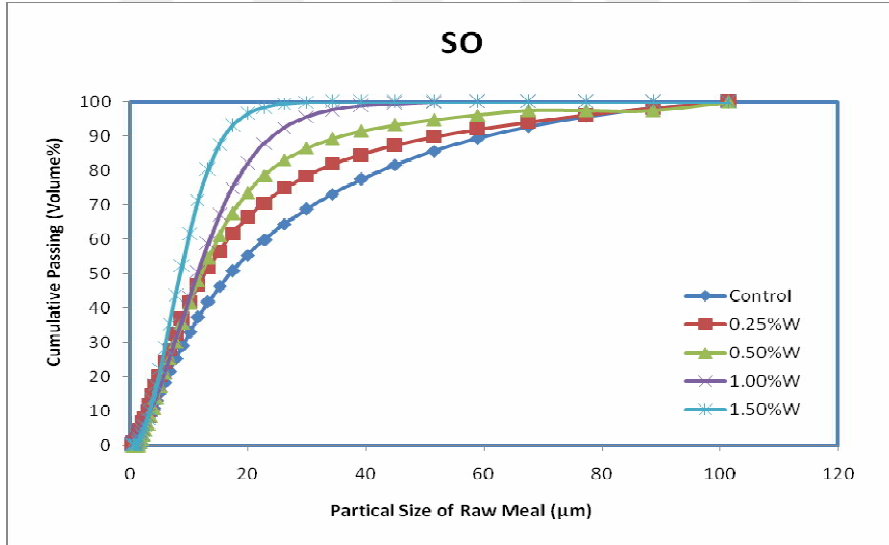
6-1-3- توزيع الحجم الحبيبي PSD

يمثل توزيع الحجم الحبيبي العلاقة بين النسبة المئوية التراكمية للحجم المار مع أقطار الحبيبات، حيث يمثل الشكلان رقم (47-48) توزيع الحجم الحبيبي لعينات طحين الفرن (أنواعاً تحوي على إضافة من المواد المساعدة للطحن SO، CO وأخرى بدون إضافة)، حيث نلاحظ من الشكلين أنه مع زيادة نسبة الإضافة ينزاح مخطط PSD نحو مجال أقطار الحبيبات الأصغر.

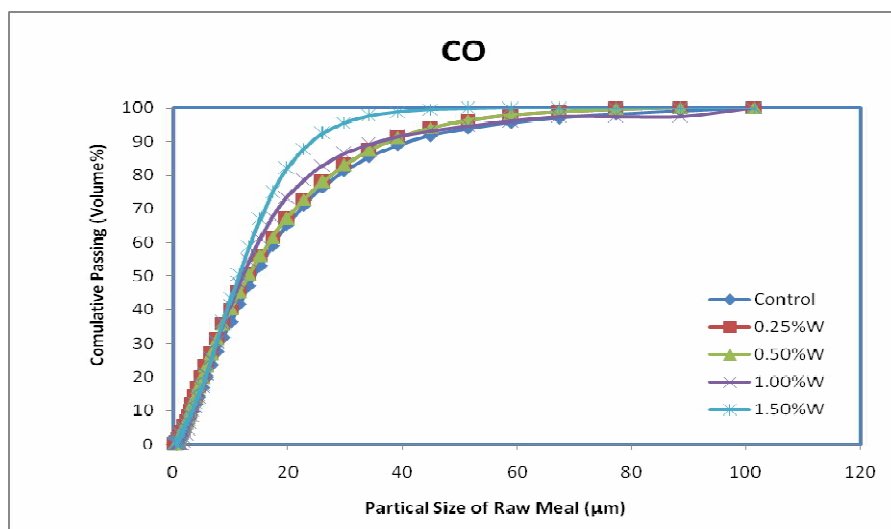
ففي حالة إضافة المادة SO مع تزايد نسبة الإضافة نجد أن حبيبات طحين الفرن تنزاح نحو الأقطار الأنعم حتى نحصل على نسبة 98% من أقطار الحبيبات أقل من 20 ميكرون بنسبة إضافة (1.5 wt%) بينما نجد في العينة القياسية (Control) أن 95% من أقطار الحبيبات أقل

من 80 ميكرون، ويعود السبب إلى الفعالية العالية التي تبديها هذه المواد في تشتيت حبيبات المواد الخام المتكتلة على بعضها وخضوعها لعمليات طحن لاحقة ومستمرة مقارنة مع المواد الخام التي لا تضم أي إضافة مما يجعلها متكتلة على بعضها ولا تخضع لعمليات طحن متقدمة فيبقى جزء من المواد الأخشن محاط بالحبيبات الناعمة لا يصله أثر عمليات الطحن، بينما عند نسبة إضافة (1.5 wt%) من مادة CO نجد أثرها في عمليات الطحن أقل من مادة SO حيث نجد أن 98% من أقطار الحبيبات أقل من 38µm وذلك بسبب أن مادة SO تضم حموض دسمة غير مشبعة ذات سلاسل أطول ونسبة أعلى من مادة CO.

وبمقارنة نتائج المتبقي على المنخل 90 ميكرون ونتائج التوزيع الحبي PSD نجد توافق في النتائج لكن يعتبر مؤشر التوزيع الحبي أشمل وأوسع مما يعطي صورة دقيقة جداً عما يجري في عملية طحن المواد الخام وبالتالي مع ارتفاع نسبة الإضافة من مادة SO Soapstock نجد أن النسبة المئوية للمتبقي على المنخل 90 ميكرون بنسبة إضافة 1% تكون شبه ثابتة لكن لدى مقارنتها مع منحنيات PSD نجد أن النسبة 1.5% تملك أقطار حبيبات أنعم. وبالمجمل لا يوجد هذا الفارق الكبير.



الشكل رقم (47): يبين مخطط PSD للعيونة SO



الشكل رقم (48): يبين مخطط PSD للعينة CO

4-1-6- خصائص وقابلية حرق الطحين الخام

1-4-1-6- التركيب الكيميائي

بعد اجراء عمليات الطحن لمختلف العينات تم تثبيت المتبقي على المنخل 90 ميكرون ضمن مجال ثابت ثم تمت دراسة خصائص المزيج الخام من خلال إجراء التحليل الكيميائي لجميع العينات المدروسة في مختبر الشركة العربية لصناعة الإسمنت باستخدام تقنية XRF، حيث نجد أنّ التركيب الكيميائي لجميع العينات لم يتأثر بإضافة هذه المواد المساعدة للطحن بسبب أنّ نسبة الرماد فيها لايتجاوز 10% كما هو مبين في الجدول رقم (42).

الجدول رقم (42): يبين التركيب الكيميائي لعينات طحين الفرن المدروسة

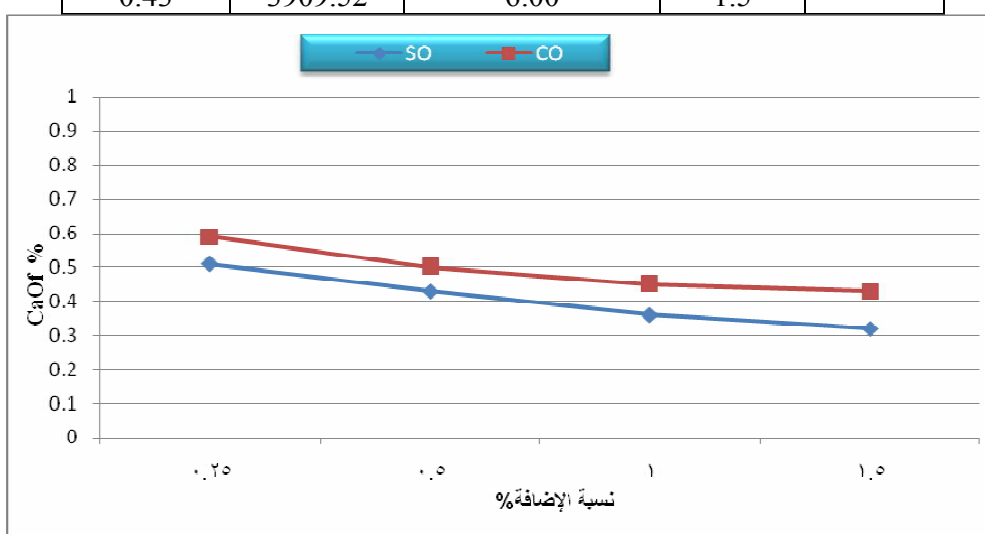
	العينة القياسية	SO				CO			
		0.25%	0.50%	1.00%	1.50%	0.25%	0.50%	1.00%	1.50%
L.O.I	35.63	35.38	35.40	35.27	35.44	35.38	35.85	35.4	35.65
SiO ₂	13.94	14.20	14.00	13.80	13.90	13.95	13.90	13.95	14.31
Al ₂ O ₃	3.05	3.09	3.08	3.13	3.10	3.09	3.05	3.13	3.12
Fe ₂ O ₃	2.65	2.72	2.76	2.81	2.80	2.72	2.66	2.83	2.78
CaO	43.50	43.71	43.67	45.34	43.70	43.85	43.50	43.80	44.80
MgO	2.67	2.73	2.65	2.71	2.66	2.68	2.64	2.70	2.68
Na ₂ O	0.48	0.52	0.53	0.57	0.50	0.52	0.52	0.55	0.57
K ₂ O	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16
SO ₃	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
A.R	1.15	1.14	1.12	1.11	1.11	1.14	1.15	1.11	1.12
H.M	2.12	2.20	2.20	2.20	2.21	2.22	2.22	2.20	2.22
L.S.F	98.32	98.09	98.09	98.64	98.36	98.84	98.56	98.46	98.58
S.R	2.45	2.41	2.40	2.32	2.35	2.40	2.43	2.34	2.43

2-4-1-6- تقدير كمية الكلس الحر CaO_f

تم تقدير فعالية المزيج الخام على أساس كمية أكسيد الكالسيوم الحر CaO_f بعد تثبيت نعومة العينات من خلال كمية المتبقي على المنخل 90 ميكرون والسطح النوعي (البلين) ثم حرق العينات جميعاً عند درجة حرارة 1400 م° لمدة 20 دقيقة. فكما هو واضح من الجدول رقم (43) نجد أنّ كمية أكسيد الكالسيوم الحر للعينات بعد المعالجة الحرارية تتخفض مع زيادة نسبة إضافة مادة Soapstock في كلا العينتين بالمقارنة مع العينة القياسية وتكون النسبة المئوية للانخفاض في حالة مادة SO هي 54% وفي حالة المادة CO 43% عندما تكون نسبة الإضافة 1%، كما يبين الشكل رقم (49) محتوى أكسيد الكالسيوم الحر بعلاقته مع النسبة المئوية لمادة Soapstock.

الجدول رقم (43): يبين محتوى CaO_f للعينات المطحونة بعد المعالجة الحرارية

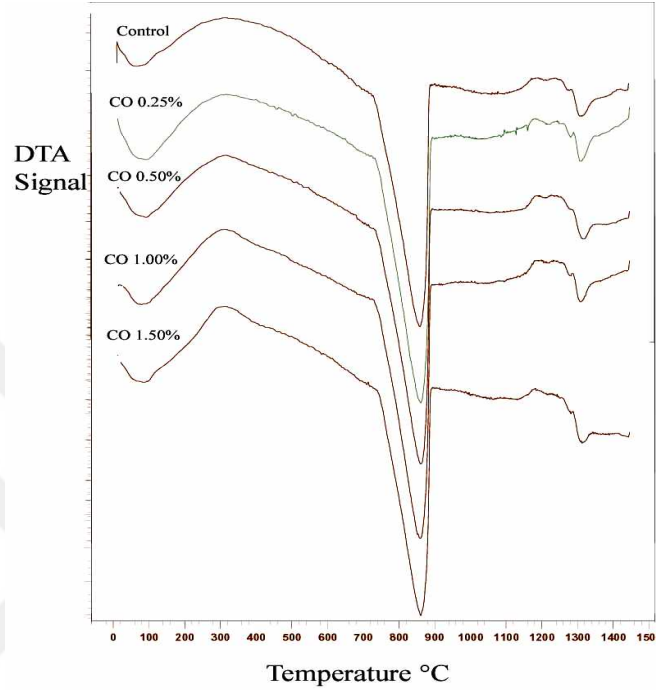
النسبة المئوية للمتبقي على المنخل 90 ميكرون (%)	النعومة (cm^2/gr)	كمية CaO_f (%)	النسبة المئوية للمتبقي على المنخل 90 ميكرون (%)	النسبة الإضافية (%)	العينة
6.30	3221.76	0.79	-	-	القياسية
5.60	3429.64	0.51	0.25	0.25	SO
4.40	3656.73	0.43	0.5	0.5	
4.00	3879.05	0.36	1	1	
3.90	3990.10	0.35	1.5	1.5	
5.60	3302.10	0.59	0.25	0.25	CO
6.00	3448.01	0.50	0.50	0.50	
6.30	3638.38	0.45	1.0	1.0	
6.00	3909.52	0.43	1.5	1.5	



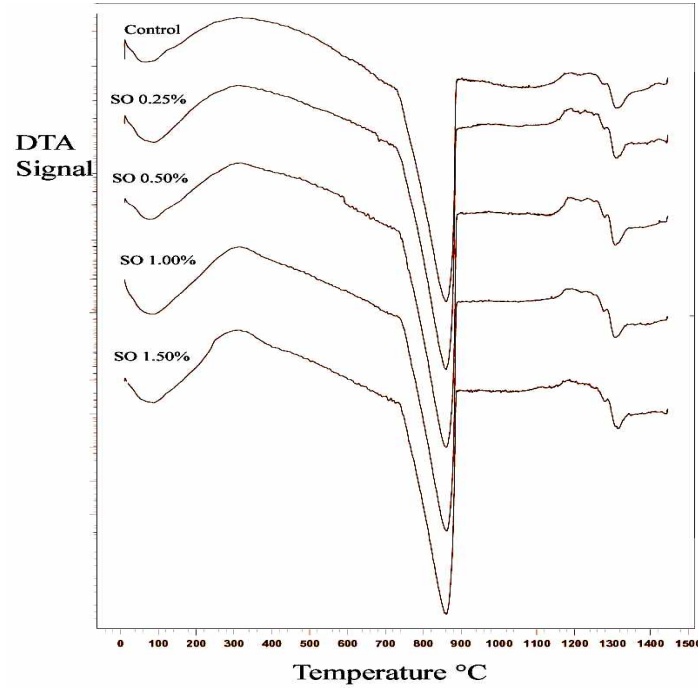
الشكل رقم (49): يمثل العلاقة بين CaO_f ونوع وكمية Soapstock

6-1-5- دراسة المخطط التفاضلي الحراري للمزيج الخام

تم إجراء مخطط التمثيل الحراري لجميع العينات بواسطة تقنية DSC، ويظهر الشكلان (50-51) مخطط DSC لعينات Soapstock (CO و SO).



الشكل رقم (50): نموذج DSC لعينة Soapstock من مخلفات زيت الذرة CO



الشكل رقم (51): نموذج DSC لعينة Soapstock من مخلفات زيت دوار الشمس SO

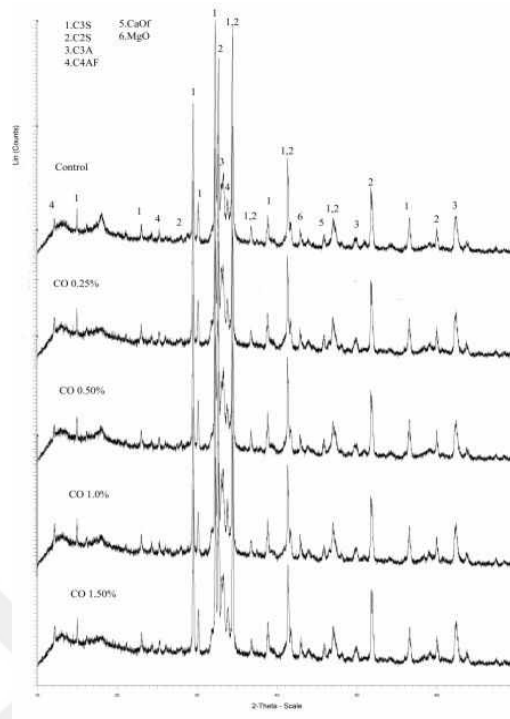
حيث نلاحظ أن جميع العينات تملك نفس درجة حرارة تفكك كربونات الكالسيوم، ونفس درجة حرارة تشكل أطوار السيليكات والطور السائل كما هو واضح من الجدول رقم (44). لذلك فإنّ إضافة مادة Soapstock من كلا المصدرين لا تؤثر على تفاعلات تشكيل الكليinker للمزيج الخام.

الجدول رقم (44): يبين درجات الحرارة للتفاعلات المختلفة الحاصلة في العينات وفق مخطط DSC

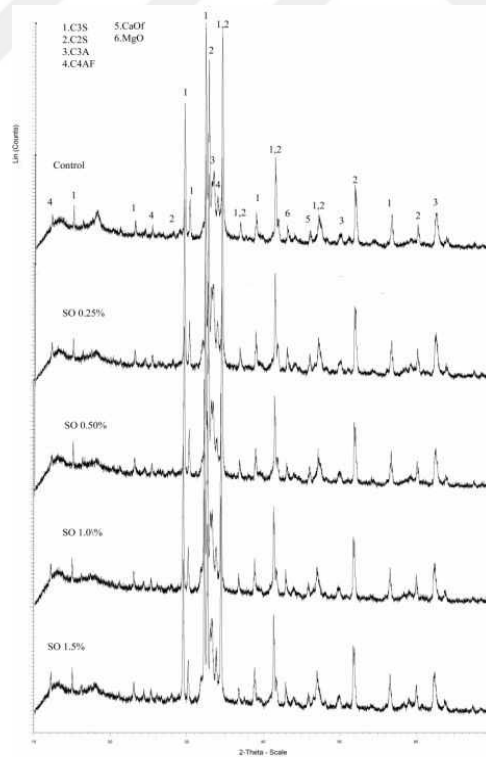
نوع التفاعل	العينات القياسية	نسبة المادة المساعدة للطحن (%)							
		CO				SO			
		0.25	0.50	1.00	1.50	0.25	0.50	1.00	1.50
تبخر ماء الرطوبة	89.1	91.3	91.6	81.2	83.7	89.3	81.4	80.5	81.3
تفكك المركبات العضوية	-	242	293.6	294.5	288.4	-	291.1	295.2	293.5
تفكك كربونات الكالسيوم	860.1	860.7	861.6	860	860.9	861.2	860.4	860.5	861.3
تشكل أطوار السيليكات	1188.6	1182.8	1189.1	1199	1181.8	1190.2	1189.2	1188.3	1186.5
تشكل الطور السائل	1314.9	1310.3	1317.6	1310.3	1312.7	1313.7	1307.9	1306.5	1310.8

6-1-6- دراسة طيوف XRD وحسابات معادلات العالم Bogue للكينكر

يظهر من مخططات XRD للكينكر الناتج من حرق عينات طحين الفرن في الشكين (52-53)، أنّ إضافة مادة Soapstock من كلا النوعين لا تؤثر على تشكل الأطوار الفلزية للكينكر الناتج، والأطوار السائدة في كل أنواع الكينكر هي (الأليت، البليت، ألومينات الكالسيوم، والفريت) وهي ذات تبلور جيد وتظهر عند قيم 2θ المتوقعة، وإضافة إلى ذلك لا تظهر مخططات XRD للعينات تشكل أي أطوار جديدة.



الشكل رقم (52): مخطط XRD لعينة CO Soapstock



الشكل رقم (53): مخطط XRD لعينة SO Soapstock

بعد اجراء تحليل كيميائي لعينات الكلينكر الحاصلة من حرق طحين الفرن تم حساب كمية الأطوار الأساسية المتشكلة وفق معادلات العالم Bogue، ووضعت النتائج في الجدول رقم (45) حيث نلاحظ عدم تغير في نسب الأطوار المتشكلة في جميع العينات.

الجدول رقم (45): يبين نسبة الأطوار المتشكلة وفق معادلات العالم Bogue

	العينة القياسية	CO				SO			
		0.25%	0.50%	1.0%	1.5%	0.25%	0.50%	1.0%	1.5%
C ₃ S%	70.28	71.19	70.73	70.09	70.91	71.19	70.73	70.09	70.91
C ₂ S%	7.11	6.00	6.61	6.69	6.45	6.00	6.61	6.69	6.45
C ₃ A%	5.41	5.35	5.39	5.22	5.20	5.35	5.39	5.22	5.20
C ₄ AF%	12.11	12.34	12.16	12.81	12.34	12.34	12.16	12.81	12.34

6-2- نتائج دراسة تأثير الزيوليت الطبيعي على خواص الإسمنت البورتلندي المحلي ومقارنته مع البوزلانا الطبيعية

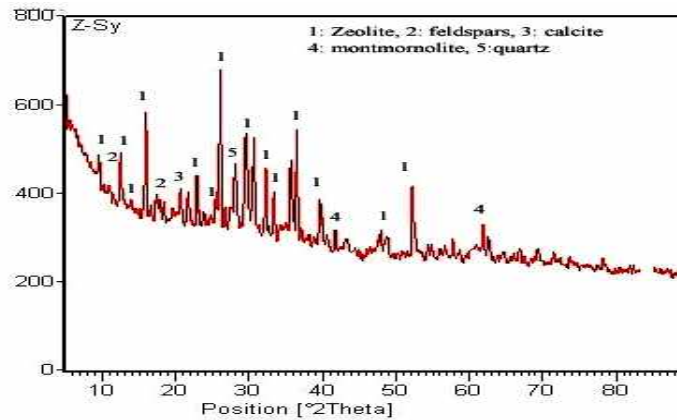
6-2-1- خصائص المواد المستخدمة

6-2-1-1- التركيب الكيميائي

نجد من الجدول رقم (46) أن الزيوليت يحتوي على نسب مختلفة من الأكاسيد ونلاحظ احتوائها على نسب مرتفعة من مركب ثنائي أكسيد السيليكون SiO₂ الموافق للبنية السيليسية للزيوليت بالإضافة إلى وجوده في المواد المرافقة كالغضار والفلدسبار. ويتواجد أكسيد الألمنيوم Al₂O₃ الذي يشكل مع ثنائي أكسيد السيليكون SiO₂ البنية الفراغية لمختلف الفلزات الزيوليتية، وتحتوي العينة على أكسيد الحديد Fe₂O₃ الذي يمكن أن يتواجد بشكل غير مرتبط، ويلاحظ وجود الصوديوم Na والبوتاسيوم K اللذان يمتلكان أهمية خاصة في عمليات التبادل الشاردي^[7].

6-2-1-2- التركيب البلوري

◀ يبين الشكل رقم (54) طيف XRD لعينة الزيوليت المدروسة.



الشكل رقم (54): يبين طيف XRD لعينة الزيوليت

وقد تم تحليل نتائج الطيف ووضعها في الجدول رقم (46).

الجدول رقم (46): يبين التركيب الفلزي لطيف الزيوليت

نوع الفلز	اسم الفلز	نسبة تواجده في العينة المدروسة	نسبة تواجد المجموعات الفلزية (%)
فلز الزيوليت	فيلبسييت	35	61
	أنالسيم	14	
	ديشارديت	7	
	هيرشيليت	10	
	موردينيت	9	
	شباريت	12	
	ويلسييت	6	
	جيسموندين	4	
	ميريلونيت	3	
فلزات اندفاعية	إنستاتيت	38	11
	أوليفين (فورستريت)	15	
	لوسيت	14	
	بيروكسين (ديوبسيد-أوجيت)	10	
	ألبيت	10	
	أتورتيت	12	
	اندالوتيت	1	
فلزات رسوبية	كالسيت	85	28
	مونتموريلونيت	14	
	هيماتيت	1	

تبين نتائج التحليل أن العينة تحتوي على أطوار بلورية من البنى الزيوليتية باستخدام تقنية الأشعة السينية XRD وهي عبارة عن خليط من الأنالسيم والفيلبسييت والشابازيت بشكل أساسي بالإضافة إلى فلزات أخرى كالكالسيت والغضار والفلدسبار، وقد حصلنا على هذه النتائج من خلال مقارنة قمم الإمتصاص في الشكل رقم (12)، والمبينة في الجدول رقم (14) مع طيف الأشعة السينية للزيوليتات النقية^[7]، حيث نلاحظ قمم الامتصاص لهذه الفلزات كالتالي:

الأنالسيم ($\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{SiO}_2:2\text{H}_2\text{O}$)

$d = 5.61 - 3.43 - 2.43 - 2.67 - 2.50 - 1.90 - 1.87 - 1.74$

الفيلبسييت [$(\text{Ca},\text{K},\text{Na})\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{SiO}_2:4\text{H}_2\text{O}$]

$d = 7.19 - 5.06 - 4.13 - 3.26 - 3.18 - 3.14 - 2.70 - 1.59$

الشابازيت [CaO:Al₂O₃:4SiO₂:6H₂O]

d= 9.35 - 5.06 - 4.32 - 3.76 - 2.93 - 2.89 - 2.60 - 2.50

وتحتوي العينات على فلزات أخرى مرافقة مثل الغضار (ألومينوسيليكات) وله قمم امتصاص كالتالي:

d= 6.85 - 4.01 - 1.65

بالإضافة إلى ذلك يتواجد فلز الفلدسبار، وذلك من خلال قمم الامتصاص الموافقة له^[8]:

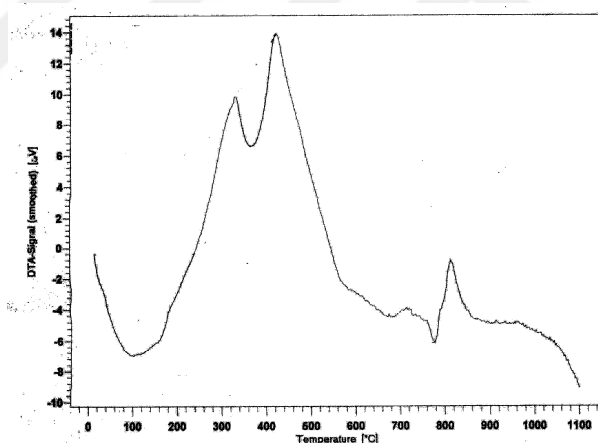
d = 3.36 - 1.58

كما تحتوي العينات على نسب متشابهة من الكالسييت والموافقة لقمم الامتصاص التالية^[8]:

d= 3.10 - 2.27 - 2.08

تعطي نتائج التحليل بالأشعة السينية نتائج جيدة بالنسبة للتحليل الكيفي وتكون تقريبية بالنسبة للتحليل الكمي، ومن أجل إعطاء دقة أكبر للنتائج يجب مقارنتها مع الطرائق الأخرى، وما يهمننا في هذه الدراسة هو كمية الزيوليت الموجودة في العينة^[9].

من خلال دراسة منحنى DSC للزيوليت الوارد في الشكل رقم (55) نلاحظ القمم التالية الواردة في الجدول رقم (47).



الشكل رقم (55): يبين مخطط DSC لعينة الزيوليت المدروسة

الجدول رقم (47): يبين القمم الواردة من مخطط DSC

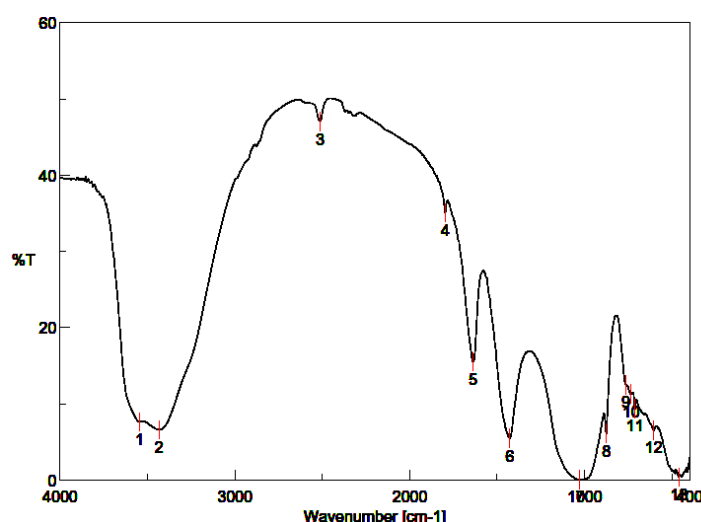
درجة الحرارة °C	نوع التفاعل	القمة المميزة
100.9	ماص للحرارة	تحرر ماء الرطوبة
364.9	ماص للحرارة	تحرر الجذور الهيدروكسيلية
690.2	ماص للحرارة	تفكك كربونات المغنيزيوم
775.8	ماص للحرارة	تفكك كربونات الكالسيوم
813.3	ناشر للحرارة	إعادة بلورة

حيث نجد أن العينة تحتوي على الرطوبة الطبيعية التي تقدر بشكل وسطي بحوالي (11-12)%، وأن العينة تفقد هذه الرطوبة في مجال درجات الحرارة $^{\circ}\text{C}$ (90-100) ويستمر إلى الدرجة 200°C تقريباً، وهذا يدل على أن جزيئات الماء مرتبطة في العينة بشكلين: الأول بالسطح الخارجي والمسامات الكبيرة، والثاني مرتبطاً بالمسامات الضيقة الموجودة في البنية الموافقة للزيوليت^[11].

وتُظهر منحنيات التحليل التفاضلي الحراري للعينة تغيراً طورياً ماصاً للحرارة في مجال درجات الحرارة $^{\circ}\text{C}$ (300-400) والذي يدل على فقد المجموعات الهيدروكسيلية السطحية من البنية الأكسيدية وهذا ما يشير إلى الترابط السداسي للألمنيوم والمتواجد أيضاً في البنية الزيوليتية في العينات^[8].

كما نلاحظ تغيراً طورياً آخر ماصاً للحرارة عند مجال درجات الحرارة $^{\circ}\text{C}$ (650-750) والذي يدل على تفكك الكربونات الموجودة في العينة^[12]، بالإضافة إلى ذلك يظهر أثر حراري آخر وهو ناشر للحرارة في مجال حراري $^{\circ}\text{C}$ (800-850) والذي يرجع عادة إلى تحول طوري (إعادة بلورة) يعقب التخریب في البنية الزيوليتية ذي الأثر الحراري الماص للحرارة^[13]، ويجب التنويه إلى أن منحنى التحليل التفاضلي الحراري التي حصلنا عليها للعينة مشابهة وبشكل كبير إلى منحنيات التحليل التفاضلي الحراري للزيوليتات النقية^[14].

◀ ومن دراسة طيف FTIR للزيوليت الوارد في الشكل (56) نحصل على النتائج التالية^[15]:



الشكل رقم (56): يبين طيف FTIR لعينة الزيوليت

الجدول رقم (48): يبين الأعداد الموجية المختلفة لعينة الزيوليت

الرقم	العدد الموجي	المجموعة
1	3545	امتطاط الرابطة OH المرتبطة مباشرة مع Si
2	3434	امتطاط الرابطة OH من الماء المرتبطة بجسور الهيدروجين
3	2512	CO ₂ من الجو
4	1796	CaCO ₃ :v ₃ CO ₃
5	1638	انحناء الرابطة H-OH: ماء الزيوليت
6	1428	CaCO ₃ :v ₃ CO ₃
7	1027	اهتزاز Si-O-Al
8	875	CaCO ₃ :v ₃ CO ₃
9	765	امتطاط متناظر Si-O-Si: خاصة بالفليسييت
10	734	AlO ₄ : خاصة بالفليسييت

◀ ويظهر الجدول رقم (49) قيم المساحة السطحية النوعية للعينات حيث نلاحظ أن الزيوليت يملك بنية مسامية أكبر من البوزلان.

