

تحضير مادة رابطة مقاومة للحوامض اللاعضوية باستخدام صخور

الكوارتزيت العراقي

وليد يونس العبيدي

مركز التحسس النائي

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2009 / 3 / 12 ؛ تاريخ القبول 2009 / 8 / 16)

الملخص

تناول هذا البحث دراسة امكانية تحضير مادة رابطة مقاومة للحوامض اللاعضوية من مواد متوفرة محليا في العراق لاستخدامها في معالجة التكسرات والتشققات الحاصلة في أحواض المعالجات الحامضية ولتطبيق الأجهزة الكيماوية فضلاً عن اعتباره كنوع من المونة الحامضية والتي من الممكن ان تستخدم في عمل البلاطات وربط أنواع الطابوق المقاوم للحوامض كمادة رابطة وفي عمل البطانات الحامضية لافران الصهر.

تم التركيز على مواد أولية متوفرة محليا شملت صخور الكوارتزيت البيضاء المتواجدة بنسب واحتياطيات مناسبة في مناطق مختلفة من شمال العراق فضلاً عن استخدام مادة سليكات الصوديوم او ما يسمى بماء الزجاج (Water Glass) والمنتج في معمل زجاج الرمادي.

تضمن البحث الحالي العديد من المراحل وصولاً الى تحديد نسب الظروف لانتاج هذا النوع من المواد الرابطة المقاومة للحوامض (الاسمنت الحامضي كما ورد في بعض الادبيات) حيث ركز الجانب العملي على تهيئة المواد الأولية والتي شملت صخور الكوارتزيت لتحضير حشوات (مواد مالئة) بحجوم حبيبية تتراوح بين (50-300) مايكرون من خلال عمليات السحق والتكسير والطحن والتصنيف الحجمي فضلاً عن تهيئة الخلطات المختلفة اعتماداً على النسب المعتمدة في هذا المجال واجراء الاختبارات والفحوصات المختلفة فضلاً عن دراسة تأثير درجة تركيز الحوامض المختلفة، فترة الاغمار، درجة الحرارة على مجمل صفات الخلطات للنماذج المحضرة، وخلصت الدراسة إلى ان نسب المقادير المعتمدة تمثلت بنسب المكونات الصلبة :

: السائلة بـ (2 : 1) وكالاتي :

ماء الزجاج (Water Glass) : 22 - 25 جزء

حشوه من الكوارتزيت : 40 - 45 جزء

فلوسليكات الصوديوم : 4 - 7 جزء

الكلمات المفتاحية: الكوارتزيت، البطانة الحامضية، الحوامض اللاعضوية، ماء الزجاج .

Preparation of Non-Organic Acids Resistant Binder by Using Iraqi Quartzite Rocks

Waleed Y. Al-Ubaide
Remote Sensing Center
Mosul University
waleed_1960@hotmail.com

ABSTRACT

The present study discusses the possibility of preparing a type of acids-resistant binder to inorganic acids from materials available in Northern Iraq, to be used in the treatment of cracks that occur in the vats or containers of acid treatment, and may also be considered as a kind of acidic mixture, or paste, that bind types of acids resistant-brick as cementing material.

This work has been focused on the available raw materials such as white Quartzite rock found in appropriate amounts in various parts of Iraq besides to the use of Sodium Silicate (Water Glass) manufactured at Ramadi Glass Factory.

The current research comprises several stages in order to identify the most appropriate conditions for the production of this type of substance (acid proof cement), where the practical side deals with the preparation of raw materials used in the manufacture of this kind of substances.

We selected Quartzite rock to prepare filling materials (fillers), of sizes ranging from (50-300) micron after crushing, grinding, milling and size classification, as well as preparation of samples of cement consisting of different percentages of constituents, and study the impact of the degree of concentration of different acids, the sinking time, and the temperature on the overall qualities of samples prepared with a view to the most appropriate mixtures approved for this purpose.

It was concluded that the most appropriate amounts of the approved mixtures that were components of the solid / liquid ratio (2: 1) and as follows:

- Sodium Silicate (Water Glass): 22 -25 part.
- Silicate powder (Quartzite): 40 -45 part.
- Na-Fluro Silicate (Na_2SiF_6): 4-7 part.

Keywords: Acids resistant-Binder, Non-Organic Acids, Quartzite, and Water glass.

المقدمة

يوجد العديد من المواد الاسمنتية والتي لها استخدامات خاصة مثل اسمنت الألومينا واسمنت خبث الحديد، الاسمنت الطبيعي، فضلاً عن أنواع خاصة من الاسمنت البورتلاندي مثل : سمنت البورتلاندي الاعتيادي، الاسمنت المعتدل حرارة التصلب، الاسمنت البورتلاندي سريع التصلب والاسمنت المقاوم

للكبريتات، كما وتوجد انواع مختلفة من الاسمنت الخاص أو المقاوم للتآكل أو المقاوم للحوامض المختلفة *Acid Proof Cement* (رمضان واخرون, 1991) وهناك انواع اخرى من الاسمنت مثل الجبس واللايم وهي مواد اسمنتية غير هيدروليكية (Moore and Moore,1958) في البحث الحالي استخدمت كلمة المادة الرابطة المقاومة للحوامض لتعبر عن نوع من الاسمنت الرابط بهيئة سمنت مقاوم للحوامض اللاعضوية (Acid- proof cement) كما ورد في عدد من المصادر .

