

## تصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي ودراسة خصائصه التقنية

عبد الله وتي، محمد السمعو النجار، محمد حبابا  
قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب

استلام: ١٢ أبريل ٢٠١٤، قبول ١٤ مايو ٢٠١٤

### المخلص

تم في هذا البحث دراسة تصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي (OSPC) من إحدى الآبار الواقعة في الجنوب الشرقي من مدينة حلب على بعد (103 Km) من منطقة خناصر - رجم الصوان، حيث تبلغ مساحة الموقع ما يقارب (Km<sup>2</sup> 150)، من خلال إستبدال الحجر الكلسي بحجر السجيل الزيتي المحلي (Oil Shale) بنسب مختلفة: % (١٠-٢٠-٣٠-٤٠-٥٠-٦٠-٧٠-٨٠-٩٠-١٠٠) في خلطة المواد الأولية لتصنيع الإسمنت، ومن ثم تمت دراسة قابلية الحرق لنسب الإستبدال المختلفة، ودراسة الخواص التقنية للإسمنتات المحضرة، بيّنت نتائج البحث والدراسة المخبرية المنجزة بأن نسب الإستبدال للحجر الكلسي بالسجيل الزيتي المحلي % (٨٠-٩٠-١٠٠)، تؤدي إلى تخفيض درجة حرارة حرق المواد الأولية المستخدمة في إنتاج الإسمنت البورتلندي C (٢٠٠) وكذلك تخفض الزمن بمقدار % (25) لإتمام عملية الحرق. والذي بدوره يخفض استهلاك الوقود اللازم لعملية الحرق، والذي يؤدي إلى المحافظة على البيئة، ويحافظ على الغلاف الجوي المحيط بنا. وبدون أن يحصل تدهور ملحوظ في الخواص التقنية للإسمنتات المنتجة، لأنها بقيت ضمن الحدود المسموح بها وفقاً للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1).

الكلمات المفتاحية: السجيل الزيتي، إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي، الإسمنت البورتلندي.

### المقدمة

خامها من السجيل الزيتي كمصدر رديف وهام من موارد الطاقة.

يعتبر السجيل الزيتي صخوراً رسوبياً واسع الانتشار في العالم وهو يتكوّن من جزء عضوي وجزء لاعضوي. يشكل الجزء العضوي حوالي % (5-15) من السجيل الزيتي الذي لم يتحول بفعل الطبيعة إلى نפט تقليدي سائل بسبب عدم تعرضه للحرارة والضغط اللازمين خلال فترة زمنية كافية. وتصنف المواد العضوية المتواجدة في السجيل الزيتي إلى صنفين:

- ١- الصنف الأول: يمكن أن ينحل في المذيبات العضوية وهو عبارة عن أجزاء بيتومينية تشكل نسبة مئوية قليلة من المواد العضوية.
- ٢- الصنف الثاني: هو عبارة عن مواد عضوية غير منحلة في المذيبات يطلق عليها اسم الكيروجين وهي التي تشكل القسم الأكبر من المواد العضوية، ينتج عنها كميات كبيرة من سائل الهيدروكربون والغاز القابل للاحتراق عندما يتم تقطيره على نحو نهائي.
- ٣- أما الجزء اللاعضوي فيتكوّن بشكل رئيس من: مكونات غضارية وكوارتز وفلدسبار ونسب متفاوتة من الكالسيوم مع نسب ضئيلة من الدولوميت والجبس.
- ٤- ونادراً ما تصل نسبة الأولى إلى الثانية إلى ٤:١ (ربع) حيث تصل نسبة الزيت في الأنواع النموذجية من السجيل الزيتي حوالي ١٤ % من الصخر.
- ٥- ويمكن تلخيص مركبات السجيل الزيتي على النحو التالي:

إنّ زيادة تعداد سكان العالم يوماً بعد يوم وتطور العلاقات الإنسانية في عدة جوانب تتبعها العولمة التي أدت إلى زيادة الحركة والتي بدورها وسعت استهلاك الطاقة العالمية، فزيادة استهلاك الطاقة أدى إلى البحث عن مصادر طاقة جديدة واكتشاف تقنيات جديدة لاستهلاك طاقة أقل.

لقد تم استخدام الصخر الزيتي كمصدر للطاقة منذ أكثر من عقدين من الزمن. وقد تم استخدامه في الولايات المتحدة الأمريكية، ألمانيا، والصين، في حين تجري دراسة جدوى اقتصادية لإستخدامه في بلدان أخرى. ويرافق استخدام الصخر الزيتي منتج ثانوي معروف عالمياً باسم رماد السجيل الزيتي (OSA). هناك محاولات تم إجراؤها للإستفادة من رماد السجيل الزيتي وخاصة في الخرسانة والإسفلت المستخدم في بناء الأرصفة لأن رماد السجيل الزيتي يسبب مشاكل بيئية بالإضافة إلى أن تكلفة التخلص منه مكلف للغاية.

وتعتبر أحجار السجيل الزيتي من الخامات الرديفة للطاقة ومن أهم البدائل المستقبلية لإنتاج الطاقة وقيام الصناعات الكيماوية والبتروكيماوية، وذلك بسبب كونها عبارة عن صخور رسوبية تحتوي على نسبة معينة من المواد العضوية والتي بدورها يمكن أن تعطي الزيوت المعروفة، حيث تعتبر هذه الزيوت المصدر الأول للطاقة حتى وقتنا الحاضر.

مما تقدم وانطلاقاً من الأزمات الاقتصادية العالمية التي رافقتها ازدياد أسعار النفط في العالم، ومنذ بداية السبعينات وتفاقم أزمة الطاقة مستمر لذلك قامت أغلب الدول بتقييم

\* Corresponding author:  
Dr. Mohamed Habbaba  
✉ leather2009@gmail.com

كوارتز	خامات فلزية	السجيل الزيتي Oil Shale
صفائح		
غضار (إيليت، كلوريت)		
كربونات (كالسيت، دولوميت) فلزات معدنية (بيريت، غيرها...)		
بينومين (أوكسجين، آزوت، كبريت، هيدروجين) ينحل في المذيبات العضوية.	مواد عضوية	
كبروجين (هيدروكربونات معقدة) لاينحل في المذيبات العضوية.		
أثار من العناصر مثل (اليورانيوم، حديد، فناديوم، موليبدن...)		

