

تحقیق و بررسی نسل جدید آجرهای نسوز بدون کروم دوستدار محیط زیست مورد استفاده در منطقه پخت و ترانزیشن بالای کوره های دوار سیمان

رضا وطن دوست^۱، یاسر داودی^۲، سید ابوالفضل حسینی^۳، هادی محمودی^۴، محمد نقوی مقدم^۵

- ۱- کارشناس ارشد مهندسی سرامیک، مرکز تحقیقات شرکت فرآورده‌های دیرگداز ایران
- ۲- کارشناس ارشد مهندسی مواد - نانو، مرکز تحقیقات شرکت فرآورده‌های دیرگداز ایران
- ۳- دانشجوی دکترا مهندسی مواد- استخراجی، مرکز تحقیقات شرکت فرآورده‌های دیرگداز ایران
- ۴- کارشناس مهندسی شیمی، مهندسی فروش شرکت فرآورده‌های دیرگداز ایران
- ۵- کارشناس ارشد زمین شناسی-زمین شناسی مهندسی، مرکز تحقیقات شرکت فرآورده‌های دیرگداز ایران

خلاصه

آزمایشات اولیه بر روی آجرهای منیزیا-کرومیتی مورد استفاده در منطقه پخت کوره های دوار سیمان طی دهه ۱۹۳۰ شروع و مصرف این آجرها از سال ۱۹۴۰ آغاز گردیده است. آجرهای منیزیا-کرومیتی به دلیل برخی خواص از قبیل کوتینگ پذیری عالی، قیمت مناسب، مقاومت به سایش در حالت گرم، قابلیت تحمل شوک حرارتی و مقاومت به خوردگی در محیط های قلیایی هنوز هم در منطقه پخت کوره های دوار سیمان مورد استفاده قرار می گیرند. از طرفی اثرات زیست محیطی ناشی از تشکیل کروم شش ظرفیتی توسط این آجرها باعث افزایش تقاضا برای جایگزینی آجرهای بدون کروم در صنعت سیمان شده است. در سال های اخیر آجرهای مختلفی از قبیل منیزیا-اسپینلی با انواع مختلف اسپینل (زینتره و فیوزد)، منیزیا-کلسیم زیرکونات، منیزیا-هرسینیتی، منیزیا-اسپینل حاوی زیرکونیا، منیزیا-گلکسیست و منیزیا-اسپینلی آهن دار و غیره به عنوان جایگزین آجرهای منیزیا-کرومیتی مطرح شده اند. در کار تحقیقاتی حاضر محصول بدون کروم جدید تولیدی شرکت فرآورده های دیرگداز ایران با نام تجاری فرواسپین SF مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای کیفی آجر تولیدی شامل استحکام فشاری سرد (CCS)، تخلخل ظاهری (AP)، دانسیته بالک (BD)، استحکام خمشی گرم ($HMOR$) و دیرگدازی تحت بار (RUL) اندازه گیری شد. ریزساختار آجر توسط میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM)، چسبندگی کوتینگ با استفاده از تست ساندویچ و مقاومت به خوردگی با استفاده از تست بوته مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصله و تست صنعتی انجام شده در چندین کارخانه سیمان، آجر فوق از نظر کاربردی شامل طول عمر و ضخامت و چسبندگی کوتینگ مطلوب بوده است.

کلمات کلیدی: آجرهای نسوز بدون کروم ، آجرهای منیزیا- کرومیت ، آجرهای فرواسپین SF ، کوره دوار سیمان.

