جامعة الموصل
كلية العلوم

دراسة التغاير المعدني والكيميائي لمزيج المواد الخام وكلنكر الأسمنت والأسمنت المقاوم للكبريتات وتقييم أسمنت آبار النفط المنتجة في معمل أسمنت الحدباء

صفاء رجب محمد خلف الجبوري

رسالة ماجستير

علوم الأرض / جيوكيمياء

بإشراف
المدرس الدكتورة
ساهره محمد عثمان المعاضيدي

1442 هـ

2021 م

المستخلص

تم جمع 38 نموذجاً (6 نماذج معجون مزيج المواد الخام، 9 نماذج كلنكر الأسمنت، 9 نماذج أسمنت مقاوم للكبريتات و7 نماذج لكل من أسمنت آبار النفط صنف B و G) على مدى أربعة أشهر من خط إنتاج معمل أسمنت الحدباء في ناحية حمام العليل جنوب مدينة الموصل والذي يعمل بطريقة الإنتاج الرطبة. خضعت نماذج الدراسة إلى التحليل المعدني بجهاز حيود الاشعة السينية XRD والتحليل الكيميائي بجهاز الأشعة السينية الوميضية XRF والطرائق الكيميائية الوزنية التسحيحية، ونماذج الكلنكر الى الدراسة البتروغرافية بمجهر الضوء المنعكس وإستعمال محاليل الحفر Etching. فضلاً عن إستحصال نتائج الفحوصات للخواص الفيزيائية (النعومة بطريقة بلين FNB والمناخل FNS ونسبة الماء الى الأسمنت W/C ووقت التجمد (الإبتدائي SI والنهائي SF) والثبات SN بطريقة الاوتوكليف ومقاومة الإنضغاط CS)، للأسمنت بأنواعه الثلاثة المدروسة، وبحسب متطلبات المواصفة القياسية العراقية رقم (5). وكذلك إستحصال نتائج الفحوصات للخواص الفيزيائية (نسبة ماء الخلط MW والنعومة FNB وكثافة المعجون SID ووقت التثخين THT ومحتوى المائع الحر FFC ومقاومة الانضغاط CS وكثافة الأسمنت الجافة DCD) لأسمنت آبار النفط صنف B و G المدروس وبحسب متطلبات مواصفات معهد النفط الأمريكي API-10A. يهدف البحث إلى دراسة التغاير المعدني والكيميائي في النماذج المدروسة وتقييم خواص أسمنت آبار النفط صنف B و G على وفق متطلبات المواصفة القياسية المعتمدة.

أظهرت الدراسة المعدنية عدم وجود تغاير كبير في المحتوى المعدني لنماذج النوع الواحد للنماذج المدروسة، والإختلاف هو في نسبة المعادن حيث يحتوي مزيج المواد الخام على معدن الكلسايت والكوارتز بشكل رئيسي. وأظهرت الدراسة المعدنية للكلنكر والأسمنت والدراسة البتروغرافية للكلنكر إحتوائهم على نوعين من طور الألايت C3S، المستقر (النقي) ذو النظام البلوري الأحادي الميل، وغير المستقر (غير النقي) ذو النظام البلوري الثلاثي المحتوي على المكتنفات (من طور البيلايت والأطوار البينية والكلس الحر). فضلاً عن طور البيلايت C2S ومن نوع الأشكال β, α and ᾱ والتي تظهر تحت المجهر بشكل بلورات مدورة تحتوي على خطوط أو رقائق ناتجة عن تحولات الأشكال المتعددة. إضافة إلى طور الألومينيت نوع C3A، C12A7 والنوع القلوي المحتوي على Na، علاوة على طور الفيرايت نوع C4AF و C2F، ولم يتم تمييز طور الالومينيت والفيرايت تحت المجهر بشكل واضح وكان على الأغلب بشكل طور الزجاج ذي التبلور الناعم أو المخفي. ولوحظ وجود تجمعات من الأطوار السليكاتية (الألايت والبيلايت) وقد تشير إلى عدم تجانس مزيج المواد الخام المستعمل لإنتاج الكلنكر.

أشارت الدراسة الكيميائية إلى أن محتوى معظم المكونات الرئيسة (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, SO_3, Na_2O, K_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5, Cl and LOI) لمزيج المواد الخام والكلنكر والأسمنت بأنواعه الثلاثة متقاربة بين نماذج النوع الواحد للنماذج المدروسة، وتكون مطابقة لحدود المواصفات المقترحة

من قبل بعض الباحثين بإستثناء محتوى (K_2O and Fe_2O_3). في حين تتباين العناصر الثانوية والاثرية (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba and Pb) في محتواها بحسب محتوى المعادن التي توجد فيها. لوحظ وجود تقارب بين المحتوى الكيميائي للكلنكر المتوقع المحسوب نظرياً من التحليل الكيميائي لمزيج المواد الخام المدروس والكلنكر الفعلي المنتج في معمل الأسمنت المدروس. تشير نتائج حساب بعض المعاملات (عامل الإشباع الكلسي LSF ومعامل السليكا SM ومعامل الألومينا AM) من التحليل الكيميائي للنماذج المدروسة إلى وجود إستقرار نسبي في محتوى مزيج المواد الخام والأسمنت المنتج في معمل الأسمنت المدروس.

