

تخفيض الباعث الغازي الناتج عن عمليات تصنيع السيراميك حرارياً عبر تطوير الشروط التصنيعية

لؤي محمد الجرف

قسم علوم الحياة، كلية طب الأسنان، جامعة دمشق

دمشق، سوريا

استلام 9 يوليو 2014م - قبول 1 أبريل 2015م

الملخص

ينتج من عمليات تصنيع السيراميك حرارياً كمية كبيرة من الغازات الحمضية التي تلوث الهواء لذلك كان لابد من السعي لتطوير تقنيات تسمح بتخفيض هذه الانبعاثات. وفي هذا البحث ركبت 10 خلاط من ثلاثة أنواع من الغضار الموجود في البادية السورية بالإضافة إلى غبار الجبل الرملي وخبث فالز مجهولي التركيب التي حرقت ومن ثم بدأ بالعمل التحليلي حيث تم أولاً فحص المحتوى الأساسي للأكاسيد المعدنية في كل من الطين الغضاري وغبار الجبل الرملي وخبث فالز باستخدام الفلورة بالأشعة السينية. ثانياً حلت أهم الغازات المنبعثة عند معدلي حرق بطيء 2م³/د وسريع 10م³/د بالجمع التقني بين المزوجة الحرارية لجهاز الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الكتلة رباعي الأقطاب. ثالثاً قيس عنصر الفلور في الغضار وغبار الجبل الرملي وخبث فالز عن طريق الانصهار وأيون المسرى الانتقائي، والكلور عبر تقنية التنشيط النيوتروني، والكبريت الكلي بواسطة الاحتراق والكشف بالأشعة تحت الحمراء. ثم درست ارتباطات الإصدارات الغازية عند شروط حرارية وأزمنة مختلفة.

أظهرت أهم نتائج البحث، من خلال دراسة الأطوار المعدنية والتحديد الأولي للمحتوى العنصري في المواد الخام قبل المعالجة الحرارية، أنه من اليسير تخفيض أهم إصدارات الغازات الحمضية أثناء الحرق وذلك بضبط درجة حرارة المعالجة، بالإضافة إلى إمكانية تخفيض إصدارات غاز ثاني أكسيد الكبريت عند نزع كبريت الخبث. لذلك يوصى باتباع الشروط التكنولوجية المتبعة في هذا البحث عند تصنيع السيراميك لتخفيض الخسارة العنصرية المألوفة في الطرق المتبعة حالياً في مصانع السيراميك.

الكلمات المفتاحية: دورة الاحتراق، طين غضاري، محتوى أكسيدي، معالجة حرارية، منتج محرق.

المقدمة

السطحي (Coatings) (Monfort et al., 2010)، وإضافة مركبات أخرى مثل الكالسيت Calcite إلى الطين الغضاري (García-Ten et al., 2011)، وقد تحقق مؤخراً إمكانية إعادة استخدام مجموعة واسعة من المنتجات الصناعية كبداية في صناعة السيراميك (Iglesias Martín et al., 2013). كما أظهرت بعض من البحوث السابقة نتائج تلك الاستخدامات مخبرياً وعلى الصعيد الصناعي أيضاً (Garcia-Ubaque et al., 2013)، إذ يؤثر استخدام المنتجات الثانوية الصناعية كمواد خام في صناعة السيراميك على الانبعاثات الغازية الناتجة من خلال حرق السيراميك. ومع ذلك، فقد كانت البحوث التي تناولت قضايا تأثير المحتوى والتحول المعدني ومدلولات عملية الحرق على الإصدارات الناتجة عن صناعة السيراميك باستخدام المنتجات الثانوية الصناعية كمواد خام محدودة للغاية. ووفقاً للدراسات المرجعية ذات الصلة، كثيراً ما تقاس

ترتبط التحولات الكيميائية والمعدنية التي تحدث أثناء حرق السيراميك مع إطلاق للغازات الحمضية إلى الغلاف الجوي نتيجة لتحرر بعض العناصر الكيميائية غير العضوية والموجودة في المواد الخام مثل: الكربون، الأزوت، الكبريت، الفلور، والكلور وذلك أثناء المعالجة الحرارية للخلاط السيراميكية. وقد أجبرت القيود المفروضة من قبل القوانين البيئية على نحو متزايد صناع السيراميك لدراسة - عن كثب - التأثيرات المرافقة لصناعتهم هذه على البيئة وقد حدد عدة باحثين الانبعاثات التي تنتج أثناء تصنيع أنواع مختلفة من السيراميك وتأثير محتوى المواد الخام المشاركة في هذه الصناعة وشروط الحرق على الانبعاثات (Souza et al., 2008). وأولي اهتمام خاص إلى إمكانية تخفيض الانبعاثات عن طريق تطبيق أنظمة التنظيف بالغاز (Monfort et al., 2008). واستخدام الطلاء

1. تحديد المراحل والتحويلات المعدنية المسؤولة عن الانبعاثات.
2. قياس الانبعاثات باستخدام طرق نهج التوازن الكتلي.
3. التحقق من الآثار المترتبة على الانبعاثات العنصرية المدروسة في هذا البحث عند عملية الاستبدال الجزئي للطين بنفايات الجبل الرملي وخبث فالز في 10 خلائط تم استخدامها لصناعة كل من: القرميد الجداري، وأسقف قرميد الدردشة والبلاط السيراميكي، والقشرة الخارجية القرميدية للأبنية.