تطورت خلال العقود المختلفة من القرن الماضي العديد من المواد الرابطة المقاومة لفعل التآكل بالحوامض اللاعضوية وفيما يلي عرض موجز لهذه الأنواع ومكوناتها:

- أمكن تحضير تركيبية من البطانة الحامضية بهيئة اسمنت مقاوم للحوامض ملائمة لمعالجة التشققات في الحاويات الفلزية المقاومة للحوامض من خلال خلط " ماء الزجاج " (400) جزء مع سبيكة بهيئة مسحوق ناعم مكونة من SiO_2 (85 %) و Fe (15 %) بنسبة (800) جزء ومسحوق طين مكون من (150) جزء مع (50) جزء من مادة صوديوم فلوروسليكات (Anton,1932) Na-Fluro silicate .
- تحضير مادة رابطة اسمنتية مقاومة للحوامض تستخدم في عمل بطانات للحاويات الخاصة بالمعالجات الكيميائية من خلال رص القطع أو الصفائح الصلدة المقاومة للحوامض مع بعضها أي يعتبر كحشوة رابطة للفراغات (Dietz and Frank,1932) وهو على نوعين :

i. حشوه رابطة مصنعة من مواد لاعضوية تتكون من مساحيق لمعادن ناعمة مقاومة للحوامض تشمل :

تستخدم بصورة مفردة أو ممزوجة مع بعضها	↑	الكوارتز النقي (رمل سليكاتي) Quartz Sand
	↓	Glass الزجاج
	↓	مسحوق الاسبستوس Asbestos Powder
	↓	سبار ثقيل Heavy Spar

والتي تخلط بنسب متساوية مع ماء الزجاج عند درجة حرارة (50° م) مع البريليوم Be كمادة رابطة.

ii. حشوه رابطة مصنعة من مواد عضوية تشمل :

تستخدم بصورة مفردة أو ممزوجة مع بعضها	↑	نوع من الشمع Wax
	↓	نوع من الصمغ Shellack
	↓	مطاط Rubber
	↓	أسفلت Asphalt

كما حضر مزيج بهيئة عجينة من خلط ماء الزجاج مع مسحوق ناعم من أكاسيد التتكتستن W- Oxides (Dietz and Frank, 1933) .

- تحضير حشوة رابطة بهيئة مادة اسمنتية مقاومة للحوامض (acid proof cement) من مزج ماء الزجاج "Water Glass" مع مسحوق ماليء مقاوم للحوامض مكون من الكوارتز والطين مع كميات قليلة من الفلوروسليكات القلوي (Neises,1974) Alkali Fluro silicate.
- كما امكن تحضير حشوة رابطة بهيئة مادة اسمنتية مقاومة للحوامض من خلط مزيج من المولايت المكلسن او خليط من الكوارتز والسليكا الدقيقة الحبيبات Micro silica مع هلام السليكا كمادة رابطة (colloidal silica sol binder) وهذه التركيبة ملائمة للعمل في محيط حامضي (Thomas,1999).
- أمكن تحضير بطانة رابطة مقاومة لفعل الحوامض لتبطين الحاويات التي تتعامل مع الحوامض من خلط ماء الزجاج، الكوارتز (مسحوق) مع أحد الأملاح الآتية :
 X_2ZrF_6 , X_2GeF_6 , X_2TaF_6 and X_2SnF_6
 حيث ان X تمثل أحد الفلزات القلوية، من دون الاشارة إلى نسب المكونات أعلاه (Dietz and Frank, 1934).

وعليه امكن تمييز نوعين من هذه المواد الرابطة المقاومة للحوامض :

النوع الأول: مادة رابطة بهيئة حشوه إسمنتية مقاومة للحوامض / نوع سليكاتي.

مادة رابطة بهيئة حشوة او بطانة مقاومة للحوامض بدرجات مختلفة التراكيز إلا أنه غير مقاوم للماء الساخن أو القلويات، من خلال خلط جزئين من المسحوق الصلب (السليكا مع عوامل مصلبة مختلفة) مع جزء واحد من مادة رابطة شملت مادة ماء الزجاج، وزمن التصلب الأولي يتراوح بين 20 دقيقة وثلاث ساعات.

النوع الثاني: مادة رابطة بهيئة حشوه إسمنتية مقاومة للحوامض / نوع الراتجات الصناعية "Synthetic Resins"

والذي يتكون من خلط (2-2.5) جزء من مسحوق ناعم مكون من (مسحوق السليكا او الكاربون- 50) 325 مايكرون مع عوامل مصلبة من مادة (Benzene Sulfonic Acid) مع جزء واحد من المادة الرابطة (المكونة من خلط ثلاث مكونات:

75% Phenol – Formaldehyde resins مع 15% Water و 20% Glycerin)، وزمن التصلب الأولي (1) ساعة عند درجة (70) مئوية.

فضلا عن دخول هذا النوع من المواد الرابطة النوع السليكاتي في صناعة حشوات الاسنان المضادة للتسوس بفعل وجود الفلور في تركيبه حيث يشكل طبقة مضادة لتأثير الحوامض (Annette et al., 2007).

تم تركيز البحث الحالي على تحضير المواد الرابطة او البطانات الحامضية من النوع السليكاتي لتوفير مادة الاولية محليا فضلا عن انخفاض كلفتة مقارنة بالنوع الثاني (العضوي) .

وتجدر الإشارة هنا إلى وجود نوع من الرمل السليكاتي الغني بالكوارتز (رمال الزجاج) بكميات واحتياطيات جيدة جدا في مناطق مختلفة من الصحراء الغربية ضمن تكوينات الكعرة، الرطبة ونهر عمر والذي يمكن ان ينجح في انتاج هذا النوع من المواد الرابطة اوالبطانات الحامضية كونه مصدرا للسليكا ولقربه من المصادر الاخرى الداخلة في صناعته، ويعود سبب استخدام مسحوق صخور الكوارتزيت في تحضير الحشوات الرابطة المقاومة للحوامض في البحث الحالي لكونه جزء من سلسلة بحوث تتعلق بتوفير عدد من المنتجات السليكاتية (المنتجات الكوارتزيتية) التي تخدم العديد من الصناعات ومنها انتاج مساحيق صاقلة للاجزاء البصرية (العدسات والمواشير) وبسعر يتجاوز \$5 للكغم الواحد قبل عام 2003، فضلا عن النجاح في استخدامه في انتاج كاربيد السيلكون وصناعة الحراريات وتحتاج العديد من القطاعات الصناعية لمثل هكذا منتج قبل عام 2003، فضلا عن ان المسحوق الذي استخدم في هذا البحث يعد كناتج عرضي لعمليات المعالجة لانتاج المنتجات أعلاه، والذي تم استخدامه بنجاح في تبطين احواض المعالجة الحامضية للمنظومة الريادية لانتاج اوكسيد الحديد الاحمر وكبريتات الحديدوز لاحدى الشركات الصناعية في العراق.

