تحقیق در زمینه تاثیر اسپینل زینتره و اسپینل فیوز بر خوردگی آجرهای منیزیا- اسپینلی منطقه ترانزیشن کوره دوار سیمان

رضا وطن دوست[۱] ، یگانه محمدی[۲] ، یاسر داوودی[۳] ، ابراهیم پایاب[۴]
شرکت فرآورده های دیرگداز ایران
reza_watandoost@yahoo.com

چکیده

یکی از کاربردهای اصلی آجرهای منیزیا- اسپینلی استفاده از این نوع آجرها در کوره دوار سیمان می باشد. واکنش فاز اسپینل با خوراک کوره سیمان و نمکهای قلیایی در دمای بالا و در نتیجه تشکیل فازهایی با نقطه ذوب پایین باعث می شود طول عمر این نوع آجرها در منطقه ترانزیشن کوره دوار سیمان کم شود. در کار تحقیقاتی حاضر رفتار خوردگی انواع آجرهای منیزیا- اسپینلی تولیدی با اسپینل زینتره و اسپینل فیوز مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی مقاومت خوردگی آجرهای منیزیا- اسپینلی ابتدا نمونه های آجر با اسپینل زینتره و اسپینل فیوز تهیه گردید. پارامترهای کیفی آجرهای نسوز تولیدی شامل استحکام فشاری سرد ، تخلخل ظاهری ، دانسیته بالک ، HMOR و نسوزندگی تحت بار اندازه گیری شد. در ادامه تست خوردگی آجرهای منیزیا- اسپینلی با استفاده از بررسی واکنش شیمیایی نمونه های آجر نسوز با مخلوط مواد کلسینه کوره سیمان (hot meal) و نمکهای قلیایی (سولفات پتاسیم ، کلرید پتاسیم ، سولفات کلسیم) در دو سیکل حرارتی در دمای بالا صورت گرفت. تست خوردگی ماده اولیه اسپینل نیز بطور مجزا انجام شده و فازهای حاصل از واکنش اسپینل فیوز و اسپینل زینتره ، مواد سیمان و نمکهای قلیایی توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسیها نشان داد اسپینل فیوز نسبت به اسپینل زینتره در دمای بالا پایدارتر بوده و کمتر با خوراک کوره سیمان واکنش می دهد. لذا افزودن اسپینل فیوز باعث بهبود مقاومت خوردگی آجرهای منیزیا- اسپینلی در مقابل مواد اولیه کوره سیمان و نمکهای قلیایی می شود. از طرف دیگر آجرهای حاوی اسپینل فیوز دارای RUL بالاتری نسبت به آجرهای حاوی اسپینل زینتره بودند.

واژه های کلیدی : دیرگداز ، آجر منیزیا- اسپینل ، اسپینل فیوز ، کوره سیمان ، ترانزیشن ، خوردگی

۱- مقدمه :

دیرگدازهای منیزیا- اسپینلی مهمترین نوع نسوزهای قلیایی هستند که در حال حاضر در مناطق پخت و ترانزیشن کوره های دوار سیمان بکار می روند. این آجرها بعنوان آلترناتیو نسوزهای منیزیا-کرومیتی نیز محسوب می شوند زیرا آجرهای منیزیا-کرومیتی دارای مشکل زیست محیطی هستند. از طرف دیگر این نوع آجرها علاوه بر تحمل شوک حرارتی بسیار بالایی که دارند ، نسبت به تغییر شرایط اکسیداسیون-احیاء (redox) نیز حساس نبوده و از لحاظ شیمیایی در مقابل اکسیدهای قلیایی کوره سیمان مقاوم هستند. محصولات منیزیا- اسپینلی مورد استفاده در صنعت سیمان حداکثر تا ۲۰ درصد وزنی کلینکر اسپینل زینتره یا فیوز دارند. اسپینل در حالت استوکیومتری حاوی 28.2 wt% MgO و 71.8 wt% آلومینا بوده و دمای ذوب آن 2135 ^{o}C می باشد. در عمل ، دیرگدازهای موجود در سیستم دوتایی $MgO-Al_2O_3$ می تواند شامل پریکلاس و اسپینل، تنها اسپینل یا اسپینل و کراندوم بدست آمده توسط پخت یا ذوب باشد. انواع اسپینل ساخته شده در سیستم پایه $MgO-Al_2O_3$ می تواند به سه صورت زیر باشد :