المواد وطرق العمل

لتعرف التغير الطوري للعناصر الأساسية المرافقة لعملية تصنيع السيراميك مثل: الكلور والفلور والكبريت وتحديد نسب انبعاثاتها للجو واختبار الطريقة المتبعة في هذا البحث عند استخدام 10 خلائط مناسبة للحد من الانبعاثات المرافقة تصنيعياً، قد حصل على عينات خام طبيعية بخمسة مكررات لكل عينة (عدد درجات الحرية = 4) لتصنيع السيراميك الصناعي وتتألف العينات من ثلاثة أنواع من الغضار الكلسي أمنت من تربة البادية السورية في شهر صفر من عام 1432هـ حيث يكون المحتوى المعدني للتربة في هذا الوقت من السنة أكثر ثباتاً والحاوية على نسب تجاوزت 40% من السيليس وهذه ميزة أوصى بها عدد من الهيئات الدولية ذات الصلة مثل هيئة المواصفات والمقاييس البريطانية (BSI, 2011). وتوصيف هذه العينات (Si) هو:

- عينة (S₁) وهي عبارة عن غضار أيوليكي aeolic بني غامق اللون من قرية الشيخ هلال - أثريا - محافظة حماة، تستخدم محلياً في تصنيع القرميد الجداري.

- عينة (S₂) وهي عبارة عن غضار رملي من منطقة جببسة - تدمر، تستخدم محلياً في تصنيع البلاط السيراميكي.

- عينة (S₃) وهي عبارة عن غضار لايبلي Lapilli بني مائل للاصفرار ذي منشأ بركاني من جبل منخار غربي - محافظة الرقة، تستخدم محلياً في تصنيع القشرة الخارجية القرميدية للأبنية.

بعد تأمين عينات الغضار Si، تم تصميم 10 خلطات سيراميكية في معمل بلميس بحيث احتوت هذه الخلطات على نسب مختلفة من الغضار وغبار الجبل الرملي (Dalian Gaoteng, Zhengzhou, China) الذي

الانبعاثات الناتجة عن صناعة السيراميك التقليدية وصناعة السيراميك المطور باستخدام الموارد الجديدة كمواد خام بديلة في النطاق الصناعي وذلك بالتحديد المباشر لتركيز الملوثات في غازات الخروج أو باستخدام أنظمة امتصاص لالتقاط هذه المركبات (Monfort *et al.*, 2011). ويشكل عام تحدد طرق نهج التوازن الكتلي الانبعاثات من خلال تحليل ومقارنة تكوين المواد غير المحروقة والمحروقة (Galán *et al.*, 2002)، بينما تقييم الانبعاثات على الصعيد المخبري باستخدام طرق تحليل الغازات المطورة (Evolved Gas Analysis) الذي يحدد التدرج الحراري المرافق لإصدار الغازات (Toledo *et al.*, 2004) أو باستخدام نهج التوازن الكتلي (Mass Balance) الذي يسمح بتحديد الإصدارات الغازية عبر تحليل ومقارنة محتوى المواد الخام قبل وبعد الحرق (Garcia-Ubaque *et al.*, 2013)، حيث تسمح هذه الطرق بتعرف الأسباب المسؤولة عن الانبعاثات.

من ناحية أخرى، أظهرت نتائج البحوث السابقة إمكانية استخدام خلطات الطين ونفايات الجبل الرملي foundry sand لإنتاج أنواع من السيراميك التجاري وتمت دراسة ملائمة هذه الخلطات تقنياً وبيئياً من حيث دراسة قوى المرونة flexural، وامتصاص الماء، والكثافة المسامية، والانكماش عند الحرق، وفقدان الوزن أثناء الحرق (Garcia-Ubaque *et al.*, 2013).

وبناء على توصيات بعض الأبحاث السابقة (García-Ten *et al.*, 2011; Monfort *et al.*, 2008; Toledo *et al.*, 2004)، بضرورة تخفيض الانبعاثات الغازية الحمضية عبر تغير تركيب الخلطة السيراميكية، فقد صممت عشرة نماذج لخلطات سيراميكية تختلف بنسب محتواها من الغضار ونفايات الجبل الرملي الذي يؤمن قوام جيد كتيم ومتجانس وخبث فالز Waelz الذي أضيف لتخفيض لدونة المنتج. من ثم تم استخدام هذه الخلطات لتصنيع ثلاثة منتجات سيراميكية رئيسية في الأسواق وهي: القرميد الجداري، وأسقف قرميد الدردشة والبلاط السيراميكي، والقشرة الخارجية القرميدية للأبنية. ومنه ركزت هذه الدراسة على الأهداف التالية:

متانة أفضل عند إضافته لها، بينما احتوى خبث فالز على نسب عالية من أكسيد الحديد (56%) وأكسيد الكالسيوم (16%) حيث سيؤدي إغناء الخلطة بالأكسيد الأخير إلى إرجاع غاز ثاني أكسيد الكبريت المتشكل في مرحلة الحرق (Skinder *et al.*, 2014).

أظهر الجدول رقم (1) الاختلافات الرئيسية في تكوين الغضار، فمحتوى الكبريت وأكسيد الكالسيوم في العينات المخصصة بصناعة القرميد الجداري أعلى من العينات المخصصة لصناعة كل من أسقف قرميد الدردشة والبلاط والقشرة الخارجية القرميدية للأبنية.