الجدول رقم (49): يبين قيم المساحة السطحية النوعية للعينات المدروسة

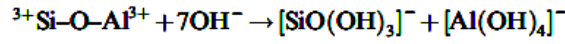
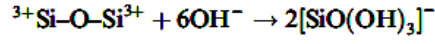
البوزلانا	زيوليت	العينة
60	160	S(BET)m ² /g

3-1-2-6- الفعالية البوزلانية

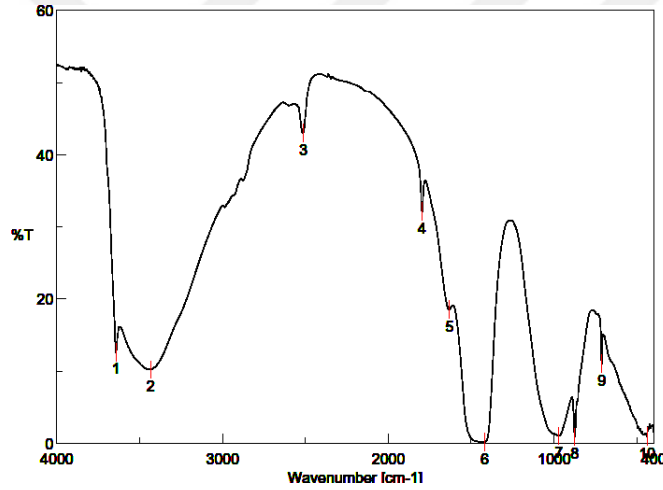
وفقاً لاختبار العالم Chapelle، يستهلك (1) غرام من عينة الزيوليت (0.46) غرام من هيدروكسيد الكالسيوم. هذه الحقيقة تشير إلى فعالية بوزلانية جيدة، بينما يستهلك (1) غرام من البوزلان (0.33) غرام من هيدروكسيد الكالسيوم [3] وهذا يؤكد الفعالية الأعلى للزيوليت في استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم.

يشير الشكلين رقم (57-58) طيف FT-IR لمزيج (هيدروكسيد الكالسيوم-زيوليت) (هيدروكسيد الكالسيوم-بوزلان) المترسب بعد اختبار Chapelle إلى تشكل هيدرات سيليكات الكالسيوم (من المحتمل أن تكون صيغته هي: Ca₆Si₃O₁₂.H₂O) وتثبت تفكك الزيوليت وترسيبه في التفاعل البوزلاني، حيث زيادة شدة الاهتزاز عند 1640 و 3450 cm⁻¹ تشير إلى تشكل هيدرات سيليكات الكالسيوم، بينما اختفاء القمم عند 525 cm⁻¹ وانزياح القمة 1045 cm⁻¹ تجاه الطول الموجي الأخفض مشيرة إلى تشويه للشبكة الزيوليتية بسبب التفاعل البوزلاني.

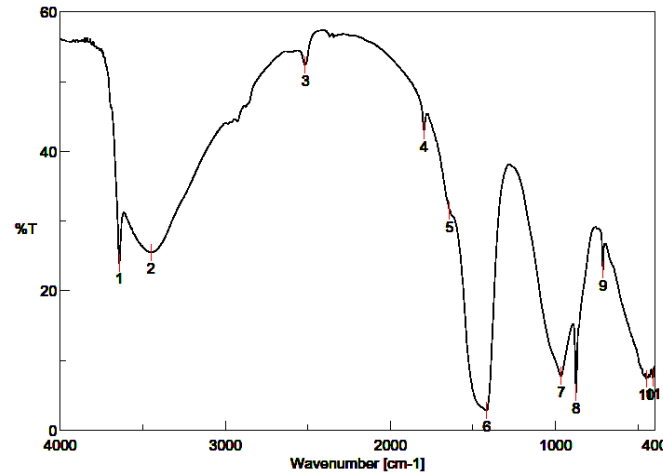
وبشكل عام لدى مزج خليط (هيدروكسيد الكالسيوم - مادة بوزلانية) مع الماء، فإن هيدروكسيد الكالسيوم في الخليط يتحلل ويصل المحلول إلى قيمة pH عالية بسرعة جداً، ثم يحصل هجوم لشوارد OH^- عندها تتحطم شبكة السيليكات والألومينو سيليكات للمواد البوزلانية وتتشكل أنواع منزوعة البلمرة التي تدخل إلى المحلول وفق التفاعل التالي:



ولدى تصادم شوارد الكالسيوم بالسيليكات والألومينات تتشكل هيدرات سيليكات وألومينات الكالسيوم (وهي مركبات تشبه المواد المتواجدة في الإسمنت المميه)، وتميل هذه المركبات للتصلب وزيادة المقاومة الميكانيكية، لذلك يساهم البوزلان في رفع المقاومة للمادة الإسمنتية، بالإضافة إلى منافع اقتصادية وبيئية هامة.



الشكل رقم (57): يبين طيف FTIR لعينة هيدروكسيد الكالسيوم-الزيوليت



الشكل رقم (58): يبين طيف FTIR لعينة هيدروكسيد الكالسيوم-البوزلان

6-2-2-2- خواص عينات الإسمنت المخلوطة مع الزيوليت الطبيعي

6-2-2-1- التحليل الكيميائي

يبين الجدول رقم (50) نتائج تحليل عينات الإسمنت المختلفة المجراة بطريقة التحليل XRF حيث نلاحظ ارتفاع في نسبة الفاقد بالحرق مع ارتفاع نسبة الاستبدال وكذلك ارتفاع نسبة أكسيد السيليسيوم SiO_2 وكذلك أكسيد الحديد Fe_2O_3 بينما نلاحظ انخفاض في نسبة أكسيد الكالسيوم CaO مع زيادة نسبة الإضافة.

الجدول رقم (50): يبين التركيب الكيميائي للعينة القياسية OPC وعينات الإسمنت المخلوطة

رمز العينة	LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Cl	Sum
OPC	1.08	20.48	5.13	3.98	61.68	4.21	0.54	0.17	2.66	0.02	99.95
Z5	2.11	21.17	5.38	4.36	59.10	4.45	0.65	0.19	2.58	0.02	100.01
Z10	2.51	21.24	5.44	4.52	56.42	4.35	0.68	0.20	2.74	0.02	98.12
Z15	3.05	22.41	5.81	5.16	52.94	4.88	0.78	0.23	2.63	0.02	97.91
Z20	3.68	22.22	5.89	5.27	49.85	4.74	0.84	0.24	2.67	0.02	95.42
Z25	3.83	23.40	6.23	5.75	48.67	5.08	0.95	0.26	2.78	0.02	96.97
Z30	4.67	23.68	6.41	6.22	43.86	5.25	1.03	0.28	2.66	0.02	94.08
Z35	4.91	24.50	6.59	6.60	43.03	5.50	1.10	0.29	2.67	0.02	95.21
P5	1.43	20.60	5.24	4.20	59.54	4.23	0.57	0.18	2.55	0.02	98.56
P10	1.60	21.68	5.68	4.78	56.64	4.17	0.63	0.23	2.83	0.02	98.26
P15	3.12	23.69	6.05	5.25	53.48	4.45	0.71	0.26	2.66	0.02	98.69
P20	4.20	23.95	6.20	5.58	51.10	4.56	0.73	0.27	2.67	0.02	99.29
P25	5.34	24.12	6.33	5.85	49.83	4.72	0.77	0.29	2.65	0.02	99.92
P30	6.72	25.50	6.60	6.31	43.11	4.81	0.82	0.32	2.52	0.02	96.73
P35	6.76	24.69	6.92	6.77	42.37	5.09	0.88	0.34	2.53	0.02	96.37

6-2-2-2- التحليل الحبي والخواص الفيزيائية

تم إجراء تحليل حبي على عدد من المناخل (45-63-90 ميكرون) لعينات الإسمنت المختلفة وكذلك حساب الوزن النوعي والبلين والنتائج وتم وضع النتائج في الجدول رقم (51). نلاحظ مع ارتفاع نسبة الاستبدال يحصل توسع للمجال الحبي لعينات الإسمنت. أما الوزن النوعي فيتناقص مع ازدياد نسبة الاستبدال بسبب أن مادة الزيوليت والبوزلان أقل كثافة من الإسمنت. في حين أن نعومة العينات تتراوح ضمن المجال (200±3300) بلين.

الجدول رقم (51): يبين التحليل الحبي لعينات الإسمنت المختلفة وخواصها الفيزيائية

رمز العينة	باقي على المناخل، ميكرون			الوزن النوعي (g/cm ³)	البلين (cm ² /g)
	90	63	45		
OPC	0.10	0.30	3.20	3.06	3257
Z5	1.40	3.50	9.30	3.03	3327
Z10	1.10	5.40	13.50	3.00	3376
Z15	1.70	7.30	15.10	2.97	3452
Z20	5.50	12.80	20.80	2.94	3487
Z25	7.00	15.60	22.90	2.88	3553
Z30	7.80	16.00	23.80	2.84	3603
Z35	9.10	18.20	26.00	2.83	3650
P5	0.10	0.90	4.30	3.03	3231
P10	1.60	3.60	9.20	3.00	3346
P15	1.20	5.40	11.80	2.99	3369
P20	1.80	6.80	14.20	2.98	3402
P25	032.	7.20	14.00	2.96	3450
P30	062.	7.40	15.10	2.94	3504
P35	3.80	11.00	18.40	2.91	3550

6-2-2-3- تحديد القوام القياسي

يشير القوام القياسي إلى كمية الماء الواجب تواجدها في عجينة الإسمنت لإجراء اختبارات التجمد والتمدد عليها، وقد تمت التجارب التالية للوصول إلى أفضل كمية من الماء تحقق على مؤشر فيكات المسافة (6±1) مم وفق الجداول أرقام (52-53-54-55) التالية:

الجدول رقم (52): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

Z15		Z10		Z5		OPC		1
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	
125	500	125	500	125	500	125	500	
8		6		4.5		3		المؤشر (مم)
127	500			124	500	123	500	2
5.5				6		5.5		المؤشر (مم)
0.254		0.250		0.248		0.246		W/C

الجدول رقم (53): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

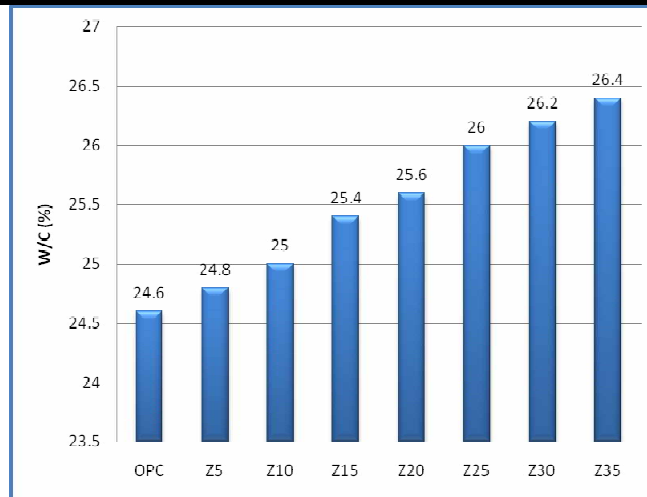
Z35		Z30		Z25		Z20		1
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	
125	500	125	500	125	500	125	500	
11		8		9.5		10		المؤشر (مم)
132	500	131	500	130	500	128	500	2
5.5		6		5.4		6.5		المؤشر (مم)
0.264		0.262		0.260		0.256		W/C

الجدول رقم (54): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

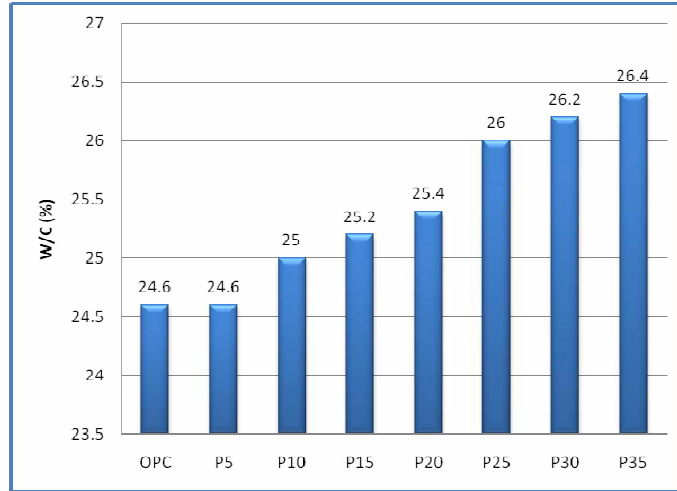
P20		P15		P10		P5		
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	1
125	500	125	500	125	500	125	500	
8		7		5.5		3		المؤشر (مم)
127	500	126	500			123	500	2
5		5.5				5.5		المؤشر (مم)
0.254		0.252		0.250		0.246		W/C

الجدول رقم (55): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

P35		P30		P25		
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	1
125	500	125	500	125	500	
3		8		11		المؤشر (مم)
122	500	126	500	130	500	2
6		5.6		6.5		المؤشر (مم)
						3
						المؤشر (مم)
0.264		0.262		0.26		W/C



الشكل رقم (59): يبين نتائج كمية الماء القياسي للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي



الشكل رقم (60): يبين نتائج كمية الماء القياسي للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعي
نلاحظ أنّ كمية الماء القياسية تتزايد مع تزايد نسبة الزيوليت والبوزلان في الخلطة الإسمنتية.
4-2-2-6 تحديد زمن بداية ونهاية التجمد

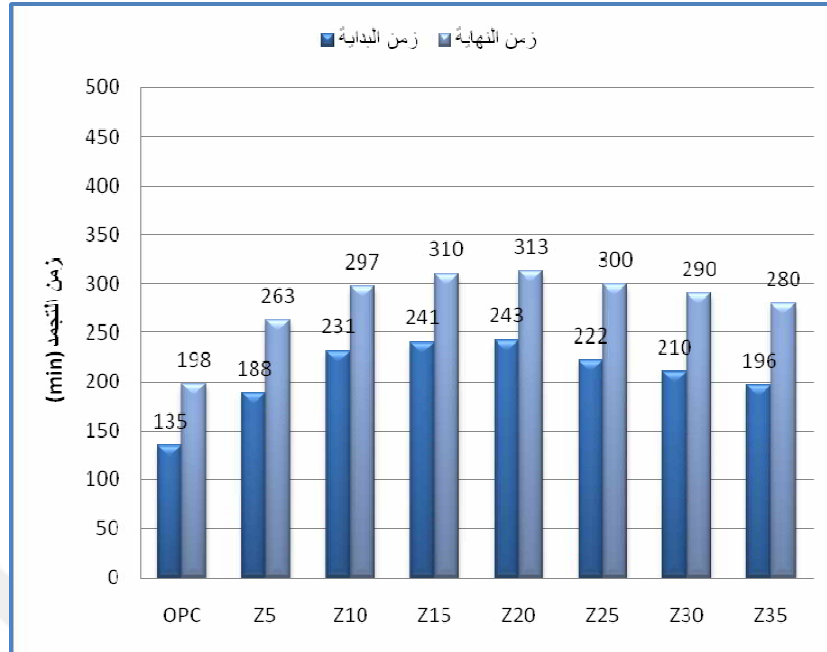
بعد تحديد نسبة إضافة الماء (W/C) في الخلطة الإسمنتية للعينات المختلفة تم تحديد زمن
بداية ونهاية التجمد باستخدام جهاز إبرة فيكات الآلي، وتم إدراج النتائج في الجداول أرقام
(56-57) التالية:

الجدول رقم (56): يبين زمن بداية ونهاية التجمد للعينات القياسية والعينات المحضرة من (إسمنت-زيوليت)

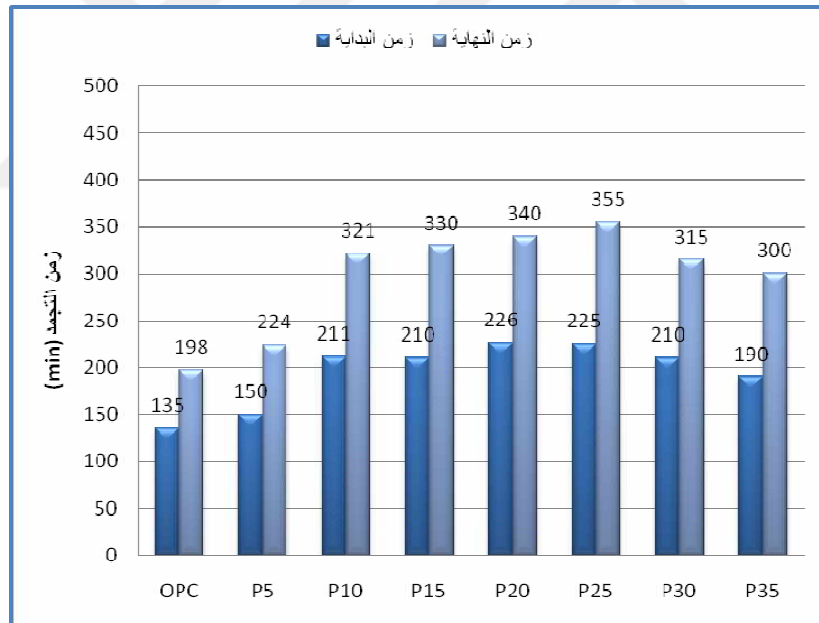
العينات	OPC	Z5	Z10	Z15	Z20	Z25	Z30	Z35
بداية التجمد (min)	135	188	231	241	243	222	210	196
نهاية التجمد (min)	198	263	297	310	313	300	290	280

الجدول رقم (57): يبين زمن بداية ونهاية التجمد للعينات المحضرة من (إسمنت-بوزلان)

العينات	OPC	P5	P10	P15	P20	P25	P30	P35
بداية التجمد (min)	135	150	211	210	226	225	210	190
نهاية التجمد (min)	198	224	321	330	340	355	315	300



الشكل رقم (61): يبين نتائج زمن التجمد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي



الشكل رقم (62): يبين نتائج زمن التجمد للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعي

يتبين من الشكلين (61-62) أنّ عملية استبدال الإسمنت بالزيوليت أو البوزلان تؤدي إلى تأخير في عملية التصلب لكن تبقى القيم في حدود المسموح به وفق المواصفة القياسية السورية رقم (634/1997). وسبب البطء في التصلب هو أنّ المواد المستبدلة تدخل في تفاعلات الإماهة بشكل متأخر.

6-2-2-5- التمديد

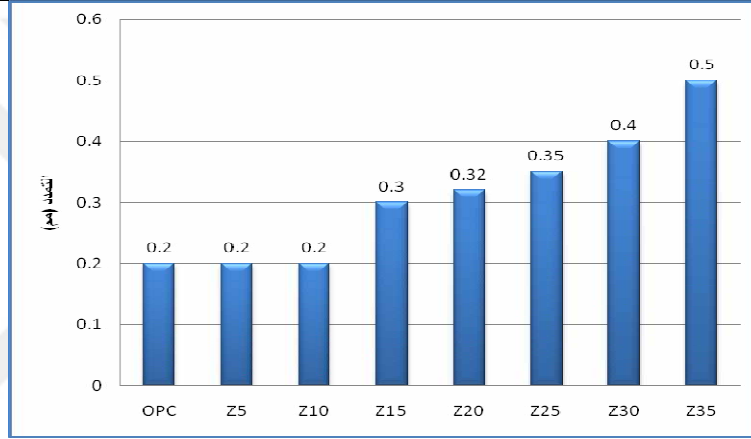
لقد تمّ تحديد قيم تمديد عينات الإسمنت المختلفة باستخدام جهاز لوشاتوليه وكانت قيم التمديد الحاصلة موضحة بالجدول رقم (58-59) التالية:

الجدول رقم (58): يبين قيم التمديد للعينة القياسية والعينات المحضرة من (إسمنت-زيوليت)

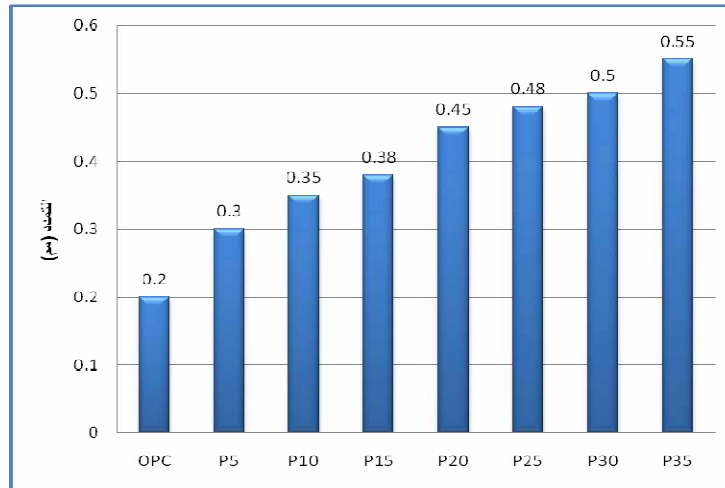
العينة	OPC	Z5	Z10	Z15	Z20	Z25	Z30	Z35
التمدد (mm)	0.20	0.2	0.2	0.3	0.32	0.35	0.4	0.5

الجدول رقم (59): يبين قيم التمديد للعينات المحضرة من (إسمنت-بوزلان)

العينة	OPC	P5	P10	P15	P20	P25	P30	P35
التمدد (mm)	0.20	0.30	0.35	0.38	0.45	0.48	0.5	0.55



الشكل رقم (63): يبين نتائج التمديد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي



الشكل رقم (64): يبين نتائج التمديد للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعية

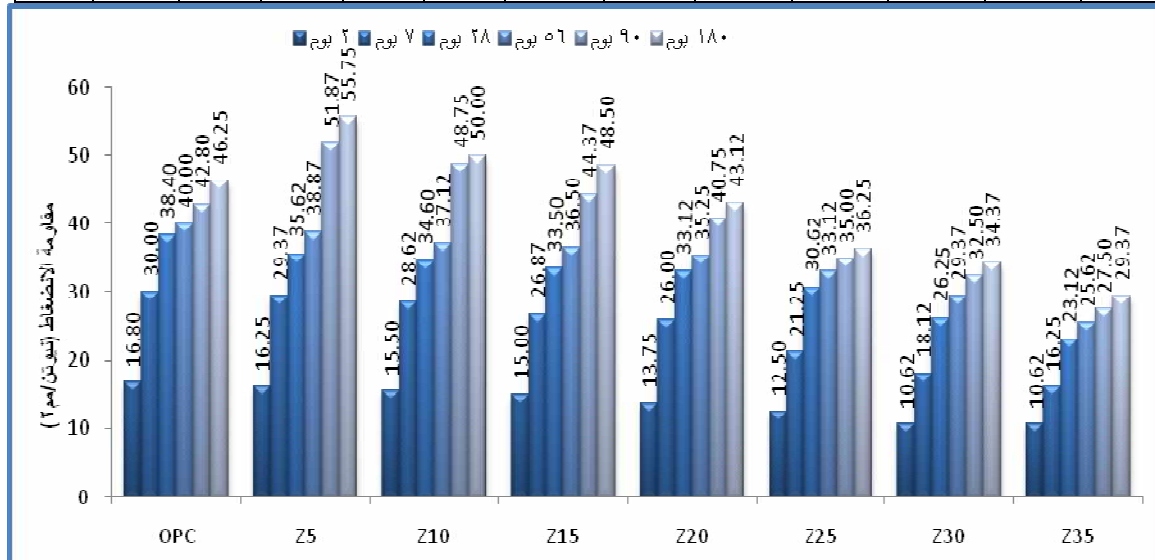
تشير نتائج التمديد الحاصلة في الشكلين (63-64) إلى أنها ضمن الحدود المسموحة ولا تشكل أي تأثير سلبي على عملية تصلب الإسمنت

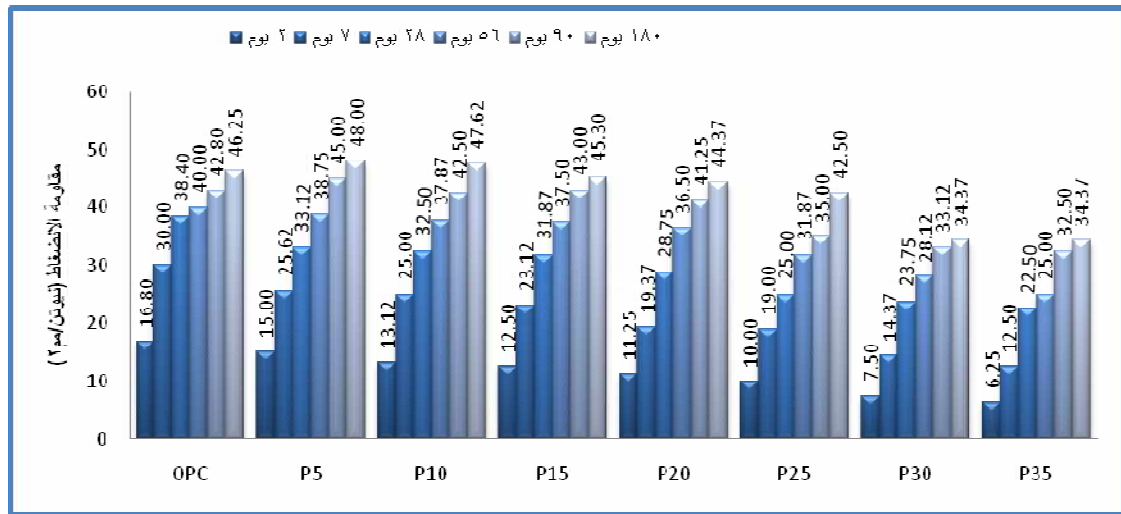
6-2-2-6- المقاومة

تم صب عينات الإسمنت المختلفة بعد خلطها مع الرمل القياسي (نسبة الرمل إلى الإسمنت 1:3) على شكل مواشير ذات أبعاد (40×40×160 mm)، ومن ثم كُسرت عند أزمّة تصلّب قياسية (90-28-7-2) يوم. ويوضح الجدول رقم (60) نتائج مقاومة الانضغاط والانعطاف لعينات الإسمنت المنتجة:

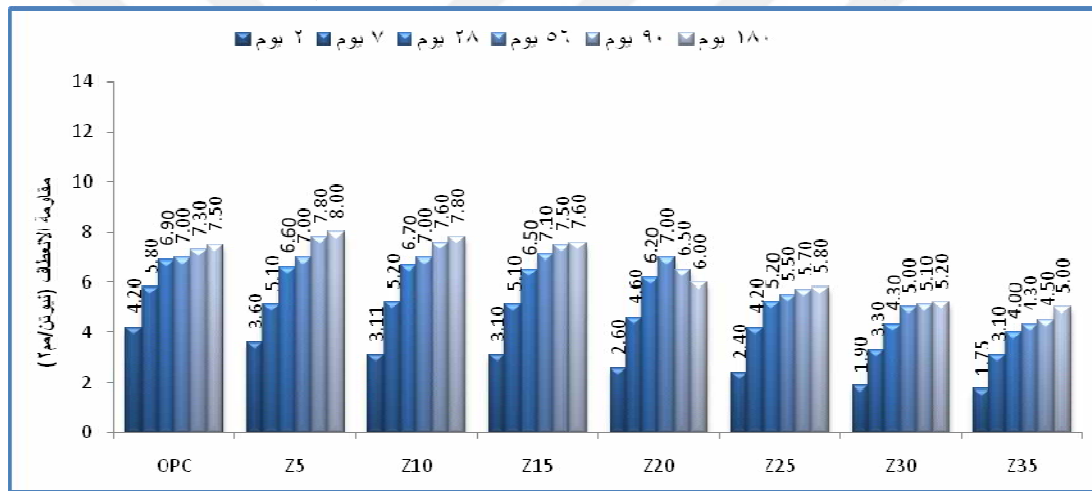
الجدول (60): نتائج مقاومة الانضغاط والانعطاف للعينات المحضرة من (إسمنت-زيوليت) (إسمنت-بوزولان)

مقاومة الانعطاف N/mm^2						مقاومة الانضغاط N/mm^2						العينة
180	90	56	28	7	2	180	90	56	28	7	2	
7.50	7.30	7.00	6.90	5.80	4.20	46.25	42.80	40.00	38.40	30.00	16.80	OPC
8.00	7.80	7.00	6.60	5.10	3.60	55.75	51.87	38.87	35.62	29.37	16.25	Z5
7.80	7.60	7.00	6.70	5.20	3.11	50.00	48.75	37.12	34.60	28.62	15.50	Z10
7.60	7.50	7.10	6.50	5.10	3.10	48.50	44.37	36.50	33.50	26.87	15.00	Z15
6.00	6.50	7.00	6.20	4.60	2.60	43.12	40.75	35.25	33.12	26.00	13.75	Z20
5.80	5.70	5.50	5.20	4.20	2.40	36.25	35.00	33.12	30.62	21.25	12.50	Z25
5.20	5.10	5.00	4.30	3.30	1.90	34.37	32.5	29.37	26.25	18.12	10.62	Z30
5.00	4.50	4.30	4.00	3.10	1.75	32.50	27.50	25.62	23.12	16.25	10.62	Z35
8.00	7.70	7.50	6.80	5.70	4.30	48.00	45.00	38.75	33.12	25.62	15.00	P5
7.80	7.50	7.10	6.50	5.50	4.00	47.62	42.50	37.87	32.50	25.00	13.12	P10
7.50	7.30	7.00	6.40	5.10	3.70	45.30	43.00	37.50	31.87	23.12	12.50	P15
7.10	6.60	6.70	6.20	5.10	3.30	44.37	41.25	36.50	28.75	19.37	11.25	P20
7.00	6.60	6.50	6.10	4.50	3.10	42.50	35.00	31.87	25.00	19.00	10.00	P25
6.70	6.50	6.20	6.00	4.20	2.80	34.37	33.12	28.12	23.75	14.37	7.50	P30
6.10	6.00	5.60	5.00	4.10	2.00	34.37	32.50	25.00	22.50	12.50	6.25	P35

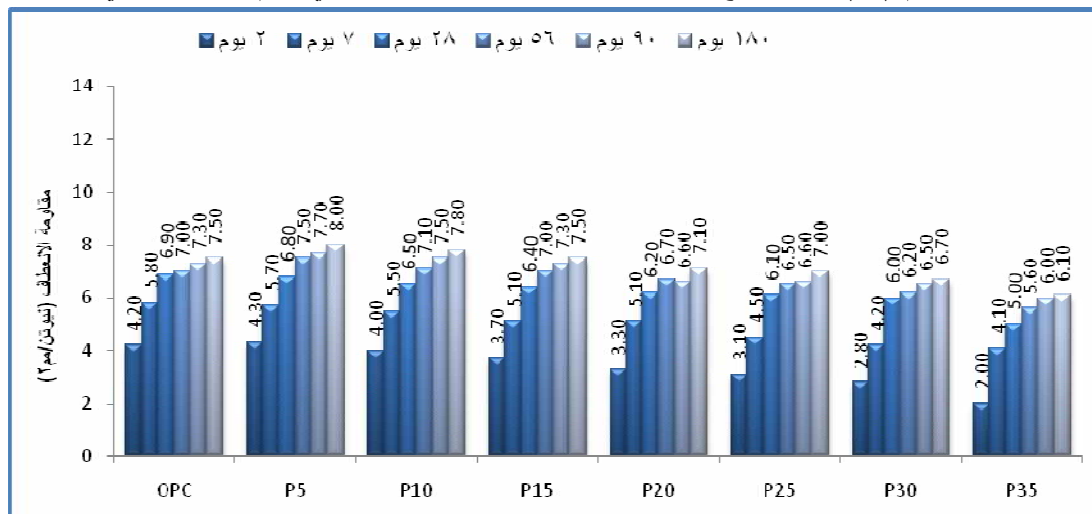




الشكل رقم (66): يبين نتائج مقاومة الانضغاط للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعية



الشكل رقم (67): يبين نتائج مقاومة الانعطاف للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي



الشكل رقم (68): يبين نتائج مقاومة الانعطاف للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعية

بمقارنة قيم مقاومة الانضغاط والانعطاف في حالة عينات الزيوليت والبوزلان نجد أنه في الأعمار المبكرة تكون القيم أدنى من العينة القياسية OPC ولكن في الأعمار المتأخرة نجد تحسن في قيم المقاومة وحتى تصبح أعلى من العينة القياسية حتى نسبة الاستبدال 15% ثم تنخفض المقاومة بنسب استبدال أعلى، والسبب أنه بعد عمر إمالة 28 يوم يحدث التفاعل البوزلاني الذي يقوم باستهلاك كمية معينة من هيدروكسيد الكالسيوم الناتجة عن إمالة الإسمنت البورتلندي وإعطاء مركب ماءات سيليكات الكالسيوم C-S-H المسؤول عن مقاومة الإسمنت.

وبمقارنة عينات الزيوليت بعينات البوزلان نجد أن عينات الزيوليت ذات مقاومة أعلى وهذه النتيجة تثبت بأن الزيوليت ذو قدرة على التفاعل البوزلاني أشد من البوزلان الطبيعي، وهذا ما ظهر معنا لدى تقدير الفعالية البوزلانية.