أهداف البحث

إن الغاية الرئيسية للبحث هو انتاج وتحضير مواد او حشوات رابطة مقاومة للحوامض اللاعضوية (HCl و H₂SO₄ و HNO₃) وذلك لغرض معالجة النضوحات الحاصلة في خزانات المعالجات الكيماوية نتيجة للتكسرات والتشققات، كما ويمكن استخدامه لصنع بطانات خاصة لأجهزة المعالجات الكيماوية، فضلاً عن استخدامه كمونة حامضية لربط انواع من الطابوق المقاوم للحوامض من خلال استخدام مواد متوفرة محليا والتي شملت الصخور السليكاتية النقية (صخور الكوارتزيت البيضاء) "Quartzite" لتعتبر كمادة مألثة اوحشوة "Filler" فضلاً عن استخدام سليكات الصوديوم السائلة (الصمغ السائل أو ما يسمى بـ ماء الزجاج) كمادة رابطة والتي تنتج في معمل زجاج الرمادي ومواد مساعدة على التصلب صوديوم - فلوروسليكات (Na₂SiF₆) والمنتجة محليا في معامل المنشأة العامة للفوسفات.

مراحل البحث

تضمن البحث مرحلتين اساسيتين:

- شملت المرحلة الأولى تهيئة المواد الأولية الداخلة في تحضير هذه المادة او الحشوة الرابطة المقاومة للحوامض والتي شملت صخور الكوارتزيت البيضاء من خلال عمليات التهيئة، التكسير الطحن، التصنيف الحجمي لما دون 300 مايكرون واجراء الفحوصات الكيماوية عليها(تم اجراء التحليل المعدني في مختبرات المسح الجيولوجي). فضلاً عن استخدام مادة سليكات الصوديوم السائلة أو ما يسمى بـ " ماء الزجاج " والمستخدم كمادة رابطة واستخدام مادة صوديوم - فلوروسليكات

Na_2SiF_6 المصنع محليا في مصانع الشركة العامة للفوسفات محليا كعامل مساعد على زيادة سرعة التصليب.

- المرحلة الثانية شملت تهيئة وتحضير انواع من الخلطات الرابطة بهيئة نماذج معلومة الوزن ونسب المكونات ومن النوع السليكاتي وتهيئتها للفحوصات المختبرية وصولا لأفضل التراكيز للخلطات المختلفة.

تهيئة المواد الأولية

1- المكونات الصلبة بهيئة مساحيق Powder:

تشمل هذه الفقرة مكونين { حشوة (مادة مألئة) + عوامل مصلبة } :

(A) الحشوات (المادة المألئة) Fillers :

تشكل المادة الرئيسية المكونة لخلطات المادة الرابطة المقاومة وتم اختيار صخور الكوارتزيت "Quartzite" التي تعتبر المصدر الرئيسي لمسحوق السليكا بعد اجراء عمليات المعالجة عليها، وهي من صخور التحول التماسي للصخور الرملية الكوارتزيتية Contact Metamorphism of Sandstone، فالحبيبات الكوارتزيتية الأصلية وكذلك المادة السمنتية بين الحبيبات تتعرض لعمليات التحول أو إعادة التبلور إلى نسيج موزائيكي من بلورات كوارتز جديدة (Agnello, 2004).

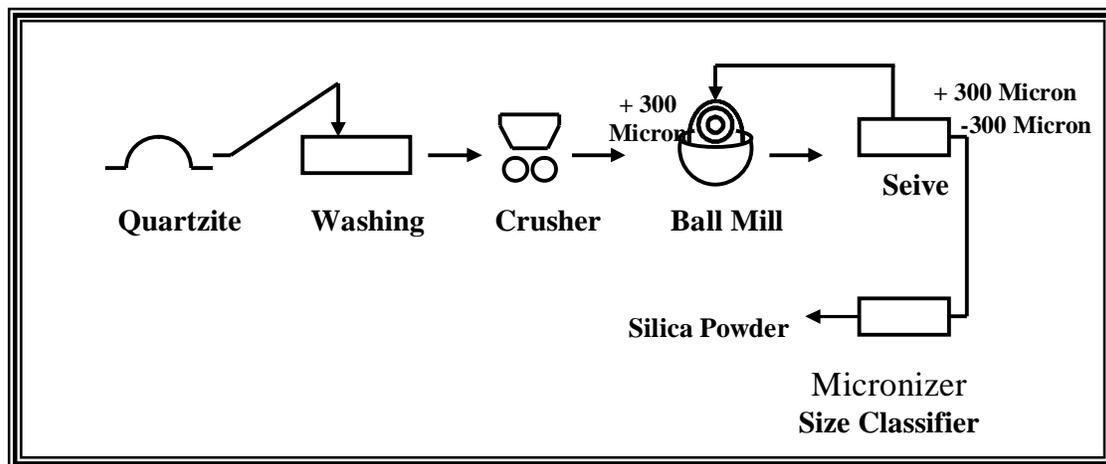
كما ويمكن أن تتعرض معادن أخرى إلى التحول ضمن الحجر الرملي الأصلي مثل البيوتاييت من الأطيان السمنتية والمغنيتايت من أكاسيد الحديد، يتكون من الكوارتز (SiO_2) كما ويحتوي على شوائب بهيئة أكاسيد للحديد أو معادن المايكا وبنسب لا تتجاوز (1%) (Gottman, 1979) وكذلك (Sabel, and Haverstock, 2005)

يتواجد هذا النوع من الصخور في العراق ضمن تتابعات تكوين الخابور الكوارتزيتي - الطفلي Khabour Quartzite - Shale Fm. والتي تعود الى العصر الاوردوفيشي (Buday, 1980)، وتتواجد أنواع من هذه الصخور وبنقاوة عالية على طول ضفاف نهر دجلة في المناطق الشمالية من العراق بهيئة حصى ذا الوان بيضاء مختلفة الاحجام ناتجة عن عمليات التعرية والنقل لصخور الكوارتزيت الاصلية، والتي امكن الاستفادة منها في تحضير اكثر من منتج سليكاتي بعد معالجة هذه الصخور (العبيدي، 2000).