يعطي المنتج قواماً جيداً، كتيماً، ومتجانساً وخبث فالز (Ecotrade Spa, Genova, Italy) الذي يسهم في تخفيض لدونة المنتج ويدعم ثباته الفيزيائي والكيميائي أثناء الحرق (Barna *et al.*, 2000). تم التأكد من نسب أهم الأكاسيد المعدنية لكل من غبار الجبل الرملي وخبث فالز بالتحليل بجهاز التبعثر الطاقوي للفلورة بالأشعة السينية (Rigaku NEX QC, EDXRF (Austin, USA) فلوحظ من نتائج التحليل احتواء غبار الجبل الرملي نسباً مماثلة لكل من أكسيدي السيليكون والألمنيوم في عينات الغضار وهذا ما يكسب الخلطة

جدول رقم (1): المحتوى الكيميائي الرئيس لعينات الغضار الثلاث الخاصة بتصنيع كل من: القرميد الجداري (S_1) وأسقف قرميد الدردشة والبلاط السيراميكي (S_2) والقشرة الخارجية القرميدية للأبنية (S_3)

بالإضافة إلى غبار الجبل الرملي وخبث فالز

التركيز المئوي الوزني للعناصر والمركبات الكيميائية %	S_1	S_2	S_3	غبار الجبل الرملي	خبث فالز
الفلور	0.0088±0.035 (0.2541, 0.8119)	0.0100±0.04 (0.0112, 0.9916)	0.0026±0.010 (0.172, 0.8718)	0.0170±0.06 (-0.2631, 0.8055)	0.1288±0.515 (-0.0347, 0.974)
الكلور	0.0009±0.035 (-0.7454, 0.4975)	0.0007±0.025 (-0.6389, 0.5578)	0.0009±0.035 (0.4969, 0.6453)	0.0003±0.100 (0.7454, 0.4975)	0.0121±0.455 (0.7392, 0.5008)
الكبريت الكلي	0.0039±0.540 (-1.8347, 0.1405)	0.0004±0.030 (2.2361, 0.089)	0.0005±0.065 (-1.3416, 0.2508)	0.0014±0.190 (1.5972, 0.1855)	0.0104±1.460 (2.1071, 0.1028)
أكسيد الكالسيوم	0.0154±10.04 (2.4684, 0.0691)	0.0009±0.602 (-2.4845, 0.0679)	0.0007±0.502 (-2.5555, 0.0629)	0.0032±2.07 (2.3758, 0.0763)	0.02452±15.92 (-2.4743, 0.0686)
الفاقد بالحرق	0.8602±14.50 (-2.7554, 0.0511)	0.5794±9.77 (2.6243, 0.0585)	0.3429±5.78 (-2.7388, 0.0520)	1.5193±25.61 (2.7522, 0.0513)	0.1050±1.77- (2.5555, 0.0629)

الجدول رقم (1) يحتوي على (المتوسط الحسابي ± الانحراف المعياري) بالإضافة إلى (t-value. two-tailed p-value) عند $\alpha = 0.05$ ، وعدد درجات الحرية = 4.

تخزين الكبريت الناتج داخل القرميد الجداري على شكل كبريتات وكبريتيت الكالسيوم والتي لا تؤثر على متانته. بينما تضعف متانة كل من شرائح أسقف قرميد الدردشة والبلاط والقشرة الخارجية القرميدية للأبنية فتظهر هذه العيوب على شكل انتفاخات في المنازل التي تتركب فيها (Skinder *et al.*, 2014; BRE, 2008; Borchelt *et al.*, 2006). أما محتوى كل من الكلور

حيث يؤدي زيادة تركيز أكسيد الكالسيوم دوراً مهماً كعامل تحرير release agent في عينات تصنيع القرميد الجداري بشكل خاص ويخفف هذا العامل من ظهور كتل أو أية لطخات غير مرغوبة على سطوح القرميد ويرفع من درجة تزججها، كما يقوم هذا الأكسيد بإرجاع الكبريت في أكسيده دون الحاجة إلى إضافة مواد أخرى مثل بيكربونات الصوديوم، ليتم

حيث يشير i إلى الملوث الغازي (HCl, HF, SO_2)، j العنصر المحلل (Cl, F, S) الموجود في المركبات الملوثة، E_i الإصدار (ملغ من المركب i /كغ سيراميك منتج)، LI النسبة المئوية المفقود بالحرق، MW_i الوزن الجزيئي للمركب الملوث، AM_j الكتلة الذرية العنصرية، C_r تركيز العنصر j في المادة الخام، C_f تركيز العنصر j في المنتج المحروق. وتفترض المعادلة (1) أن عناصر الكلور والفلور والكبريت التي تنطلق إلى الغلاف الجوي خلال عملية الحرق تكون على شكل غاز كلور الهيدروجين، وغاز فلور الهيدروجين، وغاز ثاني أكسيد الكبريت على التوالي. وقد قيس عنصر الفلور في عينات الغضار الثلاث وغاز الجبل الرملي وخبث فالز عن طريق الانصهار وأيون المسرى الانتقائي FUS-ISE (PASCO, Roseville, USA)، والكلور عبر تقنية التشييط النيوتروني (Thermo Scientific INAA (CB Omni Flex, Oberhausen, Germany) والكبريت الكلي بواسطة الاحتراق والكشف بالأشعة تحت الحمراء.