6-2-2-7- دراسة حركية إمالة المزائج الإسمنتية

تم فحص بودة عجيبة (إسمنت - زيوليت) و (إسمنت - بوزلان) المميهة بعد إيقاف الإمالة بالاسيتون وطحن العينة ثم تجفيفها بواسطة تقنية FTIR للتعرف على المركبات الهيدراتية المتشكلة، و حددت كمية هيدروكسيد الكالسيوم بطريقة العالم (Lea) في العجيبة المتصلبة و حددت كمية الماء الكلي المرتبط بطريقة الفاقد بالحرق عند الدرجة 1000 م°.

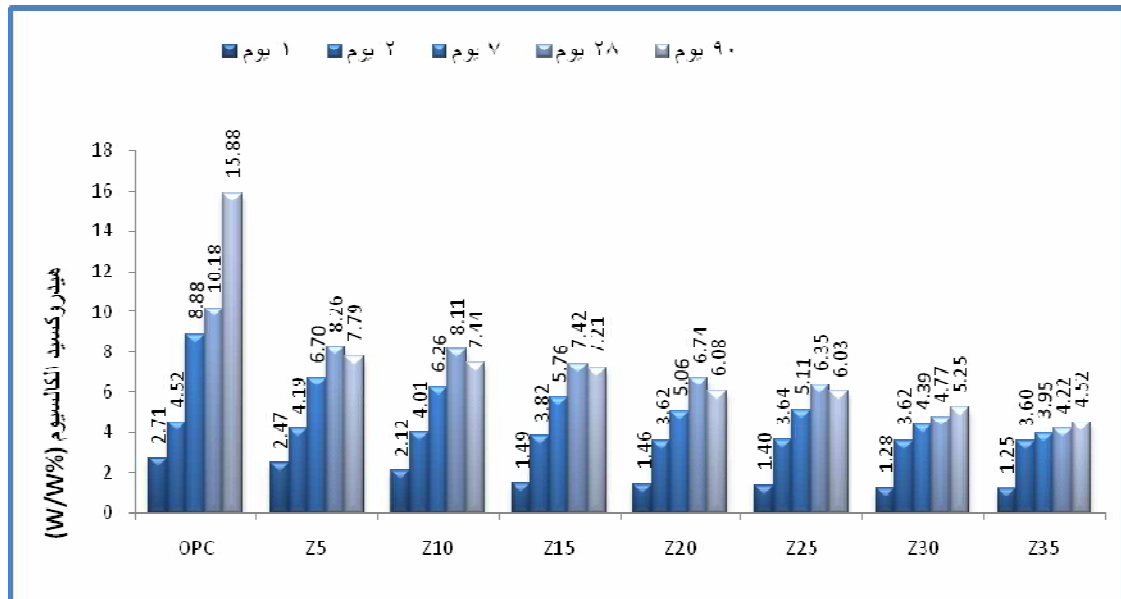
يبين الجدول رقم (61-62) نتائج كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحررة وكمية الماء الكلي المرتبط بأعمار إمالة مختلفة للمزائج (إسمنت - زيوليت) و (إسمنت - بوزلان)، حيث يلاحظ في الأعمار المبكرة للإمالة (1-2-7 يوم) أنه لا يوجد تأثير يذكر على تفاعل الإمالة بينما يلاحظ تناقص في كمية هيدروكسيد الكالسيوم في الأعمار المتأخرة بالمقارنة مع عمر العينة ونسبة الإضافة والعينة بدون إضافة، كما يلاحظ أن الزيوليت يستهلك هيدروكسيد الكالسيوم بكمية أكبر مما هو عليه في حالة البوزلان في جميع الأعمار وهذا ما تم التأكد منه أيضاً من مخططات FTIR الواردة في الأشكال البيانية اللاحقة، وكذلك نلاحظ أن كمية الماء في العينات التي تضم الزيوليت تتزايد مع تقدم عمر الإمالة بعكس عينات الإسمنت التي تضم بوزلان، مما يبرهن على أن الزيوليت ذو فعالية بوزلانية أشد من البوزلان الطبيعي من منطقة تل دكوة.

الجدول رقم (61): يبين نتائج كمية هيدروكسيد الكالسيوم % (W/W) للعينات المختلفة

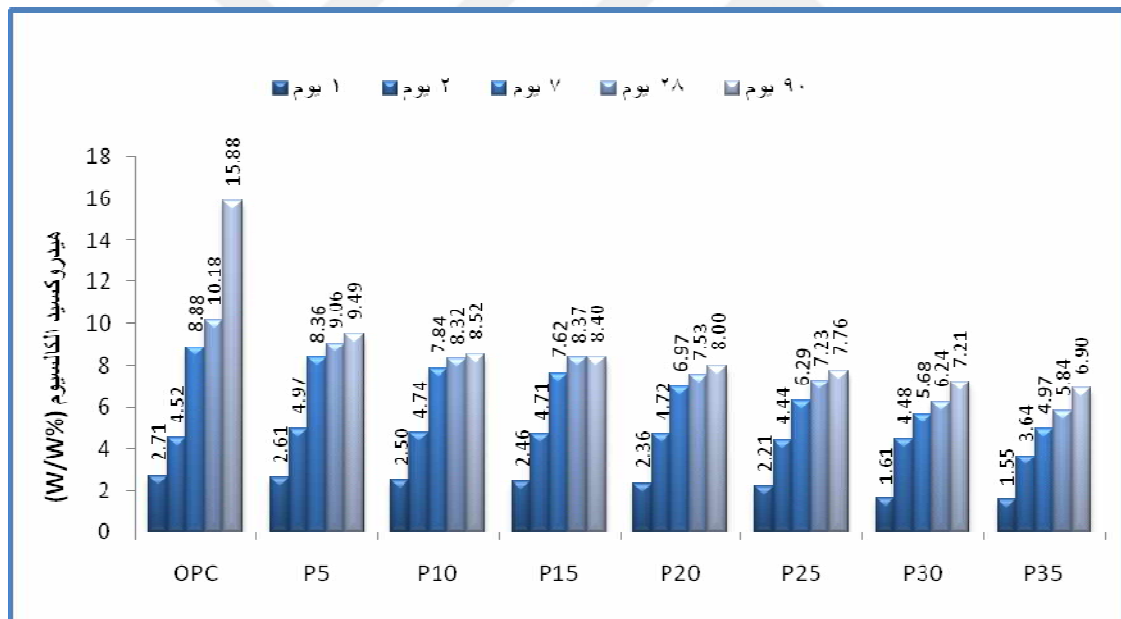
عمر العينة (يوم)					رمز العينة
90	28	7	2	1	
15.88	10.18	8.88	4.52	2.71	OPC
7.79	8.26	6.70	4.19	2.47	Z5
7.44	8.11	6.26	4.01	2.12	Z10
7.21	7.42	5.76	3.82	1.49	Z15
6.08	6.74	5.06	3.62	1.46	Z20
6.03	6.35	5.11	3.64	1.40	Z25
5.25	4.77	4.39	3.62	1.28	Z30
4.52	4.22	3.95	3.60	1.25	Z35
9.49	9.06	8.36	4.97	2.61	P5
8.52	8.32	7.84	4.74	2.50	P10
8.40	8.37	7.62	4.71	2.46	P15
8.00	7.53	6.97	4.72	2.36	P20
7.76	7.23	6.29	4.44	2.21	P25
7.21	6.24	5.68	4.48	1.61	P30
6.90	5.84	4.97	3.64	1.55	P35

الجدول رقم (62): يبين نتائج كمية الماء الكلي المرتبط % (W/W) للعينات المختلفة

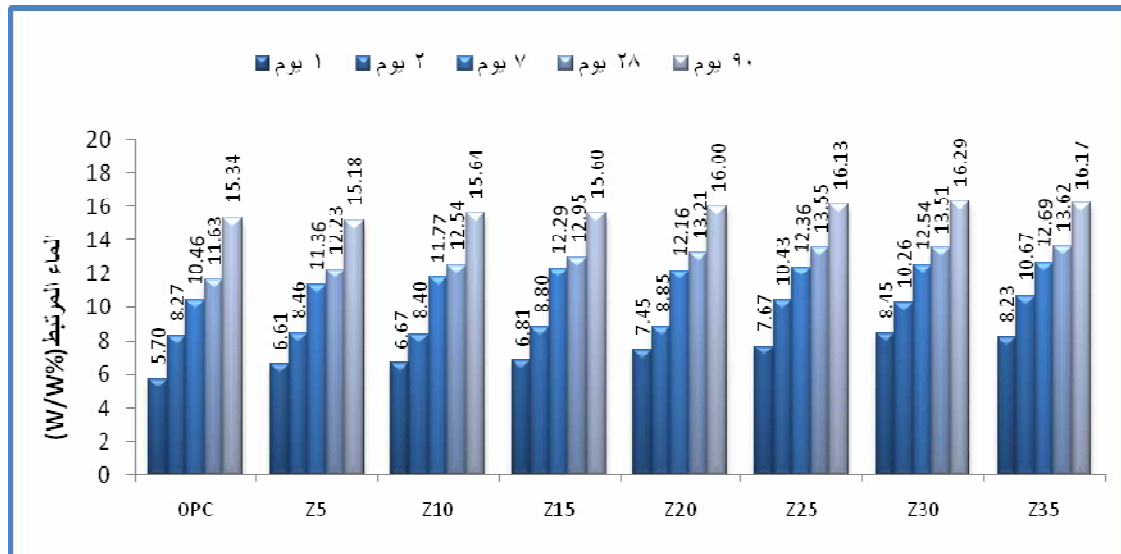
عمر العينة (يوم)					رمز العينة
90	28	7	2	1	
15.34	11.63	10.46	8.27	5.70	OPC
15.18	12.23	11.36	8.46	6.61	Z5
15.64	12.54	11.77	8.40	6.67	Z10
15.60	12.95	12.29	8.80	6.81	Z15
16.00	13.21	12.16	8.85	7.45	Z20
16.13	13.55	12.36	10.43	7.67	Z25
16.29	13.51	12.54	10.26	8.45	Z30
16.17	13.62	12.69	10.67	8.23	Z35
15.46	12.87	11.89	8.89	6.98	P5
15.35	12.37	11.62	8.50	5.85	P10
14.96	12.23	11.25	8.26	5.85	P15
14.14	11.76	10.87	8.03	5.47	P20
14.12	11.42	10.55	7.63	5.35	P25
13.85	11.20	10.60	7.80	5.41	P30
13.18	10.99	9.62	6.98	5.05	P35



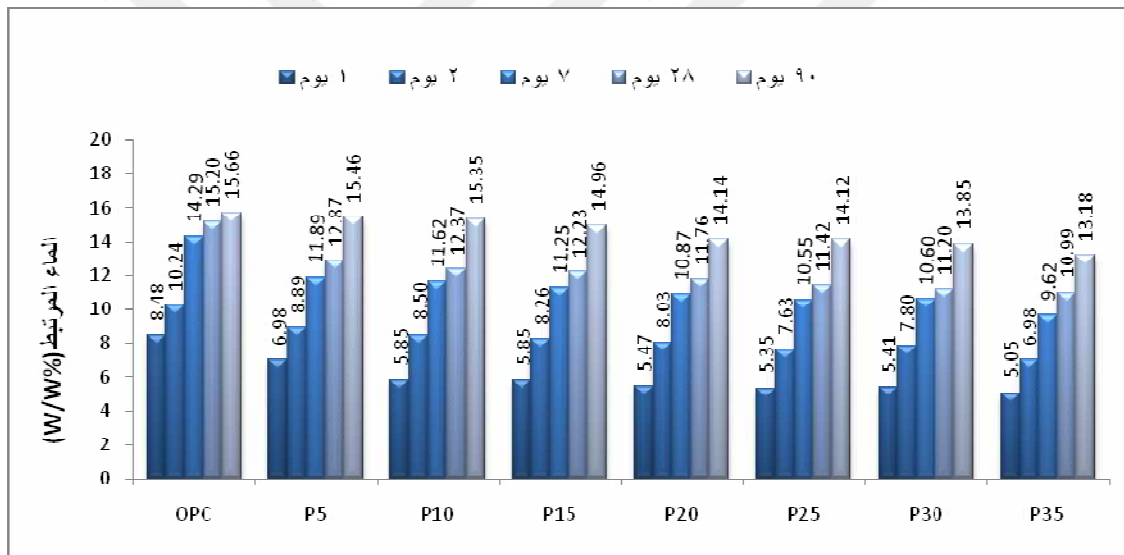
الشكل رقم (69): يبين كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحررة من عينات الإسمنت التي تضم زيوليت طبيعي



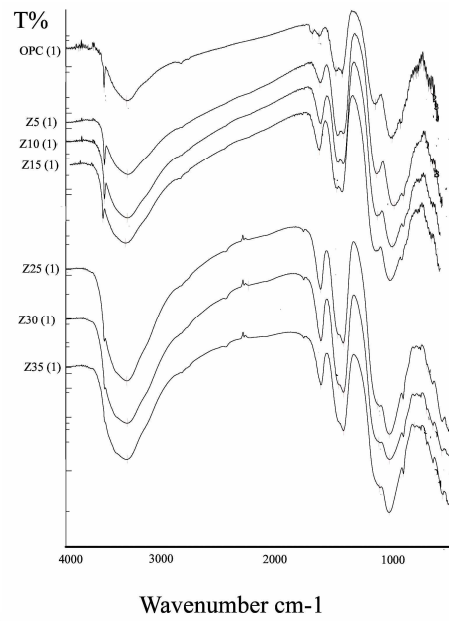
الشكل رقم (70): يبين كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحررة من عينات الإسمنت التي تضم بوزلانا طبيعية



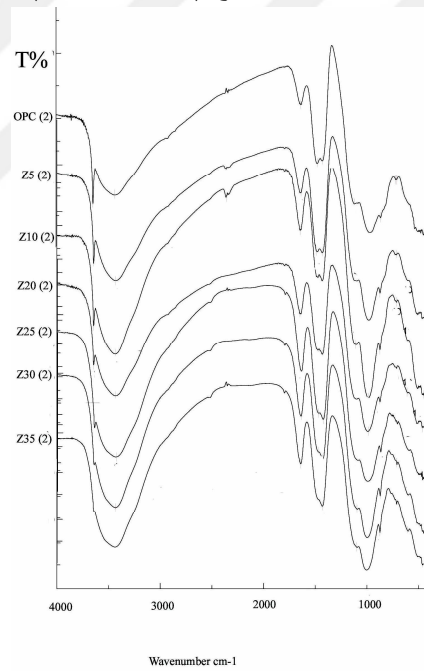
الشكل رقم (71): يبين كمية الماء الكلي المرتبط من عينات الإسمنت التي تضم زيوليت طبيعي



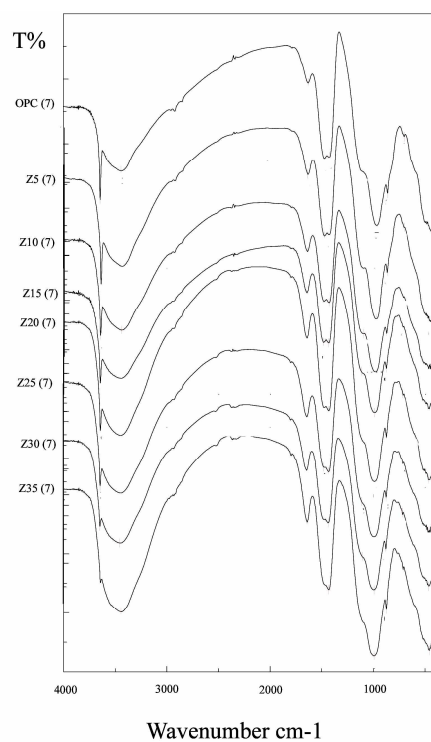
الشكل رقم (72): يبين كمية الماء الكلي المرتبط من عينات الإسمنت التي تضم بوزلانا طبيعية



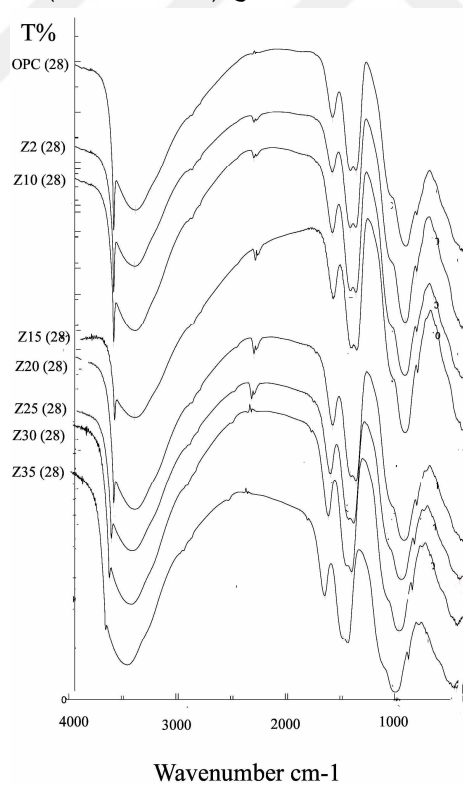
الشكل رقم (73): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 1 يوم إمالة



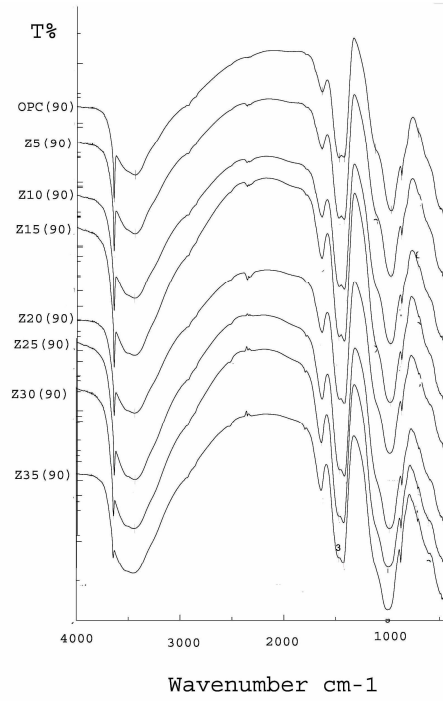
الشكل رقم (74): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 2 يوم إمالة



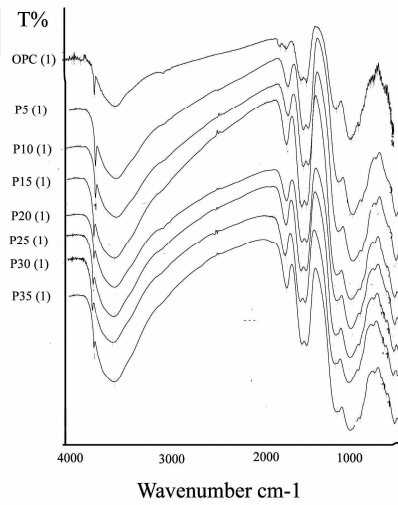
الشكل رقم (75): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 7 يوم إمالة



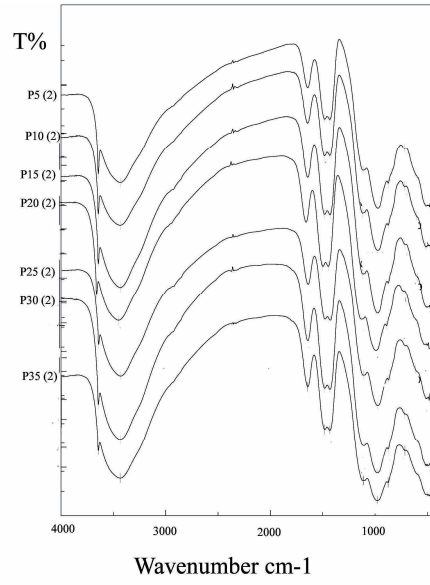
الشكل رقم (76): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 28 يوم إمالة



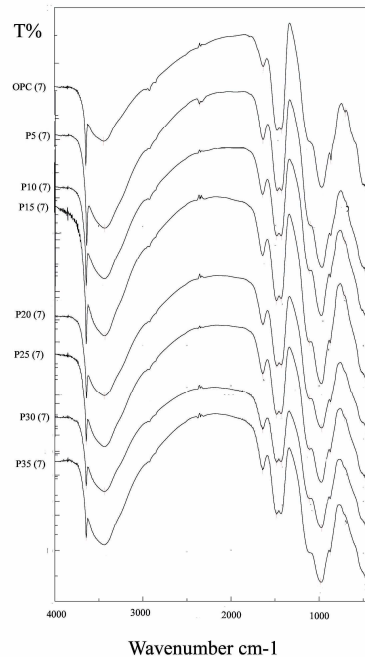
الشكل رقم (77): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زبوليت) بعمر 90 يوم إمالة



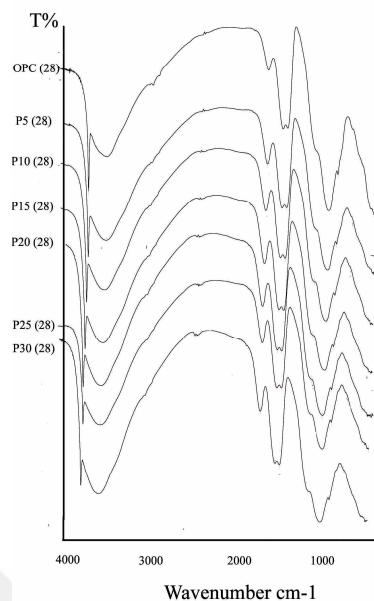
الشكل رقم (78): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 1 يوم إمالة



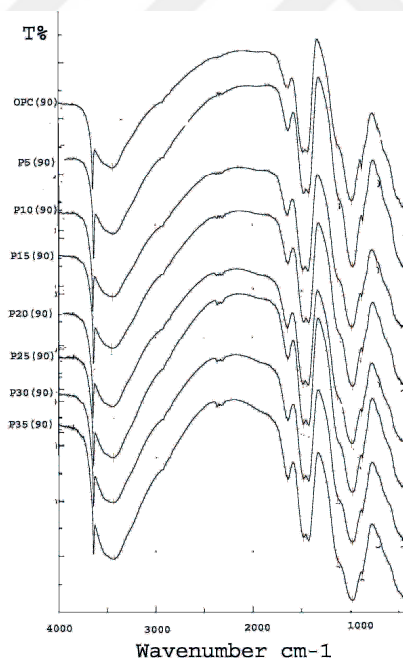
الشكل رقم (79): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 2 يوم إمهاء



الشكل رقم (80): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 7 يوم إمهاء



الشكل رقم (81): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 28 يوم إمالة



الشكل رقم (82): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 90 يوم إمالة

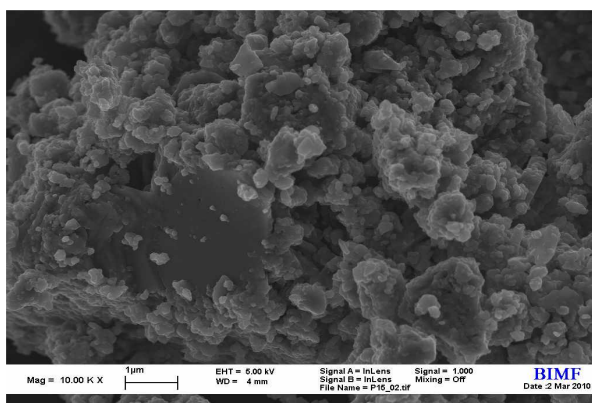
يمثل الشكلان رقم (69-70) العلاقة بين محتوى هيدروكسيد الكالسيوم و نسبة إضافة الزيوليت والبوزلان وعمر الإمالة. كما هو ملاحظ يوجد تناقص واضح لمحتوى هيدروكسيد الكالسيوم مع زيادة محتوى الزيوليت بشكل أكبر من حالة البوزلان. بينما تمثل الأشكال رقم

(71-72) العلاقة بين محتوى الماء المرتبط مع نسبة إضافة الزيوليت والبوزلان وعمر الإمهاء، ويلاحظ تزايد في كمية الماء المرتبط مع زيادة نسبة الإضافة في كلا الحالتين (زيوليت وبوزلان) لكن كمية الماء المرتبط في حالة الزيوليت أكبر بسبب فعاليته الأكبر. وقد بينت دراسات طيف FTIR للأشكال بين الأرقام (84-93) للعجينة المتصلبة في العينات المختلفة النتائج التالية:

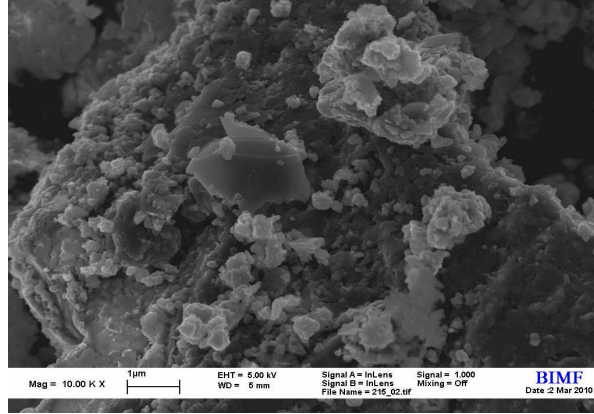
◀ يتناقص الاهتزاز عند العدد الموجي 978 cm^{-1} تدريجياً مع زيادة زمن الإمهاء، وينزاح باتجاه العدد الموجي الأكبر، هذه التغيرات تحدد إمهاء مركبات سيليكات الكالسيوم وبلمرة وحدات SiO_4^{4-} .

◀ يترافق اهتزاز الرابطة O-H عند العدد الموجي 3644 cm^{-1} مع تواجد هيدروكسيد الكالسيوم وهي القمة المطابقة في العينات التي تضم الزيوليت، والتي تزداد خلال الأيام السبعة الأولى من الإمهاء، بينما تناقص هذه القمة بعد الـ 28 يوم الأولى من الإمهاء، مما يثبت ترسيب الزيوليت في التفاعل البوزلاني.

ونجد من خلال صور المجهر الإلكتروني SEM الواردة في الأشكال رقم (83-84) أن كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتبقية في عينة الزيوليت أقل منها في عينة البوزلان بعمر إمهاء 28 يوم مؤكداً الفعالية الأكبر للزيوليت في استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم بالمقارنة مع البوزلان الطبيعي.



الشكل رقم (83): يبين صورة SEM لعينة إسمنت-بوزلان بعمر 28 يوم



الشكل رقم (84): يبين صورة SEM لعينة إسمنت-زيوليت بعمر 28 يوم

أخيراً نجد توافق في نتائج دراسات FTIR و SEM وكمية هيدروكسيد الكالسيوم المترسب وكمية الماء المرتبط وتؤكد بأنّ الزيوليت الطبيعي من منطقة جبل المكيحلات هو مادة بوزلانية تساهم في استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم المتشكل خلال إمالة الإسمنت البورتلندي وتشكل مركبات هيدراتية شبيهة بالإسمنت ذات خواص ميكانيكية جيدة وهو أشد فعالية من البوزلان المستخدم حالياً من منطقة تل دكوة.

3-6- نتائج عملية تنشيط الزيوليت الطبيعي

3-6-1- خواص المواد

تم إجراء تحليل كيميائي وتحليل طيفي بتقنية FTIR وتحليل تفاضلي حراري DSC لعينة الزيوليت المعالجة حرارياً عند الدرجة 900 م° لمدة ساعتين وذلك بغية التأكد من حصول تغيرات بنيوية وحصول تفكك كامل للكربونات المرافقة.

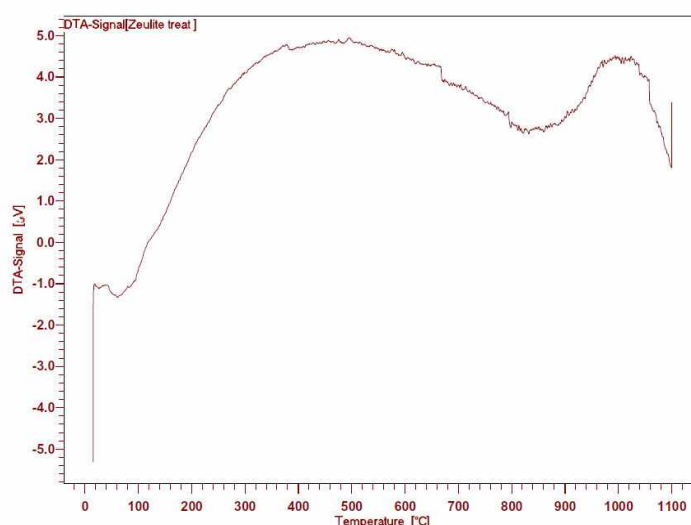
يبين الجدول رقم (63) التحليل الكيميائي لعينة الزيوليت قبل وبعد المعالجة الحرارية حيث نجد أنّ المعالجة الحرارية قد أدت إلى التغيرات التالية:

- انخفاض شديد في قيمة الفاقد بالحرق حتى انعدامه.
- لم تتغير نسب الأكاسيد التالية: SiO_2 و Al_2O_3 .
- تغير طفيف في نسب الأكاسيد: $\text{SO}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.
- تغير واضح في نسبة أكسيد المغنيزيوم والسبب أنه تم حرق العينة في بوتقة مصنوعة من المغنيزيوم.
- ازداد الوزن النوعي بسبب حصول تكثيف في البنية وانخفاض في المسام.

الجدول رقم (63): يبين التحليل الكيميائي لعينة الزيوليت قبل وبعد المعالجة الحرارية

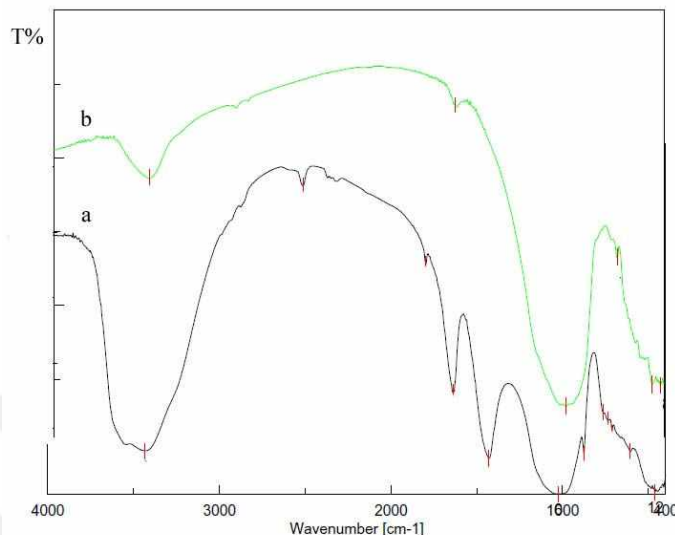
الزيوليت		الأكاسيد (W%)
بعد المعالجة	قبل المعالجة	
0.55	10.12	L.O.I
45.49	45.60	SiO ₂
12.16	12.44	Al ₂ O ₃
13.68	12.28	Fe ₂ O ₃
9.87	6.48	CaO
14.25	8.70	MgO
2.20	2.25	Na ₂ O
1.10	1.17	K ₂ O
0.56	0.79	SO ₃
2.91	2.26	الوزن النوعي (g/cm ³)

ولقد تم إجراء مخطط تحليل تفاضلي حراري لعينة الزيوليت في مرحلة سابقة شكل رقم (13) ابتداءً من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 1100 م° لدراسة سير التفاعل الحراري لمادة الزيوليت كما هو واضح نجد أنه بعد الدرجة 900 م° لا يحصل أي تغير طوري يذكر لذلك تم اقتراح إجراء المعالجة الحرارية عند هذه الدرجة. وبعد حرق عينة الزيوليت عند هذه الدرجة المقترحة لمدة كافية تم التأكد من تمام المعالجة الحرارية من خلال إجراء مخطط تفاضلي حراري آخر لعينة الزيوليت بعد المعالجة الحرارية كما هو واضح في الشكل التالي رقم (85) لم يحصل أي تفاعل ماص أو ناشر للحرارة مما يدل على فقدان ماء الرطوبة والماء المرتبط كيميائياً وفقدان الجذور الهيدروكسيلية وتفكك كامل الكربونات المرافقة وحصول ثبات واستقرار في أشكال الألومينات والسيليكات البلورية.



الشكل رقم (85): يبين مخطط DSC لعينة الزيوليت بعد المعالجة الحرارية

وكذلك تم التأكد من تمام المعالجة الحرارية من خلال إجراء مخطط FTIR الموضح في الشكل رقم (86).