يتصف الكوارتزيت فيزيائيا بالوانة البيضاء ومسحوقه ابيض شفاف معامل انكساره (1.54-1.55) بريقة زجاجي، الكثافة (2.65)غم/سم، الحجم الدقائقى (1.5-9.0) مايكرون، التبلور من نظام السداسي، الصلابة (6.5-7) على مقياس موهس للصلادة، كيميائيا فأن مسحوقه لا يتأثر بالحوامض والقواعد أو الماء ولا يذوب في المذيبات العضوي (Gottman, 1979).

بعد عمليات تجميع قطع الحصى التي تراوحت احجامها بين (2 - 20 سم) تمت عملية المعالجة وانتاج المساحيق الناعمة بطرق ريادية من خلال عمليات التكسير والطحن باستخدام الكسارات الفكية والطواحين

من نوع (Ball Mill) ثم عمليات التصنيف الحجمي وتحويلها إلى مساحيق ذات حجوم معينة باستخدام مناخل هزازة تراوحت بين (50-300) مايكرون (العبيدي، 2002) لاحظ الشكل (1).
 اما مختبريا فقد تم تهيئة المساحيق بالطرق المختبرية من التكسير (Jaw Crusher) والطحن باستخدام طواحين صغيرة الحجم واستخدمت المناخل اليدوية في عملية التصنيف الحجمي.



الشكل 1 : سير العمليات الانتاجية لتحضير المساحيق السليكاتية الكوارتزائيتية (العبيدي، 2002).

ونورد أدناه نتائج التحاليل والتركيب الكيميائي لهذا النوع من الصخور :

SiO₂	98.7 - 98.3 %
Al₂O₃	0.43 - 0.50
Fe₂O₃	0.25 - 0.4%
CaO+MgO	0.03 - 0.05 %
L.O.I (فقدان بعد الحرق)	0.5 %

(B) العوامل المصلبة: Setting Agents

توجد العديد من العوامل المساعدة على التصلب بهيئة أملاح مختلفة منها Na_2SiF_6 ، NaBF_4 وأملاح القلويات مثل X_2SnF_6 و X_2TaF_7 ، X_2GeF_6 ، X_2ZrF_6 .
 حيث X تمثل أحد القلويات، (Chigison,1933) و (Dietz and Frank, 1934) .
 تتواجد هذه الأملاح بهيئة مساحيق تضاف بنسب متفاوتة لتعمل كعوامل مساعدة على التصلب والاستقرار النهائي لهيئة الاسمنت، وتنتج الشركة العامة للفوسفات العراقية ملح بهيئة صوديوم فلوروسليكايت (Na_2SiF_6) ملائم للاستخدام لهذا الغرض وحسب المواصفات التالية:

الشكل: مسحوق أبيض

Na₂SiF₆	94 - 95 %
Free SiO₂	0.07 - 0.09 %
Fe₂O₃	0.04 - 0.06 %

2- المادة الرابطة: Binder

ان وظيفة المادة الرابطة هو العمل على تماسك حبيبات المادة الصلبة الناعمة (المادة المألثة + العوامل المصلبة) مع بعضها وتوجد بهيئة سائلة ومصدرها اما:

- لاعضوي (سليكات الصوديوم) أو ما يسمى بماء الزجاج الذي يحوي على نسب مختلفة من اوكسيدي SiO₂ : Na₂O وعلى العموم تكون النسبة اقل من (1 : 3.5).
- او عضوي مزيج مكون من راتنجات الفينول - فورمالديهايد بنسب تزيد عن 75 % و (15 % كليسرين مع (10 % ماء لتشكل المادة الرابطة العضوية .

ينتج في الشركة العامة للزجاج والسيراميك في الرمادي نوع من الصمغ السائل (ماء الزجاج) بمواصفات مناسبة للاستخدام كمادة رابطة في تحضير الاسمنت المقاوم للحوامض وحسب المواصفة المعتمدة من قبل الشركة وكما موضح أدناه.

المواصفات الكيماوية والفيزيائية لماء الزجاج

Weight Ratio SiO ₂ : Na ₂ O	2.4 ± 0.4
S. Gravity 20 °C	1.5 ± 0.05
Baume	48 ° ± 3
PH (1 % w/w)	11 - 11.5
Viscosity at 20 °C	(300 – 1200) Centipoises
SiO ₂	32 % ± 6 %
Na ₂ O	14 % ± 2 %

أظهرت هذه المادة نتائج جيدة أثناء استخدامها في البحث الحالي.

التأثيرات الكيماوية لعمليات التقسية للاسمنت المقاوم السليكاتي :

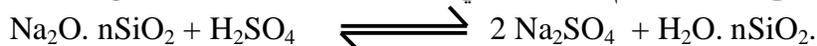
ان معاملة نماذج المادة الرابطة بأحد الحوامض القوية (HNO₃, HCl, H₂SO₄) تؤدي إلى زيادة مقاومتها للتآكل بفعل تأثير كل من الحوامض، الهيدروكسيدات والمحاليل الملحية، فيؤدي التسخين باستخدام محلول حامض H₂SO₄ تركيز (25 %) إلى تكوين أو فصل جلاتين السليكا Silica Gel من محلول المادة الرابطة (ماء الزجاج) وهذه السليكا الجلاتينية الهايدروليكية يمكن ان تشكل طبقة حماية كمادة رابطة لربط أجزاء الحشوات المكونة للاسمنت، كما أن إضافة المحاليل الملحية يساعد على تكون الحوامض الاماهية كما ويعمل وجود ايونات الهيدروكسيدات على تشكل املاح ذائبة مع الايونات السليكاتية وهذا يعني ان محلول سليكات الصوديوم ستتعرض إلى الاماهة من خلال المعادلة :



وبتعبير آخر يمكن تغير المعادلة إلى الصيغة التالية:



على العموم عملية اضافة حوامض مركزة تعمل على تسريع أو تعجيل فصل جلاتين السليكا في الاسمنت السليكاتي وتساعد على انتهاء أو اتمام التفاعلات في زمن قصير جدا (Kawahigashi, 2007) وفق المعادلة :



ومع ازدياد درجة حرارة التسخين تزداد سرعة التفاعلات اعلاة ويكتمل تكون مادة جلاتين السليكا.

بتعبير اخر عملية اضافة المحاليل المركزه من سليكات الصوديوم تساعد على تكون حامض السليسيك الجلاتيني Gel of Silicic Acids عند معالجتها بالحوامض والمحاليل المخففة من هذه المادة ولتغطي خواص المادة الرابطة.