أخيراً ومن أجل تحديد المراحل المرافقة لتطور سلوك الانبعاثات الحمضية عند الاستبدال الجزئي للغضار المستخدم في الطرق التقليدية بنفايات الجبل في صناعة السيراميك (Iglesias Martín *et al.*, 2013; Monfort *et al.*, 2011) جهزت عينات السيراميك التي تحتوي على خليط متباين من الغضار ومن أجل إنتاج منتجات جيدة من السيراميك فإن الكسر الوزني للغضار في المزيج كان يجب أن يكون أكبر أو يساوي 0.6 المتبقى هونفايات الجبل الرملي أو خبث فالز (Garcia-Ubaque *et al.*, 2013).

ومع مراعاة الشرط المذكور في هذه الفقرة وكما هو مبين في الجدول رقم (2)، فقد اختيرت 10 خلائط بخمسة مكررات لكل خليطة باستخدام برمجية تصميم الشبكة (Simplex Centroid) مع مجموعة (Software Statistica 7.0) (Cornell, 1990) وتحضير هذه المزائج بعملية الخلط الرطب. وتم تعريض عينات الاختبار لضغط أحادي الاتجاه uniaxial مقداره 10 ميغاباسكال بألة ضغط هيدروليكي (Nannetti, Mignon SS/EA, Faenza, Italy) ومن ثم تجفيف العينات عند 110 م° لمدة 24 ساعة. وبعد ذلك وضعت العينات المجففة في فرن كهربائي

والفلور فكان متماثلاً تقريباً في العينات المذكورة، وكانت أعلى قيم للكلور، والفلور، والكبريت في خبث فالز مع انخفاض ملحوظ في عينات الغضار الخاصة بتصنيع أسقف قرميد الدردشة والبلاط والقشرة الخارجية القرميدية للأبنية. أما المفقود عند الحرق فقد تراقق مع محتوى الغضار المعدني والهيدروكسيدات والمواد العضوية والمركبات الطيارة وكمية الملوثات المتحررة إلى الهواء وهو مؤشر مهم لدى دراسة المسامية والانكماش عند الحرق في صناعة السيراميك.

كما أظهر الجدول رقم (1)، أن هذا المفقود لعينات غبار الجبل الرملي هو أعلى بكثير (25.6%) منه في الغضار (5.8 - 14.5%) وأن الإشارة السالبة لهذا المفقود ~2% تشير إلى الزيادة الوزنية أثناء عملية الحرق بسبب أكسدة الحديد الموجود على شكل أكسيد الحديد FeO (Barna *et al.*, 2000). وتجدد الإشارة إلى عدم وجود فروقات معنوية محسوسة لدى التحاليل المبينة في الجدول رقم (1)، ($p > 0.05$). كما درس تحليل الغازات المنبعثة عن عملية التصنيع المنفذة في هذه الدراسة باستخدام الجمع بين تقنيات المزدوجة الحرارية لجهاز الأشعة تحت الحمراء الذي يعمل بمسلسلات فورييه (Tensor and TG-FTIR Vertex series, Bruker, Ettlingen, Germany) وباستخدام تدفق هيليوم 50 مل/د وتسخين العينة إلى درجة حرارة 1200 م° مع استخدام مطيافية الكتلة-رباعي الأقطاب (Netzsch MS 403C (Aëolos, Bruker, Bayreuth, Germany) إذ تم التحليل الشاردي عند الإصدار الحراري بحسب نسبة الكتلة/ الشاردة (m/z) فالماء (18) والفلور (20) والكلور (36) وغاز ثاني أكسيد الكبريت (64).

وقد نفذ تحليل كل من غاز كلور الهيدروجين وغاز ثاني أكسيد الكبريت عند معدلي حرق بطيء 2 م°/د وسريع 10 م°/د بينما كان هذا المعدل 10 م°/د لدى تحليل غاز فلور الهيدروجين. بعد ذلك حددت قيم الانبعاثات E_i لغاز كلور الهيدروجين، وغاز فلور الهيدروجين، وغاز ثاني أكسيد الكبريت باستخدام المعادلة (1) التي تستند على نهج التوازن الكتلي.

$$E_i = 10000 \times \frac{MW_i MW_j}{AM_j AM_i} \times \frac{100}{100 - LI} \times \frac{100}{100 - LI} \times C_r - C_f$$

المعادلة (1)

الخارجية القرميدية للأبنية. بعد ذلك تم التحليل الكيميائي للمزائج غير المحروقة وللسيراميك المحروق كما ذكر سابقاً باستخدام طرق تحليل الغازات المطورة ونهج التوازن الكتلي وحسبت نسب التخفيض العنصري بعد ذلك للسيراميك (Toledo et al., 2004).