- نزدیک به استوکیومتری، قابل استفاده برای تولید انوع مختلف دیرگدازها ؛
- با MgO بیشتر (wt.% 28<)، عموما مورد استفاده در صنعت سیمان؛
- با Al_2O_3 بیشتر (wt.% 70<)، عموما مورد استفاده در صنعت فولاد بخصوص بتونهای کم سیمان ؛

اسپینل موجود در این آجرها به دو صورت اولیه (از قبل سنتز شده) و یا ثانویه (درجا ، in situ) می باشد. ممکن است افزایش مقدار مواد اولیه یا سوخت جایگزین در تولید کلینکر سیمان بر روی خوردگی شیمیایی مواد دیرگداز تاثیر اساسی گذاشته و پایداری آجر را دستخوش

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد- سرامیک ، مدیر مرکز تحقیقات و کنترل کیفی شرکت فرآورده های دیرگداز ایران
۲- کارشناسی ارشد مهندسی مواد- سرامیک ، کارشناس ارشد مرکز تحقیقات و کنترل کیفی شرکت فرآورده های دیرگداز ایران
۳- کارشناسی ارشد مهندسی مواد- نانو مواد ، کارشناس ارشد مرکز تحقیقات و کنترل کیفی شرکت فرآورده های دیرگداز ایران
۴- کارشناسی ارشد شیمی- معدنی ، کارشناس ارشد مرکز تحقیقات و کنترل کیفی شرکت فرآورده های دیرگداز ایران

تغییر نماید. امروزه مواد اولیه و سوختهای ثانویه بطور فزاینده ای در فرآیند تولید کلینکر سیمان بکار می روند. این مساله اثرات قابل توجهی را بر روی فرآیند فرسایش لایه نسوز می گذارد [۱،۲،۳]. همانطور که می دانیم ضریب انبساط حرارتی و هدایت حرارتی اسپینل مطابق با جدول یک پایین تر از منیزیا می باشد[۴].

جدول ۱- ضریب انبساط حرارتی و هدایت حرارتی اسپینل

Material/properties	Spinel $MgAl_2O_4$	Periclase MgO
Density (g/cm^3)	3.58	3.58
Thermal Conductivity (W/m.K)	5.9	7.1
Thermal Expansion Coefficient (d L/L.K.10^6)	7.6	13.5

با توجه به اختلاف ضریب انبساط حرارتی اجزای تشکیل دهنده این نوع آجرها ، در هنگام فرآیند سرمایش آجر از دمای پخت تا دمای محیط ، میکروترکهایی در اطراف دانه های اسپینل بوجود می آید که وجود این میکروترکها به انعطاف پذیری کمک کرده و افزودن اسپینل باعث بهبود شوک پذیری آجر می شود. یکی از مهمترین مشکلات آجرهای منیزیا- اسپینلی واکنش اسپینل با اکسید کلسیم و تشکیل فازهای کلسیم- آلومینات (نظیر Mayenite ، $C_{12}A_7$) می باشد. تشکیل این فازها منجر به تخریب ساختار آجر شده و دیرگدازی آن را کم می کند. یکی از راهکارهای برطرف کردن مشکل فوق ، استفاده از اسپینل فیوز (fused spinel) در فرمولاسیون این آجرهاست. اسپینل فیوز دارای کریستالهای درشت تری نسبت به اسپینل زینتره بوده و مقاومت به خوردگی بالاتری دارد [۵،۶،۷،۸،۹،۱۰].

در کار تحقیقاتی حاضر رفتار خوردگی انواع آجرهای منیزیا- اسپینلی تولیدی با اسپینل زینتره و اسپینل فیوز مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق :

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده و روش تهیه نمونه های آجر :

مواد اولیه مورد استفاده جهت تولید آجرهای منیزیا- اسپینلی شامل منیزیای زینتره خلوص بالا ، اسپینل زینتره (ZS) ، اسپینل فیوز (FS) ، آلومینای کلسینه و محلول (بایندر) بود. مواد فوق توسط میکسر آزمایشگاهی همزده و بوسیله پرس هیدرولیکی تک محوره با فشار ۱۴۰ مگاپاسکال با قالب B620 (200*198*74/69) فرمدهی شدند سپس آجرهای تولید شده در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک گردیده و در کوره آزمایشگاهی در دمای ۱۶۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت پخت شدند. مشخصات آجرهای تولید شده مطابق با جدول دو بود.