ويتشكل حامض السليسيك الناتج من اطوار متعدده بدرجات تكتل مختلفة (Polycondensed phases) كما ان محاليل سليكات الصوديوم تحوي اطوار متعددة التبلور من حامض السليسيك الذي يمتلك ايضا اطوار ذات تكتلات مختلفة، وخلال تكون الحامض الاخير ذا الازران الجزيئية العالية تتكون مادة جلاتينية تترسب كحامض السليسيك عديم التبلور (Amorphous polysilicic acids) .

تهيئة النماذج والفحوصات المختبرية :

وجدت العديد من العوامل المؤثرة على (سرعة التصلب، صلابة ومتانة المادة الرابطة المحضرة، ونسب فقدان في الوزن) والتي تضمنت اختلاف نسب المكونات الداخلة في تركيب هذه المادة فضلاً عن اختلاف تراكيز الأحماض المستخدمة في الفحص، والحجم الحبيبي للحشوات المستخدمة وستناقش هذه المتغيرات تباعاً في محاولة للوصول إلى افضل الخلطات لاستخدامها في تحضير الحشوات الرابطة المقاومة للحوامض (البطانات الحامضية)، وعليه اعتمد على مجمل هذه المتغيرات واهمها التغيرات في نسب المكونات في تهيئة النماذج.

1- اختلاف نسب المكونات:

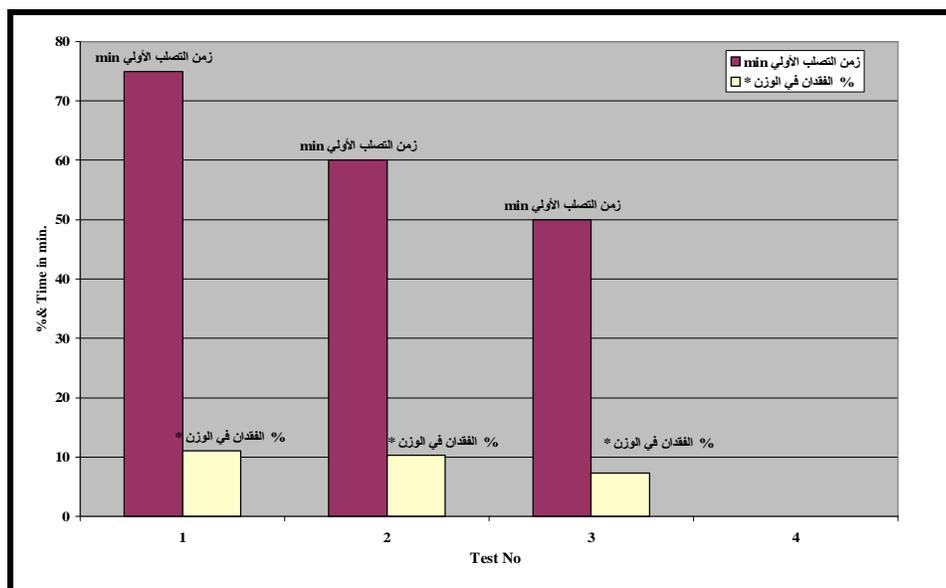
ان اختلاف نسب المكونات الصلبة / السائلة تلعب دوراً مهماً في زمن التصلب الأولي فضلاً عن نسب فقدان في وزن النموذج بعد اغماره لمدة 24 ساعة.

حيث أظهرت النتائج إلى ان النسبة (المادة الصلبة / السائلة) (1 / 2) هي النسبة المناسبة لتحضير المادة الرابطة المقاومة للحوامض وبمواصفات جيدة (زمن التصلب 50 دقيقة، ونسبة فقدان في الوزن 7.3%) لاحظ الجدول (1).

الجدول 1: تأثير التباين في نسب المكونات الصلبة / السائلة على زمن التصلب والنسب المئوية للفقدان في الوزن .

رقم التجربة	نسبة مسحوق السليكا (جزء)	عوامل التصلب (جزء)	ماء الزجاج (جزء)	زمن التصلب الاولي دقيقة	*الفقدان في الوزن %
1	35	5	30	75	11.0
2	45	5	35	60	10.3
3	45	5	25	50	7.3

(* الفقدان في الوزن الناتج عن اغمار النماذج المحضرة لمدة 24 ساعة في حامض HCl تركيز 40 % .



الشكل 2: رسم بياني يظهر تأثير التباين في نسب المكونات الصلبة / السائلة على زمن التصلب والنسب المئوية للفقدان في الوزن (نسب المكونات كما وردت في الجدول 1).
 (* الفقدان في الوزن الناتج عن اغمار النماذج المحضرة لمدة 24 ساعة في حامض HCl تركيز 40 % .

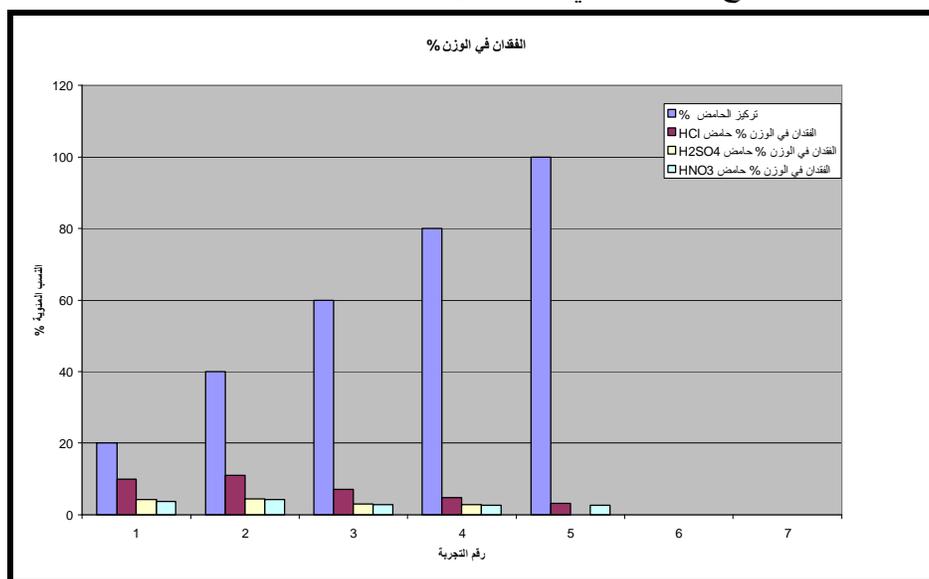
2 - دراسة تأثير تركيز الحوامض على الفقدان في الوزن :

تم دراسة تأثير اختلاف تركيز الحامض على صفة الفقدان في الوزن الناتج عن اغمار نموذج المادة الرابطة المقاومة لمدة 24 ساعة في الحامض بعد تثبيت نسب المكونات (الصلبة : السائلة) إلى (2 : 1).