(AWF, Lenton, Hope, UK) باستخدام برنامج الحرق الصناعي (850°م، 950°م، 1050°م) لدى تصنيع كل مما يلي على التوالي: القرميد الجداري، وأسقف قرميد الدردشة والبلاط السيراميكي، والقشرة

جدول (2): تركيب الخلائط المؤلفة من عينات الغضار الثلاث (S_3, S_2, S_1 : S_i) بالإضافة إلى غبار الجبل الرملي وخبث فالز معبراً عنها بالكسر الوزني

الخليطة	S_i	غبار الجبل الرملي	خبث فالز
A_1	0.600	0.000	0.400
A_2	0.800	0.000	0.200
A_3	1.000	0.000	0.000
A_4	0.800	0.200	0.000
A_5	0.600	0.400	0.000
A_6	0.600	0.200	0.200
A_7	0.667	0.067	0.266
A_8	0.886	0.067	0.067
A_9	0.667	0.266	0.067
A_{10}	0.740	0.130	0.130

النتائج والمناقشة

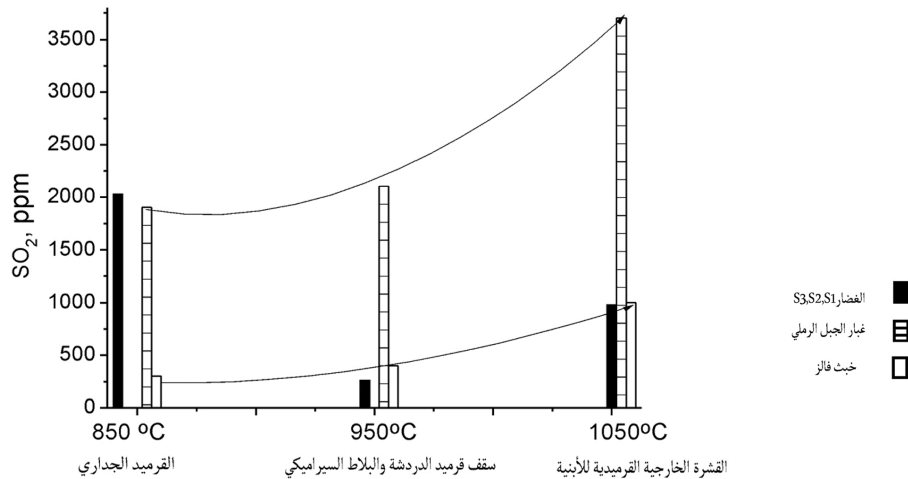
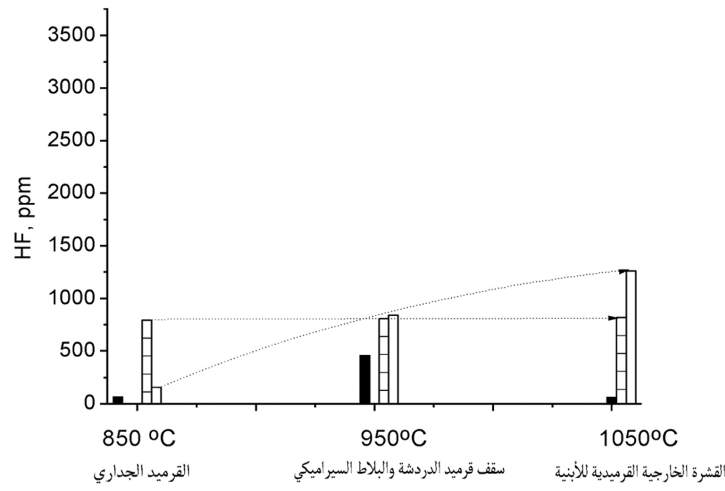
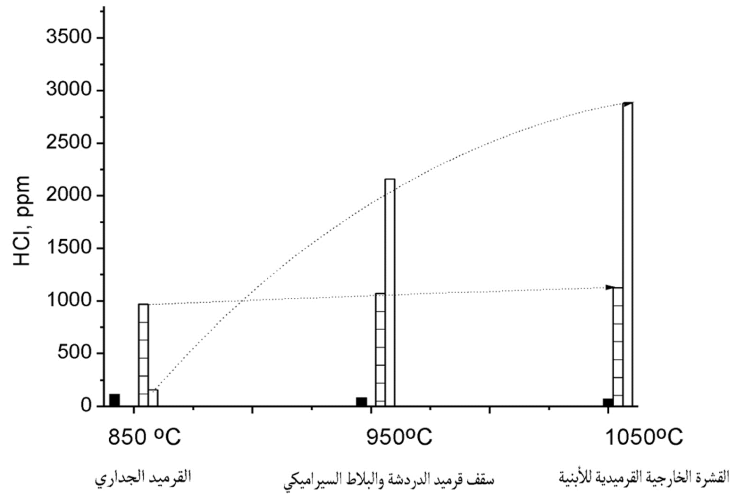
تحليل التوازن الكتلي **Mass Balance** لعينات من المواد الخام:

لقد أظهر الشكل رقم (1)، إصدارات الملوثات الغازية التالية: فلور الهيدروجين، وكلور الهيدروجين، وثنائي أكسيد الكبريت الناتجة عن حرق ثلاثة من أنواع الغضار S_3, S_2, S_1 وغبار الجبل الرملي وخبث فالز عند ثلاث درجات حرارة (850°م، 950°م، 1050°م) والتي حدد قيم انبعاثاتها من المعادلة.

لقد وجد أن هذه الإصدارات تتعلق بشكل رئيس بتركيز الفلور والكلور في الغبار أكثر من درجات الحرق المطبقة في عملية تصنيع السيراميك. أما هذه الإصدارات في الخبث فهي قليلة عند تصنيع القرميد الجداري عند

درجة الحرارة الأقل 850°م وتزداد بشكل طردي مع ارتفاع درجة الحرارة.