جدول۲- آنالیز شیمیایی آجرهای منیزیا-اسپینلی تولید شده

Magnesia-spinel with fused spinel , (FS)	Magnesia-spinel with sintered spinel , (ZS)	unit	Oxide raw materials	row
0.4	0.3	%	SiO_2	1
11.5	11.8	%	Al_2O_3	2
0.7	0.8	%	Fe_2O_3	3
0.6	0.6	%	CaO	4
86.6	86.3	%	MgO	5

در ادامه نمونه های استحکام فشاری سرد (CCS) ، تخلخل ظاهری (AP) ، دانسیته بالک (B.D) ، HMOR (at 1200 ^{o} C) و دیرگدازی تحت بار(RUL) از داخل آجرهای تولید مطابق با استانداردهای ASTM و ISO BS تهیه شده و پارامترهای کیفی نمونه های فوق اندازه گیری شد. جهت بررسی ساختار میکروسکوپی از میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM , Oxford S360) و به منظور بررسی آنالیز فازی از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD , Philips XPert PW 3040/60 , Cu Kα =1.54 ^{o}A) استفاده شد.

به منظور انجام تست خوردگی آجرهای منیزیا-اسپینلی و همچنین اسپینلها از مخلوط خوراک کلسینه شده کوره دوار سیمان (Hot meal kiln, 98% Calcination) و نمکهای قلیایی (سولفات پتاسیم ۳۵ درصد ، کلرید پتاسیم ۳۰ درصد و سولفات کلسیم ۳۵ درصد) با نسبتهای مختلف استفاده شد. آنالیز شیمیایی خوراک کلسینه سیمان مورد استفاده مطابق با جدول سه بود.

جدول ۳- آنالیز شیمیایی خوراک کلسینه سیمان مورد استفاده در تست خوردگی

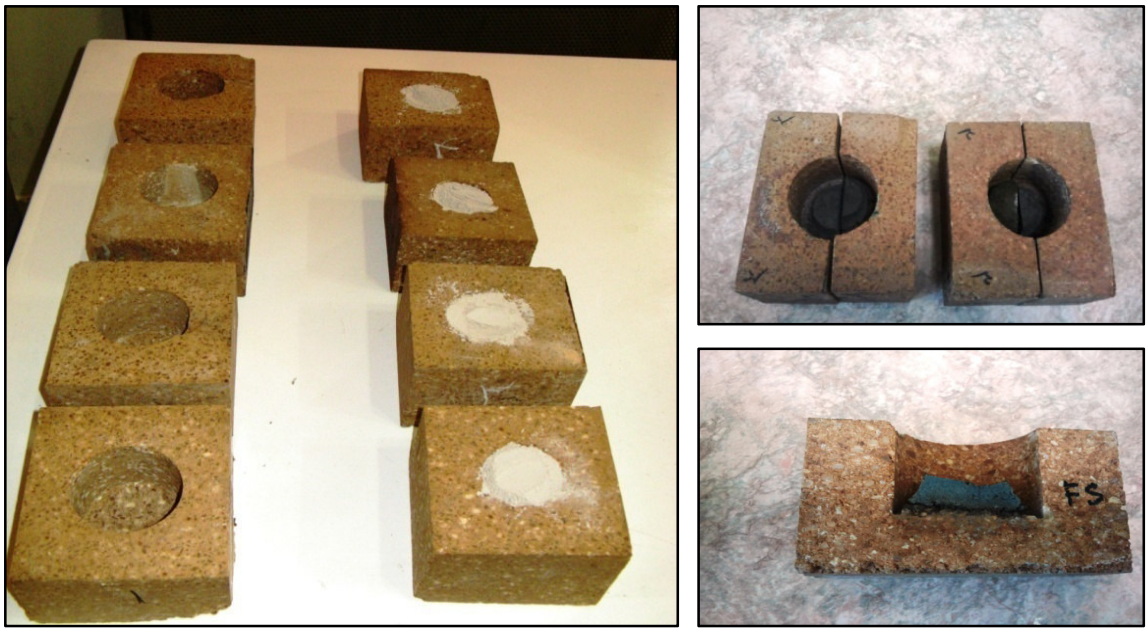
Na_2O	K_2O	SO_3	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Chemical analysis
0.36	0.45	0.37	2.70	4.98	3.92	21.61	64.1	**Hot meal kiln**