الجدول 2: تأثير تركيز الحامض المستخدم في غمر النماذج على فقدان في الوزن (زمن الاغمار 24 ساعة)
نسب خلط المكونات الصلبة : السائلة (2 : 1)

الفقدان في الوزن %			تركيز الحامض %	رقم التجربة
حامض HNO ₃	حامض H ₂ SO ₄	حامض HCl		
3.8	4.2	10	20	1
4.2	4.4	11	40	2
2.8	3.0	7	60	3
2.7	2.8	4.8	80	4
2.7	-	3.2	مركز	5

حيث يلاحظ من الجدول (2) والشكل (2) ان نسبة الفقدان في وزن النماذج تتناقص مع ازدياد تركيز الحامض من ناحية فضلاً عن انخفاضها في حال استخدام حامضي H₂SO₄ و HNO₃ اكثر من HCl مما يدل على المقاومة العالية للنماذج ضد حامضي H₂SO₄ و HNO₃.



الشكل 3: رسم بياني يظهر تأثير التباين في نسب تركيز الحوامض على النسب المئوية للفقدان في الوزن (* نسب خلط المكونات الصلبة : السائلة 2 : 1).

3 - تأثير زمن الاغمار على الفقدان في الوزن :

درس تأثير زمن الاغمار على نسبة الفقدان في الوزن الحاصل وباستخدام تراكيز مختلفة للحوامض HCl و H₂SO₄ حيث تم اغمار النماذج المحضرة لمدة يوم واحد / ثلاثة أيام / وأسبوع.

يلاحظ من الجدولين (3 و 4) والشكلين (4 و 5) تناقص النسب المئوية للفقدان في الوزن مع زيادة زمن الاغمار بفعل التخلص من الشواب المتواجدة في مسحوق الكوارتزيت بهيئة اكاسيد الحديد والالمنيوم، فضلاً عن ان الفقدان في الوزن في حالة استخدام حامض H_2SO_4 المركز كان أقل بكثير من استخدام حامض HCl، مما يدل على ان افضل عمليات التقسية للاسمنت تتم باستخدام محلول حامض الكبريتيك بنسبة (30-40 %) وسبب ذلك يعود لتكون جلاتين السليكا نتيجة سلسلة التفاعلات بين حامض الكبريتيك المركز والمادة الرابطة (سليكات الصوديوم) وتكون طبقة أو قشرة تعمل مع مرور الزمن على حماية السطح الخارجي (Kawahigashi, 2007) للنماذج فضلا عن تشكل املاح الـ (Na, K) كنتيجة لتفاعل حامض الكبريتيك مع مركباتها وتكون كبريتات قلوية (Thomas, 1999).

كما اظهرت التجارب بأن عملية التقسية تكون ذات فعالية اكبر بالتسخين لدرجات حرارة عالية وعليه فإن نوعية المادة الرابطة المقاومة للحوامض من النوع السليكاتي يكون اكثر مقاومة لتأثير حامض H_2SO_4 من مقاومته لحامض HCl المركزين وذلك لتكون جلاتين السليكا فضلا عن تشكل املاح الـ (Na, K) كنتيجة لتفاعل حامض الكبريتيك مع مركباتها وتكون كبريتات قلوية.

ان عملية احتساب الفقدان في الوزن للنماذج أعلاه قد تم من خلال احتساب فرق الوزنين (وزن النموذج قبل الاغمار وبعد الاغمار) بعد تجفيفه عند درجة حرارة 70 °م لمدة ثلاث ساعات وقسمة فرق الوزن على وزن النموذج قبل الاغمار $\times 100$.

الجدول 3: تأثير زمن الاغمار للنماذج المحضرة على قيم الفقدان في الوزن باستخدام تراكيز مختلفة من

حامض HCl.

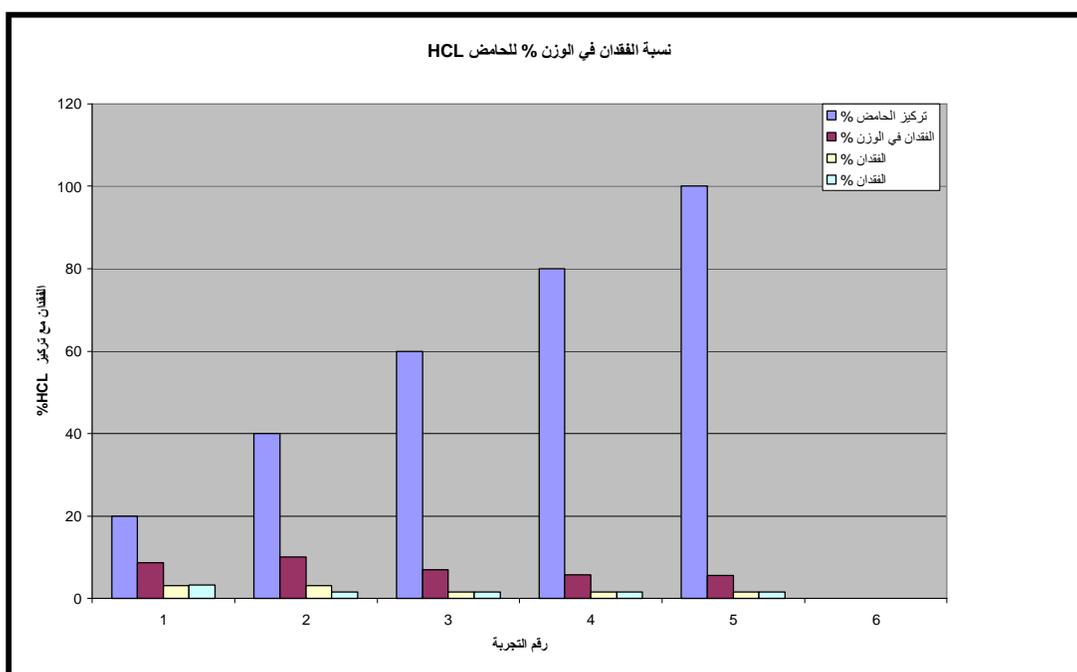
رقم التجربة	تركيز الحامض %	وزن النموذج الأولي غم	وزن النموذج بعد يوم واحد	الفقدان في الوزن %	الوزن بعد ثلاثة ايام (غم)	الفقدان %	الوزن بعد أسبوع غم	الفقدان %
1	20	7.0	6.4	8.6	6.2	3.1	6.0	3.2
2	40	7.0	6.3	10.0	6.1	3.1	6.0	1.6
3	60	7.1	6.6	7.0	6.5	1.5	6.4	1.53
4	80	6.9	6.5	5.8	6.4	1.5	6.3	1.56
5	مركز	6.9	6.5	5.6	6.4	1.52	6.4	1.56