- الجبس: (كبريتات الكالسيوم المائية  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) بأحجام حتى قطر (5cm).
- أما السجيل الزيتي المحلي فتم الحصول عليه من قبل المؤسسة العامة للجيولوجيا من التوضعات التي تقع في الجنوب الشرقي من مدينة حلب على بعد (103 Km) من منطقة (خناصر - رجم الصوان)، تم أخذ مجموعة عينات بوزن (50Kg) من ارتفاعات مختلفة على شكل كتل اسطوانية الشكل، كُسرت العينات يدوياً إلى قطع صغيرة ثم جرشت في مجرشة آلية وخلطت بشكل جيد بغية الحصول على حبيبات متجانسة. يبين الشكل رقم (1) صورة لحجر السجيل الزيتي الخامي.



الشكل رقم (1): صورة حجر السجيل الزيتي الخامي.

أجريت التحاليل الكيميائية اللازمة للمواد الخام المستخدمة باستخدام جهاز أشعة أكس التألقية XRF، كما حُددت بعض خواصها الفيزيائية، ووضعت النتائج في الجداول ذات الأرقام (1) & (2) على التوالي.

Oxide (w%)	Limestone	Sand	Basalt	Gypsum	Oil Shale
SiO <sub>2</sub>	1.36	94.77	45.40	5.85	3.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.95	11.99	1.31	0.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.10	10.94	0.72	0.25
CaO	53.56	0.68	11.67	31.07	45.24
MgO	0.34	0.02	7.41	0.82	0.28
SO <sub>3</sub>	0.06	0.02	0.03	36.73	2.24
K <sub>2</sub> O	0.11	0.24	0.78	0.19	0.10
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	2.54	0.00	0.00
Cl	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
LOI	42.47	1.56	6.52	21.5	35.55
Organic materials	-	-	-	-	8.41

الجدول رقم (1) يبين التركيب الكيميائي للمواد الخام المستخدمة المدروسة.

Physical Properties	Limestone	Sand	Basalt	Oil Shale
Purity as CaCO <sub>3</sub>	95.64	2.79	12.66	80.78
Moisture at (105°C)	2.72	0.41	3.16	0.65

الجدول رقم (2) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمواد الخام المستخدمة.

المستخدم في عملية الاستبدال لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي وفق الشكليين رقم (2) و (3).

#### أهمية البحث وأهدافه:

تبرز أهمية هذا البحث في دراسة إمكانية استخدام مادة خام محلية غير مستخدمة على صعيد صناعة الإسمنت والمتوفرة بمليارات الأطنان حسب إحصائيات المؤسسة العامة للجيولوجيا السورية. الأمر الذي يحقق وفراً اقتصادياً (تخفيض كلفة صناعة الإسمنت)، من خلال توفير الطاقة المصروفة أثناء الحرق بسبب أنها تساعد في عمليات الحرق لوجود الزيت المرافق والقابل للاحتراق مما يخفض كلفة تصنيع الإسمنت من جهة والحفاظ على البيئة من خلال تقليل استهلاك الوقود و استخدام الرماد الناتج عن حرق السجيل الزيتي في تصنيع الاسمنت من جهة اخرى.

#### القسم العملي

أنجزت هذه الدراسة في مختبر أبحاث الصناعات الكيميائية اللاعضوية في كلية العلوم بجامعة حلب، وكذلك في مختبر أبحاث الصناعات الكيميائية اللاعضوية في جامعة بايروت Bayreuth University الألمانية بالتعاون مع البرفسور جوزيف بريو. كما تم التعاون مع بعض مصانع الإسمنت المحلية (القطاع العام) معمل إسمنت المسلمية بمدينة حلب والعائد لشركة الشهباء للإسمنت ومواد البناء، والشركة العربية لصناعة الاسمنت.

#### المواد المستخدمة

- تم الحصول على المواد الأولية التالية من معمل الشركة العربية لصناعة الإسمنت بحلب: حجر كلسي، بازلت، ورمل (جمعت المواد على مدار أسبوع) بأقطار أقل من (5cm).

تم إجراء طيف أشعة رونتجن الإنعراجية XRD والمجهر الإلكتروني الماسح SEM لحام السجيل الزيتي



Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	LOI
0%	14.08	3.30	2.82	43.66	2.20	0.06	0.21	0.54	33.05
10%	14.07	3.28	2.84	43.58	2.21	0.15	0.21	0.53	33.08
20%	14.06	3.25	2.86	43.51	2.22	0.25	0.22	0.55	33.10
30%	14.05	3.23	2.88	43.44	2.22	0.35	0.23	0.56	33.13
40%	14.04	3.21	2.90	43.37	2.23	0.44	0.23	0.54	33.16
50%	14.03	3.19	2.91	43.30	2.34	0.54	0.24	0.58	33.20
60%	14.02	3.16	2.93	43.23	2.25	0.61	0.25	0.55	33.25
70%	14.01	3.14	2.95	43.16	2.26	0.73	0.25	0.57	33.29
80%	14.00	3.12	2.97	43.09	2.27	0.84	0.26	0.57	33.33
90%	13.99	3.10	2.98	43.03	2.28	0.94	0.26	0.56	33.36
100%	13.98	3.08	3.00	42.96	2.29	1.04	0.27	0.57	33.40

الجدول رقم (٦): يبين التركيب الكيميائي لعينات طحين الفرن.

(100) عند درجات الحرارة (1400 - 1350 - 1300) °C، وأزمنة مختلفة (15-30-45-60) min

ومن خلال قياس قيمة أكسيد الكالسيوم الحر (الكلس الحر) في الكالينكر الناتج. تم معرفة درجة الحرارة المناسبة والزمن المناسب لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي

• حددت قيمة أكسيد الكالسيوم الحر بخلطه مع إيتلين غليكول المسخن للدرجة (70±2°C) ولمدة نصف ساعة ثم ترشيح العينة ومعايرة الرشاحة بحمض كلور الماء وبوجود برومو كريسول كمشعر.

#### النتائج والمناقشة

دراسة قابلية حرق المواد الأولية لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي

فيما يلي نتائج الفقرة ٣-٣ مبينة في الجدولين رقم (٧) و(٨) والأشكال رقم (٤) و(٥) و(٦) و(٧).