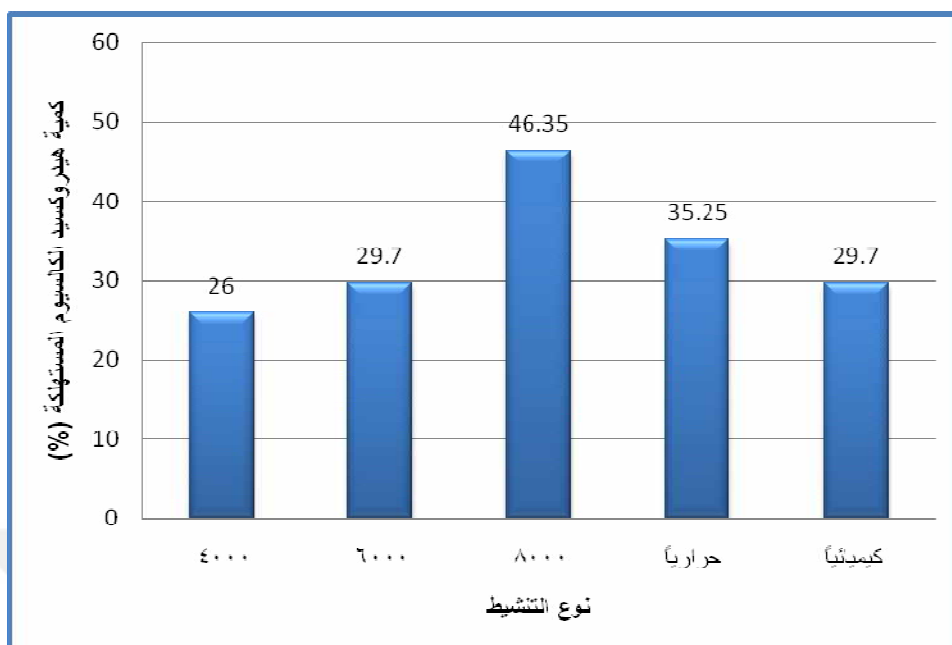
الشكل رقم (86): يبين مخطط IR لعينة الزيوليت (a) قبل المعالجة الحرارية و (b) بعد المعالجة حيث نجد أن القمة المميزة للجذور الهيدروكسيلية 3540 cm^{-1} قد اختفت تقريباً وكذلك اختفاء القمم المميزة لرابطة الكربوكسيلات عند القيم $1790 - 1428 - 875 \text{ cm}^{-1}$.

6-3-2- اختبار الفعالية البوزلانية

تم إجراء اختبار الفعالية البوزلانية وفقاً لطريقة العالم Chapelle لكل من أنواع الزيوليت المنشطة ميكانيكياً، كيميائياً وحرارياً، و يبين الجدول رقم (64) نتائج الاختبار حيث نلاحظ أنه كلما ازدادت نعومة الزيوليت كلما زادت فعاليته البوزلانية وتبقى المعالجة الميكانيكية ذات فعالية أشد من المعالجات الأخرى الكيميائية والحرارية والسبب هو أن الفعالية البوزلانية متعلقة بالسطح النوعي الكبير في حالة التنشيط الميكانيكي الذي يسمح بتبادل شوارد الهيدروكسيل بشكل أكبر منه في حالة التنشيط الحراري الذي يسبب في انفتاح المسام الموجودة في بنية الزيوليت وأكثر منه في حالة التنشيط الكيميائي الذي يقوم فقط بتسريع تفاعلات التبادل، وبالتالي العامل الحاسم في عملية الفعالية البوزلانية هو السطح النوعي.

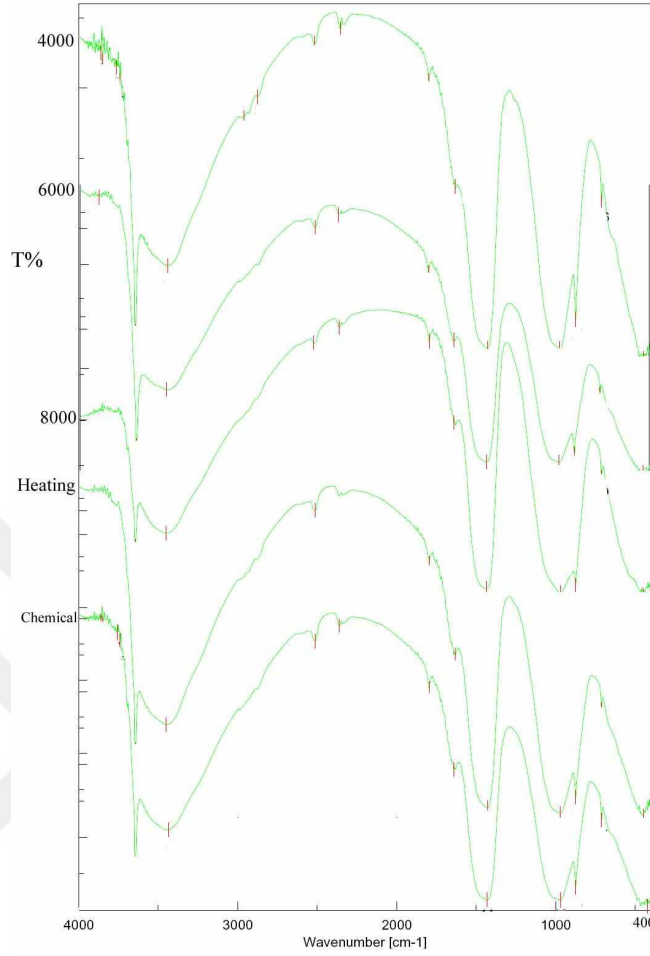
الجدول رقم (64): يبين نتائج اختبار الفعالية البوزلانية لعينات الزيوليت المعالجة بطرق مختلفة

نوع المعالجة	زيوليت بنعومة 4000 بلين	زيوليت بنعومة 6000 بلين	زيوليت بنعومة 8000 بلين	زيوليت معالجة حرارياً	زيوليت معالجة كيميائياً
كمية هيدروكسيد الكالسيوم المثبتة (%)	26.00	29.70	46.35	35.25	29.70



الشكل رقم (87): يبين كمية هيدروكسيد الكالسيوم المستهلكة بحسب نوع التنشيط

وبرسم طيف FT-IR لمزائج (هيدروكسيد الكالسيوم - زيوليت معالج) المترسبة بعد اختبار Chapelle نجد تشكل هيدرات سيليكات الكالسيوم (من المحتمل صيغته هي: $\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$) والتي تثبت تفكك الزيوليت وترسيبه في التفاعل البوزلاني، وذلك بسبب زيادة شدة الاهتزاز عند 1640 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} ، بينما اختفاء القمة عند 1640 cm^{-1} وانزياح القمة 1045 cm^{-1} باتجاه الطول الموجي الأخفض مشيرةً إلى تشويه للشبكة الزيوليتية بسبب التفاعل البوزلاني، وهذا واضح في الشكل رقم (88).



الشكل رقم (88): يبين مجمل عينات الزيوليت المعالجة بطرائق مختلفة بعد اختبار العالم Chapelle نجد توافق القمم في الشكل السابق مع النتائج المبينة في اختبار الفعالية البوزلانية إذ نجد أنّ القمة المميزة لهيدروكسيد الكالسيوم أخفض ما يمكن في العينة 8000 وأعلى قمة في المعالجة الكيميائية.

6-3-3- خواص عينات الإسمنت المحضرة من الزيوليت المنشط

6-3-3-1- التحليل الكيميائي

يبين الجدول رقم (65) التركيب الكيميائي الذي تم إجراءه باستخدام جهاز XRF للعينات الإسمنتية المحضرة، حيث نلاحظ تزايد في كمية أكسيد السيليسيوم SiO_2 وتناقص في كمية أكسيد الكالسيوم CaO وهي نتيجة طبيعية لأنه يتم استبدال الإسمنت بالزيوليت الذي يضم نسبة كبيرة من السيليوس ونسبة منخفضة من أكسيد الكالسيوم.

الجدول رقم (65): يبين التركيب الكيميائي للمزائج الإسمنتية المحضرة

رمز العينة	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	Sum
OPC	2.66	18.86	5.07	4.40	60.17	3.37	0.63	0.24	4.09	0.02	99.50
ZM45	3.74	21.84	5.19	4.66	56.29	3.41	0.65	0.26	3.75	0.02	99.80
ZM415	5.16	22.37	5.38	5.32	53.86	3.44	0.69	0.26	3.37	0.02	99.86
ZM430	6.31	24.16	5.91	6.73	48.49	3.94	0.89	0.32	2.90	0.02	99.67
ZM65	3.39	21.50	5.00	4.46	57.29	3.21	0.75	0.40	3.60	0.02	99.61
ZM615	4.48	22.37	5.38	5.32	53.86	3.44	0.69	0.26	3.37	0.02	99.18
ZM630	6.45	24.25	5.80	6.85	48.20	3.66	0.70	0.35	2.80	0.02	99.08
ZM85	3.70	21.90	5.25	4.85	56.00	3.20	0.66	0.30	3.25	0.02	99.13
ZM815	4.69	22.20	5.75	5.33	35.40	3.55	0.70	0.30	3.20	0.02	99.14
ZM830	6.23	24.40	5.70	6.60	48.70	3.40	0.99	0.40	2.90	0.02	99.33
ZC45	2.85	21.60	5.55	4.90	56.10	3.40	0.77	0.30	3.60	0.02	99.08
ZC415	4.13	22.30	5.60	5.60	53.75	3.70	0.80	0.40	3.45	0.02	99.74
ZC430	6.00	24.23	5.96	6.75	48.64	4.04	0.99	0.33	3.03	0.02	99.98
ZH45	2.88	21.79	5.22	4.97	56.47	3.67	0.66	0.34	3.67	0.02	99.68
ZH415	2.56	23.22	5.66	5.87	53.61	4.26	0.81	0.33	3.34	0.02	99.6
ZH430	1.85	24.85	6.24	7.19	49.78	5.00	1.04	0.31	2.99	0.02	99.26

6-3-3- التحليل الحبي والخواص الفيزيائية

تم اجراء تحليل حبي على عدة مناخل لجميع العينات الإسمنتية ووضعت النتائج في الجدول رقم (66) حيث نلاحظ لدى ارتفاع نسبة الاستبدال ينخفض المتبقي على المناخل ويعود السبب لاستبدال الإسمنت بمادة ذات نعومة أكبر وذات مجال حبي واسع.

الجدول رقم (66): يبين التحليل الحبي والخواص الفيزيائية للعينات المختلفة

رمز العينة	باقي على المناخل (مكرون)			الوزن النوعي (g/cm ³)	البلين (cm ² /g)
	90	63	45		
OPC	2.50	10.75	4.10	3.09	3126
ZM45	2.20	9.85	3.90	2.97	3083
ZM415	2.00	9.00	2.75	2.91	3214
ZM430	1.00	7.00	1.85	2.81	3306
ZM65	1.20	7.66	2.77	2.97	3171
ZM615	1.00	6.85	2.22	2.91	3479
ZM630	0.85	5.50	2.00	2.81	3870
ZM85	0.98	7.00	1.54	2.97	3260
ZM815	0.50	6.67	1.20	2.91	3732
ZM830	0.22	6.00	1.00	2.81	4427
ZC45	2.20	9.95	4.20	2.97	2989
ZC415	2.00	9.00	2.66	2.91	3076
ZC430	1.10	6.65	2.70	2.81	3201
ZH45	2.15	9.86	3.20	3.09	3314
ZH415	2.00	9.00	2.57	3.05	3327
ZH430	1.50	6.00	1.50	2.97	3243

6-3-3-3- تحديد القوام القياسي

يشير القوام القياسي إلى كمية الماء القياسية الواجب تواجدها في عجينة الإسمنت لإجراء اختبارات التجمد والتمدد عليها، وقد تمت التجارب التالية للوصول إلى أفضل كمية من الماء تحقق على مؤشر جهاز فيكات المسافة (6 ± 1) مم وفق الجداول التالية:

الجدول رقم (67): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

ZM430		ZM415		ZM45		OPC		
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	1
135	500	130	500	130	500	125	500	
12		16		18		20		المؤشر (مم)
140	500	135	500	135	500	135	500	2
8		10		11		10		المؤشر (مم)
148	500	140	500	139	500	138	500	3
6.5		5.4		5.5		6		المؤشر (مم)
0.296		0.280		0.278		0.276		W/C

الجدول رقم (68): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

ZM630		ZM615		ZM65		
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	1
140	500	140	500	130	500	
14		15		22		المؤشر (مم)
145	500	142	500	135	500	2
9.5		8		12		المؤشر (مم)
150	500	142.5	500	140	500	3
6		6.5		7		المؤشر (مم)
0.300		0.285		0.280		W/C

الجدول رقم (69): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

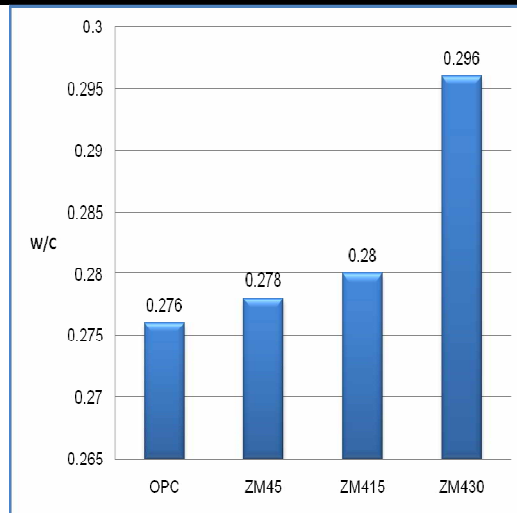
ZM830		ZM815		ZM85		
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	1
150	500	145	500	135	500	
14		15		18		المؤشر (مم)
160	500	150	500	140	500	2
8		9		9		المؤشر (مم)
165	500	155	500	145	500	3
5		5.5		6.5		المؤشر (مم)
0.33		0.31		0.29		W/C

الجدول رقم (70): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

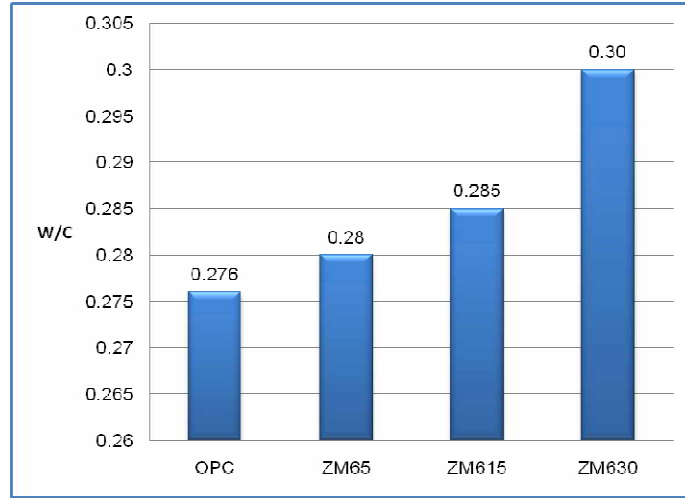
ZC430		ZC415		ZC45		
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	1
165	500	150	500	135	500	
15		18		15		المؤشر (مم)
170	500	160	500	140	500	2
10		12		10		المؤشر (مم)
175	500	165	500	150	500	3
5.6		6		6		المؤشر (مم)
0.35		0.33		0.3		W/C

الجدول رقم (71): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب

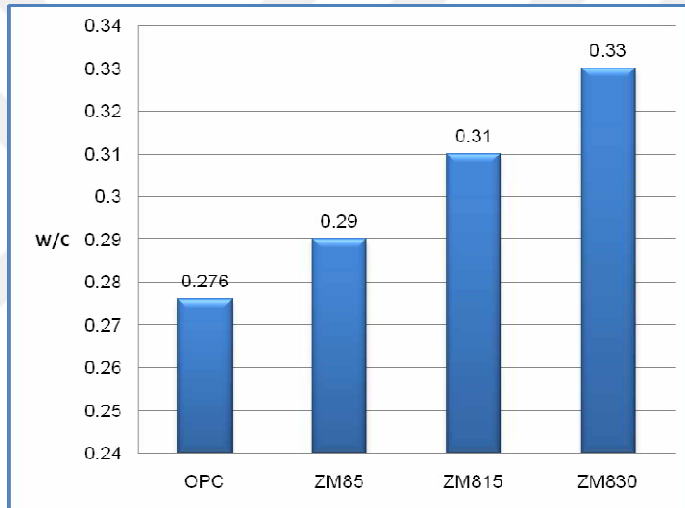
ZH430		ZH415		ZH45		
ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	ماء (g)	إسمنت (g)	1
125	500	125	500	125	500	
0		0		0		المؤشر (مم)
132	500	135	500	135	500	2
8		9		10		المؤشر (مم)
135	500	137.5	500	140	500	3
5.5		6		6.5		المؤشر (مم)
0.270		0.275		0.280		W/C



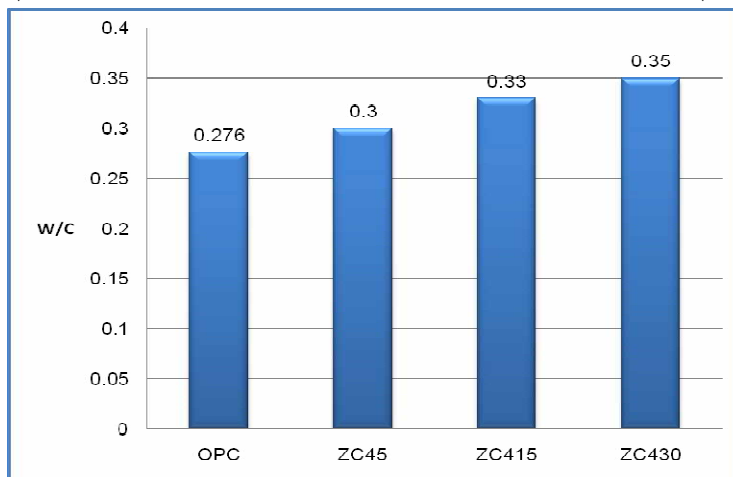
الشكل رقم (89): يبين النسبة المئوية لكمية الماء القياسية لعينة منشطة ميكانيكياً (4000 بلين)



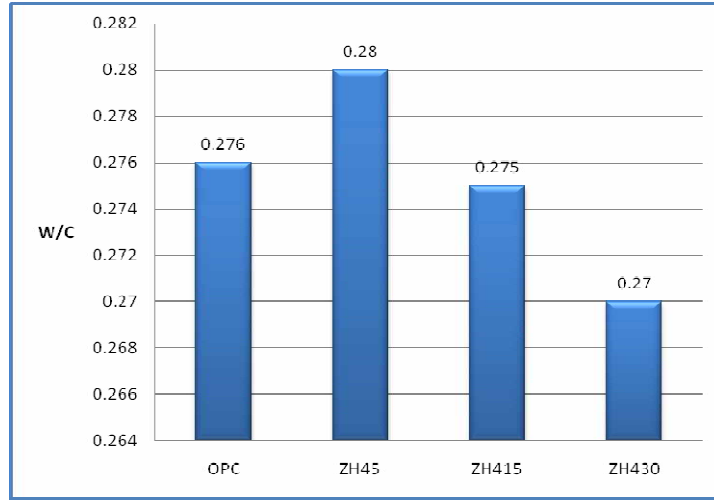
الشكل رقم (90): يبين النسبة المئوية لكمية الماء القياسية لعينة منشطة ميكانيكياً (6000 بلين)



الشكل رقم (91): يبين النسبة المئوية لكمية الماء القياسية لعينة منشطة ميكانيكياً (8000 بلين)



الشكل رقم (92): يبين النسبة المئوية لكمية الماء القياسية لعينة منشطة كيميائياً



الشكل رقم (93): يبين النسبة المئوية لكمية الماء القياسية لعينة منشطة حرارياً

نلاحظ من الأشكال السابقة أن نسبة W/C تزداد مع زيادة نسبة الإضافة في جميع العينات ما عدا حالة التنشيط الحراري. وكذلك تزداد في حالة التنشيط الميكانيكي مع زيادة نعومة الزيوليت المستبدل. أما في حالة التنشيط الكيميائي فتكون كمية الماء اللازمة أكبر بالمقارنة مع نفس العينات في حالة التنشيط الميكانيكي.

4-3-3-6- تحديد زمن بداية ونهاية التجمد

بعد تحديد نسبة إضافة الماء (W/C) للعينات الإسمنتية أجريت دراسة زمن بداية ونهاية التجمد باستخدام جهاز إبرة فيكات الآلي، وتم إدراج النتائج في الجداول التالية:

الجدول (72): زمن بداية ونهاية التجمد للعينة القياسية والعينات المعالجة ميكانيكياً (4000 بلين)

العينة	OPC	ZM45	ZM415	ZM430
بداية التجمد (min)	148	175	161	158
نهاية التجمد (min)	210	236	223	214

الجدول (73): زمن بداية ونهاية التجمد للعينات المعالجة ميكانيكياً (6000 بلين)

العينة	ZM65	ZM615	ZM630
بداية التجمد (min)	172	174	146
نهاية التجمد (min)	220	230	205

الجدول (74): زمن بداية ونهاية التجمد للعينات المعالجة ميكانيكياً (8000 بلين)

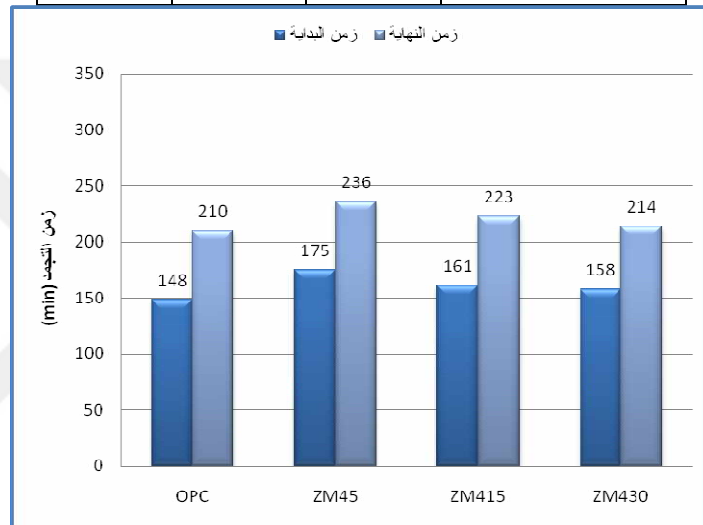
العينة	ZM85	ZM815	ZM830
بداية التجمد (min)	183	197	140
نهاية التجمد (min)	246	250	190

الجدول (75): زمن بداية ونهاية التجمد للعينات المعالجة كيميائياً

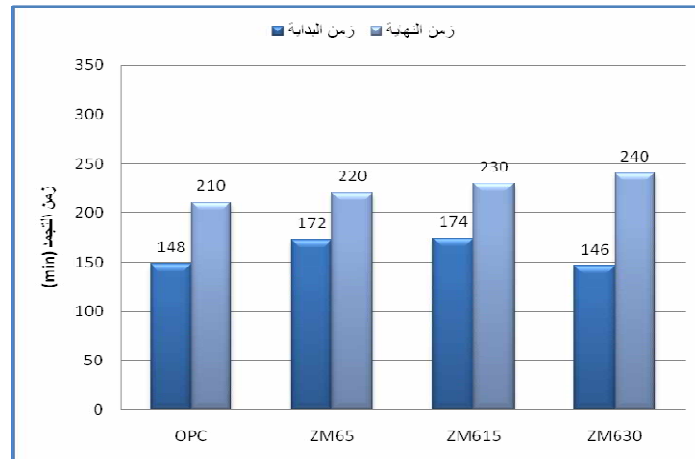
العينة	ZC45	ZC415	ZC430
بداية التجمد (min)	140	130	100
نهاية التجمد (min)	200	188	131

الجدول (76): زمن بداية ونهاية التجمد للعينات القياسية والعيّنات المعالجة حرارياً

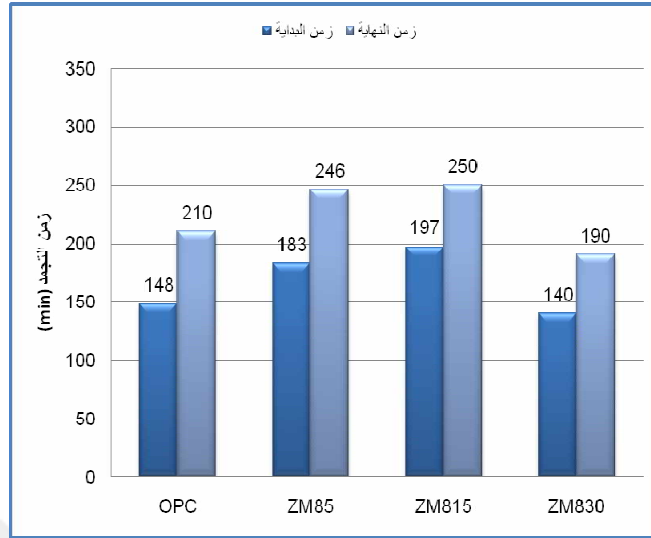
العينة	ZH45	ZH415	ZH430
بداية التجمد (min)	262	271	290
نهاية التجمد (min)	369	390	420



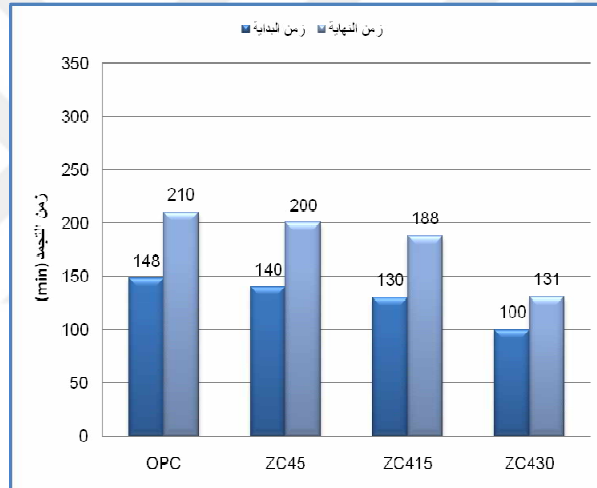
الشكل رقم (94): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة ميكانيكياً (نوعمة 4000 بلين)



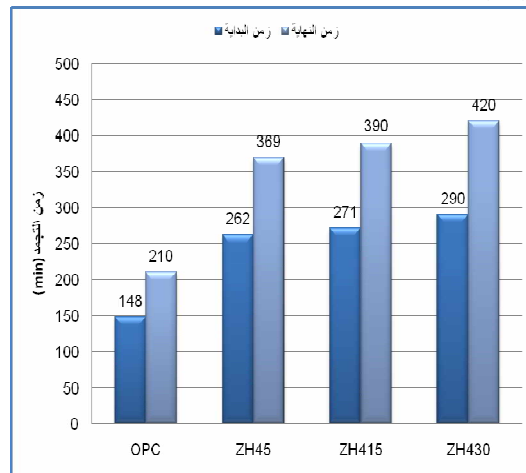
الشكل رقم (95): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة ميكانيكياً (نوعمة 6000 بلين)



الشكل رقم (96): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة ميكانيكياً (نوعمة 8000 بلين)



الشكل رقم (97): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة كيميائياً



الشكل رقم (98): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة حرارياً

نلاحظ من الأشكال السابقة أن زمن بداية ونهاية التجمد للعينات التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً يزداد بشكل طفيف ثم يتناقص أما في حالة العينات المنشطة كيميائياً نلاحظ تناقص في زمن بداية ونهاية التجمد والسبب هو أن المادة الكيميائية المضافة (كبريتات الصوديوم) تصنف من المواد المسرعة للتجمد، وفي حالة التنشيط الحراري نلاحظ تأخر في زمن بداية ونهاية التجمد.

6-3-5- التمدد

حددت قيم تمدد عينات الإسمنت المنتجة باستخدام جهاز لوشاتوليه وكانت قيم التمدد الحاصلة موضحة بالجدول التالية:

الجدول رقم (77): يبين قيم التمدد للعينات القياسية والعينات المنشطة ميكانيكياً

العينات	OPC	ZM45	ZM415	ZM430
التمدد (mm)	0.2	0.3	0.4	0.3

الجدول رقم (78): يبين قيم التمدد لعينات المنشطة ميكانيكياً

العينات	ZM65	ZM615	ZM630
التمدد (mm)	0.5	0.5	0.6

الجدول رقم (79): يبين قيم التمدد لعينات المنشطة ميكانيكياً

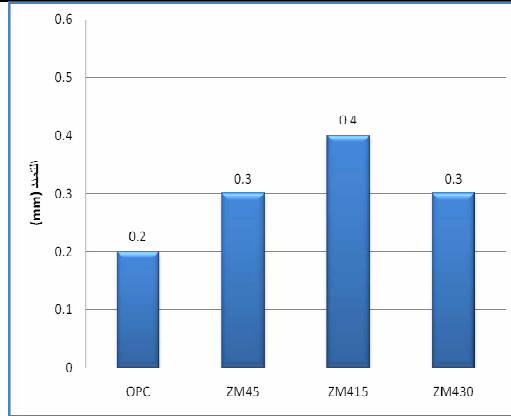
العينات	ZM85	ZM815	ZM830
التمدد (mm)	0.6	0.8	1.2

الجدول رقم (80): يبين قيم التمدد لعينات المنشطة كيميائياً

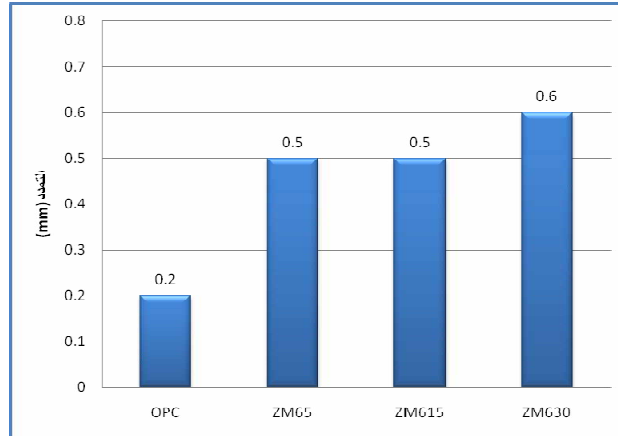
العينات	ZC45	ZC415	ZC430
التمدد (mm)	0.6	0.5	0.4

الجدول رقم (81): يبين قيم التمدد لعينات المنشطة حرارياً

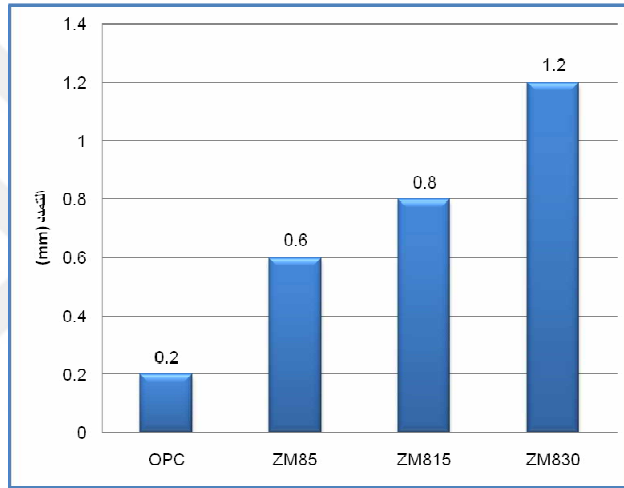
العينات	ZH45	ZH415	ZH430
التمدد (mm)	0.5	0.4	0.3



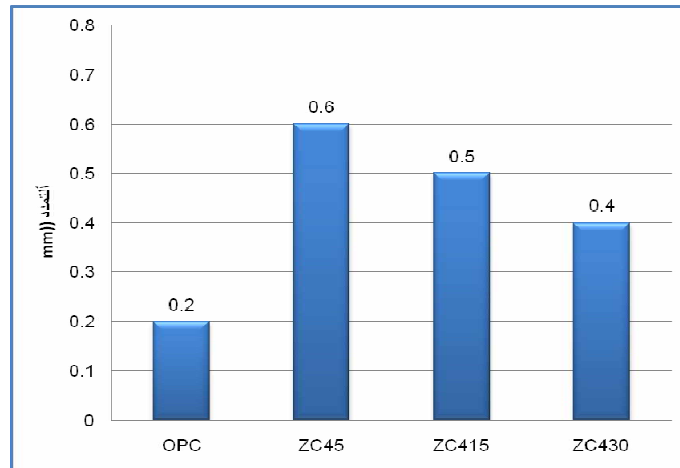
الشكل رقم (99): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً (4000 بلين)



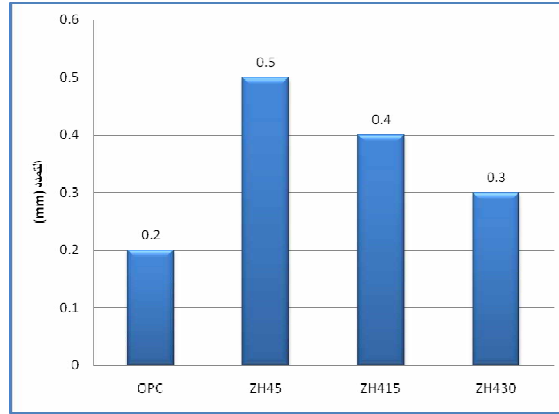
الشكل رقم (100): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً (6000 بلين)



الشكل رقم (101): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً (8000 بلين)



الشكل رقم (102): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج كيميائياً



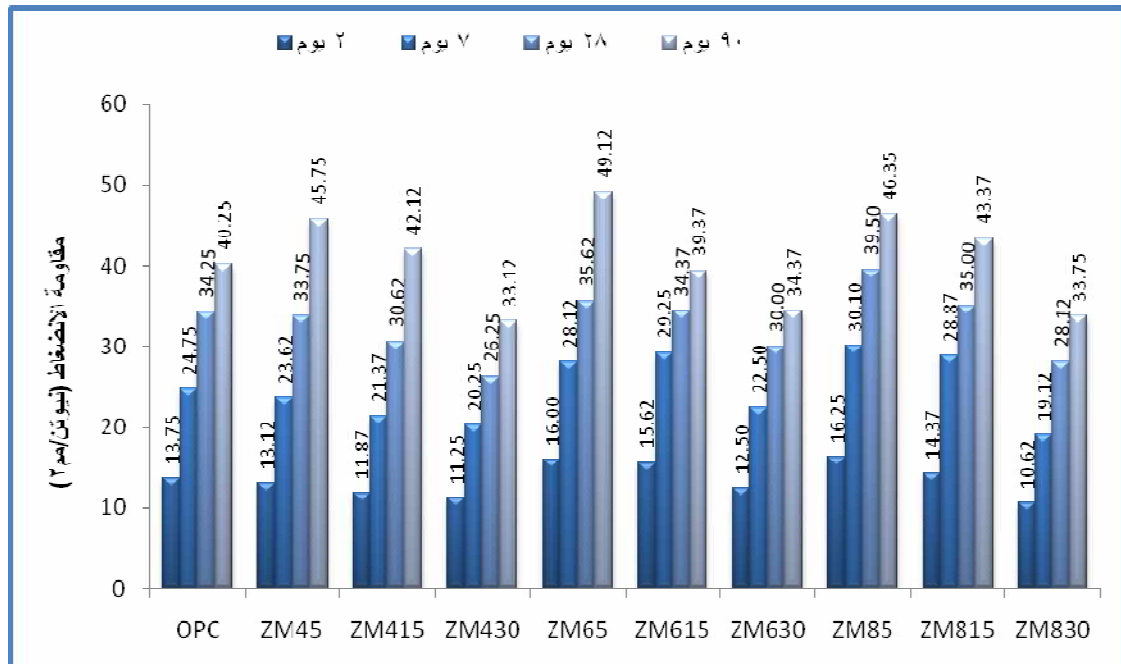
الشكل رقم (103): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج حرارياً

نلاحظ أنّ قيم التمدد لجميع العينات ضمن المجال المسموح به وفق المواصفات القياسية السورية والعالمية ولم تؤثر جميع المعالجات على تفاعلات التمدد.