۲-۲- تست خوردگی آجرهای منیزیا – اسپینلی :

۱-۲-۲- تست خوردگی بوته :

روش تست خوردگی بدین ترتیب بود که پس از تهیه آجرها ، حفره هایی به قطر ۴۰ میلیمتر و عمق ۳۰ میلیمتر در مقاطع برش خورده آجرها ایجاد شد. سپس مخلوط خوراک سیمان و نمکهای قلیایی درون حفرات فوق ریخته شده و نمونه های در دو سیکل در دمای بالا قرار گرفت.

در سیکل اول از مخلوط ۸۰ درصد خوراک کوره سیمان و ۲۰ درصد نمکهای قلیایی استفاده شد. مخلوط فوق درون حفره ها ریخته شده و در کوره الکتریکی در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت قرار گرفت. در ادامه نمونه های سیکل اول پس از سرد شدن مجددا جهت سیکل دوم خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند. با این تفاوت که در سیکل دوم از مخلوط ۲۵ درصد خوراک کوره سیمان و ۷۵ درصد نمکهای قلیایی استفاده شد. مخلوط فوق مجددا درون حفره ها ریخته شده و در کوره الکتریکی در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت قرار داده شد. پس از عملیات فوق نمونه ها از وسط برش خورده و جهت تستهای ظاهری و میکروسکوپی مورد استفاده قرار گرفتند (شکل یک).



شکل۱- نمونه های برش خورده آجرهای منیزیا-اسپنلی بکار رفته جهت تست خوردگی

۲-۲-۲- تست خوردگی سطحی آجرهای منیزیا- اسپینلی :

روش تست بدین ترتیب بود که قرصهایی از خوراک کلسینه کوره سیمان به قطر ۵۰ میلیمتر و ارتفاع ۳۵ میلیمتر توسط پرس دستی با فشار ۶۰ مگاپاسکال تهیه شدند. قرصهای فوق بر روی سطح مقاطع برش خورده آجرها قرار گرفته و مجموعه فوق سه مرحله در کوره آزمایشگاهی در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۵ ساعت قرار داده شدند. سپس مقدار واکنش قرصهای مذکور با سطح آجر نسوز بررسی گردید.

۳-۲- تست خوردگی اسپینل :

رفتار واکنشی دمای بالای دو نوع اسپینل زینتره و فیوز با مواد موجود در کوره دوار سیمان نیز به صورت مجزا مورد بررسی قرار گرفت. جهت انجام این تست ، از مخلوط ۵۰۰ گرم اسپینل و ۱۰۰ گرم میکس حاوی خوراک کلسینه کوره سیمان و نمکهای قلیایی (۹۰ گرم خوراک کلسینه کوره سیمان ، ۱۰ گرم مخلوط نمکهای قلیایی) استفاده شد. روش کار بدین ترتیب بود که مخلوط مذکور (مخلوط اسپینل ، خوراک کوره سیمان و نمکهای قلیایی) توسط پرس دستی با فشار ۶۰ مگاپاسکال تبدیل به قرصهایی به قطر ۵۰ میلیمتر و ارتفاع ۳۵ میلیمتر شدند. در ادامه قرصهای تهیه شده درون کوره الکتریکی آزمایشگاهی در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. پس از انجام پخت و سرد شدن ، نمونه های مذکور جهت تست آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تبدیل به پودر شدند.