تم حساب النسبة المئوية للمتبقّي على منخلي (45,90µm) باستخدام جهاز Alpine Sieves (نخالة آلية)، أما قيمة النعومة فحددت باستخدام جهاز Blaine وفقاً لـ (EN 196-6) [13].

• وحددت قيمة الفاقد بالحرق: بأخذ (1g) من العينة في بوتقة بلاتينية مثبتة الوزن، توضع البوتقة في فرن كهربائي لمدة ساعة كاملة عند الدرجة (975±25°C)، ومن ثم تُحسب النسبة المئوية للفاقد بالحرق.

دراسة قابلية حرق المواد الأولية لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي

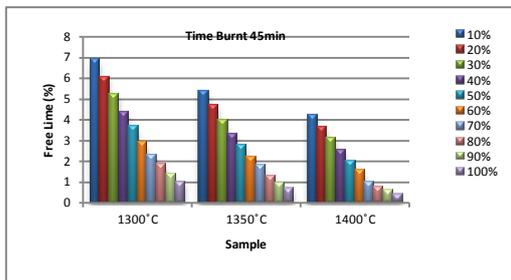
تمت دراسة قابلية حرق المواد الأولية (طحين الفرن) لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي من خلال حرق عينات طحين الفرن بنسب استبدال وزنية % (10، 20، 30، 40، 50، 60، 70، 80، 90،

	1300 °C		1350 °C		1400 °C	
	Sample	Free lime (%)	Sample	Free lime (%)	Sample	Free lime (%)
Time Burnt 15 min	10%	7.41	10%	7.03	10%	6.04
	20%	6.50	20%	6.33	20%	5.53
	30%	5.59	30%	5.60	30%	5.00
	40%	4.92	40%	4.67	40%	4.47
	50%	٤,٦١	50%	4.28	50%	3.77
	60%	3.90	60%	3.64	60%	3.00
	70%	3.29	70%	2.98	70%	2.39
	80%	2.65	80%	2.41	80%	1.90
	90%	1.94	90%	1.85	90%	1.37
	100%	1.63	100%	1.26	100%	0.86
Time Burnt 30 min	10%	6.75	10%	5.56	10%	4.08
	20%	6.46	20%	5.00	20%	3.66
	30%	5.50	30%	4.64	30%	3.20
	40%	4.50	40%	4.16	40%	2.81
	50%	3.95	50%	3.52	50%	2.22
	60%	3.35	60%	2.80	60%	1.60
	70%	2.75	70%	2.22	70%	1.04
	80%	2.27	80%	1.45	80%	0.80
	90%	1.80	90%	1.26	90%	0.66
	100%	1.29	100%	0.76	100%	0.42

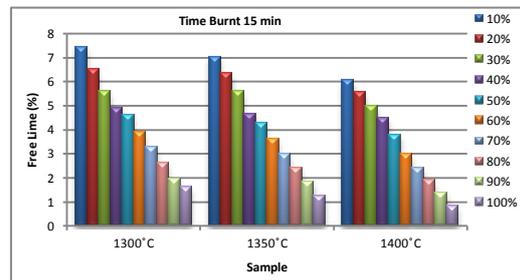
الجدول رقم (٧): يبين قيم الكلس الحر لحرق مواد طحين الفرن عند درجات حرارة وأزمنة (15-30) min.

	1300 °C		1350 °C		1400 °C	
	Sample	Free lime (%)	Sample	Free lime (%)	Sample	Free lime (%)
<b>Time Burnt 45 min</b>	10%	6.89	10%	5.40	10%	4.24
	20%	6.05	20%	4.70	20%	3.65
	30%	5.20	30%	3.95	30%	3.10
	40%	4.36	40%	3.29	40%	2.53
	50%	3.66	50%	2.73	50%	2.00
	60%	2.90	60%	2.20	60%	1.53
	70%	2.28	70%	1.77	70%	0.98
	80%	1.84	80%	1.29	80%	0.75
	90%	1.38	90%	0.96	90%	0.60
	100%	1.00	100%	0.65	100%	0.39
	Sample	Free lime (%)	Sample	Free lime (%)	Sample	Free lime (%)
<b>Time Burnt 60 min</b>	10%	6.74	10%	5.09	10%	3.79
	20%	5.69	20%	4.44	20%	3.29
	30%	4.68	30%	3.73	30%	2.83
	40%	3.65	40%	3.04	40%	2.33
	50%	3.10	50%	2.62	50%	1.87
	60%	2.55	60%	2.17	60%	1.44
	70%	2.00	70%	1.60	70%	0.93
	80%	1.55	80%	1.22	80%	0.70
	90%	1.10	90%	0.94	90%	0.53
	100%	0.65	100%	0.53	100%	0.31

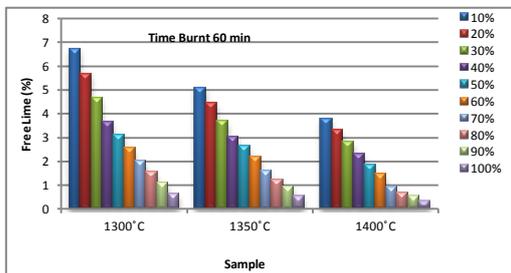
الجدول رقم (٨): يبين قيم الكلس الحر لحرق مواد طحين الفرن عند درجات حرارة وأزمنة (45-60) min.



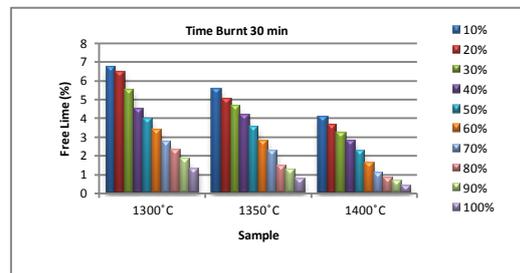
الشكل رقم (٦) قيم الكلس الحر لعينات طحين الفرن عند درجات حرارة مختلفة وزمن الحرق (45 min).



الشكل رقم (٤) قيم الكلس الحر لعينات طحين الفرن عند درجات حرارة مختلفة وزمن الحرق (15 min).