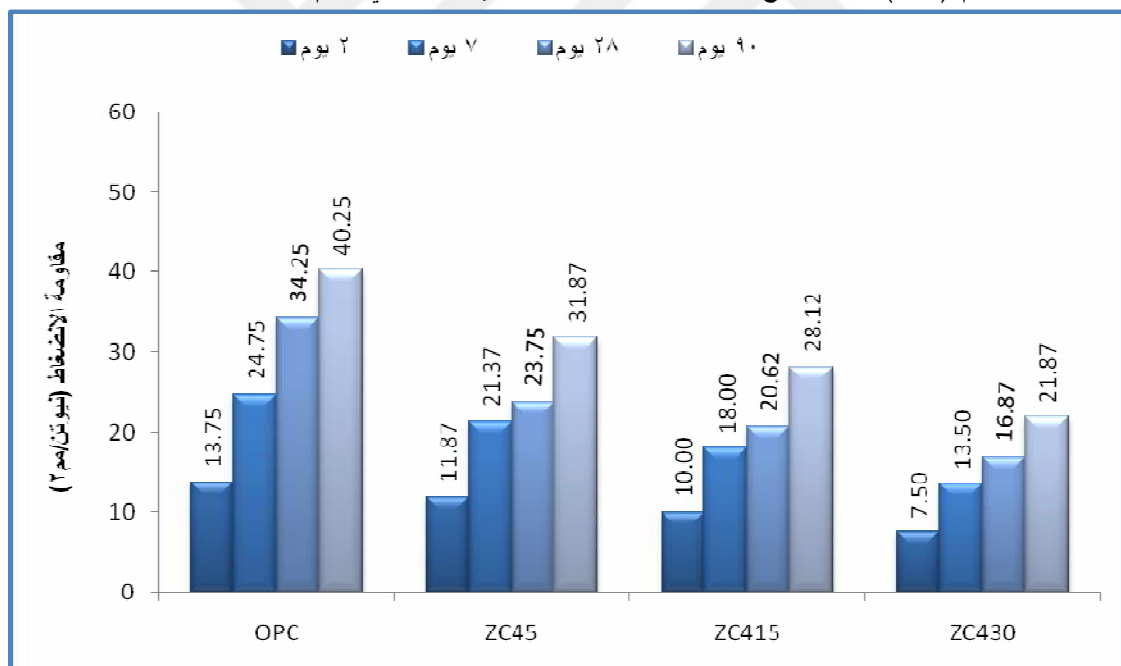
6-3-3-6- المقاومة

تم صب عينات الإسمنت المختلفة بعد خلطها مع الرمل القياسي (نسبة الرمل إلى الإسمنت 1:3) على شكل مواشير ذات أبعاد (40×40×160 mm)، ومن ثم كُسرت عند أزمنة تصلّب قياسية (2-7-28-90) يوم. ويوضح الجدول رقم (82) النتائج لعينات الإسمنت المنتجة: الجدول رقم (82): يبين نتائج مقاومة الانضغاط والانعطاف للعينات المحضرة المختلفة

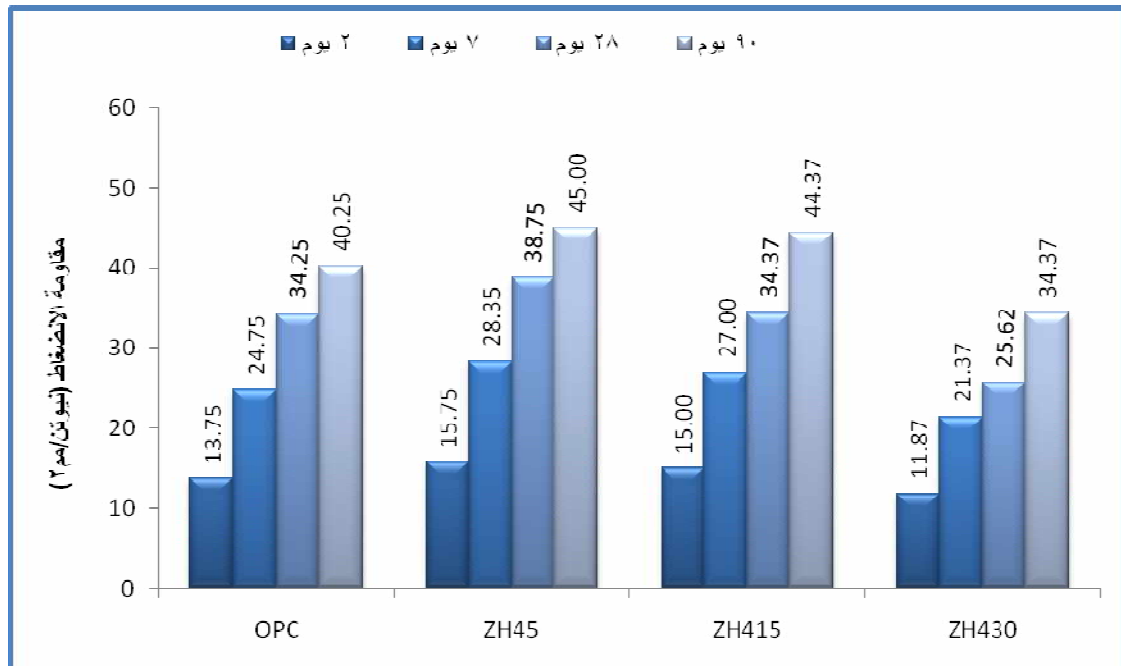
مقاومة الانعطاف N/mm^2				مقاومة الانضغاط N/mm^2				العينة
90	28	7	2	90	28	7	2	
7.90	7.50	6.81	4.10	40.25	34.25	24.75	13.75	OPC
8.10	6.70	6.31	3.80	45.75	33.75	23.62	13.12	ZM45
7.00	6.50	4.98	3.00	42.12	30.62	21.37	11.87	ZM415
6.50	6.00	4.81	2.90	33.12	26.25	20.25	11.25	ZM430
8.20	7.30	7.00	4.20	49.12	35.62	28.12	16.00	ZM65
7.70	7.10	7.00	4.00	39.37	34.37	29.25	15.62	ZM615
7.10	7.00	5.15	3.10	34.37	30.00	22.50	12.50	ZM630
7.95	7.80	7.30	4.40	46.35	39.50	30.10	16.25	ZM85
7.90	7.50	7.00	4.05	43.37	35.00	28.87	14.37	ZM815
7.70	6.80	5.98	3.60	33.75	28.12	19.12	10.62	ZM830
6.80	5.00	4.98	3.00	31.87	23.75	21.37	11.87	ZC45
6.60	5.10	4.48	2.70	28.12	20.62	18.00	10.00	ZC415
6.20	5.00	3.49	2.10	21.87	16.87	13.50	7.50	ZC430
8.00	7.40	7.00	4.10	45.00	38.75	28.35	15.75	ZH45
7.30	6.90	6.80	3.70	44.37	34.37	27.00	15.00	ZH415
7.00	6.00	5.15	3.10	34.37	25.62	21.37	11.87	ZH430



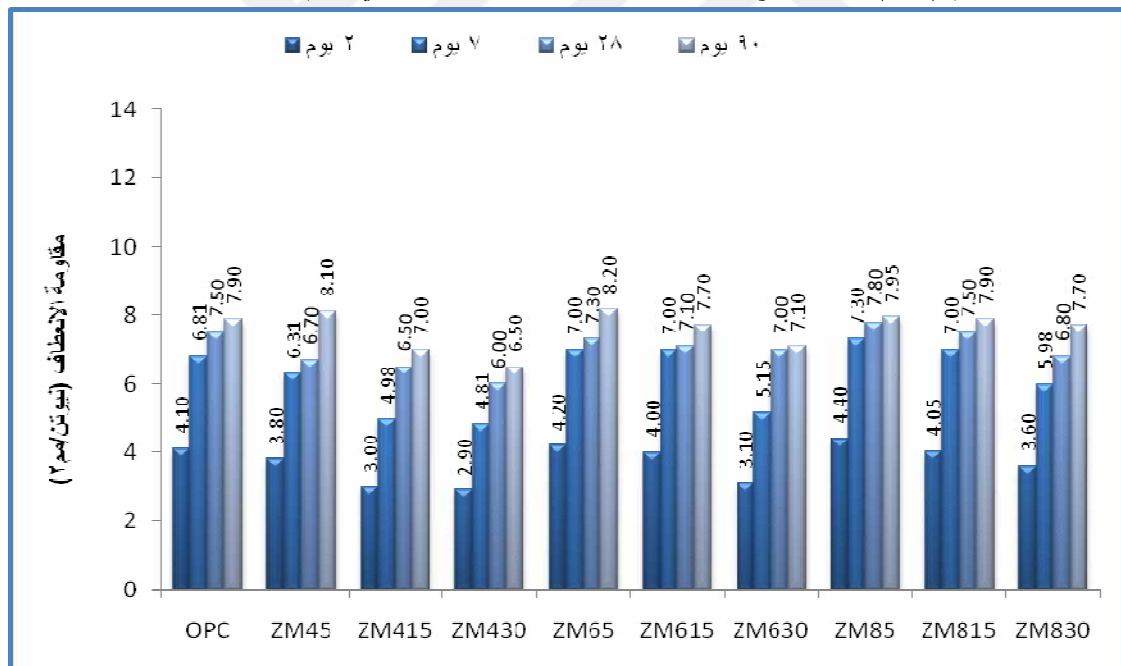
الشكل رقم (104): يبين نتائج مقاومة الانضغاط لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً



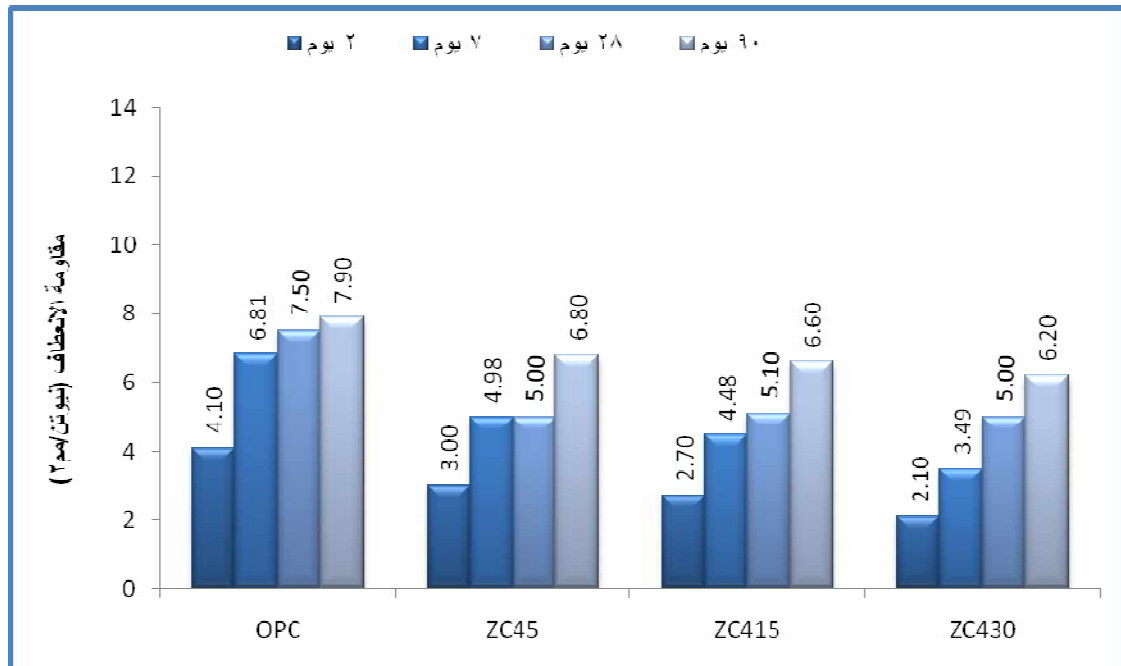
الشكل رقم (105): يبين نتائج مقاومة الانضغاط لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط كيميائياً



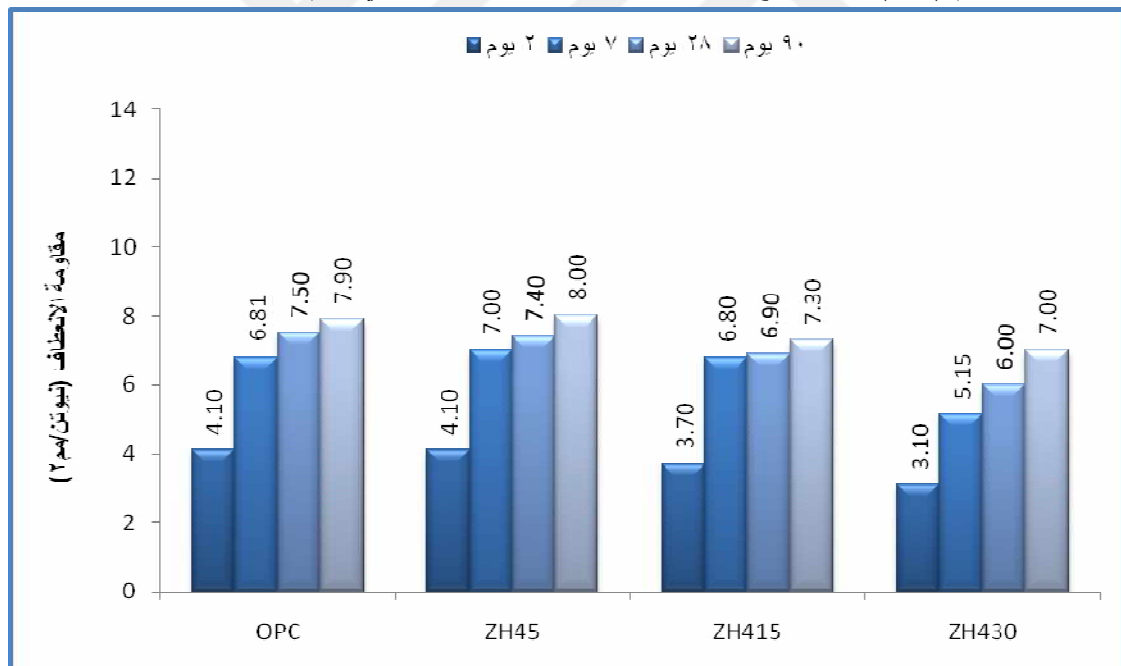
الشكل رقم (106): يبين نتائج مقاومة الانضغاط لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط حرارياً



الشكل رقم (107): يبين نتائج مقاومة الانعطاف لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً



الشكل رقم (108): يبين نتائج مقاومة الانعطاف لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط كيميائياً



الشكل رقم (109): يبين نتائج مقاومة الانعطاف لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط حرارياً

بعد دراسة المخططات التي ترسم العلاقة بين مقاومة الانضغاط والانعطاف وعمر العينة ونوع التنشيط نجد أنّ ترتيب فعالية التنشيط في الأعمار المبكرة والمتأخرة وفق الآتي:

التنشيط الكيميائي > التنشيط الحراري > التنشيط الميكانيكي

والسبب هو أنّ الفعالية البوزلانية تعتمد على السطح النوعي ونقاط التماس بين المواد البوزلانية والوسط المحيط وهذا ما تحقق من خلال التنشيط الميكانيكي من خلال تشكيل سطوح جديدة للتفاعل وكذلك من خلال التنشيط الحراري حيث أدت المعالجة الحرارية إلى تخليص الزيوليت من الشوائب المرافقة التي تعيق عمليات التبادل وفتح مسام الزيوليت عندها أصبح أكثر قابلية على استبدال شوارد الكالسيوم. لكن تبقى المعالجة الميكانيكية أقل كلفة لأنه يتم إضافة المواد أثناء طحن الكلينكر بينما المعالجة الحرارية تحتاج إلى صرف طاقة أكثر ومعدات وتجهيزات إضافية.

6-3-3-7- دراسة حركية إماهة عينات الإسمنت المحضرة من الزيوليت المنشط

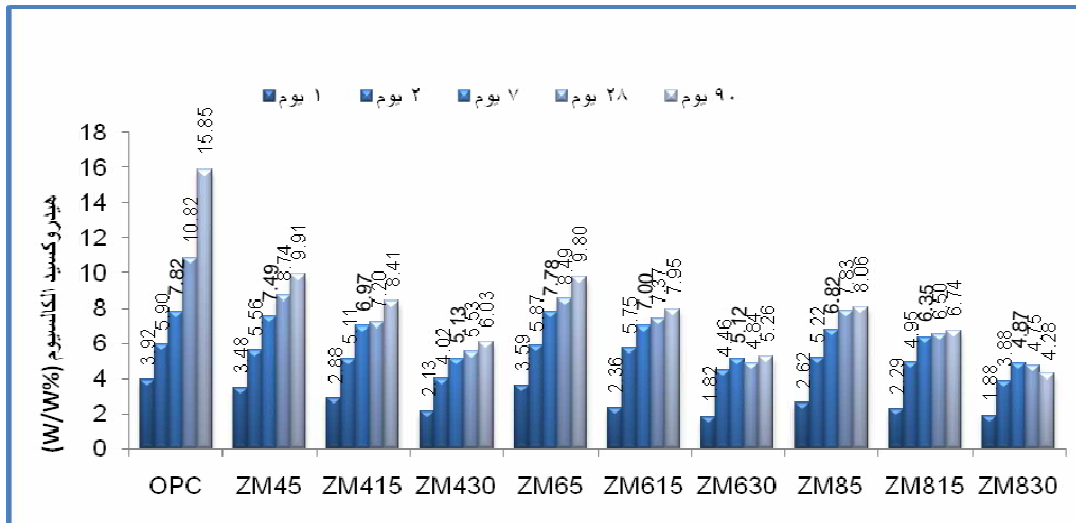
تم فحص عجينة (إسمنت-زيوليت منشط) المميّهة بواسطة تقنية FTIR للتعرف على المركبات الهيدراتية المتشكلة، وحددت كمية هيدروكسيد الكالسيوم في العجينة المتصلبة بطريقة العالم Lea وحددت كمية الماء الكلي المرتبط بطريقة الفاقد بالحرق عند الدرجة 1000 م°. يبين الجدولان رقم (83-84) نتائج كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحررة وكمية الماء الكلي المرتبط بأعمار إماهة مختلفة للمزائج (إسمنت - زيوليت معالج)، حيث يلاحظ أنّ كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحررة في جميع العينات تزايد مع تقدم عمر الإماهة وهذا يعود إلى الإماهة المستمرة لمركبات الإسمنت C_3S و $\beta-C_2S$ وتحريرها مركب هيدروكسيد الكالسيوم. ومع زيادة كمية الاستبدال بالزيوليت المعالج تتناقص كمية هيدروكسيد الكالسيوم بسبب التفاعل البوزلاني وهذا ما تم التأكد منه أيضاً من مخططات FTIR الواردة في الأشكال البيانية التالية، وكذلك نلاحظ أنّ كمية الماء في العينات تزايد مع تقدم عمر الإماهة بسبب استمرار عملية الإماهة. وأنّ كمية الماء المرتبط في العينات التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً وفي جميع نسب الاستبدال تكون أكبر مقارنة مع العينة القياسية في جميع أعمار الإماهة. ويعود السبب في ذلك لتفاعل الزيوليت مع هيدروكسيد الكالسيوم المتحرر بأعمار متأخرة مشكلاً منتجات إماهة إضافية مثل ماءات سيليكات الكالسيوم C-S-H مما يزيد محتوى الماء المرتبط.

الجدول رقم (83): يبين نتائج كمية هيدروكسيد الكالسيوم % (W/W) المتحررة للعينات المختلفة

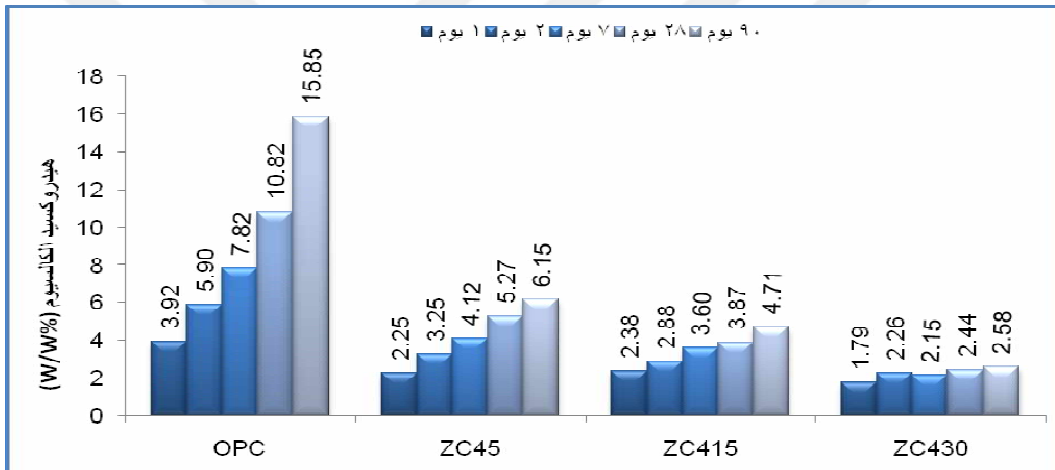
عمر العينة (يوم)					رمز العينة
90	28	7	2	1	
15.85	10.82	7.82	5.90	3.92	OPC
9.91	8.74	7.49	5.56	3.48	ZM45
8.41	7.20	6.97	5.11	2.88	ZM415
6.03	5.53	5.13	4.02	2.13	ZM430
9.80	8.49	7.78	5.87	3.59	ZM65
7.95	7.37	7.00	5.75	2.36	ZM615
5.26	4.84	5.12	4.46	1.82	ZM630
8.06	7.83	6.82	5.22	2.62	ZM85
6.74	6.50	6.35	4.95	2.29	ZM815
4.28	4.75	4.87	3.88	1.88	ZM830
6.15	5.27	4.12	3.25	2.25	ZC45
4.71	3.87	3.60	2.88	2.38	ZC415
2.58	2.44	2.15	2.26	1.79	ZC430
9.33	8.69	7.16	5.40	3.06	ZH45
8.22	7.69	6.56	3.80	2.17	ZH415
7.06	6.51	5.91	4.48	2.93	ZH430

الجدول رقم (84): يبين نتائج كمية الماء الكلي المرتبط % (W/W) للعينات المختلفة

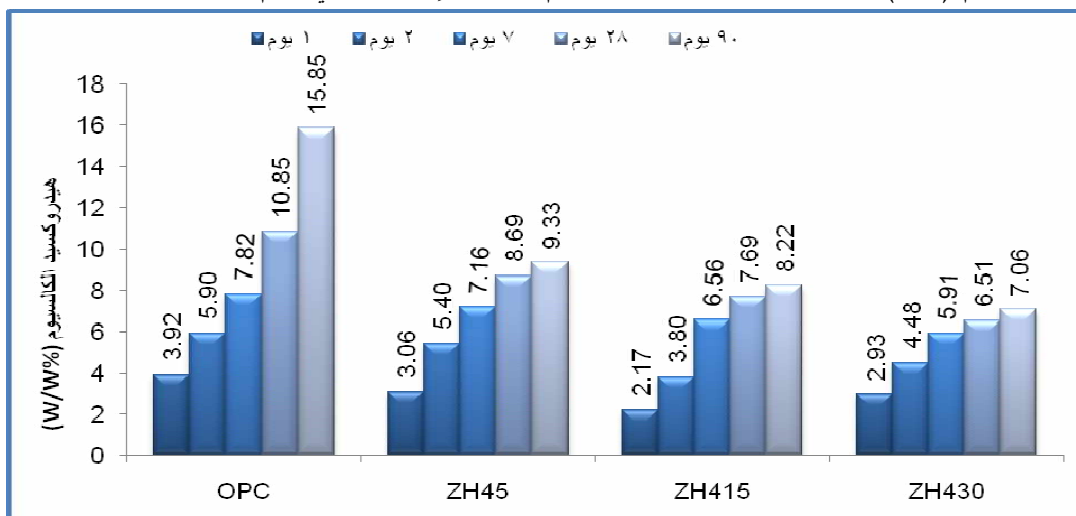
عمر العينة (يوم)					رمز العينة
90	28	7	2	1	
14.85	13.46	11.59	8.62	6.75	OPC
14.90	13.70	12.53	9.35	7.29	ZM45
15.08	14.16	13.09	10.21	8.11	ZM415
15.07	14.55	13.72	10.71	9.58	ZM430
14.84	13.63	12.39	9.08	7.53	ZM65
14.67	14.06	12.89	9.86	7.61	ZM615
14.94	15.01	13.78	10.81	8.98	ZM630
15.59	14.56	13.25	9.54	7.65	ZM85
15.66	15.20	14.29	10.24	8.48	ZM815
15.88	15.54	15.02	11.05	9.54	ZM830
15.74	14.45	12.70	9.42	8.25	ZC45
15.46	14.64	12.96	10.07	9.02	ZC415
15.22	15.05	13.75	11.05	9.90	ZC430
15.92	14.82	13.09	9.29	7.28	ZH45
14.72	13.50	11.80	7.55	6.01	ZH415
13.06	12.32	10.28	7.24	5.86	ZH430



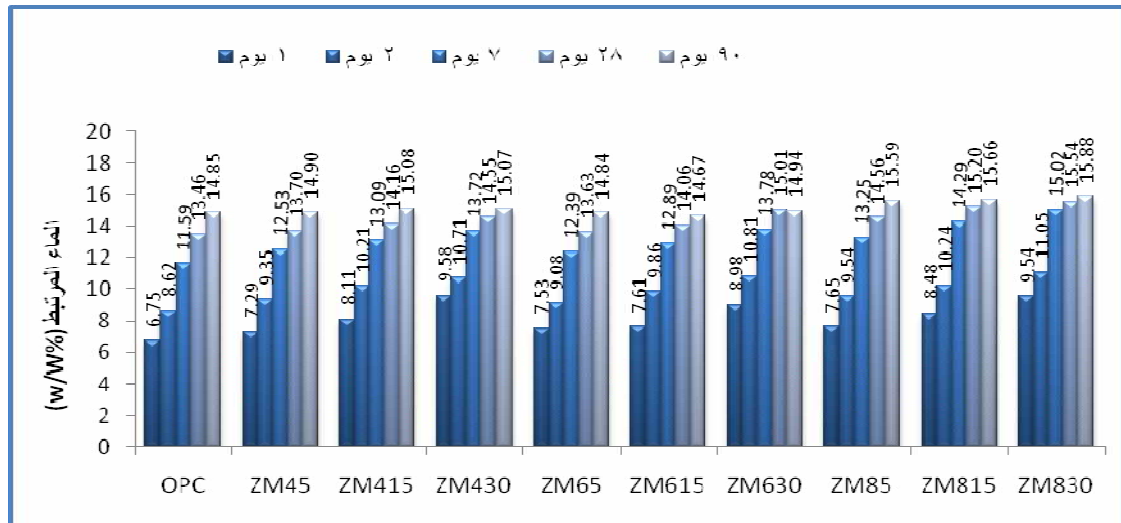
الشكل رقم (110): يبين كمية هيدروكسيد الكالسيوم للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً



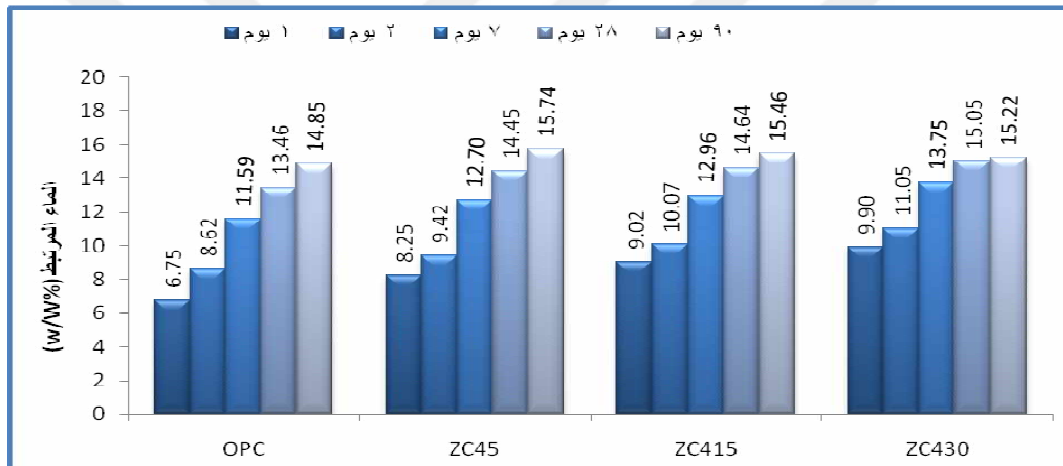
الشكل رقم (111): يبين كمية هيدروكسيد الكالسيوم للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط كيميائياً