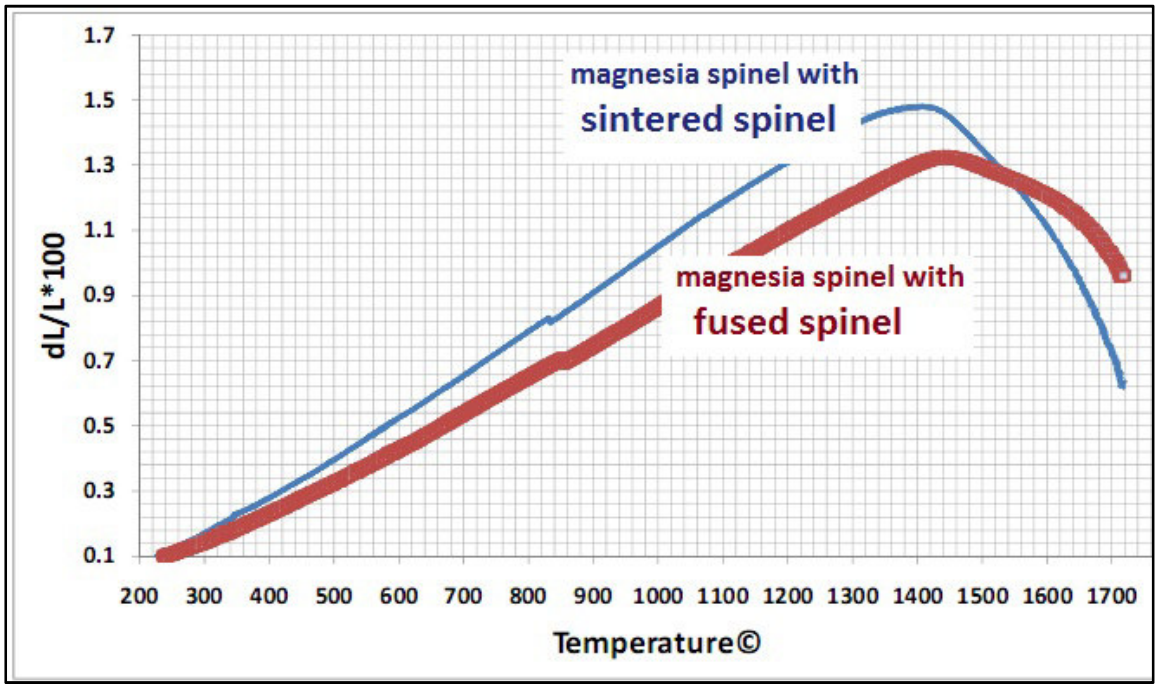
۳- نتایج و بحث :

میانگین پارامترهای کیفی آجرهای تولید شده مطابق با جدول چهار بود.

جدول۴- خواص کیفی آجرهای تولیدی

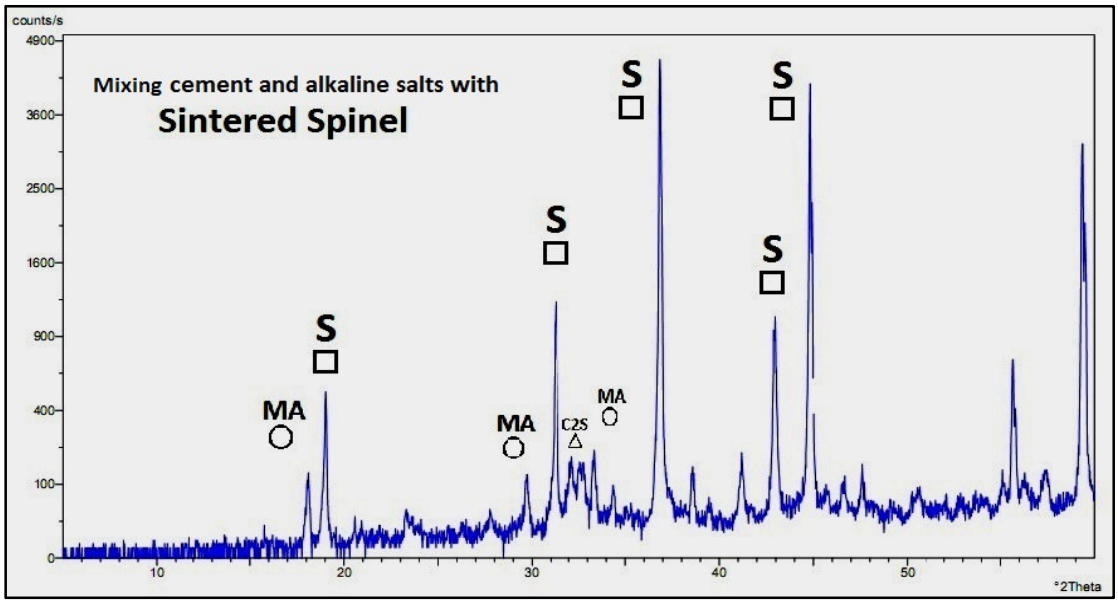
نوع میکس	CCS (kg/cm^2)	AP (%)	B.D (g/cm^3)	HMOR At 1200 °C (kg/cm^2)	RUL (°C) $T_{0.5}$
منیزیا- اسپینلی حاوی اسپینل زینتره	665	18.29	2.86	76	1641
منیزیا- اسپینلی حاوی اسپینل فیوز	657	17.78	2.87	71	1715