الشكل رقم (٧) قيم الكلس الحر لعينات طحين الفرن عند درجات حرارة مختلفة وزمن الحرق (60 min).



الشكل رقم (٥) قيم الكلس الحر لعينات طحين الفرن عند درجات حرارة مختلفة وزمن الحرق (30 min).

تظهر النتائج الموجودة في الجدول رقم (٧) والشكل رقم (٤)، أن قيم الكلس الحر موافقة للمواصفة الأوروبية (EN 197-1) عند نسبة الإستبدال 80% ودرجة الحرارة 1400)°C، وكذلك عند نسب الإضافة (90-100)% (1400)°C، وذلك عند درجات الحرارة - 1350 - 1400)°C، وجميع هذه القيم ناتجة عند زمن الحرق (15 min لتشكيل كلينكر إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي. وهكذا يمكن استخلاص النتيجة التالية:

نسبة الإستبدال (%)	نسبة الكلس الحر (%)	درجة حرارة الحرق (°C)	زمن الحرق (min)
80	1.90	1400	15
90	1.94	1300	15
	1.85	1350	
	1.37	1400	
100	1.63	1300	15
	1.26	1350	
	0.86	1400	

ونلاحظ من النتائج الموجودة في الجدول رقم (٧) والشكل رقم (٥)، أن قيم الكلس الحر موافقة للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1) عند نسبة الإستبدال 80% ودرجاتي الحرارة 1400-1350)°C، وأيضاً تكون قيمة الكلس الحر موافقة للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1) عند نسب الإستبدال (60-70)% وذلك عند درجات الحرارة 1400)°C، وأيضاً تكون قيمة الكلس الحر موافقة للمواصفة الأوروبية عند نسب الإستبدال (90-100)% وذلك عند درجات الحرارة - 1350 - 1400)°C، وهذه القيم تكون موافقة للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1) عند زمن الحرق (30 min لتشكيل كلينكر إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي. وهكذا يمكن استخلاص النتيجة التالية:

نسبة الإستبدال (%)	نسبة الكلس الحر (%)	درجة حرارة الحرق (°C)	زمن الحرق (min)
60	1.60	1400	30
70	1.04	1400	30
80	1.45	1350	30
	0.80	1400	
90	1.80	1300	30
	1.26	1350	
	0.66	1400	
100	1.29	1300	30
	0.76	1350	
	0.42	1400	

ونلاحظ من النتائج الموجودة في الجدول رقم (٨) والشكل رقم (٦)، أن قيم الكلس الحر موافقة للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1) عند نسبة الإستبدال 70% ودرجاتي الحرارة 1400-1350)°C، وأيضاً تكون قيمة الكلس الحر موافقة للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1) عند نسب الإستبدال (50-60)% وذلك عند درجة الحرارة 1400)°C، وأيضاً تكون قيمة الكلس الحر موافقة للمواصفة الأوروبية عند نسب الإستبدال (80-90)% وذلك عند درجات الحرارة - 1350 - 1400)°C، وهذه القيم تكون موافقة للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1) عند زمن الحرق (45 min لتشكيل كلينكر إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي. وهكذا يمكن استخلاص النتيجة التالية:

نسبة الإستبدال (%)	نسبة الكلس الحر (%)	درجة حرارة الحرق (°C)	زمن الحرق (min)
50	2.00	1400	45
60	1.53	1400	45
70	1.77	1350	45
	0.98	1400	
80	1.84	1300	45
	1.29	1350	
	0.75	1400	
90	1.38	1300	45
	0.96	1350	
	0.60	1400	
100	1.00	1300	45
	0.65	1350	
	0.39	1400	

ونلاحظ من النتائج الموجودة في الجدول رقم (٨) والشكل رقم (٧)، أن قيم الكلس الحر موافقة للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1) عند نسب الاستبدال (60-50%) وذلك عند درجة الحرارة  $^{\circ}\text{C}$  (1400)، وأيضاً تكون قيمة الكلس الحر موافقة للمواصفة الأوروبية عند نسب

نسبة الاستبدال (%)	نسبة الكلس الحر (%)	درجة حرارة الحرق ( $^{\circ}\text{C}$ )	زمن الحرق (min)
50	1.87	1400	60
60	1.44	1400	60
70	2.00	1300	60
	1.60	1350	
	0.93	1400	
80	1.55	1300	60
	1.22	1350	
	0.70	1400	
90	1.10	1300	60
	0.94	1350	
	0.53	1400	
100	0.65	1300	60
	0.53	1350	
	0.31	1400	

تظهر النتائج الموجودة في الجدول رقم (٧) و(٨) والأشكال رقم (٤) و(٥) و(٦) و(٧). أن قيم الكلس الحر تنخفض بزيادة نسبة استبدال الحجر الكلسي في تركيب المواد الأولية لطحين الفرن المستخدم لإنتاج كلينكر إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي وأيضاً تنخفض قيم الكلس الحر بزيادة درجة حرارة الحرق وبزيادة زمن الحرق.

ولكن أفضل قيمة للكلس الحر حسب المواصفة الأوروبية ومن الناحية العملية لتشكيل كلينكر الإسمنت يجب أن تكون ضمن المجال % (0.8-1.5) ومسموح كحد أعظمي % (2)، لذلك اخترنا أربع عينات من الجدول رقم (٨) وهذه العينات هي:

• ثلاث عينات عند نسب الاستبدال % (100-90-80) وذلك عند درجة الحرارة  $^{\circ}\text{C}$  (1300) ، حيث تم إعطاء الكلينكر الناتج عن الحرق لهذه العينات التسميات التالية على الترتيب - (OSPC 100%) (OSPC 80%-31)، (OSPC 90%-32)، (OSPC 100%-33).

Sample	Clinker	Gypsum
OPC	96.00	4.00
OSPC 80%-31	96.00	4.00
OSPC 90%-32	96.00	4.00
OSPC 100%-33	96.00	4.00
OSPC 90%-76	96.00	4.00

• عينة عند نسبة الاستبدال % (90) وذلك عند درجة الحرارة  $^{\circ}\text{C}$  (1350) ، حيث تم إعطاء الكلينكر الناتج عن الحرق لهذه العينة التسمية (OSPC 90%-76) .