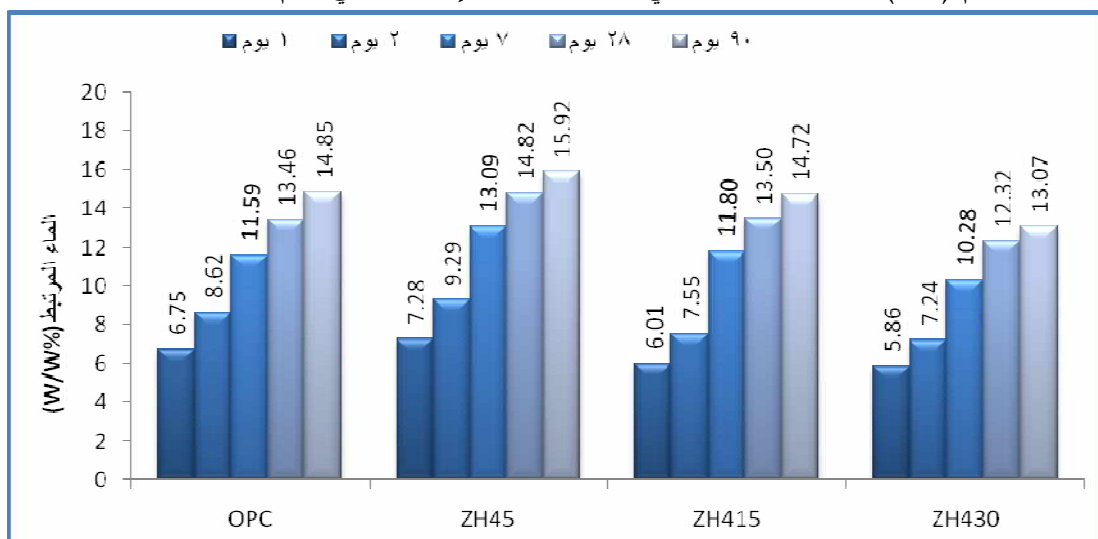
الشكل رقم (112): يبين كمية هيدروكسيد الكالسيوم للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط حرارياً



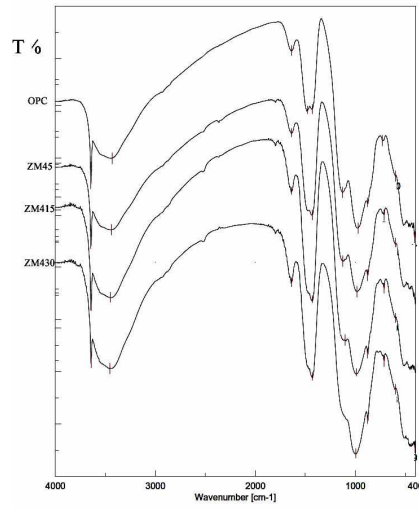
الشكل رقم (113): يبين كمية الماء الكلي المرتبط للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً



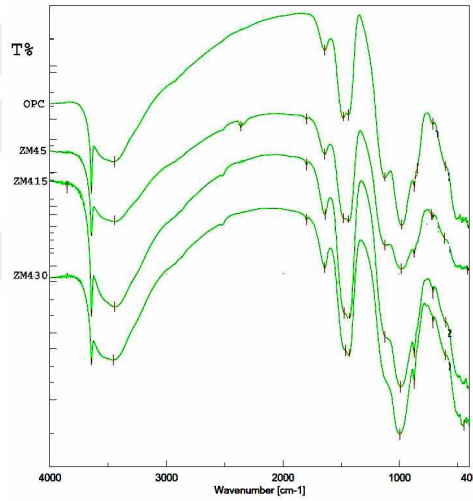
الشكل رقم (114): يبين كمية الماء الكلي المرتبط للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط كيميائياً



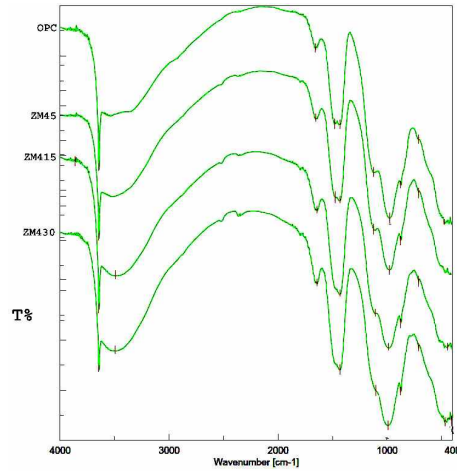
الشكل رقم (115): يبين كمية الماء الكلي المرتبط للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط حرارياً



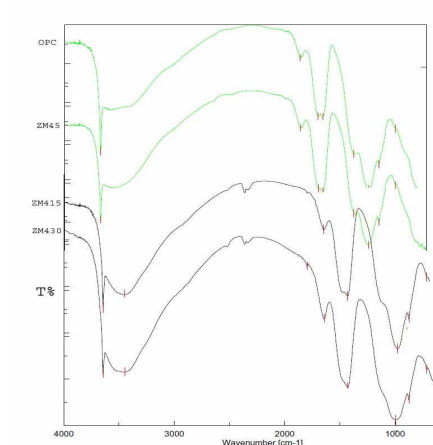
الشكل رقم (116): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 1 يوم إمالة



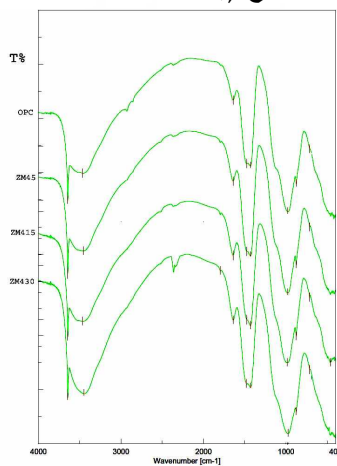
الشكل رقم (117): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 2 يوم إمالة



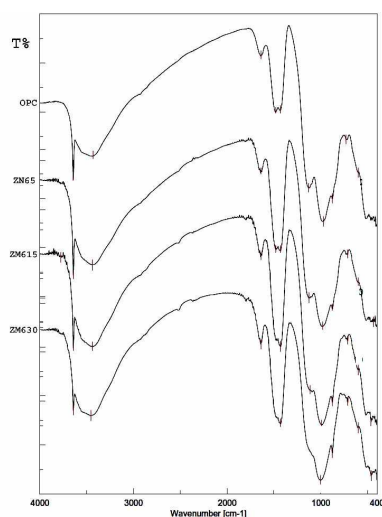
الشكل رقم (118): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 7 يوم إمالة



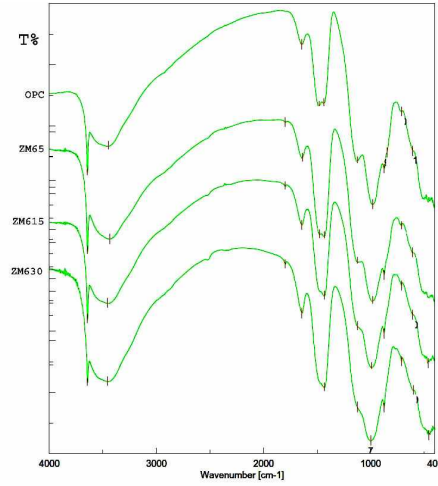
الشكل رقم (119): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 28 يوم إمهاء



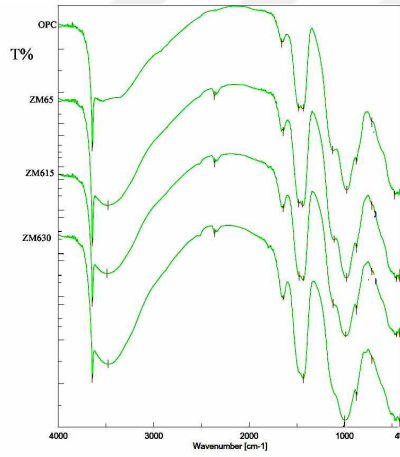
الشكل رقم (120): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 90 يوم إمهاء



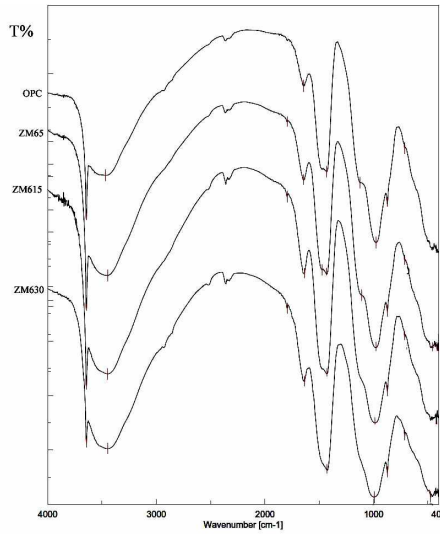
الشكل رقم (121): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 1 يوم إمهاء



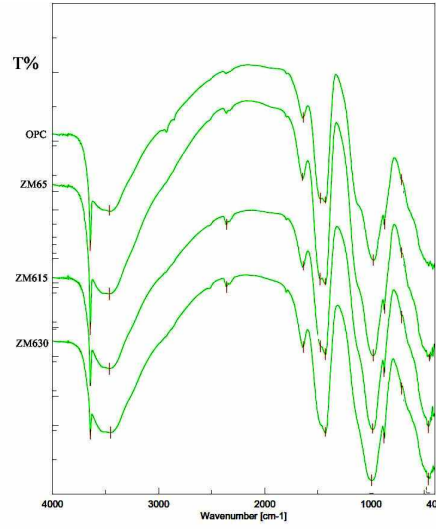
الشكل رقم (122): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زبوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 2 يوم إمالة



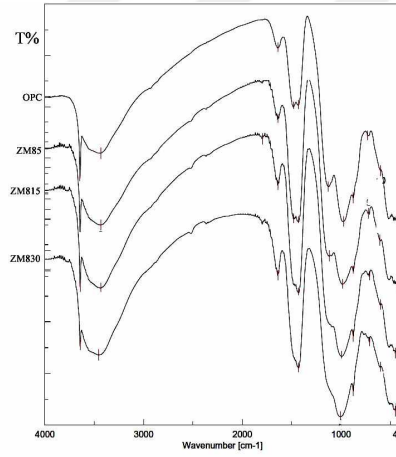
الشكل رقم (123): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زبوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 7 يوم إمالة



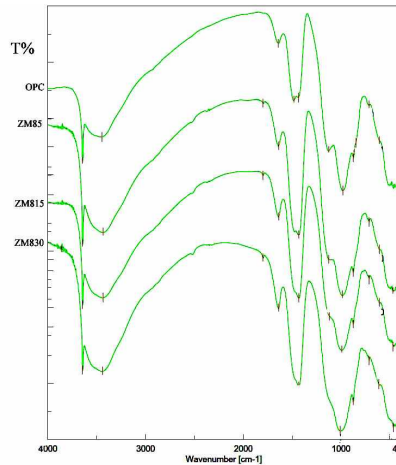
الشكل رقم (124): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زبوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 28 يوم إمالة



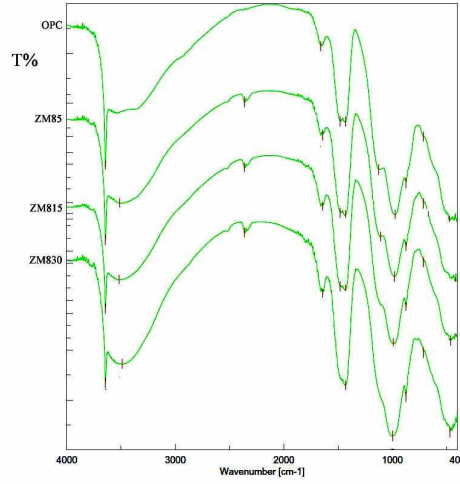
الشكل رقم (125): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 90 يوم إمهاء



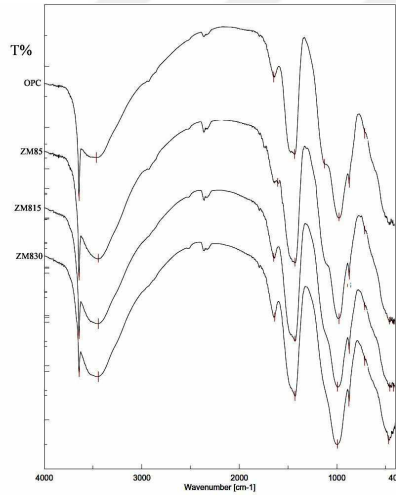
الشكل رقم (126): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 1 يوم إمهاء



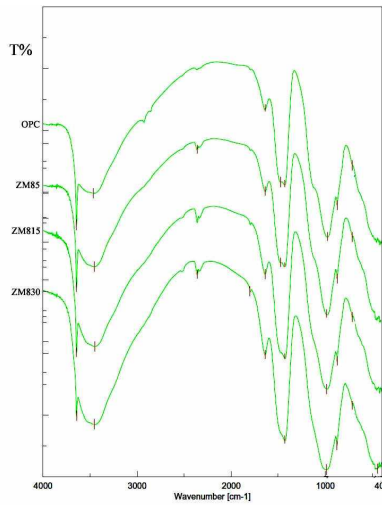
الشكل رقم (127): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 2 يوم إمهاء



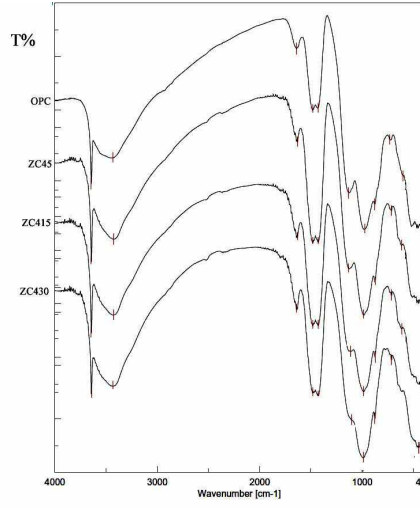
الشكل رقم (128): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 7 يوم إمالة



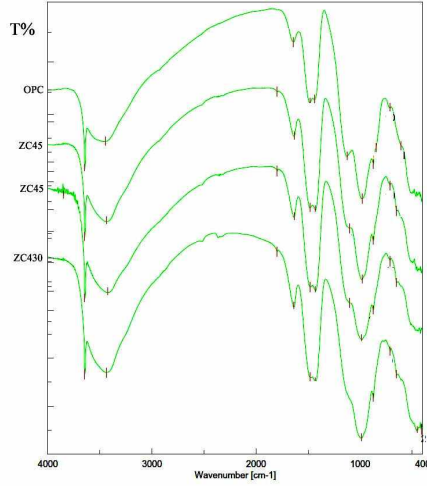
الشكل رقم (129): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 28 يوم إمالة



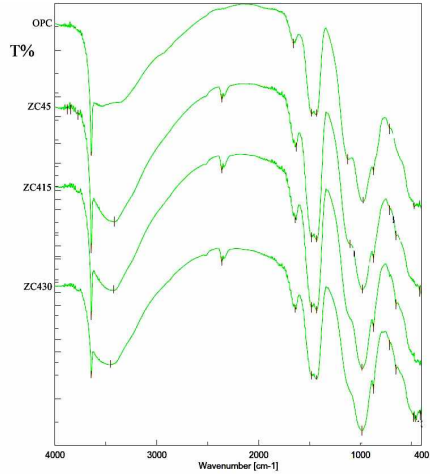
الشكل رقم (130): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 90 يوم إمالة



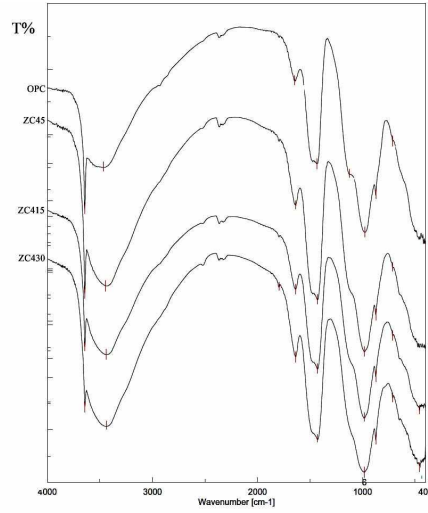
الشكل رقم (131): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 1 يوم إمالة



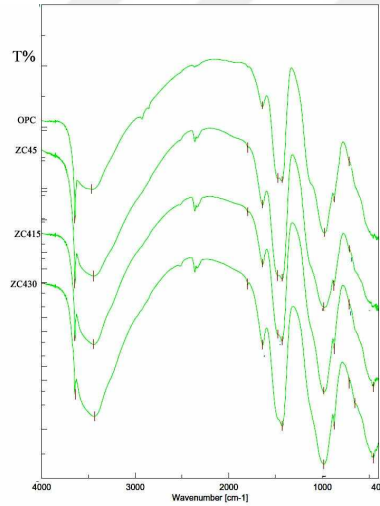
الشكل رقم (132): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 2 يوم إمالة



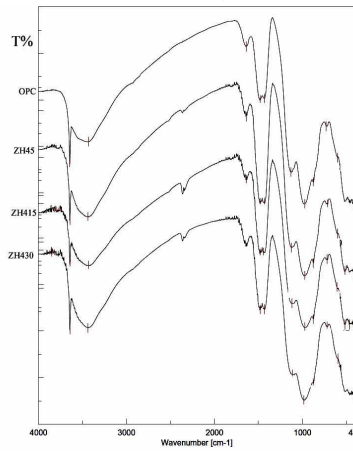
الشكل رقم (133): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 7 يوم إمالة



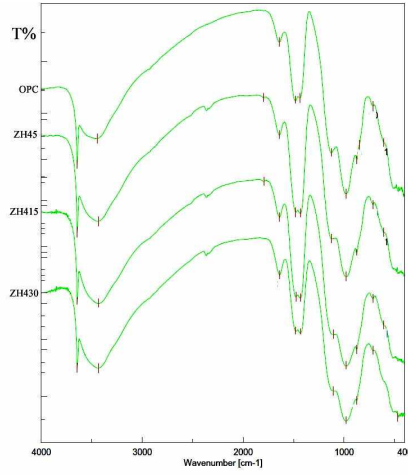
الشكل رقم (134) طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 28 يوم إمالة



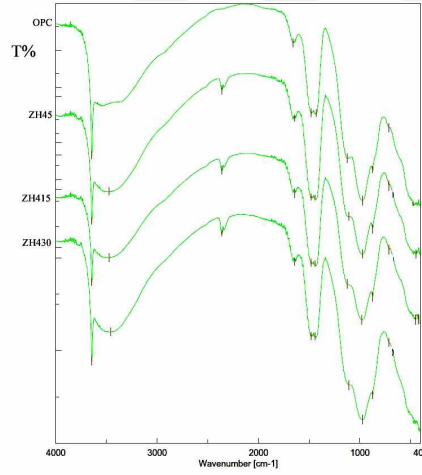
الشكل رقم (135): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 90 يوم إمالة



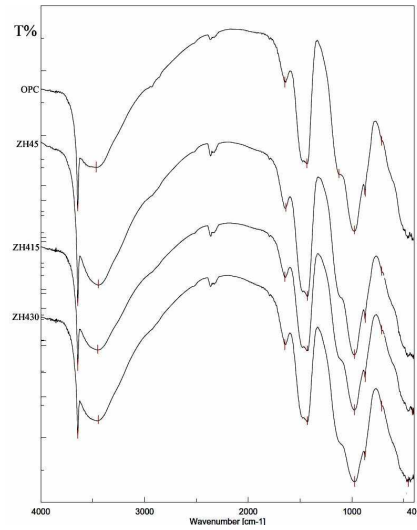
الشكل رقم (136): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 1 يوم إمالة



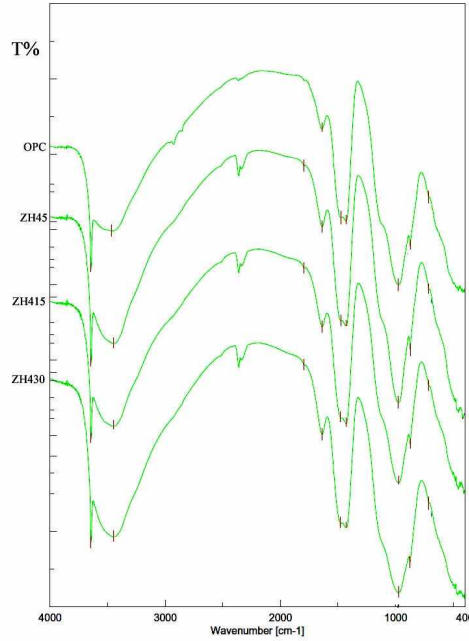
الشكل رقم (137): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 2 يوم إمالة



الشكل رقم (138): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 7 يوم إمالة



الشكل رقم (139): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 28 يوم إمالة



الشكل رقم (140): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 90 يوم إمهاء

بينت دراسات طيف FTIR في الأشكال السابقة لعجينة (إسمنت-زيوليت معالج) النتائج التالية:

◀ تتناقص الاهتزاز الامتطاطي للرابطة O-H عند العدد الموجي 3644 cm^{-1} العائدة لمركب هيدروكسيد الكالسيوم مع زيادة كمية الزيوليت المعالج في جميع الأعمار، والسبب هو زيادة كمية الإسمنت المستبدل وبدوره يقلل كمية أطوار الإسمنت الفعالة.

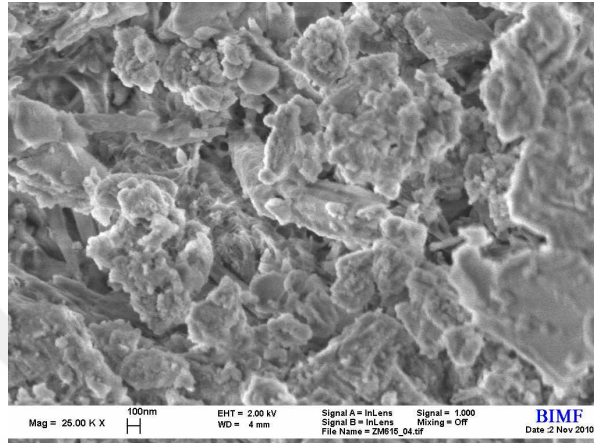
◀ تعود القمة عند العدد الموجي 3446 cm^{-1} إلى الماء المرتبط في منتجات الإمهاء.

◀ و تعود القمة عند 1641 cm^{-1} لانحناء جزيئات الماء.

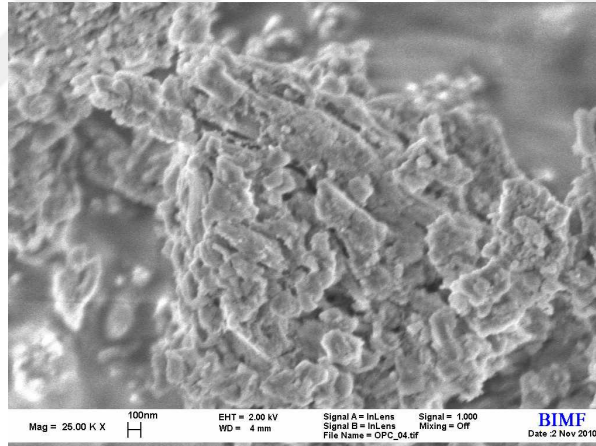
◀ يعود العدد الموجي عند القيمة 1120 cm^{-1} تقريباً إلى امتطاط الرابطة Si-O و Al-O حيث ينزاح نحو العدد الموجي الأقل ويختفي بعمر 90 يوم وكذلك يختفي مع زيادة نسبة الزيوليت حتى 30% والسبب هو دخول الزيوليت في التفاعل البوزلاني وتحطمه بشكل كامل مع تقدم عملية الإمهاء.

◀ تتناقص شدة الاهتزاز عند العدد الموجي 978 cm^{-1} تدريجياً مع زيادة زمن الإمهاء، وينزاح باتجاه العدد الموجي الأكبر، هذه التغيرات تحدد إمهاء مركبات سيليكات الكالسيوم وبلمرة وحدات SiO_4^{4-} .

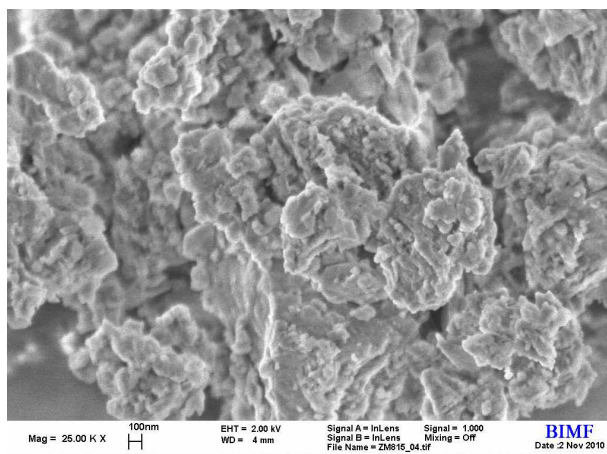
ونجد من خلال صور المجهر الالكتروني SEM الواردة في الأشكال التالية أنّ كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتبقية في عينة الإسمنت التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً بنسبة 15% الزيوليت تتناقص مع زيادة نعومة زيوليت المضاف مؤكداً الفعالية الأكبر للمعالجة الميكانيكية في استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم بالمقارنة مع المعالجات الأخرى.



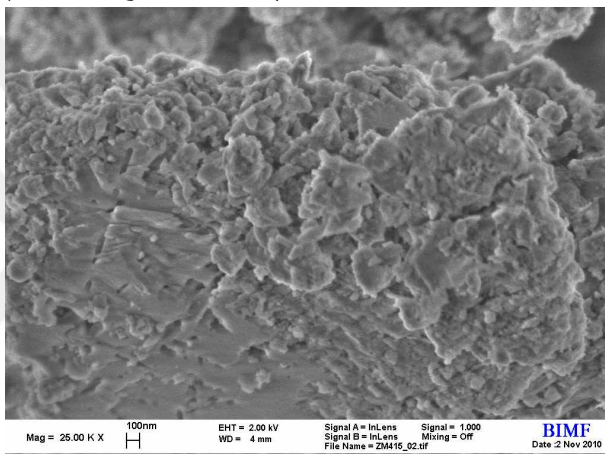
الشكل رقم (141): يبين صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج ميكانيكياً (4000 بلين) بعمر 28 يوم



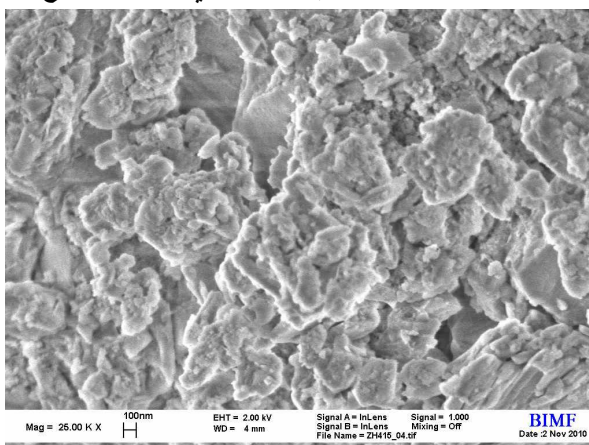
الشكل رقم (142): يبين صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج ميكانيكياً (6000 بلين) بعمر 28 يوم



الشكل رقم (143): يبين صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج ميكانيكياً (8000 بلين) بعمر 28 يوم



الشكل رقم (144): يبين صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج كيميائياً بعمر 28 يوم



الشكل رقم (145): يبين صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج حرارياً بعمر 28 يوم
أخيراً نجد توافق في نتائج دراسات FTIR و SEM وكمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحررة وكمية الماء المرتبط تؤكد بأن المعالجة الميكانيكية هي أنجع الطرق المستخدمة.

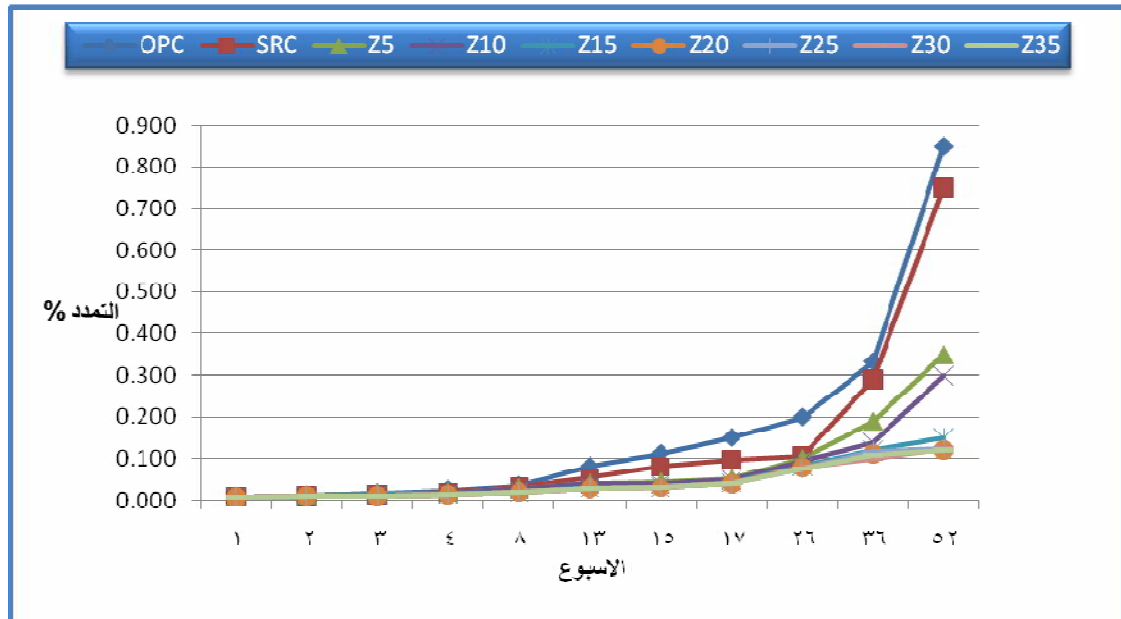
6-4- نتائج اختبار الديمومة لبعض العينات الإسمنتية

لقد تم قياس التمدد الطولي للمواشير الإسمنتية المحضرة من الإسمنت والزيوليت الطبيعي بأعمار مختلفة وتم وضع النسب المئوية للتمدد الطولي الحاصل للعينات في الجدول رقم (85):

الجدول رقم (85): يبين قيم التمدد لعينات الزيوليت والإسمنت المقاوم للكبريتات بأعمار مختلفة

52	36	26	17	15	13	8	4	3	2	1	
0.850	0.333	0.200	0.150	0.113	0.082	0.036	0.025	0.017	0.012	0.009	OPC
0.350	0.190	0.100	0.052	0.045	0.041	0.029	0.019	0.017	0.013	0.009	Z5
0.300	0.140	0.095	0.050	0.040	0.040	0.028	0.018	0.015	0.012	0.009	Z10
0.150	0.120	0.080	0.042	0.032	0.030	0.020	0.015	0.012	0.010	0.007	Z15
0.120	0.110	0.078	0.040	0.030	0.028	0.020	0.014	0.012	0.010	0.007	Z20
0.125	0.120	0.076	0.039	0.030	0.029	0.019	0.013	0.012	0.010	0.007	Z25
0.123	0.100	0.077	0.040	0.031	0.028	0.020	0.013	0.011	0.009	0.007	Z30
0.122	0.110	0.077	0.040	0.030	0.028	0.020	0.014	0.011	0.009	0.007	Z35
0.750	0.290	0.106	0.099	0.082	0.055	0.032	0.020	0.016	0.013	0.009	SRC

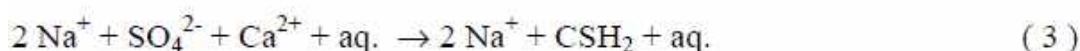
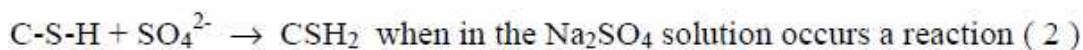
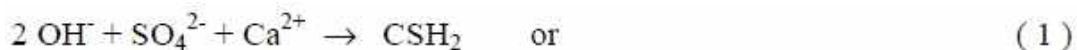
حيث نلاحظ أنّ العينة القياسية OPC ذات قيم تمدد أكثر من باقي العينات تليها العينة التي تضم إسمنت مقاوم للكبريتات SRC ثم مع ازدياد نسبة استبدال الزيوليت تقل قيم التمدد بشكل ملحوظ وخاصة في العينة Z15 حيث تقل بمقدار 50% بعمر 52 أسبوع مما يدل على دور الزيوليت في عملية كبح التفاعل التمددي الذي يحصل بوجود شاردة الكبريتات ومع زيادة نسبة الاستبدال تقل قيمة التمدد لكن بشكل غير ملحوظ وهذا واضح في الشكل رقم (146).