همانطور که در جدول چهار دیده می شود مهمترین تفاوت خواص آجرهای منیزیا- اسپینلی حاوی اسپینل فیوز نسبت به آجرهای منیزیا- اسپینلی حاوی اسپینل زینتره بالاتر بودن مقدار نسوزندگی تحت بار (RUL) است. دلیل این موضوع نیز احتمالا پایداری حرارتی بالاتر اسپینل فیوز نسبت به اسپینل زینتره خواهد بود. در شکل ۲ منحنی RUL دو نوع آجر تولیدی با اسپینل زینتره و فیوز نشان داده شده است.

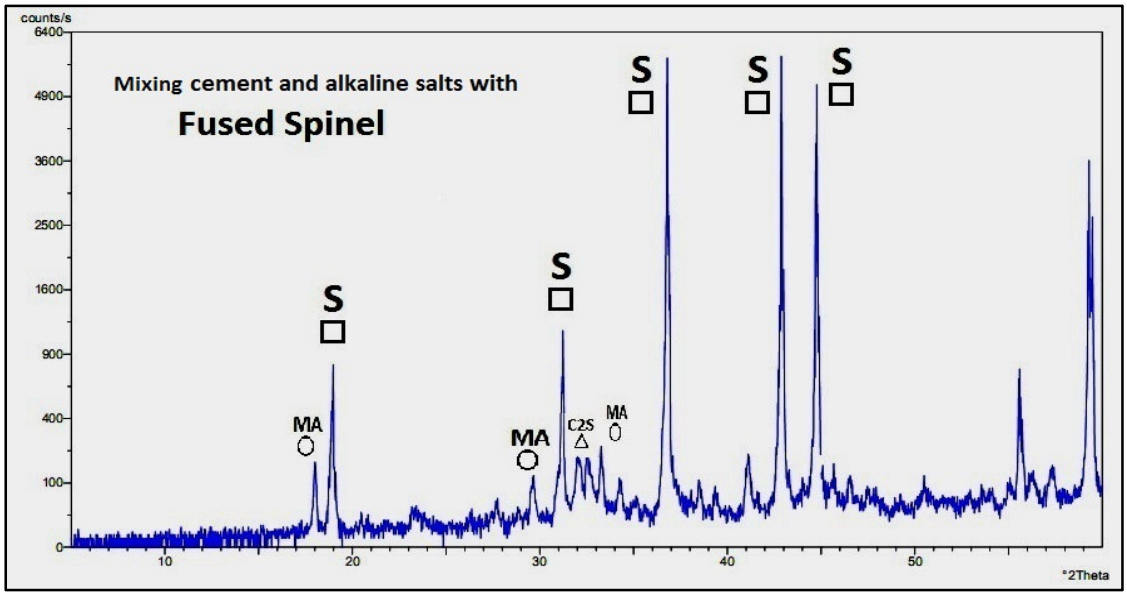


شکل۲- منحنی دیرگدازی تحت بار دو نوع آجر منیزیا- اسپینلی تولیدی با اسپینل زینتره (منحنی آبی رنگ- نازک) ، اسپینل فیوز (منحنی قرمز رنگ ، ضخیم)

نتایج الگوی پراش اشعه ایکس دو نمونه حاوی اسپینلهای زینتره و فیوز در شکل ۳ نشان داده شده است.