وبالرغم من المحتوى العالي للكبريت في الخبث مقارنة بما هو في غبار الجبل الرملي إلا أن إصدار غاز ثاني أكسيد الكبريت من الغبار كان أعلى خصوصاً عند درجات الحرارة الأعلى أي 950°م و1050°م. بينما كانت قيم إصدار غاز ثاني أكسيد الكبريت الناتج عن الخبث أقل عند عمليات الحرق الثلاث والتي تتعلق بتشكيل كبريتات الكالسيوم وخسارة ماء التبلور من الخبث المحروق بسبب ارتفاع تراكيز أكسيد الكالسيوم والكبريت فيه ما يضمن إصدارات كبريتية منخفضة.



شكل رقم (1): قمم إصدار ملوثات كل من غازات كلور الهيدروجين، وفلور الهيدروجين، وثاني أكسيد الكبريت لدى المعالجة الحرارية لعينات الغضار وغبار الجبل الرملي وخبث فالز

الفلور والكلور والكبريت في كل من S_3 , S_2 , S_1 بالإضافة إلى غبار الجبل الرملي وخبث فالز كما هو مبين في الجدول رقم (1) ثم أخذت 10 مزائج من المواد المذكورة في هذه الفقرة وأعطيت التسلسل من A_{10} - A_1 حسب

انبعاثات الغازات الحمضية من عينات السيراميك المحروق: لدراسة تأثير غبار الجبل الرملي وخبث فالز في العمليات التصنيعية الثلاث للسيراميك قورن محتوى

من الخليطة كإصدارات إلى الغلاف الجوي عند المعالجة الحرارية كما هو موضح في الشكل رقم (2)، حيث اعتمد التخفيض على درجة الحرق وبشكل عام يرافق الحرق عند درجات حرارة عالية تخفيضاً أعلى في المحتوى البدائي للملوث. وقد لوحظ تغير طفيف عن المحتوى الأولي للكبريت وذلك في الخلائط المحترقة عند درجات حرارة منخفضة 850°م لدى تصنيع القرميد الجداري.

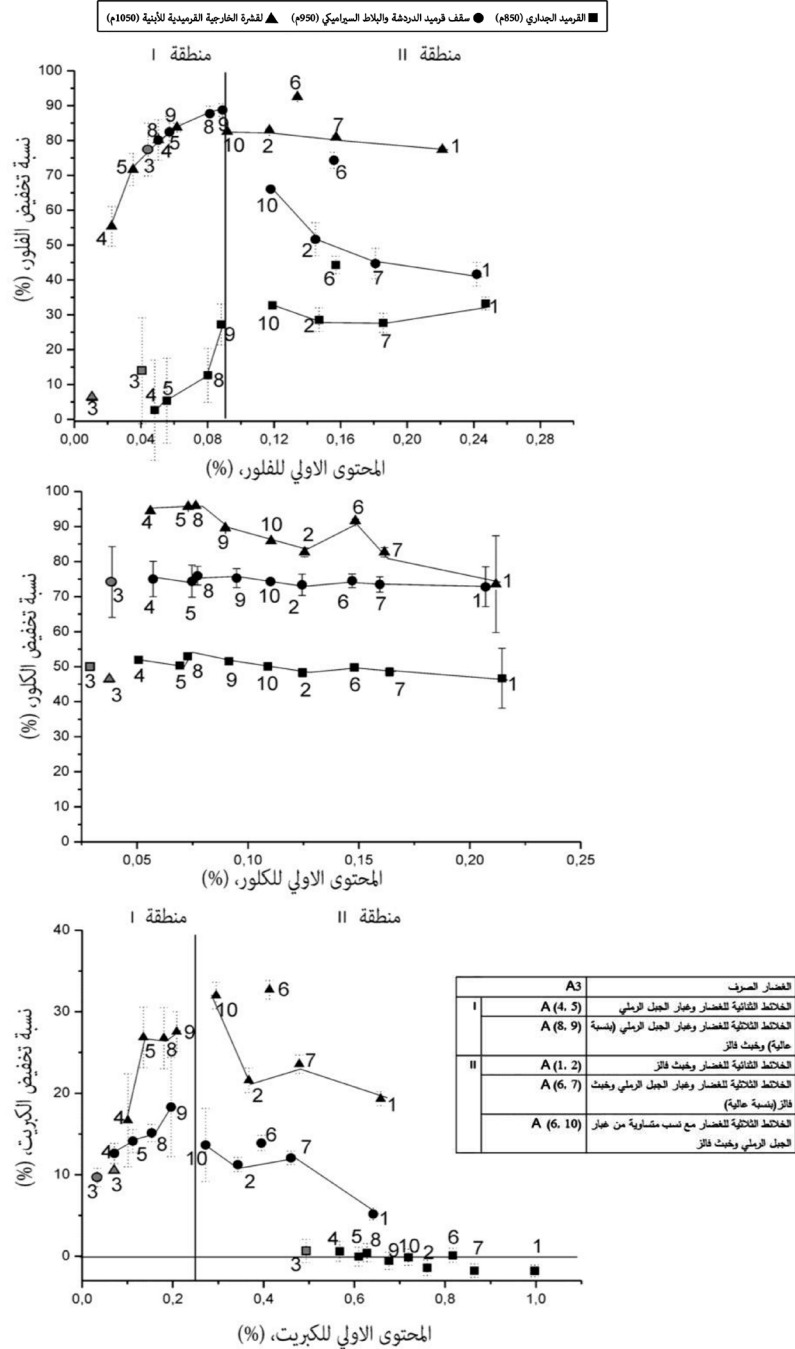
الجدول رقم (2) حرقت جميعها لمقارنة محتوياتها قبل الحرق وبعده من المعادلة (2) للحصول بعد ذلك على نسب التخفيض من الفلور والكلور والكبريت.