(*) نسب الخلط للنماذج أعلاه شملت : ماء الزجاج (22) جزء، حشوة من الكوارتزيت (40) جزء، صوديوم فلوروسليكات (4) جزء

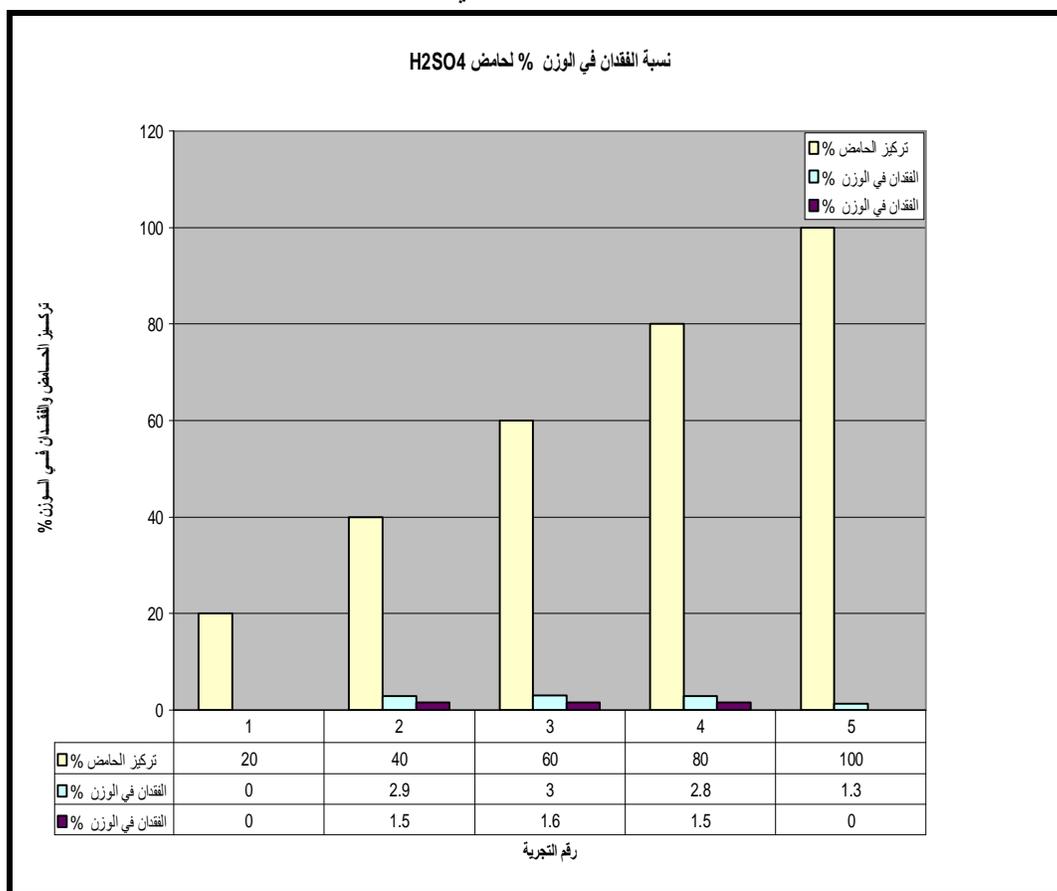
جزء

الجدول 4: تأثير زمن الاغمار على الفقدان في الوزن باستخدام تراكيز مختلفة من حامض H_2SO_4 وبنفس نسب الخلط المذكورة في الجدول السابق .

رقم التجربة	تركيز الحامض %	وزن النموذج الجاف غم	وزن النموذج بعد الغمر ثلاثة ايام (غم)	الفقدان في الوزن %	وزن النموذج بعد الغمر لمدة أسبوع (غم)	الفقدان في الوزن %
1	20	6.4	6.4	-	6.4	-
2	40	6.8	6.6	2.9	6.5	1.5
3	60	6.5	6.3	3.0	6.2	1.6
4	80	6.9	6.7	2.8	6.6	1.5
5	مركز	7.7	7.6	1.3	7.7	-



الشكل 4: تأثير زمن الاغمار للنماذج في تراكيز مختلفة لحامض HCl على النسب المئوية للفقدان في الوزن لاحظ ان اللون الاحمر للنماذج المغمورة ليوم واحد واللون الاصفر للنماذج المغمورة لثلاث ايام في حين اللون الازرق الفاتح للنماذج المغمورة لمدة اسبوع.
*نسب خلط المكونات الصلبة : السائلة (2 : 1).



الشكل 5: تأثير زمن الاغمار للنماذج في تراكيز مختلفة من حامض H₂SO₄ على النسب المئوية للفقدان في الوزن لاحظ ان اللون الازرق للنماذج المغمورة لثلاث ايام في حين اللون الاحمر للنماذج المغمورة لمدة اسبوع.

* نسب خلط المكونات الصلبة : السائلة (2 : 1).