(الف)



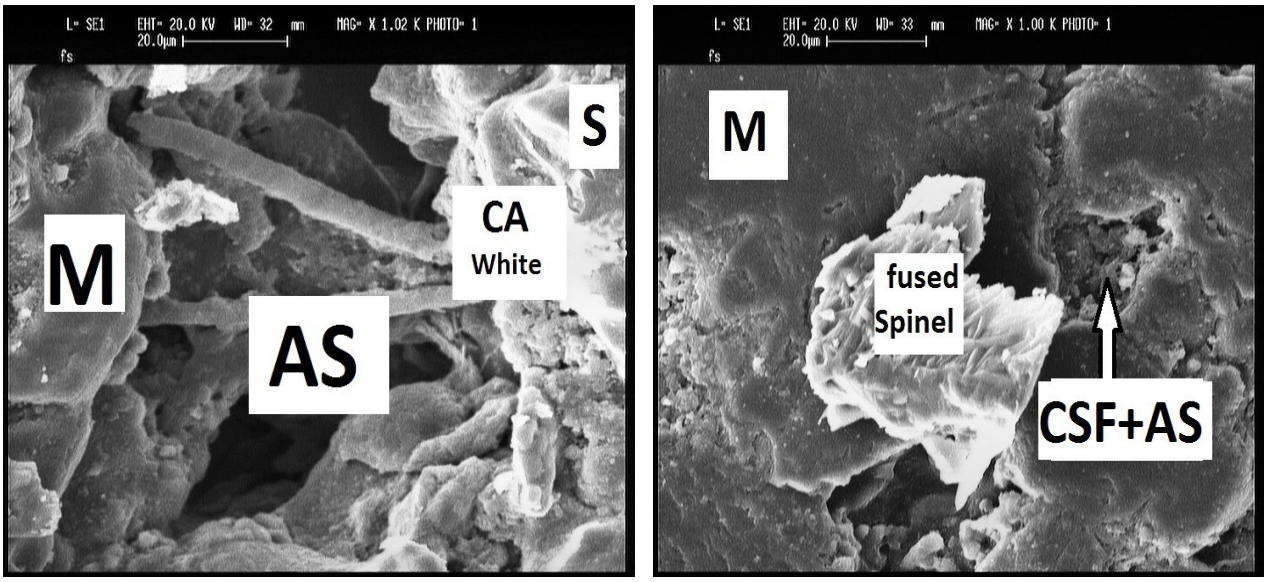
(ب)

شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) الف- مخلوط اسپینل زینتره ، خوراک کلسینه کوره سیمان و نمکهای قلیایی و ب- مخلوط اسپینل فیوز ، خوراک کلسینه کوره سیمان و نمکهای قلیایی ، S=Spinel (05-0672) ، MA=Mayenite(48-1882) ، C_2S(77-0409)

نتایج آنالیز نیمه کمی فازی XRD انجام گرفته با نرم افزار MATCH نشان داد مقدار فاز اسپینل در نمونه حاوی اسپینل فیوز بیشتر از نمونه حاوی اسپینل زینتره بود. مقایسه شدت (Intensity) پیک فازهای اسپینل نیز این موضوع را تایید می کرد بطوریکه شدت پیک اسپینل در نمونه حاوی اسپینل فیوز بلندتر از نمونه حاوی اسپینل زینتره بود. این موضوع نشان می دهد مقدار واکنش بین اسپینل فیوز و مخلوط (خوراک کلسینه سیمان+ نمکهای قلیایی) نسبت به نمونه حاوی اسپینل زینتره کمتر بوده است و اسپینل فیوز در دمای بالا و در معرض خوراک کوره سیمان و نمکهای قلیایی پایدارتر است.