نسبة التخفيض (%) =

$$\frac{\text{محتوى قبل الحرق (ppm) - محتوى بعد الحرق (ppm)}}{\text{محتوى الكلي (ppm)}}$$

المعادلة (2)

وتعني نسبة التخفيض خسارة أو تطاير هذه العناصر



شكل (2): منحنيات تخفيض نسب الكلور والفلور والكبريت للخلائط العشرة

عند نفس الأزمنة المستخدمة في دورات الحرق الصناعي حيث عزز زمن التثبيت من تفكك كل من الكلور والكبريتات. وتم تقييم نسب انخفاض كمية الملوثات أثناء الحرق في خلائط الغضار وغبار الجبل الرملي وخبث فالز لتحسين دورة الاحتراق عند تصنيع كل من: القرميد الجداري عند 850°م وسقف قرميد الدردشة والبلاط السيراميكي عند 950°م والقشرة الخارجية القرميدية للأبنية عند 1050°م. وتم الوصول إلى الاستنتاج بأن الخلائط الثنائية التي تحتوي على كمية أعلى من خبث فالز تظهر انخفاضاً أكبر من تركيز الفلور والكبريت بسبب تشكل كل من فلور الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم. والخلائط الثنائية التي تحتوي على كمية أعلى من غبار الجبل الرملي تظهر انخفاضاً أكبر من تركيز الفلور والكبريت أثناء الحرق وهذا يشير إلى تحرر كل من الفلور والكبريت أثناء المعالجة الحرارية، وأنه من الممكن التحكم بتخفيض محتوى الكلور بشكل أساس بضغط حرارة الحرق ودراسة الأطوار المعدنية وتكوين المواد الخام.

بالإضافة إلى ما سبق فقد لوحظ امتصاص لمركبات الكبريت الموجودة في الخبث والذي خفض إصدارات غاز ثاني أكسيد الكبريت عند نزع كبريت الخبث وذلك عند درجات حرارة تصنيعية عالية. ورصد امتصاص الخبث للفلور عند درجات حرارة أقل من حرارة تفكك فلور الكالسيوم بين 900-950°م وهذا التخفيض مهم للغاية عند تصنيع القرميد الجداري.

وبناء على نتائج هذه الدراسة فينصح بشكل عام برفع نسبة خبث فالز منزوع الكبريت وتخفيض نسبة غبار الجبل الرملي في الخليطة السيراميكية مع رفع نسبة الغضار بشكل بارز عند تصنيع القشرة الخارجية القرميدية للأبنية والتصنيع بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة نسبياً ومعدلات حرق أسرع (10°م/د) بزمن تثبيت قدره 1 ساعة.

المراجع

- Barna, R., Ryong Bae, H., and Mehu, J. 2000. Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag. *J. Waste. Manage.* 20: 115-124.
- Borchelt, J. G., Danforth, L. Jr., and Hunsickers, R. 2006. *Specifying Brick: Getting What You Want for Appearance and Function.* The Construction

فأثناء الحرق تم تمييز منطقتين (I، II) لتخفيض محتوى كل من الفلور والكبريت. وقد وجد في المنطقة I الحاوية على خلائط ثنائية (A_4 ، A_5) وثلاثية (A_8 ، A_9) بنسب عالية من غبار الجبل الرملي، زيادة بنسب تخفيض عنصري الفلور والكبريت في السيراميك.

بينما لوحظ في المنطقة II الحاوية على خلائط ثنائية (A_1 ، A_2) وثلاثية (A_6 ، A_7) بنسب منخفضة من غبار الجبل الرملي وزيادة بالكسر الوزني للخبث تخفيض أقل لعنصري الفلور والكبريت عن محتواهما الأولي وبالتالي إصدارات أقل. ويرتبط هذا بوجود كمية كبيرة من أكسيد الكالسيوم في الخبث والتي تسمح بتحرر كل من فلور الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم وبالتالي الاحتفاظ بكل من الفلور والكبريت في المنتج النهائي. كما تظهر الخلائط الثنائية (A_1 ، A_2) التي تحتوي على الغضار والخبث والخلائط الثلاثية (A_7) التي تحتوي على كمية ضئيلة من غبار الجبل الرملي سلوكاً أفضلًا بتخفيض كامل المحتوى الأولي من الفلور والكلور والكبريت. وبغض النظر عن خواص مكونات الخلائط فالخسارة الكلورية هي بحوالي النصف عند تصنيع القرميد الجداري وثلاثة أرباع عند تصنيع سقف قرميد الدردشة والبلاط السيراميكي وبين 80 و 100% عند تصنيع القشرة الخارجية القرميدية للأبنية.