وتم اختيار هذه العينات لإنخفاض درجة حرارة الحرق للحصول على كلينكر إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي للحصول على أكبر قدر ممكن من توفيره للطاقة المصروفة على تصنيع كلينكر الإسمنت، حيث تم تصنيع

مع العلم أننا حصلنا على كلينكر الإسمنت البورتلندي القياسي (OSPC) من حرق العينة % (0) التي لا تحتوي على السجيل الزيتي، عند درجة الحرارة  $^{\circ}\text{C}$  (1500) والزمن (60) min.

الجدول رقم (٩): النسب المئوية لتحضير عينات الإسمنت من الكلينكر الناتج عن عملية الحرق >

Sample	Residue 45 $\mu\text{m}$	Residue 90 $\mu\text{m}$	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Free Lime (%)
OPC	10.20	0.90	3.17	3590	0.98
OSPC 80%-31	11.33	1.40	3.20	3450	1.84
OSPC 90%-32	11.56	1.65	3.18	3550	1.38
OSPC 100%-33	12.23	1.86	3.17	3580	1.00
OSPC 90%-76	12.78	2.00	3.16	3600	0.96

الجدول رقم (١٠): الخواص الفيزيائية لعينات الكلينكر الناتج عن عملية الحرق.

Oxide(%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	L.O.I
<b>OPC</b>	20.35	5.13	3.98	63.95	2.59	1.85	0.49	0.54	0.02	0.10
<b>OSPC 80%-31</b>	20.60	4.87	3.84	64.35	2.55	1.69	0.45	0.58	0.02	0.05
<b>OSPC 90%-32</b>	20.65	4.92	3.84	64.27	2.55	1.79	0.46	0.57	0.02	0.04
<b>OSPC 100%-33</b>	20.70	4.95	3.84	64.10	2.56	1.83	0.48	0.58	0.02	0.05
<b>OSPC 90%-76</b>	20.75	4.99	3.86	64.40	2.57	1.46	0.47	0.57	0.02	0.05

الجدول رقم (١١): المحتوى الكيميائي لعينات الكلينكر الناتج عن عملية الحرق.

$$C_3A = 2.65 Al_2O_3 - 1.69 Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.04 Fe_2O_3$$

$$LSF = 100 CaO / (2.8 SiO_2 + 1.18 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3)$$

$$SM = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

$$AM = Al_2O_3 / Fe_2O_3$$

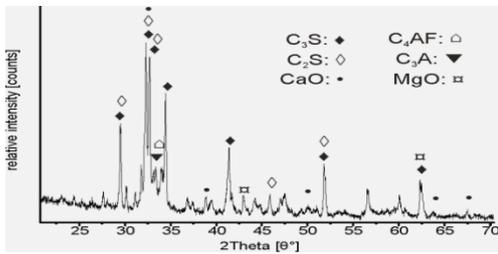
كما حسب التركيب الطوري لكلينكر إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي ومعاملته الهيدروليكية، باستخدام معادلات العالم Bogue وعلاقات المعاملات الهيدروليكية، ووضعت النتائج في الجدول رقم (12).

$$C_3S = 4.07 CaO - 7.60 SiO_2 - 6.72 Al_2O_3 - 1.43 Fe_2O_3 - 2.85 SO_3$$

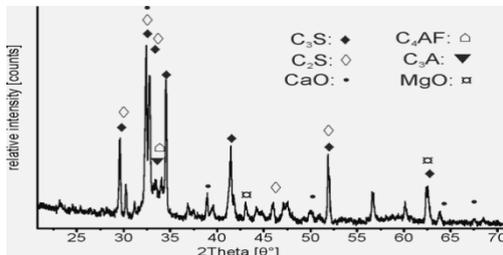
$$C_2S = 2.87 SiO_2 - 0.75 C_3S$$

Sample	التركيب الطوري (%)				المعاملات الهيدروليكية (%)		
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	LSF	SM	AM
<b>OPC</b>	56.13	16.31	6.86	12.10	96.21	2.23	1.29
<b>OSPC 80%-31</b>	54.93	17.93	6.41	11.67	95.11	2.37	1.27
<b>OSPC 90%-32</b>	55.47	17.66	6.54	11.67	95.40	2.36	1.28
<b>OSPC 100%-33</b>	55.72	17.61	6.62	11.67	95.47	2.35	1.29
<b>OSPC 90%-76</b>	56.66	17.06	6.69	11.73	95.43	2.34	1.29

الجدول رقم (١٢): التركيب الطوري لعينات الكلينكر الناتج عن عملية الحرق ومعاملته الهيدروليكية (%).



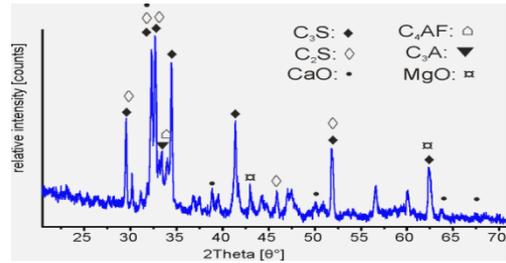
الشكل رقم (١٠): يبين طيف XRD للعينة OSPC 100%-33.



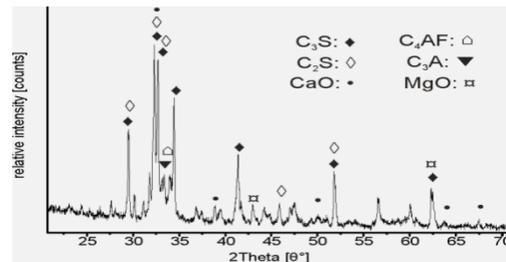
الشكل رقم (١١): يبين طيف XRD للعينة OSPC 90%-76.

كما نلاحظ من طيف XRD لعينات الكلينكر الناتج عن عملية الحرق توجد الأطوار (C<sub>3</sub>S - C<sub>2</sub>S - C<sub>3</sub>A - C<sub>4</sub>AF) وهذا يتوافق مع تحليل XRF والتركيب الطوري

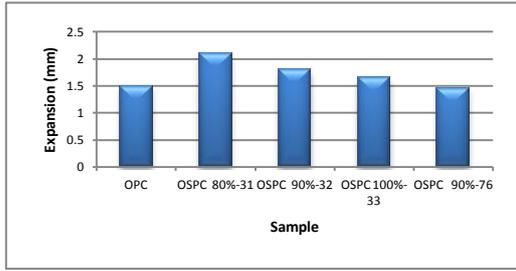
تم إجراء طيف أشعة رونتجن الإنعراجية XRD لعينات الكلينكر الناتج عن عملية الحرق المستخدم في عملية تصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي وفق الأشكال رقم (٨) & (٩) و (١٠) و (١١).