4 - تأثيرات درجة حرارة التسخين على نسب الفقدان في الوزن :

درس تأثير درجة الحرارة على نسب الفقدان في الوزن لنماذج المادة الربطة المقاومة للحوامض من خلال تسخين العينات لدرجة الغليان بعد غمرها بحوامض HCl و H₂SO₄ وبتراكيز مختلفة لمدة ثلاثة ساعات متواصلة، الجدول (5) .

الجدول 5: تأثير عملية تسخين العينات على الفقدان في الوزن باستخدام تراكيز مختلفة لحمضي HCl و H₂SO₄ والتسخين عند درجة الغليان لمدة ثلاثة ساعات.

حامض H ₂ SO ₄				حامض HCl *			
الفقدان في الوزن %	وزن النموذج بعد التسخين غم	وزن النموذج قبل التسخين غم	تركيز الحامض %	الفقدان في الوزن %	وزن النموذج بعد التسخين غم	وزن النموذج قبل التسخين غم	تركيز الحامض %
-	6.6	6.6	20 %	3.2	6.1	6.3	20 %
-	7.2	7.2	40 %	2.7	7.2	7.4	100 %

(*) نسب الخلط: (22) جزء من ماء الزجاج

(40) جزء من حشوة الكوارتزيت

(4) جزء من صوديوم فلوروسليكات

من ملاحظة الجدول (5) لوحظ عدم تأثير حامض الكبريتيك على العينات المحضرة في حين ظهر فقدان قليل في الوزن باستخدام حامض HCl المركز بعد التسخين إلى درجة الغليان، ويمكن ان يعزى ذلك إلى تكون جلاتين السليكا لتكون طبقة حماية خارجية نتيجة التفاعل مع حامض الكبريتيك كما اوردنا سابقا.

الاستنتاجات

بعد إتمام كافة التجارب المختبرية على العينات المحضرة من المادة الرابطة او البطانة المقاومة للحوامض فضلا عن دراسة امكانية تحسين خواصه العامة، حيث أمكن التوصل الى تثبيت أحسن الظروف لتحضير هذه المادة وكالاتي :

1. نجاح استخدام مسحوق الكوارتزيت العالي النقاوة كحشوة مألثة Filler والمتواجد بكميات مناسبة في

مناطق مختلفة من العراق بعد اجراء عمليات التكسير، الطحن، والتصنيف الحجمي .

2. تم تثبيت نسب لخلط المكونات الصلبة / السائلة بـ (2 : 1) وكالاتي :

ماء الزجاج: 22 - 25 جزء

حشوه الكوارتزيت : 40 - 45 جزء

فلوروسليكات الصوديوم : 4-7 جزء

3. الحجم الحبيبي لمسحوق الكوارتزيت (السليكا) يتراوح بين (50 - 300) مايكرون .

4. خلط المكونات مع بعضها باستخدام خلط سريع .
 5. عمليات التقسية تمت باستخدام حامض الكبريتيك H_2SO_4 بتركيز (20-40%).
- المادة الرابطة التي تم تحضيرها وفق الظروف أعلاه أعطت بعد اجراء الفحوصات المختبرية والمعملية اللازمة عليها النتائج الآتية :
1. المادة الرابطة التي تم تحضيرها يمكن عدها كمادة رابطة او بطانة مقاومة للحوامض اللاعضوية (النوع السليكاتي)
 2. مقاومة هذه المادة تزداد تجاه حامض الكبريتيك المركز ثم حامض النتريك HNO_3 وأخيرا حامض الهيدروكلوريك المركز HCl .
 3. خواص المادة المنتجة تتحسن بتقسية النماذج باستخدام حامض الكبريتيك تركيز (30-40%) مع التسخين عند درجة 70-80 مئوية ولمدة لاتقل عن ثلاث ساعات .

المصادر العربية

- العبيدي، وليد يونس، (2000). إيجاد بدائل لأوكسيد السيريوم المستخدم في صقل البصريات، (مركز بحوث الاستخراج، تقرير داخلي) ص40.
- العبيدي، وليد يونس، (2002). استخدام صخور الكوارتزيت في انتاج مساحيق صاقلة خاصة لتتعيم الأجزاء البصرية المتعددة الاستخدامات،(مركز بحوث الاستخراج، تقرير داخلي) ص 20.
- رمضان، عمر موسى و احمد، خالد و دنون، أحمد عبد الكريم ، (1991). الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي، جامعة الموصل ص(223- 232).

المصادر الأجنبية

- Agnello, V.N. (2004). The silica industry in the republic of South Africa. Mineral Economics, *Mineralia Centre, South Africa Report*, **R(44)**, 31.
- Annette, W.; Wolfgang, B.; Thomas A., (2007). Review on fluoride-releasing restorative materials—Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. *Dental materials*, **23**, 343–362.
- Anton, G.(1932). Acid Proof Cement (U.S.1, 867,744), cited in: Chemical Abstracts, Vol.26, pp.1404-1405.
- Buday, T.(1980)."The Regional Geology of Iraq, Stratigraphy and Pale geography". Dar Al-Kutib Pub. Mosul, 445p.
- Dietz, K. ; Frank, F.(1932). Acid proof cements (U.S.1, 837,614), cited in: Chemical Abstracts, Vol.26, pp.4689-4690.
- Dietz, K. ; Frank, F.(1933). Acid proof cements (U.S.1, 881,180), cited in: Chemical Abstracts, Vol.27, 576p.
- Dietz, K. ; Frank, F.(1934). Acid proof cements (Ger.589, 594)), cited in: Chemical Abstracts, Vol.28, P. 2494.

- Gottman, J. W. (1979). Wasatch quartzite: A guide to climbing in the Wasatch Mountains, Wasatch Mountain Club, ISBN 0915272237.
- Kawahigashi, T. (2007). " Assessment of Mortar Corrosion by Sulphuric Acid". institute for science and technology, Kinki University Kowakae, Higashi-Osaka, pp. 577-8502, Japan.
- Moore and Moore, (1958). Materials of Engineering. International student edition, 215 p.
- Neises, H.(1974). "Dry Mixtures for Producing Acid Resistant Cement and Mortar Compositions", United State Patented , 3,pp. 813,253.
- Sabel, L. ; Haverstock M.(2005). Quartzite: Versatile, Durable and Resilient, *Building Stone Magazine*.
- Thomas, H.(1999). Acid Resistant Cement Composition. U.S. patent No. 5989330.