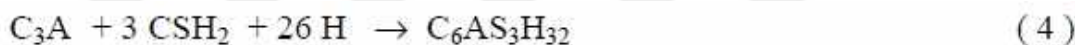
الشكل رقم (146): يبين العلاقة بين عمر العينة وقيمة التمدد لعينات الزيوليت المختلفة

وسبب ذلك كما نعلم بشكل مسبق بأنّ

تآكل الكبريتات يتميز بتشكيل مركب $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSH_2) الجبس سويةً مع الأترنغيت ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$)، فالجبس يتشكل بتفاعل شوارد الكبريتات مع $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (OH^-) هيدروكسيد الكالسيوم أو هلام هيدرات سيليكات الكالسيوم (C-S-H) الناتجة من إمهاء الإسمنت البورتلندي وفق التفاعلين التاليين:



ثم يرتبط الجبس مع ألومينات ثلاثية الكالسيوم (C_3A) مشكلاً منتج تفاعل ذو حجم كبير هو الأترنغيت وفق التفاعل التالي:



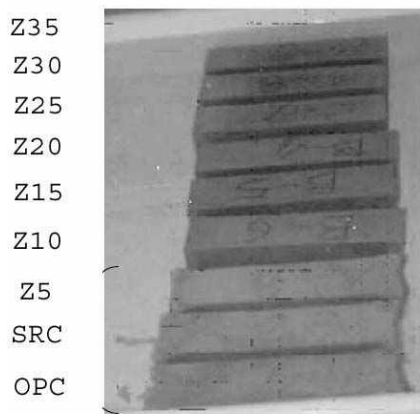
ويمكن التخلص من تآكل الكبريتات باستخدام إسمنت مقاوم للكبريتات ذو محتوى منخفض من C_3A (3.5%) أو باستخدام الإسمنت البورتلندي البوزلاني. فالزوليوت يقوم بالأدوار التالية:

- تمديد الإسمنت البورتلندي وبالتالي يقلل من نسبة C_3A ونسبة هيدروكسيد الكالسيوم المتحرر من إمهاء الإسمنت.

- استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم الناتج من إمهاء مركبات الإسمنت بالتفاعل البوزلاني.

- تقليل النفوذية وبالتالي يعيق عبور شوارد الكبريتات إلى الهيكل الإسمنتي.

لذلك يوصى باستخدام هذا النوع من الإسمنت في الأوساط الكبريتية الشديدة، مثل معلق الإسمنت، الغراوت وبيتون الأساسات.



الشكل رقم (147): يبين صور العينات المحفوظة في محلول 5% كبريتات الصوديوم بعمر 52 أسبوع

الاستنتاجات

Conclusions

أولاً- في مجال المواد المساعدة للطحن

- 1- تؤكد الدراسات الطيفية FTIR أنّ المواد المساعدة للطحن تصنف من المواد الفعّالة سطحياً الشرسبية التي تضم حموض دسمة مشبعة وغير مشبعة.
- 2- لدى طحن المواد الأولية لفترة زمنية 90 دقيقة وإضافة 0.5% من مادة SO Soapstock ينخفض المتبقي على المنخل 90 ميكرون بمقدار 32% و ينخفض الزمن بمقدار 25% مقارنة مع العينة القياسية عند نفس الزمن. وعند زمن طحن أطول من 120 دقيقة، يكون المتبقي على المنخل 90 ميكرون أقل في حالة مادة SO Soapstock و CO مقارنةً مع العينة القياسية عند نفس زمن الطحن وبالتحديد عند نسبة إضافة 1% وهذا التخفيض يصل لنسبة 47%.
- 3- في حالة إضافة المادة SO نجد أنّ حبيبات طحين الفرن تتزاح نحو الأقطار الأنعم حتى نحصل على نسبة 98% من أقطار الحبيبات أقل من 20 ميكرون بنسبة إضافة (1.5 wt%) بينما نجد في العينة القياسية (Control) أنّ 95% من أقطار الحبيبات أقل من 80 ميكرون.
- 4- وعند نسبة إضافة (1.5 wt%) من مادة CO نجد أثرها في عمليات الطحن أقل من مادة SO حيث نجد أنّ 98% من أقطار الحبيبات أقل من 38µm.
- 5- نجد أنّ كمية أكسيد الكالسيوم الحر للعينات بعد المعالجة الحرارية تنخفض مع زيادة نسبة إضافة مادة Soapstock في كلا العينتين وتكون النسبة المئوية للانخفاض في حالة مادة SO هي 54% وفي حالة المادة CO 43% عندما تكون نسبة الإضافة منهما 1%.

- 6- لا تؤثر إضافة مادة Soapstock من كلا المصدرين CO و SO على تفاعلات تشكيل الكلينكر للمزيج الخام حيث تملك جميع العينات نفس درجة حرارة تفكك كربونات الكالسيوم، ونفس درجة حرارة تشكل أطوار السيليكات والطور السائل.
- 7- إن إضافة مادة Soapstock من كلا النوعين لا تؤثر على تشكل وكمية الأطوار الفلزية للكلينكر الناتج، والأطوار السائدة في كل أنواع الكلينكر هي (الأليت، البليت، ألومينات الكالسيوم، والفريت).

ثانياً- في مجال استخدام الزيوليت كمادة بوزلانية

- 8- أن المحتوى الكلي من ثنائي أكسيد السيليسيوم SiO_2 ، أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 و أكسيد الحديد Fe_2O_3 في الزيوليت الطبيعي المستخدم من منطقة المكيحلات هي تقريباً 70% w/w، وهي نسبة نموذجية كمادة بوزلانية وفق المواصفات الأمريكية وبالتالي يمكن استخدامها كمادة مضافة للإسمنت.
- 9- تبين نتائج التحليل البنيوي أن العينة المدروسة تحتوي على أطوار بلورية من البنى الزيوليتية وهي عبارة عن خليط من الأنالسيم والفيليبسيت والشابازيت بشكل أساسي بالإضافة إلى فلزات أخرى كالكالسييت والغضار.
- 10- يُظهر فحص الزيوليت وفق اختبار العالم Chapelle للفعالية البوزلانية بأنه يستهلك (0.46) غرام من هيدروكسيد الكالسيوم لكل غرام زيوليت، بينما يستهلك (1) غرام من البوزلان من تل دكوة المستخدم في معامل الإسمنت المحلية (0.33) غرام من هيدروكسيد الكالسيوم.
- 11- نلاحظ مع ارتفاع نسبة استبدال الكلينكر بالزيوليت توسع المجال الحبي لعينات الإسمنت،

وتناقص في الوزن النوعي بسبب أنّ مادة الزيوليت أقل كثافة من الإسمنت.

12- إضافة الزيوليت إلى الإسمنت لا يؤثر بشكل كبير على كمية الماء القياسية ولا على قيم التمدد لكن يتسبب في تأخير طفيف في زمن التصلب ويبقى ضمن المجال المسموح به وفق المواصفات السورية.

13- إضافة الزيوليت إلى الإسمنت يساهم في استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم المتشكل خلال إماهة الإسمنت ويشكل منتجات هيدراتية شبيهة بمركبات إماهة الإسمنت العادي.

14- بمقارنة عينات الإسمنت التي تضم الزيوليت بالعينات التي تضم البوزلان نجد أنّ عينات الزيوليت ذات مقاومة أعلى.

15- يحصل تحسن في مقاومة الإسمنت بالمجمل حتى عمر 180 يوم بمقدار 15% عن العينة القياسية عندما نستبدل الإسمنت بالزيوليت بنسبة 5%. ويمكن أن نصل بنسبة استبدال الزيوليت بالإسمنت حتى 20% يبقى عندها الإسمنت محقق للمواصفة القياسية السورية.

16- يلاحظ أنّ كمية الماء المرتبطة في العينات التي تضم الزيوليت تزايد مع تقدم عمر الإماهة بعكس عينات الإسمنت التي تضم بوزلان، مما يبرهن على أنّ الزيوليت ذو فعالية بوزلانية أشد من البوزلان الطبيعي من منطقة تل دكوة.

ثالثاً- في مجال تنشيط الزيوليت الطبيعي

17- يُظهر اختبار العالم Chapelle للفعالية البوزلانية بأنّ التنشيط الميكانيكي للزيوليت يسبب استهلاك هيدروكسيد الكالسيوم بشكل أكبر يليه التنشيط الحراري ثم التنشيط الكيميائي.

18- تزداد كمية الماء القياسي في العينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً وكيميائياً

في حين العينات التي تضم زيوليت معالج حرارياً تبقى شبه ثابتة.

19- لم يتأثر زمن بداية ونهاية التجمد للعينات التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً، أما في حالة العينات المنشطة كيميائياً نلاحظ تناقص في زمن بداية ونهاية التجمد، وفي حالة التنشيط الحراري نلاحظ تأخر في زمن بداية ونهاية التجمد.

20- نلاحظ أنّ قيم التمدد لجميع العينات مطابقة للمواصفات القياسية السورية.

21- يحسن التنشيط الميكانيكي مقاومة المواشير الإسمنتية في الأعمار المبكرة للإمهاء في حين تتساوى أنواع التنشيط الميكانيكي والحراري في الأعمار المتأخرة من الإمهاء.

رابعاً- في مجال اختبار الديمومة

22- إنّ إضافة الزيوليت للإسمنت البورتلندي تكبح التفاعل التمددي الحاصل بواسطة هجوم الكبريتات، وخاصة في العينة Z15 حيث تقل بمقدار 50% بعمر 52 أسبوع

23- إنّ إضافة الزيوليت للإسمنت البورتلندي نحصل من خلالها على نوع جديد من الإسمنت المقاوم للكبريتات والذي يمكن استخدامه في الأوساط الكبريتية الشديدة وفي بيتون الأساسات.

الجدوى الاقتصادية

أولاً- في مجال المواد المساعدة للطحن

لقد تم أخذ مثال مطحنة المواد الأولية في معمل الشركة العربية لصناعة الإسمنت بحلب في منطقة الشيخ سعيد:

مطحنة مواد أولية انتاجها 130 طن/ساعة ويصبح باليوم 3120 طن/يوم

إن كل 1 طن من المواد الأولية تستهلك طاقة طحن 60 كيلو واط وبالأخذ بعين الاعتبار إضافة

المواد المساعدة للطحن والتي توفر زمناً مقداره 25% يصبح لدينا

كل 1.25 طن من المواد الأولية تستهلك طاقة طحن 60 كيلو واط

$$1 \text{ طن} = X = 1.25/60 = 48 \text{ كيلو واط}$$

(أي تم توفير 12 كيلو واط لانتاج 1 طن من المواد الأولية)

سعر الكيلو واط (2.5 ليرة سورية) وبالتالي مقدار ما يتم توفيره باليوم 93600 ليرة سورية وبالشهر (2808000) ليرة سورية.

ثانياً- في مجال استخدام الزيوليت كمادة بوزلائية

لقد تم أخذ مثال معمل الشركة العربية لصناعة الإسمنت بحلب في منطقة الشيخ سعيد بحلب:

حيث تبلغ تكلفة 1 طن من الإسمنت وسطياً 2500 ليرة سورية وعند تحقيق نسبة استبدال بالزيوليت مقداره (15%) نحصل على:

1.2 طن من الإسمنت المخلوط تكلفته 2800 ليرة سورية (بعد دراسة كلفة الزيوليت)

$$1 \text{ طن من الإسمنت المخلوط تكلفته} = X = 1.2/2800 = 2333$$

$2500 - 2333 = 166$ ليرة سورية وفر لكل طن منتج من هذا النوع من الإسمنت

انتاج أحد مطاحن الإسمنت في نفس المعمل اليومية هو 1800 طن باليوم مضروب بالمبلغ الموفر

نحصل على الرقم 298800 ليرة سورية توفير باليوم ويصبح بالشهر (8964000) ليرة سورية.



المقترحات والتوصيات

Suggestions & Recommendation

1- الاستفادة من مادة Soapstock من كلا المصدرين من زيت عباد الشمس وزيت الذرة كمادة مساعدة للطحن بديل عن المواد المستوردة غالية الثمن.

2- الاستفادة من خام الزيوليت المكتشف حديثاً في البادية السورية كمادة بوزلانية مستبدلة في صناعة الإسمنت البورتلندي للتخفيف من الآثار البيئية الخطيرة الناجمة من انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 في الجو من جهة وزيادة كمية الإنتاج من مادة الإسمنت في السوق السورية من جهة ثانية.

3- متابعة الأبحاث في مجال دراسة مواد بديلة عن الإسمنت يمكن استخدامها إلى جانب الزيوليت كمواد ذات فعالية بوزلانية مثل السجيل الزيتي المكتشف حديثاً في منطقة خناصر قرب مدينة حلب، وكذلك رماد المحطات الحرارية الخاص بتوليد الطاقة الكهربائية في عدد من محطات توليد الطاقة الكهربائية المنتشرة في القطر، وأخيراً مادة خبث فرن صهر الحديد المتواجدة في أغلب معامل صهر الحديد المنتشرة في عدة مدن.

4- ربط الأبحاث المجراة في الجامعة مع الصناعة من خلال تطبيق النتائج المخبرية الحاصلة على الصعيد الصناعي.

المراجع

References

1- المراجع العربية

1-	العش حسان، الخطيب عبد الفتاح، 1985، مدخل لصناعة الإسمنت، عمان.
2-	سعادة ياسر، 2009، تقانة الصناعات اللاعضوية II - القسم النظري - منشورات جامعة البعث
3-	وتي عبد الله، 2005، الصناعات الكيميائية اللاعضوية (1) - القسم النظري - منشورات جامعة حلب.
4-	ياجي عمر ابراهيم، 1989، مكونات الإسمنت البورتلندي وعلاقة أطواره المختلفة، الاتحاد العربي للإسمنت ومواد البناء.
5-	الخطيب عبد الفتاح، 1999، الإسمنتات الخاصة - إنتاج وخواص واستخدام - الاتحاد العربي للإسمنت ومواد البناء.
6-	الحصري ساطع، 2000، مواد البناء واختباراتها - القسم العملي - منشورات جامعة حلب.
7-	طالب هاني، 2006، الكيمياء للمهندسين - منشورات جامعة دمشق.
8-	الزيوليت الطبيعي ومعالجة المياه الملوثة - المؤسسة التعليمية المتكاملة عبر الويب.
9-	الملف الفني للزيوليت الطبيعي في سوريا - المؤسسة العامة للجيولوجيا - عدرا
10-	الخطيب عبد الفتاح، 2009، تأثير البيئة البلورية للفلات والمعدنات على عملية الطحن، الاتحاد العربي للإسمنت ومواد البناء.
11-	المواصفات القياسية السورية - رقم (634/1997).

2- المراجع الأجنبية

12-	Kühl, P.H. Zement- Chemie , VEB Verlag Technik Berlin, 1961.
13-	Stark, J. ; Wicht, B. Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff . Hrsg. FIB-Weimar Verlag Baupraxis Birkhäuser, 2000.
14-	Locher, F.W. Zement ,Grudlagen der Herstellung und verwendung Verlag Bau und Technik , Düsseldorf 2000.
15-	Verein Deutscher Zementwerke Zement- Taschenbuch 2000, Düsseldorf, Verlag Bau + Technik, 2000 .

16-	Henning,O ;Kühl,A;Ölschläger,A Technologie der bindebaustoffe , Band 1, Eigenschaften ,Rohstoffe, Anwendung, Berlin. Verlag f. Bauwesen,2.bearb.Aufl. 1989.
17-	Hentzschel,W. Technologie der Bindebaustoffe , Band 2 ,Aufbereitungsprozesse und Aufbereitungssysteme. Berlin. Verlag f. Bauwesen,2.bearb.Aufl. 1981.
18-	Stark,J.Huckauf,H., Seidel,G. Technologie der Bindebaustoffe ,Band 3,Brennprozesse und Brennanlagen.Verlag f.Bauwesen,Berlin,1985.
19-	Schneider,W.;Jannsen,W.;Bornschein,G. Technologie der Bindebaustoffe ,Band4,Gesamtprozess,Verlag .Bauwesen,Berlin,1979.
20-	Duda,W.H. Cement-Data-Book ,Band1 Internationale Verfahrenstechnik der Zementindustrie, 3.Auflage,Bauverlag GMBH.Wissbaden und Berlin 1985.
21-	Duda,W.H. Cement- Data-Book , Band 3 Rohmaterial f.die Zementherstellung , 1.Auflage Bauverlag GMBH.Wissbaden und Berlin 1987.
22-	Stark,J.;Wicht,B. Dauerhaftigkeit von Beton-Der Baustoff als Werkstoff . hrsg. FIB- Weimar Verlag Baupraxis Birkhauser 2001.
23-	Henning,O. Chemie in Bauwesen .5.Band 1,Auflage,VEB Verlag f.Bauwesen ,Berlin1988.
24-	Henning,O.;Knöfel,D. Baustoffchemie -Eine Einführung f.Bauingeneure und Architekten ,Berlin;Verlag f.Bauwesen,5.aktualisierte Aufl.1997.
25-	ASTM (American Society for Testing and Material) 2001 – Annual book of ATM standards. Vol. 04.01. Cement, Lime ,Gypsum . ASTM, Philadelphia.
26-	CHENG Xin, CHANG Jun, LU Lingchao, LIU Futian, TEN Bing., 2000 – Study of Ba-bearing Calcium Sulphoaluminate minerals and Cement , Cement and Concrete Research.,pp:77-81.
27-	COLLEPARDI M, 2000, A State-of-the-Art Review on Delayed Ettringite Attack on Concrete . Civil Engineering Faculty, Leonardo Da Vinci, Politechnic Milan, Italy, pp:1-20.
28-	DUANE M .,and ROBERT C ., 1997 – X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals , Oxford University Press, pp:298-329.
29-	GHOSH .S .N, 1992 – Cement and Concrete Science & Technology , New Delhi, India. Cement Research Institute, Vol I, Part I, pp:277-287.
30-	GHOSH .S .N, 1992 – Cement and Concrete Science & Technology , New Delhi, India,. Cement Research Institute, Vol I, Part II, pp:191-252.

31-	ION T and MARCELA M., 1983 – Expansive sulphate Aluminate Cements . Cement and Concrete Research, Vol 13, pp: 711-720.
32-	KUNBARGI H, Very early setting ultra high early strength cement , United State Patent Office :PT.No: 4,957,556.
33-	LEA F. M, 1976 – The Chemistry of Cement and Concrete , Building Research, Third edition, pp:177-249.
34-	MEHTA P. K, and MONTEIRE J. M, 2001, Concrete Microstructure, Properties and Materials , University of California, Berkeley,pp: 95-100.
35-	MOKAREM D. W, 2002, Development of Concrete Shrinkage Performance Specifications , Virginia Transportation Research Council and Virginia Polytechnic Institute and State University, pp: 1-17.
36-	NAGATAKI S.,and GOMI H, 1998 – Expansive Admixtures (Mainly Ettringite) . Department of Civil Engineering , Tokyo Institute of Technology, pp: 163-170.
37-	RADWAN M.M,and HEIKAL M, 2004, Hydration characteristics of tricalcium aluminate phase in mixes containing β-hemihydrate and phosphogypsum , Cement and Concrete Research , Vol 35 , pp: 1601-1608.
38-	RAMACHANDRAN V.S, 1995, Concrete Science , Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, pp:1-62.
39-	TAYLOR H . F, 1964 – The Chemistry of Cement , Vol I, Scotland, pp:313-370.
40-	TAYLOR H . F, 1964 – The Chemistry of Cement , Vol II, Scotland, pp:289-310.
41-	J. Cejka and H. van Bekkum, 2005, Natural Zeolite , Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis 157
42-	G. Mertens a, R. Snellings a, K. Van Balen b, B. Bicer-Simsir c, P. Verlooy d, J. Elsen, Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity , Cement and Concrete Research 39 (2009) 233–240
43-	D. Caputo, B. Liguori, C. Colella, Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: The effect of zeolite structure , Cement & Concrete Composites 30 (2008) 455–462
44-	Bu lent Yılmaz Ali Uc-ar, Bahri O teyakab, Veli Uz, Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement , Building and Environment 42 (2007) 3808–3815

45-	S. Martínez-Ramírez a, M.T. Blanco-Varela a, I. Ereña a, M. Gener, Pozzolanic reactivity of zeolitic rocks from two different Cuban deposits: Characterization of reaction products , Applied Clay Science 32 (2006) 40–52
46-	Dipayan Jana, A NEW LOOK TO AN OLD POZZOLAN: CLINOPTILOLITE – A PROMISING POZZOLAN IN CONCRETE , PROCEEDINGS OF THE TWENTY-NINTH CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY QUEBEC CITY, PQ, CANADA MAY 20 -24, 2007
47-	Nai-Qian Feng a, Gai-Fei Peng, Applications of natural zeolite to construction and building materials in China , Construction and Building Materials 19 (2005) 579–584
48-	Babak A, Layssi H, Shekarchi M, Comparative Study of Natural Zeolite and Fly ash to Prevent Alkali-Silica Reaction , Construction Materials Institute, Department of Civil Engineering, University of Tehran, 2009.
49-	Niu Quanlin, Feng Naiqian, Effect of modified zeolite on the expansion of alkaline silica reaction , Cement and Concrete Research 35 (2005) 1784– 1788
50-	Dr. Shekarchizadeh and Dr. Ghalibafian, Babak A, Investigation and feasibility study of use of zeolite as a pozzolan in concrete , Construction Materials Institute 2007
51-	Cenk KARAKURT, Haldun KURAMA, İlker Bekir TOPÇU, Utilization of natural zeolite in aerated concrete production , Cement & Concrete Composites 2009
52-	F. Canpolat, K. Yılmazb, M.M. Koşec, M. Suşmerb, M.A. Yurdusev, Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production , Cement and Concrete Research 34 (2004) 731–735
53-	Babak Ahmadi, Mohammad Shekarchi, Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material , Cement & Concrete Composites (2009)
54-	T. Sato and K. Trischuk, Use of High Volumes of Zeolite in Cement and Mortar Systems , National Research Council Bldg M-20, ontreal Rd Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6, 2007
55-	Th. Perraki a, G. Kakali b, F. Kontoleon, The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement , Microporous and Mesoporous Materials 61 (2003) 205–212
56-	B. Uzal, L. Turanlı, H. Yücel, M.C. Göncüoğlu, A. Çulfaz, Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan , Cement and Concrete Research 40 (2010) 398–404
57-	O. C, ağlar Duvarcı, Y. Akdeniz, F. Özmiş, S. Utku, D. Balkoş, M. C, İfticioğlu, Thermal behaviour of a zeolitic tuff , Ceramics International 33 (2007) 795–801

58-	T. Perraki a, E. Kontori a, S. Tsivilis, G. Kakali, The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements , Cement & Concrete Composites 32 (2010) 128–133
59-	M.T. Blanco Varela, S. Martínez Ramírez a, I. Ereña, M. Gener, P. Carmona, Characterization and pozzolanicity of zeolitic rocks from two Cuban deposits , Applied Clay Science 33 (2006) 149–159
60-	Ruben Snellings, Gilles Mertens, Sam Hertsens, Jan Elsen, The zeolite–lime pozzolanic reaction: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction , Microporous and Mesoporous Materials 126 (2009) 40–49
61-	Helen M. Lang, Zeolites and their Applications , West Virginia University 2001
62-	B. Delmon and J.T. Yates, G. Centi, INTRODUCTION TO ZEOLITE SCIENCE AND PRACTICE , Copyright 2007 Elsevier
63-	Jule. E. A. RABO. 1976- Zeolite chemistry and catalysis , v.1, p.351-352
64-	Schodel, R. , Dissertation schrift Thcarlschorlmmmer , Merseburg 1974
65-	Quality improvers in cement making – State of the art COIN Project report 2 – 2008
66-	Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance
67-	GRAICHEN K.; MUELLER H.; SCHUBERT H., 1974- Zur wirkungsweise von Tensiden als Mahlhilfsmittel <i>Silikattechnik</i> , 25(5), 169-172
68-	Scheibe, W.; Dallmann, W.; Rosebaum, A., 1970- Einige Untersuchungen ueber die Auswahl von Mahlhilfsmitteln. <i>Silikattechnik</i> , 21(1), 11-17
69-	AUTORENKOLLEKTIV., 1983- Lehrbuch der chemischen Verfahrens- technik. Grundstoffindusrie, Leipzig, 610P.
70-	VAUK W.R.A.; MUELLER H., 1982- Grundoperation chemischer Verfahrenstechnik. Grundstoffindusrie, Leipzig, 773.
71-	Grzymek J., 1972- Die Intensivierung des Mahlprozesses von Zement mit ober flaechen Substanzen aus Anfallstoffen. <i>Silikattechnik</i> , 23(11), 362.
72-	GRATSCHJAN A.N.; DOWYBOROWA L.N.; NOWOTSCHERKASSK., 1971- Der Einfluss organischer oberflaechenaktiver Stoffe auf die Intensivierung des Mahlvorgangs und die Eigenschaften von Portlandzementen
73-	MAKSUDCHODSCHAJEWA, M.S.; ISMAILOV A.CH., WIDRIK G.A., 1980 Intensivierung des Mahlprozesses mittels oberflaechen aktiver Stoffe. <i>Silikattechnik</i> , 31(1), 261-262.
74-	DOMBROWE H., 1987 – Einfluss von Mahlhilfsmitteln und Lagerungsbedingungen auf die Festigkeitsentwicklung des Zements. <i>Silikattechnik</i> , 38(12), 406-408

75-	SCHEIBE W., Die Beeinflussung der Haftkrafte in Mahlproduktion durch Mahlhilfsmittel. <i>Silikattechnik</i> 1990, 11(3), 206-210
76-	LUKAS W.; ZIMMERMANN L., Verfahrenstechnische Probleme des Umweltschutzes am Beispiel des MH-Einsatzes in der Bindemittel-industrie. <i>Silikattechnik</i> 1995, 24(11), 378-379
77-	KATSIOTI, M. et al., ' Characterisation of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance, ' Construction and Building Materials, 2009, 23, 1954-1959.
78-	BRAVO, A. et al., ' Grinding aids: a study on their mechanism of action, ' ICCC 2003, Durban (South Africa), 2003.
79-	Cement and building material NO9 2002, Mechanisim Of Action Of Grinding Aids
80-	JANOTKA, I. – KRAJČI, Ľ., Utilization of Natural Zeolite in Portland Pozzuolana Cement of Increased Sulfate Resistance. In: Proceedings of Fifth CANMET/ACI Int. Conf. On Durability of Concrete. Vol. I, Barcelona 2000, pages. 223-238

الأبحاث المنشورة

Published paper

- 1- وتي، عبدالله؛ رغبان، يوسف؛ رشواني، عبد القادر؛ 2010 - مجلة بحوث جامعة حلب- العدد 71.
- 2- وتي، عبدالله؛ رغبان، يوسف؛ رشواني، عبد القادر؛ 2010 - مجلة بحوث جامعة حلب- العدد 73.
- 3- وتي، عبدالله؛ رغبان، يوسف؛ رشواني، عبد القادر؛ 2010 - المجلة العربية الكيميائية- السعودية.

ABSTRACT

The Benefit of the Natural and Artificial Local Raw in improving manufacturing of Portland Cement and studying its properties

Natural zeolite widely use, kind of volcanic tuff with structure consist of hydrated aluminosilicate, as a pozzolanic material in many country, which react with portlandite (calcium hydroxide produce from hydration of Portland cement) giving hydrated silicate and aluminate with low solubility and good cementitious properties (pozzolanic reaction).

In this work the reactivity of Syrian natural zeolite from Mkehlate mountain was examind in improving the hydration of Syrian Portland cement.

The practical test divvied into two stages: In the first one mineralogical and chemical study on used zoelite was performed, in addition to study pozzolanic reactivity according to Chapelle test. In the second stage hydration cement paste ($W/C=0.3$) produced from replacing Portland cement clicker with natural zeolite in ratio (5%-10%-15%-20%-25%-30%-35%) was studded and comparing with natural pozzolna used from Tal Dakwa by calculate the amount of calcium hydroxide relased, by means FTIR, XRD, SEM, DSC technique.

We find according to results that natural zeolite have high pozzolanic reactivity than natural pozzolan by consumption higher calcium hydroxide, because their high porosity structure.

Keywords: Syria-Zeolite-Pozzolan-XRD–XRF–FTIR–SEM–Pozzolanic Reactivity–Porosity Structure.