الشكل رقم (٨): يبين طيف XRD للعينة OSPC 80%-31.



الشكل رقم (٩): يبين طيف XRD للعينة OSPC 90%-32.



الشكل رقم (١٣): الثبات الحجمي لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي.

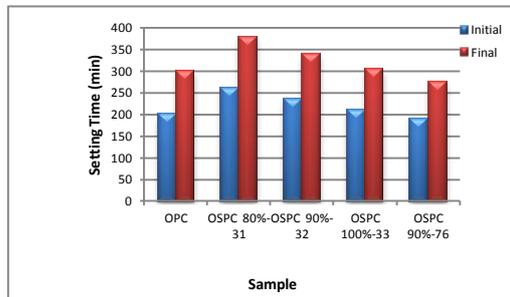
تظهر النتائج انخفاضاً تدريجياً في معدل التمدد مع ازدياد نسبة استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي (OS) في تركيب المواد الأولية لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي المستحصل عند درجة الحرارة (1350-1300) °C، يعود السبب إلى تناقص نسبة الكلس الحر مع زيادة نسبة استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي (OS) في تركيب المواد الأولية الذي يتحول إلى هيدروكسيد الكالسيوم ذات الجزيئة الأكبر من جزيئة أكسيد الكالسيوم. والجددير بالذكر أن قيم الثبات الحجمي لجميع العينات المدروسة بقيت ضمن الحدود المسموح بها وفق المواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1).

#### سلوك التجمد

بعد تحديد نسبة إضافة الماء (W/C) لسلسلة عينات الإسمنت المحضرة أجريت دراسة زمن بداية ونهاية التجمد باستخدام جهاز إبرة فيكات الآلي، يوضح الجدول رقم (١٥) والشكل رقم (١٤) النتائج الحاصلة.

Sample	Setting Time (min)	
	Initial	Final
OPC	200	300
OSPC 80%-31	260	380
OSPC 90%-32	235	340
OSPC 100%-33	210	305
OSPC 90%-76	190	275

الجدول رقم (١٥): سلوك التجمد لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي.



الشكل رقم (١٤): سلوك التجمد لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي.

تظهر النتائج أن عملية ازدياد نسبة استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي (OS) في تركيب المواد الأولية لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي المستحصل عند درجة الحرارة (1350-1300) °C، تؤدي إلى تسرع في

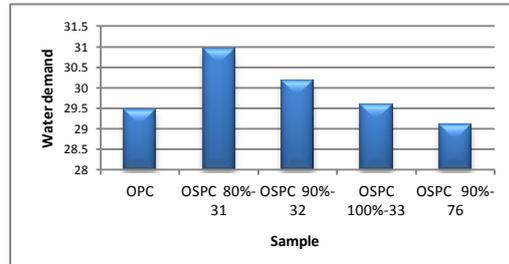
لعينات الكلينكر المنتج في تصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي.

#### الخواص التقنية لإسمنت السجيل الزيتي البورتلندي القوام القياسي:

تم إجراء اختبار القوام القياسي للعينات لمعرفة كمية الماء اللازمة لإجراء اختبارات الأخذ والتمدد عليها، يبين الجدول رقم (١٣) والشكل رقم (١٢) نتائج تحديد قيم نسبة الماء القياسية لسلسلة عينات الإسمنت المحضرة.

Sample	Water Demand %
OPC	29.45
OSPC 80%-31	30.95
OSPC 90%-32	30.19
OSPC 100%-33	29.60
OSPC 90%-76	29.10

الجدول رقم (١٣): نتائج تحديد القوام القياسي لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي.



الشكل رقم (١٢): القوام القياسي لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي.

واعتماداً على هذه النتائج نلاحظ أنه تتناقص نسبة الماء تدريجياً مع زيادة نسبة استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي (OS) في تركيب المواد الأولية لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي المستحصل عند درجة الحرارة (1350-1300) °C، ويعود السبب في ذلك إلى أن تناقص نسبة الكلس الحر مع زيادة نسبة استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي (OS) في تركيب المواد الأولية الذي يخفض من نسبة الماء المضافة، وتبقى نسبة الزيادة متقاربة بالرغم من تزايد نسبة الإضافة. ومع ذلك نلاحظ أن نسبة الماء تبقى ضمن الحدود المسموح بها وفق المواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1).

#### الثبات الحجمي

تمّ تحديد قيم الثبات الحجمي لسلسلة عينات الإسمنت المحضرة باستخدام جهاز لوشاتوليه. يوضح الجدول رقم (١٤) والشكل رقم (١٣) قيم التمدد الحاصلة.

Sample	Expansion (mm)
OPC	1.50
OSPC 80%-31	2.10
OSPC 90%-32	1.80
OSPC 100%-33	1.65
OSPC 90%-76	1.46

الجدول رقم (١٤): نتائج ثباتية الحجم (التمدد) لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلندي.

تم صب عينات الإسمنت المحضرة 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 تصلب قياسية (2-7-28-90) day. يوضح الجدول رقم (16) والشكل رقم (15) نتائج مقاومة الإنضغاط والإنعطاف لسلسلة عينات الإسمنت المحضرة.

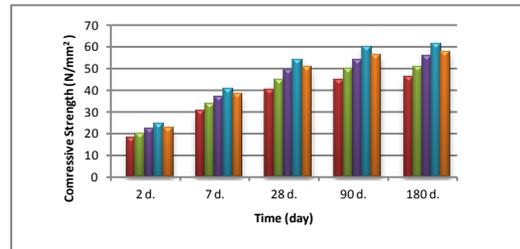
عملية التصلب ويعود السبب إلى ارتفاع قيمة البلين أي النعومة للإسمنت المحضر، ومع ذلك تبقى القيم في الحدود المسموح بها وفق المواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1).