إستنتجت الدراسة أن نتائج المتطلبات الكيميائية للأسمنت المدروس بأنواعه الثلاثة مطابقة لحدود المواصفة القياسية العراقية رقم (5، 1984) والمعدلة لعام (2019) بإستثناء محتوى طور C3A يكون أكثر من الحد المطلوب. بينما نتائج المتطلبات الفيزيائية للإسمنت المدروس بأنواعه الثلاثة متقاربة في قيمها ومطابقة لحدود المواصفة القياسية العراقية رقم (5، 1984).

أما نتائج المتطلبات الكيميائية والفيزيائية لأسمنت آبار النفط، فهي مطابقة لحدود مواصفات معهد النفط الأمريكي (API 10A, 2010) ولنوع الأسمنت متوسط المقاومة للكبريتات MSR وللصنف B وG بإستثناء قيم محتوى طور C3S ومكافئ القلويات Na_2OEQ لصنف G غير مطابقة للحدود المطلوبة في هذه المواصفة. إن نقصان محتوى طور C3S ربما بسبب الخزن السيء الذي يؤدي الى تحلل هذا الطور. أما زيادة محتوى مكافئ القلويات فبسبب إحتواء الجبسوم المضاف على القلويات أو خلل في عمل وحدة المجرى الجانبي by-pass للتقليل من القلويات.

Abstract

Thirty-eight samples (6 raw material mix slurry samples, 9 cement clinker samples, 9 sulfate-resistant cement samples, and 7 samples for each of class B and G oil well cement) collected over a period of four months from the production line of Al-Hadbaa cement plant in Hammam Al-Alil district, south of Mosul city, which operates in the wet production method.

The studied samples subjected to mineralogical analysis by X-ray diffraction device, chemical analysis by X-ray fluorescence device, chemical gravimetric, titrimetric methods, and clinker samples to Petrographical study using reflected light microscope and using etching solutions. As well as, obtaining the tests results for the physical properties (fineness by Blaine method FNB and sieves FNS, water-cement ratio W/C, setting time (initial SI and final SF), soundness SN by autoclave method, and compressive strength CS), for the studied three types cement, and according to the requirements of the Iraqi Standard Specification No. (5). Also, obtaining the tests results for the physical properties (mixing water % MW, fineness FNB , slurry density SlD, thickening time THT, free fluid content FFC, compressive strength CS, and dry cement density DCD), for the studied oil-well cement, class B and G, and according to the requirements of the specifications of the American Petroleum Institute (API 10A). The research aims to study the mineral and chemical variation in the studied samples and evaluate the properties of oil well cement, class B and G, according to the requirements of the approved standard specification.

The mineralogical study showed that there was no significant variation in the mineral content of the samples of one type of the studied samples, and the difference is in the percentage of minerals, where the raw material mix contains mainly calcite and quartz mineral. The mineralogical study of clinker and cement, and the Petrographical study of the clinker showed that contains two types of alite phase C3S, stable (pure) with a monoclinic crystal system and unstable (impure) of the trigonal crystal system contains the inclusions (of the belite phase, interstitial phases and free

lime). In addition, the belite phase C2S of the types β, α, and ᾱ, which appears under the microscope as rounded crystals containing striations or lamellae resulting from the polymorphic transformations. As well as the aluminate phase type C3A, C12A7 and the alkaline type containing Na, in addition to the ferrite phase type C4AF and C2F. The phase of aluminate and ferrite was not clearly distinguished under the microscope and was mostly in the form of the fine or cryptocrystalline glass phase. It noticed the presence of clusters of silicate phases (alite and belite), which may indicate to the nonhomogeneity of the raw material mix that used for the production of clinker.

The chemical study indicated that the content of most of the major components (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, SO_3, Na_2O, K_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5, Cl, and LOI) of the raw material mix, clinker and cement of its three types are converged between the one-type samples for the studied samples. It be identical to the limits of specifications proposed by some researchers, except the content of (K_2O and Fe_2O_3). While the minor and trace elements (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba and Pb) vary in their content according to the content of the minerals in which they find. It was observe that there is a closeness between the chemical content of expected clinker, theoretical calculated from the chemical analysis of the studied raw material mix, and the actual clinker produced in the studied cement plant. The results of calculating some moduli (lime saturation factor LSF, silica modulus SM and alumina modulus AM) from the chemical analysis of the studied samples indicate that there is relative stability in the content of the raw mix and produced cement in the studied cement plant.

The study concluded that the chemical requirements results of the studied cement of its three types are conformity to the limits of the Iraqi Standard Specification No. (5, 1984) and modified for the year (2019), except the C3A phase content is more than the required limit. While the physical requirements results of the studied cement of its three types are converged in their values, and are conformity to the limits of the Iraqi Standard Specification No. (5, 1984).

As for, the chemical and physical requirements results of oil well-cement, are conformity to specifications limits of American Petroleum Institute (API 10A, 2010), for the cement type, moderate sulfate-resistant cement for class B and G, except the values of C3S phase and alkali equivalent (Na_2OEQ) content of class G not identical to the required limits in this specification. The decrease in the content of the C3S phase is probably due to the bad storage that leads to the decomposition of this phase. As for the increase in the content of the alkali equivalent is due to the added gypsum containing the alkali or a defect in the work of the by-pass unit to reduce the alkali.

University of Mosul

College of Sciences

Study of the mineral and chemical Variation of raw materials mix, Cement clinker, sulphate-resistant cement and Evaluation the oil-well cement produced in Al-Hadbaa cement plant

Safaa Rejeb Mohammed Khalf Al-Jubouri

M. Sc. Thesis

Geology / Geochemistry

Supervised by

Lecturer Doctor

Sahra Mohammed Othman Al-Maadhidee

2021A. D. **1442 A. H**