الفهرس

Index

رقم الصفحة	فهرس المحتويات
1	المقدمة
3	الفصل الأول
3	1-1- تعريف الإسمنت
3	1-2- لمحة تاريخية عن نشوء الإسمنت
5	1-3- صناعة الإسمنت
6	1-3-1- المواد الأولية
7	1-3-1-1- المكون الكلسي
8	1-3-1-2- الغضار
9	1-3-1-3- المواد المصححة
9	1-3-2- استخراج المواد الخام وتهيئة الخليط الخام
10	1-3-3- وقود الحرق
10	1-3-4- حساب التركيب الكيميائي للخليط الخام والكلينكر
11	1-3-5- الاستهلاك الحراري النظري اللازم لحرق الخليط الخام
11	1-3-6- آلية تشكل الكلينكر
12	1-4- كلينكر الإسمنت البورتلندي
12	1-4-1- التركيب الكيميائي
13	1-4-2- التركيب الطوري للكلينكر الإسمنتي
14	1-4-2-1- سيليكات ثلاثية الكالسيوم C_3S Tricalciumsilicate
15	1-4-2-2- سيليكات ثنائية الكالسيوم C_2S Dicalciumsilicate
17	1-4-2-3- ألومينات ثلاثية الكالسيوم C_3A Tricalciumaluminate
18	1-4-2-4- فيريت ألومينات الكالسيوم $C_2(AF)$ Calciumaluminatferrite
18	1-4-2-5- الكتلة البينية

19	1-4-2-6- مكونات أخرى في الكلينكر
21	1-4-2-7- مركبات إضافية أخرى
22	1-4-3- الخواص التقنية لأطوار الكلينكر
24	1-4-4- حساب التركيب الطوري للكلينكر
25	1-5-5- حرق المزيج الخام والحصول على الكلينكر
28	1-5-1- الطريقة الجافة
29	1-5-2- الطريقة نصف الجافة
30	1-5-3- الطريقة الرطبة
31	1-6- مبردات الكلينكر
32	1-7- طحن الكلينكر للحصول على الإسمنت
32	1-8- أنواع الإسمنت
33	1-8-1- الإسمنت غير القياسي
33	1-8-1-1- الإسمنت الخاص
33	1-8-1-2- الإسمنت الطبيعي
33	1-8-2- الإسمنت القياسي
33	1-8-2-1- الإسمنت البورتلندي
33	1-8-2-1-1- تصنيف الإسمنت البورتلندي حسب ASTM
35	1-8-2-2- تصنيف الإسمنت البورتلندي حسب DIN
36	1-8-2-2- الإسمنتات البورتلندية الخاصة
36	1-8-2-2-1- الإسمنت البورتلندي السريع التصلب
36	1-8-2-2-2- الإسمنت البورتلندي المقاوم للكبريتات
37	1-8-2-3- الإسمنت البورتلندي البوزلاني
38	1-8-2-4- الإسمنت البورتلندي الخبيث
38	1-8-2-5- الإسمنت البورتلندي لآبار النفط
38	1-8-2-6- الإسمنت الألوميني
39	1-9- إمهاء الإسمنت البورتلندي
39	1-9-1- عمليات التصلب

41	1-1-9-1- أنواع التصلب
41	1-1-9-2- النظريات التقليدية لتصلب الإسمنت
42	1-9-2- النشاط المائي لسيليكات الكالسيوم Ca-Silicate
43	1-9-3- إماهة الأطوار السيليكاتية β -C ₂ S , C ₃ S
47	1-9-4- إماهة الطور C ₃ A
49	1-9-5- إماهة الطور C ₄ AF
50	1-9-6- سرعة تفاعل الإسمنت البورتلندي والعوامل المؤثرة
51	1-9-7- إماهة الإسمنت البورتلندي
53	الفصل الثاني
53	2-1- تصنيف المواد المضافة
53	2-1-1- المواد المائية الكامنة
54	2-1-2- مواد الحشو (المواد الخاملة)
55	2-1-3- المواد البوزولانية
57	2-1-3-1- السجيل الزيتي المحروق
58	2-1-3-2- هباب السيليكا
59	2-1-3-3- الرماد المتطاير
61	2-1-3-4- رماد قشور الرز
61	2-1-3-5- الغضار المكلسن
62	2-1-3-6- الزيوليت الطبيعي
62	2-1-3-6-1- لمحة عن الزيوليت
63	2-1-3-6-2- بنية وأشكال الزيوليت
66	2-1-3-6-3- خواص الزيوليت الطبيعي
67	2-1-3-6-3-1- التبادل الشاردي
67	2-1-3-6-3-2- التفاعلات مع القلويات
67	2-1-3-6-3-3- الفعالية البوزولانية للزيوليت الرسوبي
68	2-1-3-6-3-4- استخدامات الزيوليت
70	2-1-3-6-3-1- الزيوليت الطبيعي كمادة بناء

71	2-4-6-3-1-2 الزيوليت كإضافات بوزلانية للإسمنت والبيتون
74	3-4-6-3-1-2 الأبحاث السابقة في استخدام الزيوليت الطبيعي في مجال صناعة الإسمنت
82	5-6-3-1-2 واقع الزيوليت الطبيعي في سوريا
83	1-5-6-3-1-2 الوضع الجيولوجي لمناطق تواجد الزيوليت في سوريا
84	2-5-6-3-1-2 الوضع الجغرافي لمنطقة التوضعات
86	3-5-6-3-1-2 تجارب التركيز والاستخدام
88	2-2 تقييم الفعالية المائية للمواد المضافة
88	3-2 إمهاء الإسمنت مع المواد المضافة
89	1-3-2 إمهاء الإسمنت مع الخبث
89	2-3-2 الإمهاء بحضور المواد البوزولانية
90	3-3-2 الإمهاء بحضور المواد المالئة
91	الفصل الثالث
91	1-3 عملية الطحن في صناعة الإسمنت
92	1-1-3 تشكل التشوهات البلورية أثناء الطحن
92	2-1-3 التفاعلات الكيميائية أثناء الطحن
92	3-1-3 قابلية الطحن
93	4-1-3 درجة النعومة
94	5-1-3 تقنية الطحن
95	1-5-1-3 المطاحن ذات الكرات
96	2-5-1-3 مطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي Roll High-Pressure Grinding
97	6-1-3 تأثير نوع الطحن على مواصفات الإسمنت
98	7-1-3 مقارنة اقتصادية للمطاحن
98	2-3 المواد المساعدة للطحن
100	1-2-3 أنواع المواد المساعدة للطحن
100	1-1-2-3 المواد الفعالة سطحياً
100	1-1-1-2-3 المواد الفعالة الأيونية
100	1-1-1-1-2-3 المواد الفعالة الأنيونية

100	3-2-1-1-1-2- المواد الفعّالة الكاتيونية
100	3-2-1-1-2- المواد الفعّالة غير الأيونية
100	3-2-1-2- المواد غير الفعّالة سطحياً
101	3-2-2- آلية عمل المواد المساعدة للطحن
104	4-أهمية البحث وأهدافه
106	5-القسم العملي
106	5-1- الأجهزة المستخدمة
110	5-2- العمل المخبري
111	5-2-1- دراسة تأثير المواد المساعدة للطحن على قابلية طحن المواد الأولية في صناعة الإسمنت
111	5-2-1-1- المواد
112	5-2-1-2- الطرائق والتقنيات
113	5-2-2- دراسة تأثير مادة الزيوليت الطبيعي على خواص الإسمنت البورتلاندي المحلي ومقارنته مع مادة البوزلانا الطبيعية
113	5-2-2-1- المواد
115	5-2-2-2- التقنيات
122	5-2-3- إجراء عملية تنشيط للزيوليت الطبيعي
122	5-2-3-1- المواد
123	5-2-3-2- الطرائق والتقنيات
124	5-2-4- اختبار الديمومة لبعض العينات الإسمنتية
124	5-2-4-1- المواد
124	5-2-4-2- الطرائق والتقنيات
125	6- النتائج والمناقشة
125	6-1- دراسة تأثير المواد المساعدة للطحن على قابلية طحن المواد الأولية للإسمنت
125	6-1-1- خصائص المواد المساعدة للطحن
126	6-2-1- دراسة قابلية طحن مواد تغذية الفرن بوجود المواد المساعدة للطحن
128	6-3-1- توزيع الحجم الحبيبي PSD
130	6-4-1- خصائص وقابلية حرق الطحين الخام

130	6-1-4-1- التركيب الكيميائي
131	6-1-4-2- تقدير كمية الكلس الحر CaO_f
132	6-1-5- دراسة المخطط التفاضلي الحراري للمزيج الخام
133	6-1-6- دراسة طيوف XRD وحسابات معادلات العالم Bogue للكينكر
135	6-2- نتائج دراسة تأثير الزيوليت الطبيعي على خواص الإسمنت البورتلندي المحلي ومقارنته مع البوزلانا الطبيعية
135	6-2-1- خصائص المواد المستخدمة
135	6-2-1-1- التركيب الكيميائي
135	6-2-1-2- التركيب البلوري
139	6-2-1-3- الفعالية البوزلانية
141	6-2-2- خواص عينات الإسمنت المخلوطة مع الزيوليت الطبيعي
141	6-2-2-1- التحليل الكيميائي
141	6-2-2-2- التحليل الحبي والخواص الفيزيائية
142	6-2-2-3- تحديد القوام القياسي
144	6-2-2-4- تحديد زمن بداية ونهاية التجمد
146	6-2-2-5- التمدد
147	6-2-2-6- المقاومة
149	6-2-7- دراسة حركية إماهة المزائج الإسمنتية
159	6-3- نتائج عملية تنشيط الزيوليت الطبيعي
159	6-3-1- خواص المواد
161	6-3-2- اختبار الفعالية البوزلانية
163	6-3-3- خواص عينات الإسمنت المحضرة من الزيوليت المنشط
163	6-3-3-1- التحليل الكيميائي
164	6-3-3-2- التحليل الحبي والخواص الفيزيائية
165	6-3-3-3- تحديد القوام القياسي
168	6-3-3-4- تحديد زمن بداية ونهاية التجمد
171	6-3-3-5- التمدد

173	6-3-3-6- المقاومة
177	6-3-3-7- دراسة حركية إماهة عينات الإسمنت المحضرة من الزيوليت المنشط
192	6-4- نتائج اختبار الديمومة لبعض العينات الإسمنتية
194	الاستنتاجات
198	الجدوى الاقتصادية
200	المقترحات والتوصيات
201	المراجع العلمية
207	الأبحاث المنشورة
	الملخص باللغة الإنكليزية

رقم الصفحة	فهرس الأشكال
4	الشكل رقم (1): أفران أسبدين البرجية
6	الشكل رقم (2) المخطط التقني العام لإنتاج الإسمنت بالطريقة الجافة
15	الشكل رقم (3): الآليت في كلينكر الإسمنت البورتلندي
16	الشكل رقم (4): البيليت في الكلينكر الإسمنتي
21	الشكل رقم (5): تبلور الكبريتات القلوية على الآليت (تكبير 2000 ضعف)
23	الشكل رقم (6): تطور الصلابة لأطوار الكلينكر (حسب العالم Bogue and Lerch)
23	الشكل رقم (7): علاقة درجة إماهة الأطوار مع زمن التصلب (حسب العالم Taylor)
26	الشكل رقم (8): يبين مناطق الفرن المختلفة
28	الشكل رقم (9): مشهد داخل الفرن
29	الشكل رقم (10): مخطط المسخن الشبكي / طريقة نصف جافة/
31	الشكل رقم (11): أنواع مبردات الكلينكر
36	الشكل رقم (12): منحنيات تطور الإسمنت البورتلندي
43	الشكل رقم (13): C_3S بعد إماهة 360 يوم. صورة بواسطة ESEM
44	الشكل رقم (14): $\beta-C_2S$ إماهة 360 يوم صورة ESEM
44	الشكل رقم (15): C_3S بعد إماهة 5 دقائق تشكل طبقة جل بسماكة 20-30 nm

45	الشكل رقم (16): C_3S بعد إمالة 140 دقيقة : تشكل بنية إسفنجية لزجة بسماكة 20 nm
45	الشكل رقم (17): C_3S بعد إمالة 140 دقيقة
45	الشكل رقم (18): C_3S إمالة 600 يوم: تقدم الإمالة يظهر نمو أطوار C-S-H
46	الشكل رقم (19): آلية التفاعل (بواسطة تطور الحرارة المطروحة) ومراحل إمالة C_3S والإسمنت
47	الشكل رقم (20): إمالة C_3A يلاحظ على حبيبة C_3A نمو رقائق ناعمة من ماءات ألومينات
48	الشكل رقم (21): إترنجيت إمالة بعد 75 دقيقة
48	الشكل رقم (22): إترنجيت بعد إمالة 360 يوم (صورة ESEM).
49	الشكل رقم (23): إمالة الإسمنت البورتلندي بالعلاقة مع النشاط المائي لـ C_3A ونسبة الكبريتات
52	الشكل رقم (24): تشكل الأطوار المائية وتصلب الإسمنت البورتلندي
60	الشكل رقم (25): بدون رماد (يساراً) ومع رماد (يميناً)
64	الشكل رقم (26): يبين بعض الأقفاص المميزة في بنية الزيوليت
64	الشكل رقم (27): يبين شكل فلز الزيوليت Chabazite
64	الشكل رقم (28): يبين خواص المناخل الجزيئية للزيوليت
68	الشكل رقم (29): يبين المقدرة البوزلانية لأنواع مختلفة من طف الزيوليت
69	الشكل رقم (30): يبين استخدام الزيوليت في معالجة المياه المختلفة
69	الشكل رقم (31): يبين استخدام طف الزيوليت كحجارة بناء
72	الشكل رقم (32): يبين التصرف البوزلاني للإسمنت المخلوط وفق اختبار العالم Fratini
94	الشكل رقم (33): التوزع الحبي للإسمنت CEM I 32.5 R
95	الشكل رقم (34): مخطط الطحن بالدائرة المفتوحة والدائرة المغلقة
96	الشكل رقم (35): مبدأ عمل مطاحن ذات كرات
96	الشكل رقم (36): مخطط مطاحن الدرفلة العاملة بالضغط العالي
97	الشكل رقم (37): نظام الطحن المشترك (مطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي + مطاحن كرات)
97	الشكل رقم (38): نظام الطحن الكامل بمطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي
98	الشكل رقم (39): التوزع الحبي لإسمنتات مطاحن ذات الكرات ومطاحن الدرفلة ذات الضغط العالي
98	الشكل رقم (40): اقتصادية مطاحن مختلفة حسب SEEBACH
99	الشكل رقم (41): يبين تكتل حبيبات المواد
103	الشكل رقم (42): يبين انخفاض الطاقة السطحية خلال التفتت
126	الشكل رقم (43): يبين طيف FTIR لعينة Soapstock (SO)
126	الشكل رقم (44): يبين طيف FTIR لعينة Soapstock (CO)
127	الشكل رقم (45): العلاقة بين نسبة المتبقي على المنخل 90 ميكرون ونسبة الإضافة بعد 90 دقيقة
127	الشكل رقم (46): العلاقة بين نسبة المتبقي على المنخل 90 ميكرون ونسبة الإضافة بعد 120 دقيقة

129	الشكل رقم (47): يبين مخطط PSD للعينة SO
130	الشكل رقم (48): يبين مخطط PSD للعينة CO
131	الشكل رقم (49): يمثل العلاقة بين CaO_f ونوع وكمية Soapstock
132	الشكل رقم (50): نموذج DSC لعينة Soapstock من مخلفات زيت الذرة CO
132	الشكل رقم (51): نموذج DSC لعينة Soapstock من مخلفات زيت دوار الشمس SO
134	الشكل رقم (52): مخطط XRD لعينة CO Soapstock
134	الشكل رقم (53): مخطط XRD لعينة SO Soapstock
135	الشكل رقم (54): يبين طيف XRD لعينة الزيوليت
137	الشكل رقم (55): يبين مخطط DSC لعينة الزيوليت المدروسة
138	الشكل رقم (56): يبين طيف FTIR لعينة الزيوليت
140	الشكل رقم (57): يبين طيف FTIR لعينة هيدروكسيد الكالسيوم-الزيوليت
140	الشكل رقم (58): يبين طيف FTIR لعينة هيدروكسيد الكالسيوم-البوزلان
143	الشكل رقم (59): يبين نتائج كمية الماء القياسي للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي
144	الشكل رقم (60): يبين نتائج كمية الماء القياسي للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعي
145	الشكل رقم (61): يبين نتائج زمن التجمد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي
145	الشكل رقم (62): يبين نتائج زمن التجمد للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعي
146	الشكل رقم (63): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي
146	الشكل رقم (64): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعية
147	الشكل رقم (65): يبين نتائج مقاومة الانضغاط للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي
148	الشكل رقم (66): يبين نتائج مقاومة الانضغاط للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعية
148	الشكل رقم (67): يبين نتائج مقاومة الانعطاف للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت طبيعي
148	الشكل رقم (68): يبين نتائج مقاومة الانعطاف للعينات الإسمنتية التي تضم بوزلانا طبيعية
151	الشكل رقم (69): كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحررة من عينات الإسمنت التي تضم زيوليت طبيعي
151	الشكل رقم (70): كمية هيدروكسيد الكالسيوم المتحررة من عينات الإسمنت التي تضم بوزلانا طبيعية
152	الشكل رقم (71): كمية الماء الكلي المرتبط المتحرر من عينات الإسمنت التي تضم زيوليت طبيعي
152	الشكل رقم (72): كمية الماء الكلي المرتبط المتحرر من عينات الإسمنت التي تضم بوزلانا طبيعية
153	الشكل رقم (73): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 1 يوم إمالة
153	الشكل رقم (74): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 2 يوم إمالة
154	الشكل رقم (75): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 7 يوم إمالة
154	الشكل رقم (76): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 28 يوم إمالة
155	الشكل رقم (77): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت) بعمر 90 يوم إمالة

155	الشكل رقم (78): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 1 يوم إمهاء
156	الشكل رقم (79): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 2 يوم إمهاء
156	الشكل رقم (80): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 7 يوم إمهاء
157	الشكل رقم (81): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 28 يوم إمهاء
157	الشكل رقم (82): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-بوزلان) بعمر 90 يوم إمهاء
158	الشكل رقم (83): يبين صورة SEM لعينة إسمنت-بوزلان بعمر 28 يوم
159	الشكل رقم (84): يبين صورة SEM لعينة إسمنت-زيوليت 28 يوم
160	الشكل رقم (85): يبين مخطط DSC لعينة الزيوليت بعد المعالجة الحرارية
161	الشكل رقم (86): يبين مخطط IR لعينة الزيوليت (a) قبل المعالجة الحرارية و (b) بعد المعالجة
162	الشكل رقم (87): يبين كمية هيدروكسيد الكالسيوم المستهلكة بحسب نوع التنشيط
163	الشكل رقم (88): مجمل عينات الزيوليت المعالجة بطرائق مختلفة بعد اختبار العالم Chapelle
166	الشكل رقم (89): النسبة المئوية لكمية الماء في حالة عينة التنشيط الميكانيكي (4000 بلين)
167	الشكل رقم (90): النسبة المئوية لكمية الماء في حالة عينة التنشيط الميكانيكي (6000 بلين)
167	الشكل رقم (91): النسبة المئوية لكمية الماء في حالة عينة التنشيط الميكانيكي (8000 بلين)
167	الشكل رقم (92): يبين النسبة المئوية لكمية الماء القياسية في حالة عينة التنشيط الكيميائي
168	الشكل رقم (93): يبين النسبة المئوية لكمية الماء القياسية في حالة عينة التنشيط الحراري
169	الشكل رقم (94): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة ميكانيكياً (نعومة 4000 بلين)
169	الشكل رقم (95): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة ميكانيكياً (نعومة 6000 بلين)
170	الشكل رقم (96): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة ميكانيكياً (نعومة 8000 بلين)
170	الشكل رقم (97): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة كيميائياً
170	الشكل رقم (98): يبين نتائج زمن التجمد لعينة الزيوليت المعالجة حرارياً
171	الشكل رقم (99): نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً (4000 بلين)
172	الشكل رقم (100): نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً (6000 بلين)
172	الشكل رقم (101): نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج ميكانيكياً (8000 بلين)
172	الشكل رقم (102): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج كيميائياً
173	الشكل رقم (103): يبين نتائج التمدد للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت معالج حرارياً
174	الشكل رقم (104): يبين نتائج مقاومة الانضغاط لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً
174	الشكل رقم (105): يبين نتائج مقاومة الانضغاط لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط كيميائياً
175	الشكل رقم (106): يبين نتائج مقاومة الانضغاط لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط حرارياً
175	الشكل رقم (107): يبين نتائج مقاومة الانعطاف لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً
176	الشكل رقم (108): يبين نتائج مقاومة الانعطاف لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط كيميائياً

176	الشكل رقم (109): يبين نتائج مقاومة الانعطاف لعينات الإسمنت التي تضم زيوليت منشط حرارياً
179	الشكل رقم (110): كمية هيدروكسيد الكالسيوم للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً
179	الشكل رقم (111): كمية هيدروكسيد الكالسيوم للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط كيميائياً
179	الشكل رقم (112): كمية هيدروكسيد الكالسيوم للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط حرارياً
180	الشكل رقم (113): كمية الماء الكلي المرتبط للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط ميكانيكياً
180	الشكل رقم (114): يبين كمية الماء الكلي المرتبط للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط كيميائياً
180	الشكل رقم (115): يبين كمية الماء الكلي المرتبط للعينات الإسمنتية التي تضم زيوليت منشط حرارياً
181	الشكل رقم (116) طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 1 يوم إمهاء
181	الشكل رقم (117): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 2 يوم إمهاء
181	الشكل رقم (118): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 7 يوم إمهاء
182	الشكل رقم (119): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 28 يوم إمهاء
182	الشكل رقم (120): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 4000 بلين) بعمر 90 يوم إمهاء
182	الشكل رقم (121): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 1 يوم إمهاء
183	الشكل رقم (122): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 2 يوم إمهاء
183	الشكل رقم (123): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 7 يوم إمهاء
183	الشكل رقم (124): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 28 يوم إمهاء
184	الشكل رقم (125): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 6000 بلين) بعمر 90 يوم إمهاء
184	الشكل رقم (126): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 1 يوم إمهاء
184	الشكل رقم (127): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 2 يوم إمهاء
185	الشكل رقم (128): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 7 يوم إمهاء
185	الشكل رقم (129): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 28 يوم إمهاء
185	الشكل رقم (130): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت بنعومة 8000 بلين) بعمر 90 يوم إمهاء
186	الشكل رقم (131): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 1 يوم إمهاء
186	الشكل رقم (132): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 2 يوم إمهاء
186	الشكل رقم (133): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 7 يوم إمهاء
187	الشكل رقم (134): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 28 يوم إمهاء
187	الشكل رقم (135): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج كيميائياً) بعمر 90 يوم إمهاء
187	الشكل رقم (136): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 1 يوم إمهاء
188	الشكل رقم (137): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 2 يوم إمهاء
188	الشكل رقم (138): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 7 يوم إمهاء
188	الشكل رقم (139): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 28 يوم إمهاء

189	الشكل رقم (140): طيف FTIR للمزائج (إسمنت-زيوليت معالج حرارياً) بعمر 90 يوم إمهاء
190	الشكل رقم (141): صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج ميكانيكياً (4000 بلين) 28 يوم
190	الشكل رقم (142): صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج ميكانيكياً (6000 بلين) 28 يوم
191	الشكل رقم (143): صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج ميكانيكياً (8000 بلين) 28 يوم
191	الشكل رقم (144): يبين صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج كيميائياً بعمر 28 يوم
191	الشكل رقم (145): يبين صورة SEM لعينة إسمنت تحوي زيوليت معالج حرارياً بعمر 28 يوم
192	الشكل رقم (146): يبين العلاقة بين عمر العينة وقيمة التمدد لعينات الزيوليت المختلفة
193	الشكل رقم (147): صور العينات المحفوظة في محلول 5% كبريتات الصوديوم بعمر 52 أسبوع

رقم الصفحة	فهرس الجداول
6	الجدول رقم (1): يبين النسب المئوية للأكاسيد الرئيسية في كلينكر الإسمنت البورتلندي
8	الجدول رقم (2): التركيب الكيميائي لأحجار كلسية مختلفة
11	الجدول رقم (3): درجات حرارة بدء تشكل الطور المصهور لمنظومات مادية مختلفة
13	الجدول رقم (4): التركيب الكيميائي لكلينكر إسمنت بورتلندي عادي
13	الجدول رقم (5): التركيب الطوري لكلينكر إسمنت بورتلندي عادي
14	الجدول رقم (6) يبين خواص C_3S
16	الجدول رقم (7): يبين خواص C_2S
17	الجدول رقم (8): يبين خواص المركب C_3A
18	الجدول رقم (9): يبين الخواص العامة لمركب فيريت ألومينات الكالسيوم
22	الجدول رقم (10): الخواص التقنية للأطوار الرئيسية في الإسمنت
28	الجدول رقم (11): استهلاك الطاقة حسب طريقة الإنتاج
32	الجدول رقم (12): استهلاك الطاقة الكهربائية خلال إنتاج الإسمنت حسب (Ellerbock & Mathiak)
33	الجدول رقم (13): يبين أنواع الإسمنت البورتلندي وفق المواصفات الأمريكية ASTM-C150
35	الجدول رقم (14): أنواع الإسمنت وتركيبه حسب DIN
37	الجدول رقم (15) نسب المجموعات والأكاسيد للإسمنت المقاوم للكبريتات
42	الجدول رقم (16): يصف مراحل تطور إمهاء أطوار الإسمنت
46	الجدول رقم (17): مراحل إمهاء C_3S .
54	الجدول رقم (18): نسب إضافة الخبث في أنواع الإسمنت (حسب المواصفة EN 197)
56	الجدول رقم (19): التركيب الكيميائي لبعض الإضافات البوزلانية الفعالة

58	الجدول رقم (20): التركيب الكيميائي لسجيل زيتي محروق (نسب وزنية)
59	الجدول رقم (21): التركيب الكيميائي لأحد أنواع هباب السيليكا
60	الجدول رقم (22): التركيب الكيميائي لرماد SFA ألماني (نسب وزنيه)
61	الجدول رقم (23): التركيب الكيميائي لبعض أنواع الغضار.
62	الجدول رقم (24): يبين قيم القساوة والكثافة لأصناف مختلفة من المواد السيليكاتية
63	الجدول رقم (25): يبين خواص المجموعات الرئيسية الزيوليت
70	الجدول رقم (26): يبين الخواص الميكانيكية والحرارية للزيوليت
83	الجدول رقم (27): يبين مقدار إنتاج مادة الزيوليت
84	الجدول رقم (28): يبين وسطي التركيب الكيميائي حسب المواقع
84	الجدول رقم (29): يبين المحتوى الفلزي لمواقع الطفيت الزيوليتي
87	الجدول رقم (30): يبين وسطي المحتوى الفلزي للنطاقات الغنية بالزيوليت في مكحلات
87	الجدول رقم (31): يبين وسطي التركيب الكيميائي للعناصر الرئيسية للمنطقة المختارة في مكحلات
94	الجدول رقم (32): درجات نعومة لإسمنتات مختلفة
111	الجدول رقم (33): يبين التركيب الكيميائي للمواد المستخدمة
112	الجدول رقم (34): التركيب الكيميائي لمادة Soapstock
112	الجدول رقم (35): يبين النسب المئوية للخلطة الخام
114	الجدول رقم (36): يبين التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للمواد المستخدمة
114	الجدول رقم (37): يبين التركيب البلوري للكلينكر المستخدم
114	الجدول رقم (38): يبين النسب المئوية للمزائج المحضرة
122	الجدول رقم (39): يبين التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للمواد المستخدمة
123	الجدول رقم (40): يبين النسب المئوية للمزائج المحضرة وخواصها الفيزيائية
127	الجدول رقم (41): يمثل النسبة المئوية للمتبقي على المنخل 90 ميكرون %
130	الجدول رقم (42): يبين التركيب الكيميائي لعينات طحين الفرن المدروسة
131	الجدول رقم (43): يبين محتوى CaO_f للعينات المطحونة بعد المعالجة الحرارية
133	الجدول رقم (44): يبين درجات الحرارة للتفاعلات الحاصلة في العينات وفق مخطط DSC
135	الجدول رقم (45): يبين نسبة الأطوار المتشكلة وفق معادلات العالم Bogue
136	الجدول رقم (46): يبين التركيب الفلزي لطف الزيوليت
137	الجدول رقم (47): يبين القيم الواردة من مخطط DTA
139	الجدول رقم (48): يبين الأعداد الموجية المختلفة لعينة الزيوليت
139	الجدول رقم (49): يبين قيم المساحة السطحية النوعية للعينات المدروسة
141	الجدول رقم (50): يبين التركيب الكيميائي للعينة القياسية OPC وعينات الإسمنت المخلوطة

142	الجدول رقم (51): يبين التحليل الحبي لعينات الإسمنت المختلفة وخواصها الفيزيائية
142	الجدول رقم (52): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
142	الجدول رقم (53): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
143	الجدول رقم (54): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
143	الجدول رقم (55): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
144	الجدول رقم (56): يبين زمن بداية ونهاية التجمد للعينة القياسية والعينات (إسمنت-زبوليت)
144	الجدول رقم (57): يبين زمن بداية ونهاية التجمد للعينات المحضرة من (إسمنت-بوزولان)
146	الجدول رقم (58): يبين قيم التمدد للعينة القياسية والعينات المحضرة من (إسمنت-زبوليت)
146	الجدول رقم (59): يبين قيم التمدد للعينات المحضرة من (إسمنت-بوزولان)
147	الجدول رقم (60): نتائج مقاومة الانضغاط والانعطاف (إسمنت-زبوليت) (إسمنت-بوزولان)
150	الجدول رقم (61): يبين نتائج كمية هيدروكسيد الكالسيوم % (W/W) المتحررة للعينات المختلفة
150	الجدول رقم (62): يبين نتائج كمية الماء الكلي المرتبط % (W/W) المتحررة للعينات المختلفة
160	الجدول رقم (63): يبين التحليل الكيميائي لعينة الزبوليت قبل وبعد المعالجة الحرارية
161	الجدول رقم (64): يبين نتائج اختبار الفعالية البوزلانية لعينات الزبوليت المعالجة بطرق مختلفة
164	الجدول رقم (65): يبين التركيب الكيميائي للمزائج الإسمنتية المحضرة
164	الجدول رقم (66): يبين التحليل الحبي والخواص الفيزيائية للعينات المختلفة
165	الجدول رقم (67): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
165	الجدول رقم (68): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
165	الجدول رقم (69): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
166	الجدول رقم (70): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
166	الجدول رقم (71): يبين قيم W/C التي تم التوصل إليها بعد سلسلة من التجارب
168	الجدول رقم (72): زمن بداية ونهاية التجمد للعينة القياسية و المعالجة ميكانيكياً (4000 بلين)
168	الجدول رقم (73): يبين زمن بداية ونهاية التجمد للعينات المعالجة ميكانيكياً (6000 بلين)
168	الجدول رقم (74): يبين زمن بداية ونهاية التجمد للعينات المعالجة ميكانيكياً (8000 بلين)
169	الجدول رقم (75): يبين زمن بداية ونهاية التجمد للعينات المعالجة كيميائياً
169	الجدول رقم (76): يبين زمن بداية ونهاية التجمد للعينة القياسية والعينات المعالجة حرارياً
171	الجدول رقم (77): يبين قيم التمدد للعينة القياسية والعينات المنشطة ميكانيكياً
171	الجدول رقم (78): يبين قيم التمدد لعينات المنشطة ميكانيكياً
171	الجدول رقم (79): يبين قيم التمدد لعينات المنشطة ميكانيكياً
171	الجدول رقم (80): يبين قيم التمدد لعينات المنشطة كيميائياً
171	الجدول رقم (81): يبين قيم التمدد لعينات المنشطة حرارياً

173	الجدول رقم (82): يبين نتائج مقاومة الانضغاط والانعطاف للعينات المحضرة المختلفة
178	الجدول رقم (83): يبين نتائج كمية هيدروكسيد الكالسيوم % (W/W) المتحررة للعينات المختلفة
178	الجدول رقم (84): يبين نتائج كمية الماء الكلي المرتبط % (W/W) المتحررة للعينات المختلفة
192	الجدول رقم (85): يبين قيم التمدد لعينات الزيوليت والإسمنت المقاوم للكبريتات بأعمار مختلفة

المصطلحات العلمية والاختصارات

الببتون المتصلب بالتجوية	AAC
أحادي الكبريتات	AFm
الانترنغيت	AFt
التكتيل	Agglomeration
سيليكات ثلاثية الكالسيوم ومحلولاها الصلب	Alit
عديم الشكل (لا بلوري)	Amorph
أحد فلزات الزيوليت	Analcime
تفاعل قلوي سيليكات	ASR
المواصفات القياسية الأمريكية	ASTM
سيليكات ثنائية الكالسيوم ومحلولاها الصلب	Belit
طريقة امتزاز النيتروجين لتحديد المساحة السطحية	BET
رماد الفحم البني	BFA
مؤشر النعومة	Blain
سيليكات ثنائية الكالسيوم	C ₂ S
ألومينات ثلاثية الكالسيوم	C ₃ A
سيليكات ثلاثية الكالسيوم	C ₃ S
فريت ألومينات رباعية الكالسيوم	C ₄ AF
الانترنغيت	C ₆ A $\hat{S}$ ₃ H ₃₂
البورتلنديت	Ca(OH) ₂
هيدرو ألومينات الكالسيوم أحد أهم منتجات إمهاء الإسمنت البورتلندي	C-A-H
الجبس	CaSO ₄ .2H ₂ O
السعة التبادلية الشاردية	CEC
أحد فلزات الزيوليت	Chabazite
الكليكر	clinker
أحد فلزات الزيوليت	Clinoptilolite

البيتون	concrete
هيدرو سيليكات الكالسيوم أحد أهم منتجات إمارة الإسمنت البورتلندي	C-S-H
الجبس	CSH ₂
المواصفات القياسية الألمانية	DIN
مطياف المسح التفاضلي	DSC
التحليل الحراري التفاضلي	DTA
التزهير	Efflorescence
المواصفات الأوروبية	EN
أحد منتجات الإمارة للإسمنت البورتلندي	Ettringit
أحد خامات الغضار	Feldspat
النعومة	Fineness
أشعة IR القريبة	FTIR
الإمارة	Hydratation
الحلمة	Hydrolysis
أحد خامات الغضار	Illite
خامل	Inert
أحد خامات الغضار	Kaolinite
حركية	Kinetics
معامل حمض السيليس	KM
معامل الاشتباع الكلسي	KSt I
الفاقد بالحرق	L.O.I
معامل الاشتباع الكلسي	L.S.F
هيايب السيليكا	Microsilica
أحادي الميل	Monoklin
أحادي الكبريتات	Monosulfate
أحد فلزات الغضار	Montmorillonite
الملاط	mortar
ميغاباسكال	MPa
معامل الكبريتات	MSO ₃
الزيروليت الطبيعي	Natural zeolite
السجيل الزيتي	Oil Shale

الإسمنت البورتلندي العادي	OPC
أكسيد المغنيزيوم الحر	Periklas
درجة الحموضة	pH
أحد فلزات الزيوليت الطبيعي	Phillipsite
مادة البوزلان	pozzolan
التوزيع الحجمي الحبيبي	PSD
المجهر الالكتروني الماسح	SEM
زمن التصلب	Setting Time
رماد الفلتر المتطاير	SFA
خبث فرن صهر الحديد	Slag
محلول مائي معلق	Slurry
معامل السيليكات	SM
مخلف صناعي ناتج عن تكرير الزيت بهيدروكسيد البوتاسيوم	Soapstock
ثباتية الحجم أو التمدد	Soundness
ثلاثي إيتانول أمين	TEA
التحليل الوزني الحراري	TG
مركب إمهاء جديد يتشكل بوجود الكربونات	Thaumasite
Triisopropanolamine	TIPA
المعامل الألوميني	TM
الكربون العضوي الكلي	TOC
خام طبيعي مؤلف من سيليكات الألمنيوم	Trass
ثلاثي الميل	Triklin
المواصفات التركيبية	TS
نسبة ماء/إسمنت	W/C
غريبة الشكل	Xenomorph
أشعة أكس الانعراجية	XRD
أشعة أكس التألقية	XRF