### مقاومة الإنضغاط والإنعطاف:

Sample	Compressive Strength (N/mm <sup>2</sup> )				
	2 d.	7 d.	28 d.	90 d.	180 d.
OPC	22.80	38.10	50.80	56.15	57.65
OSPC 80%-31	18.25	30.48	40.45	44.90	46.10
OSPC 90%-32	20.00	33.52	44.70	49.45	50.75
OSPC 100%-33	22.10	36.88	49.20	54.20	55.80
OSPC 90%-76	24.30	40.56	54.00	59.75	61.35

الجدول (١٦): نتائج مقاومة الإنضغاط لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي.

ويوضح الجدول رقم (17) والشكل رقم (16) نتائج مقاومة الإنضغاط والإنعطاف لسلسلة عينات الإسمنت المحضرة.



الشكل رقم (١٥): مقاومة الإنضغاط لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي.

Sample	Flexural Strength (N/mm <sup>2</sup> )				
	2 d.	7 d.	28 d.	90 d.	180 d.
OPC	5.65	6.20	7.40	7.85	7.90
OSPC 80%-31	4.52	4.95	5.90	6.25	6.32
OSPC 90%-32	4.95	5.35	6.50	6.90	6.95
OSPC 100%-33	5.45	6.00	7.20	7.59	7.65
OSPC 90%-76	5.95	6.65	7.85	8.33	8.45

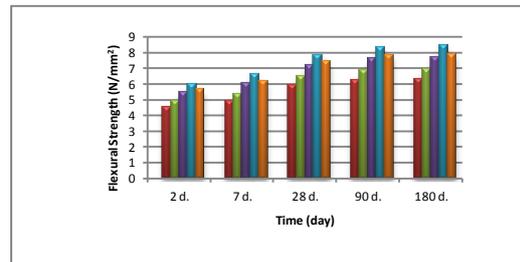
الجدول (١٧): نتائج مقاومة الإنعطاف لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي.

إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي.  
٢-تزداد مقاومة الإنضغاط لعينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي (OSPC) تدريجياً عند زيادة نسبة استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي في تركيب المواد الأولية لطحين الفرن، وكذلك بزيادة درجة حرارة الحرق وعند جميع أعمار التصلب، ويعود السبب لانخفاض نسبة الكلس الحر نتيجة الاستبدال المتزايد.

٣-وصل المعدل الوسطي لازدياد مقاومة الإنضغاط لعينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي (OSPC) إلى % (9.9).

٤-تزداد مقاومة الإنعطاف لعينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي (OSPC) تدريجياً مع تقدّم عمر التصلب، ويعود السبب لما ورد في مقاومة الإنضغاط.

٥-تزداد مقاومة الإنعطاف لعينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي (OSPC) تدريجياً عند زيادة نسبة استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي في تركيب المواد الأولية لطحين الفرن، وكذلك بزيادة درجة حرارة الحرق وعند جميع أعمار التصلب.



الشكل رقم (١٦): مقاومة الإنعطاف لسلسلة عينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي.

واعتماداً على النتائج التجريبية السابقة فإنه عند ازدياد نسبة استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي (OS) في تركيب المواد الأولية لتصنيع إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي المستحصل عند درجة الحرارة (1350-1300)°C، نلاحظ ما يلي:

١-تزداد مقاومة الإنضغاط لعينات إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي (OSPC) تدريجياً مع تقدّم عمر التصلب. ويعود السبب في ذلك لحدوث التفاعلات المتأخرة لمكونات

اللازم لإتمام عملية الحرق min (15). والذي بدوره يخفض استهلاك الوقود اللازم لعملية الحرق، مما يؤدي إلى المحافظة على البيئة سليمة، ويحافظ على الغلاف الجوي المحيط بنا وبدون أن يحصل تدهور ملحوظ في الخواص التقنية للإسمنتات المنتجة، وتبقى ضمن الحدود المسموح بها وفقاً للمواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1).

٥- يشكل استبدال ١٠٠% من الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي (Oil Shale) لإنتاج الإسمنت البورتلاندي مع بقاء الخواص ضمن حدود المواصفة وقرأ اقتصادياً كبيراً في صناعة الإسمنت لتخفيض تكلفة وزمن الإنتاج.

٦- يشكل استهلاك هذه الكمية الكبيرة من حجر السجيل الزيتي (Oil Shale) في إنتاج الإسمنت البورتلاندي خطوه هامة نحو استخدام الطاقات الرديفة في هذه الصناعة، عوضاً عن استخلاص النفط من أحجار السجيل الزيتي وصرफها على شلعة فرن الحرق، فإنه يمكن الاستفادة مباشرة من النفط المرافق للسجيل الزيتي في تخفيض درجة حرارة الفرن أثناء عملية حرق المواد الأولية وتشكيل الكلينكر.

#### References:

السجيل الزيتي جيولوجية وانتشار رسوبياته في القطر العربي السوري (١٩٨٥).

بعلبكي محمد، (١٩٨٥) السجيل الزيتي جيولوجية وانتشار رسوبياته في القطر العربي السوري. المجلة الجيولوجية السورية، تصدرها المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية، العدد التاسع، ١٧-٥.

Al-Massaid, H., Khedaywi, T., Smadi, M., Properties of Asphalt-Oil Shale Ash Bituminous Mixture Under Normal and Freeze-Thaw Conditions. TranspRes Record (1989). 1228:54-62.

Bentur, A., Bon-Bassat, M., Grinberg, T., Properties and Application of Oil Ash. Spec ACI Publ (1985). 91(37):779-802.

Baum, H., Bentur, A., Soroka, I., Properties and Structure of Oil Shale Ash Pastes; II: Mechanical Properties and Structure. Cem Concr Res (1985). 15(3):391-400.

Baum, H., Soroka, I., Bentur, A., Properties and Structure of Oil Shale Ash Pastes; I: Composition and Physical Features. Cem Concr Res (1985). 15(2):303-14.

Bentur, A., Grinberg, T., Cementing Properties of Oil Shale Ash; II: Moist Curing of Cast and Compacted Samples. Cem Concr Res (1981). 11:175-82.