الخلاصة

أدى الجمع بين تقنيات طرق التحليل المطورة ونهج التوازن الكتلي إلى فهم أفضل للإصدارات الناتجة أثناء حرق المواد الأولية في هذه التجارب حيث حددت التقنية الأولى الإصدارات الحرارية مع تقييم تأثير معدلات الحرق على الانبعاثات التي استفيد منها عند استخدام التقنية الثانية في حساب تلك الإصدارات وتأكدت القيم الحرارية للانبعاثات الغازية. كما أضادت نتائج هاتين التقنيتين العلاقة الوثيقة بين إصدارات غازي فلور الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت ومحتوى أكسيد الكالسيوم في المواد الخام حيث لم يظهر الأخير أي ارتباط معنوي مع إصدارات الكلور. كما أبرزت دورة الحرق دوراً مهماً في تخفيض الانبعاثات الغازية عند درجات منخفضة نسبياً ومعدلات حرق أسرع وزمن ثابت قصير (1 ساعة).

وقد طبق نهج التوازن الكتلي على العينات المحروقة

- as degreasers in ceramics. *J. Environ. Manag.* 129: 1-8.
- Monfort, E., Celades, I., Gomar, S., Rueda, F., and Martínez, J. 2011. Characterisation of acid pollutant emissions in ceramic tile manufacture. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 50 (4): 179-184.
- Monfort, E., García-Ten, J., Celades, I., Gazulla, Ma, F., and Gomar, S. 2008. Evolution of fluorine emissions during the fast firing of ceramic tile. *J. Appl. Clay Sci.* 38: 250-258.
- Monfort, E., Gomar, S., Celades, I., Gómez, P., Moro, E., and Márquez, E. 2010. Reducción de las emisiones de azufre de un horno túnel. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 49 (5): 343-350.
- Skinder, B.M., Sheikh, A.Q., Pandit, A. k., and Ganai, B.A. 2014. Brick kiln emissions and its environment impact: A Review. *J. Ecol. Nat. Environ.* 6 (1): 1-11.
- Souza, V. P., Toledo, R., Holanda, J.N.F., Vargas, H., and Faria, J.R.T. 2008. Pollutant gas analysis evolved during firing of red ceramic incorporated with water treatment plant sludge. *Cerâmica.* 54 (331): 351-355.
- Toledo, R., Dos Santos, D.R., Faria, Jr., Carrió, J.G, Auler, L.T., and Vargas, H. 2004. Gas release during clay firing and evolution of ceramic properties. *Appl. Clay Sci.* 27: 151- 157.
- Specifier, Construction Specifications Institute, Alexandria VA. p. 20-28.
- BRE. 2008. Sulfate Damage to Concrete Floors on Sulfate-bearing Hardcore: Identification and Remediation. DCLG. RTBA publishing, London.
- BSI. 2011. Specification for Masonry Units: Clay Masonry Units. BS EN 771-1. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.
- Cornell, J. A. 1990. Experiments with Mixtures. 2 nd ed. John Wiley & Sons. New York.
- Galán, E., González, I., and Fabbri, B. 2002. Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries. The case study of the Bailén area, Southern Spain. *J. Atmos. Environ.* 36: 5289-5298.
- García-Ten, J., Monfort, E., Gómez-Tena, M.P., and Sanz, V. 2011. Use of coatings to minimize acid emissions during ceramic tile firing. *J. Clean. Prod.* 19 (9-10): 1110-1116.
- García-Ubaque, C. A., Moreno-Piraján, J.C., Giraldo, L., and Sapag, K. 2013. Stabilization/solidification of ashes in clays used in the manufacturing of ceramic bricks. *J. Waste. Manag. & Res.* 25 (4): 352-362.
- Iglesias Martín, I., Acosta Echevarría, A., and García-Romero, E. 2013. Recycling of residual IGCC slags and their benefits

Reduction of Gas Emission Resulting from Thermal Ceramic Manufacturing Processes through Development of Industrial Conditions

Loai M. Aljerf

Department of Life Sciences, Faculty of Dentistry, University of Damascus,
Damascus, Syria

Received 9 July 2014 - Accepted 1 April 2015

ABSTRACT

A large amount of acid gases are produced from thermal manufacturing processes of ceramics. The gases pollute the air. Thus, it was necessary to seek to develop techniques for reducing these emissions. In this research, 10 mixtures of three types of clay, taken from the Syrian rural areas, were prepared. This is in addition to the sand dust and Waelz slag. They were incinerated, and then analytical work was initiated. Firstly, the basic content of mineral oxides were analyzed in each of clay, foundry sand dust and Waelz slag using fluorescence X-ray. Secondly, the most important emitted gases decomposed under slow incineration rates, 2°C /min and a rapid one, 10°C / min by using technical combination of TG-FTIR and quadrupole mass spectrometer (QMS). Thirdly, fluorine was measured in foundry sand dust and Waelz slag by fusion method and ion selective electrode (FUS-ISE), and chlorine through the neutron activation technique and total sulfur by combustion and infrared detection. Then, the correlations of gas emissions were examined under certain thermal conditions and different time intervals. The most significant results of this research showed that it is easy to reduce the acid gas emissions during burning by adjusting the temperature of the treatment. This is through studying mineral phases and preliminary identification of elemental content in raw materials before heat treatment. This is in addition to the possibility of reducing the release of sulfur dioxide gas when removing sulfur slag. Therefore, it is recommended to follow technological conditions implied in this research when manufacturing ceramic in order to reduce familiar elemental loss in currently used methods in ceramics industry.

Key Words: Burned product, Clay, Heat treatment, Incineration cycle, Oxide content.