۱. مقدمه

از نظر تاریخی، کانی کرومیت اولین افزودنی بود که جهت افزایش انعطاف پذیری در آجرهای منیزیایی کوره دوار سیمان مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات اولیه بر روی آجرهای منیزیا کرومیتی مورد استفاده در منطقه پخت کوره های دوار سیمان طی دهه ۱۹۳۰ شروع و مصرف این آجرها از سال ۱۹۴۰ آغاز گردیده است [۱و۲]. آجرهای منیزیا-کرومیتی به دلیل برخی خواص از قبیل کوتینگ پذیری عالی، قیمت مناسب، مقاومت به سایش در حالت گرم، قابلیت تحمل شوک حرارتی و مقاومت به خوردگی در محیط های قلیایی هنوز هم در منطقه پخت کوره های دوار سیمان مورد استفاده قرار می گیرند [۳]. یکی از مهمترین اجزای تشکیل دهنده این آجرها کروم می‌باشد. کروم موجود در این آجرها کروم سه ظرفیتی (Cr^{+3}) است که به تنهایی مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی‌کند. متأسفانه به دلیل وجود اکسید فلزات قلیایی

*Corresponding author: r.watandoost@gmail.com

از قبیل Na_2O و K_2O و همچنین نمکهای قلیایی و سولفاتی در پروسه تولید سیمان در کوره های دوار، کروم سه ظرفیتی به کرم شش ظرفیتی تبدیل می‌شود. خطرانی که کروم برای سلامتی انسان ایجاد میکند، به حالت اکسیداسیونی آن بستگی دارد. فرم فلزی کروم خاصیت سمی اندکی دارد، اما یون کروم شش ظرفیتی بسیار سمی است. حد مجاز یون کروم شش ظرفیتی در آبهای آشامیدنی حدود 0.05 mg/l تعیین شده است و زمانی که غلظت آن به بیش از این مقدار برسد باعث خطرانی نظیر سرطان پوست و عوارض آلرژیک دیگر می‌شود. با توجه به برنامه مرکز ملی سم شناسی آمریکا (NTP) و لیست مربوط به آن کروم سه ظرفیتی و ترکیبات حاصل از آن بر روی جانوران آزمایشگاهی اثر سرطانزایی نداشته؛ اما شواهد زیادی دال بر سرطانزا بودن یون کروم شش ظرفیتی و ترکیبات حاصل از آن برای جانوران آزمایشگاهی وجود دارد [۴].

امروزه با توجه به سیاست‌های حفظ محیط زیست و حذف آلاینده‌های خطرناک، رفته رفته آجرهای منیزیا-کرومیتی از گردونه مصرف خارج شده و نسل جدید آجرهای دوست دار محیط زیست و فاقد کروم به بازار عرضه شده است. از جمله این محصولات می‌توان به آجرهای منیزیا-اسپینلی معمولی، منیزیا-کلسیم زیرکونات، منیزیا-هرسینیتی، منیزیا-گلکسیتی، منیزیا-اسپینلی حاوی زیرکونیا و منیزیا-اسپینلی آهن دار اشاره کرد [۵ و ۱].

در سال های اخیر اسپینل های زینتره و فیوزد برای استفاده در محصولات دیرگداز برای صنعت سیمان توسعه داده شد. برای تمام انواع اسپینل ها اصل عدم تعادل حرارتی براساس ضریب انبساط حرارتی کمتر منعطف کننده در مقایسه با ماتریس کاملا مشابه می باشد. [۶].

نتایج نشان دهنده اثر مثبت اکسید آهن بر روی خصوصیات آجرهای قلیایی مورد استفاده در منطقه پخت کوره-های دوار سیمان است. آجرهای نسوز مورد استفاده در کوره دوار سیمان بر اثر چرخش کوره و انبساط حرارتی، در معرض تنش های مکانیکی زیادی قرار می گیرد که اکسید آهن حساسیت به این تنش ها را کم می کند. بدلیل وجود اکسید آهن دو و سه ظرفیتی در منیزیا و جز انعطاف پذیر، توانایی خنثی کردن تنش در آجرهای قلیایی به شکل چشمگیری افزایش می یابد. علی رغم حضور اکسید آهن تا ۱۰٪، نسوزندگی برای کاربردهای کوره سیمان به راحتی تأمین می شود، درحالی که قابلیت اطمینان برای بارهای ترمومکانیکی به شکل معنی داری افزایش پیدا می کند [۷].