Bentur, A., Grinberg, T., Cementive Properties of Oil Shale Ash; I: Effect

يعود سبب ازدياد مقاومة الإنضغاط والإنعطاف إلى انخفاض نسبة الكلس الحر مع زيادة نسبة الإستبدال وزيادة درجة حرارة الحرق والزمن. تبقى قسيم مقاومة الإنضغاط والإنعطاف ضمن الحدود المسموح بها وفق المواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1).

#### الاستنتاجات:

بيّنت نتائج الدراسة المخبرية المنجزة على استخدام السجيل الزيتي المحلي السوري الذي يقع في الجنوب الشرقي من حلب بمسافة ١٠٣ Km في منطقة خناصر - رجم الصوان وهي منطقة ذات امتداد كبير حيث تبلغ مساحة الموقع ما يقارب ١٥٠ Km<sup>2</sup> اعتباراً من جنوب محمية العظامي. تتراوح سماكة الغطاء فوق السجيل الزيتي ما بين (٤٣-٢٣) m وهي من أقل السماكات، فيما تراوحت سماكة طبقة السجيل الزيتي ما بين (٦٥-٢٤٥) m:

١- بأنه يمكن الاستفادة من وجود كميات كبيرة من حجر السجيل الزيتي في منطقة خناصر بحلب التي تقدر بنحو ٣٧ مليار طن وبسماكات تصل إلى ٢٤٠ m حيث تحتوي مواداً زيتية جيدة مع انخفاض نسبة الكبريت فيها، كبديل جزئي أو كلي عن الحجر الكلسي لإنتاج إسمنت السجيل الزيتي البورتلاندي (OSPC)، دون أن يحصل تدهور ملحوظ في الخواص التقنية للإسمنت المنتج والمحددة في المواصفة القياسية الأوروبية (EN 197-1).

٢- بلغت مقومات الإنضغاط عند نسب الإستبدال التالية: % (100، ٩٠، 80) من إستبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي في تركيب المواد الأولية لطحين الفرن والمحروق عند درجة الحرارة °C (1300) والزمن (45)min. عند عمر (28) يوماً القيم التالية:  $N/mm^2$  (40.45، 44.70، 49.20) على التوالي. وبالتالي يصنّف هذا النوع من الإسمنت البورتلاندي Cement Portland وفقاً لما ورد في المواصفة القياسية الأوروبية EN 197-1 لعام (2000) كما يلي:

عند نسبة الإستبدال OSPC 80%-31: (80%)  
CEM I / 32.5  
عند نسبة الإستبدال OSPC 90%-32: (90%)  
CEM I / 42.5  
عند نسبة الإستبدال OSPC 100%-33: (100%)  
CEM I / 42.5

٣- بلغت مقومات الإنضغاط عند نسب الإستبدال التالية: % (٩٠) من إستبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي في تركيب المواد الأولية لطحين الفرن والمحروق عند درجة الحرارة °C (1350) والزمن (45)min. عند عمر (28) يوماً القيم التالية:  $N/mm^2$  (54.00). وبالتالي يصنّف هذا النوع من الإسمنت البورتلاندي Cement Portland وفقاً لما ورد في المواصفة القياسية الأوروبية EN 197-1 لعام (2000) كما يلي:

عند نسبة الإستبدال OSPC 90%-76: (90%)  
CEM I / 42.5

٤- يؤدي استبدال الحجر الكلسي بالسجيل الزيتي المحلي بنسب % (٨٠-٩٠-١٠٠)، إلى تخفيض درجة حرارة حرق المواد الأولية المستخدمة في إنتاج الإسمنت البورتلاندي °C (٢٠٠) وكذلك تخفض الزمن

- TranspRes Record (1975). 549:47–54.
- Kalle Kirsimäe, (2006)- Mineral Composition of Semi-Coke Deposits at Viru Keemia Shale-Oil Plant, Kohtla-Järve. University of Tartu Institute of Geology , 5-8.
- Taylor, H.F. (1964). –The Chemistry of Cement, Vol I, Scotland, pp:313-370.
- Taylor, H.F. (1964). –The Chemistry of Cement, Vol II, Scotland, pp:289-310.
- The Chemistry of Cement Vol I- Vol II - 1964, Mineral Composition of Semi-Coke Deposits at Viru Keemia Shale-Oil Plant-(2006).
- The european standard, E.N. 196-6. (1992). Methods of testing cement-Part 6: Determination of fineness.
- X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals-(1997).
- of Burning Method and Temperature. Cem Concr Res (1980). 10:799–807.
- Cementing Properties of Oil Shale Ash-(1981). Cementive Properties of Oil Shale Ash-1980, Investigation of the Feasibility of Spent Oil Shale as Road Construction Material-1975, Properties and Application of Oil Ash-1985, Properties and Structure of Oil Shale Ash Pastes-1985, Properties of Asphalt-Oil Shale Ash Bituminous Mixture Under Normal and Freeze-Thaw Conditions-1989.
- Duane, M. and Robert, C. (1997) – X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, pp:298-329.
- Gromko, G.J. A Preliminary Investigation of the Feasibility of Spent Oil Shale as Road Construction Material.

## **Manufacture of portland oil shale cement and technical properties the study**

Abdullah Watti, Mohamad Samou Alnajjar, Mohamed Habbaba \*  
Dept, Of Chemistry,. Faculty of Science, University of Aleppo  
\* Postgraduate Student (PHD)

### **Abstract**

this research studied the manufacture of Portland oil shale cement (OSPC) from one of the wells located in the south-east of the Aleppo city which far ( 103 Km) from Khanasser - Rjam Al Sawan, The area of Location where nearly (150 Km<sup>2</sup>), By replacement the limestone in the mix of raw materials for the manufacture of cement with local oil shale in different rate: %(10-20-30-40-50-60-70-80-90-100). Then the feasibility of burning and the technical properties of prepared cements were studied. the results showed that replacement (80-90-100) % Of limestone with local oil shale , Lead to reduce (200) °C in the burning temperature of the raw materials which used in the production of Portland cement, and As well as reduce the amount of time (25%) to complete the burning process. And that reduce the consumption of required fuel for the burning process, thus, Keeps the environment clean, and remain within the permissible limits according to the European standard (EN 197-1).

**Key word:** Oil Shale, Portland Oil Shale Cement, Portland Cement.