عکسهای SEM و آنالیز EDS گرفته شده نشان داد که در نمونه های تست خوردگی بوته ، فازهای شامل $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ درون تخلخلها و در مرزدانه های منیزیا حضور دارد (شکل ۴ – الف) . بررسی ریزساختار نمونه های فوق نشان داد که اسپینل فیوز نسبت به

اسپینل زینتره کمتر با فازهای اصلی سیمان بخصوص کلسیم- سیلیکات واکنش داده است بطوریکه ذرات فاین (پودری) اسپینل فیوز پس از تست خوردگی فوق هنوز در ریزساختار مشاهده می شود. در این نمونه ها فاز کلسیم- آلومینات بصورت سطحی در اطراف ذرات اسپینل فیوز مشاهده شد (شکل ۴- ب).



(ب)　　(الف)

شکل۴- عکسهای SEM از ریزساختار آجر منیزیا – اسپینلی حاوی اسپینل فیوز پس از دو سیکل تست خوردگی بوته
M=MgO , S=Spinel , CSF=Calcium Silicate Iron phase , AS=Alkaline Salts , CA=Calcium Aluminate

نتایج تست خوردگی سطحی آجرهای منیزیا- اسپینلی نشان داد که اجزا و بافت نسوز موجود در مقطع برش خورده آجرهای حاوی اسپینل فیوز کمتر با مواد سیمان واکنش داده اند (شکل ۵).

(ب)　　(الف)

شکل۵- سطح برش آجرهای منیزیا- اسپینلی : الف- قبل ، ب- بعد از تست خوردگی سطحی سه مرحله
(دمای ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد ، ۵ ساعت)

۴- نتیجه گیری :

مهمترین نتایج حاصل از مقایسه آجرهای منیزیا- اسپینلی حاوی اسپینل فیوز و اسپینل زینتره بصورت زیر بود.

الف- آجرهای منیزیا- اسپینلی حاوی اسپینل فیوز دارای نسوزندگی تحت بار بالاتری نسبت به آجرهای منیزیا – اسپینلی حاوی اسپینل زینتره بودند.

ب- آجرهای منیزیا- اسپینلی تولید شده با اسپینل فیوز دارای مقاومت خوردگی بالاتری در برابر خوراک کوره سیمان و نمکهای قلیایی نسبت به آجرهای حاوی اسپینل زینتره بودند.

ج- مقدار واکنش فاز اسپینل با خوراک کوره سیمان و نمکهای قلیایی در آجرهای منیزیا- اسپینلی حاوی اسپینل فیوز کمتر از آجرهای حاوی اسپینل زینتره بود.

۵- مراجع :

[1]- Jacek Szczerba, Zbigniew Pedzich ,"Effect of oxide additives on properties of magnesia-spinel refractories" , unitecr 2005.

[2]- Jacek Szczerba ,Zbigniew Pedzich , Malgorzata Nikiel ,"raw materials morphology on properties" , Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1683–1689.

[۳]- نعمتی ، زیارتعلی ؛ " دیرگدازهای سرامیکی " ، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف.

[4]- Raymond P. Racher , Robert W. McConnell , Andreas Buhr , "Magnesium Aluminate Spinel Raw Materials for High Performance Refractories for Steel Ladles" , Conference of Metallurgists; Hamilton, Ontario, Canada 2004.

[5]- Guangping Liua,,Nan Li,,Wen Yana ,Changhe Gao,Wei Zhou,YuanyuanLi, Composition and microstructure of a periclase–composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln , Ceramics International 40 (2014) 8149–8155.

[6]- Cemail Aksel,Brian Rand, FrankL.Riley ,Paul.Warren, "Mechanical properties of magnesia-spinel composites", Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 745–754.

[7]- A.Ghosh, Ritwik Sarkar, B.Mukherjee ,S.K.Das, "Effect of spinel content on the properties of magnesia–spinel Composite refractory", Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2079–2085.

[8]- Dr. H.-J. Klischat Dr. P. Bartha , "Progress in Performance Behaviour of Basic Bricks by Innovative Raw Material Selection", UNITECR 2001.

[9]- D.Mohapatra,D.Sarkar, "Preparation of $MgO–MgAl_2O_4$ composite for refractory application" , Journal of Materials Processing Technology 189 (2007) 279–283.

[10]- S. Ghanbarnezhad , *, A. Nemati , , M. Bavand-Vandchali , R. Naghizadeh , New development of spinel bonded chrome-free basic brick , Journal of Chemical Engineering and Materials Science Vol. 4(1), pp. 7-12, January 2013.