یکی از محصولات جدید شرکت فرآورده های دیرگداز ایران آجر منیزیا-اسپینل آهن دار می باشد (که در حال حاضر در چندین کارخانه سیمان مورد استفاده قرار گرفته است) که در کار تحقیقاتی حاضر پارامترهای فیزیکی و کوتینگ پذیری این محصول بدون کروم (با نام تجاری فرواسپین SF) مورد بررسی قرار گرفت.

۲. روش آزمایش

مواد اولیه مورد استفاده در تولید آجر فرواسپین SF شامل منیزیا آهن دار، اسپینل، منیزیا دبرن و محلول بوده که مشخصات شیمیایی آجر فوق مطابق با جدول ۱ می باشد.

جدول ۱ – آنالیز شیمیایی آجر فرواسپین SF

ترکیب شیمیایی	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO
درصد وزنی	۸۵ – ۸۱	۴/۵ – ۶/۵	۷/۰ – ۹/۰	۱/۰	۲/۵

برای تهیه آجر ابتدا مواد اولیه با نسبت مشخص جهت تهیه مخلوطی همگن به درون میکسر اضافه شد و سپس میکس آماده شده توسط پرس هیدرولیک تک محوره فرمدهی شد. در ادامه آجر خام خشک و سپس عملیات پخت در کوره تونلی روی آن انجام شد. در ادامه نمونه استحکام فشاری سرد (CCS)، تخلخل ظاهری (AP)، دانسیته بالک (BD)، استحکام خمشی گرم ($HMOR$) و دیرگدازی تحت بار (RUL) از داخل آجرهای تولیدی مطابق با استانداردهای $ASTM$ و $ISO\ BS$ تهیه و پارامترهای کیفی نمونه اندازه گیری شد. همچنین جهت بررسی ساختار میکروسکوپی محصول فوق از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

به منظور بررسی میزان کوتینگ پذیری این محصول از خوراک کلسینه شده کوره دوار سیمان و تست ساندویچ و همچنین به جهت انجام تست خوردگی از مخلوط خوراک کلسینه شده کوره دوار سیمان و نمک های قلیایی (سولفات پتاسیم، کلرید پتاسیم و سولفات کلسیم) استفاده شد. آنالیز شیمیایی خوراک کلسینه سیمان مورد استفاده مطابق با جدول ۲ می‌باشد.

جدول ۲- آنالیز شیمیایی خوراک کلسینه سیمان

Na_2O	K_2O	SO_3	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	ترکیب شیمیایی
۰/۳۶	۰/۴۵	۰/۳۷	۲/۷۰	۳/۹۲	۴/۹۸	۲۱/۶۱	۶۴/۱	درصد وزنی

تست ساندویچ

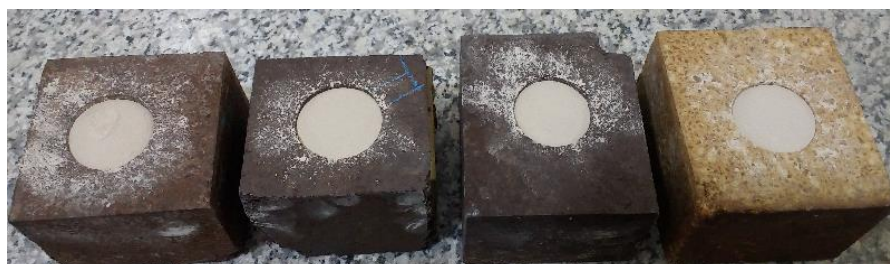
جهت انجام تست کوتینگ پذیری با توجه به روش تست ساندویچ [۸] نمونه هایی از آجر فرواسپین SF منیزیا اسپینلی، منیزیا هرسینیتی و آجر منیزیا کرومیت (جهت مقایسه) تهیه و پس از آماده سازی، نمونه ها (شکل ۲) جهت بررسی کوتینگ پذیری طی دو سیکل در دمای ۱۴۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد. میزان استحکام شکست به عنوان چسبندگی کوتینگ گزارش گردید.



شکل ۱- نمونه های مربوط به تست ساندویچ.

تست خوردگی بوت

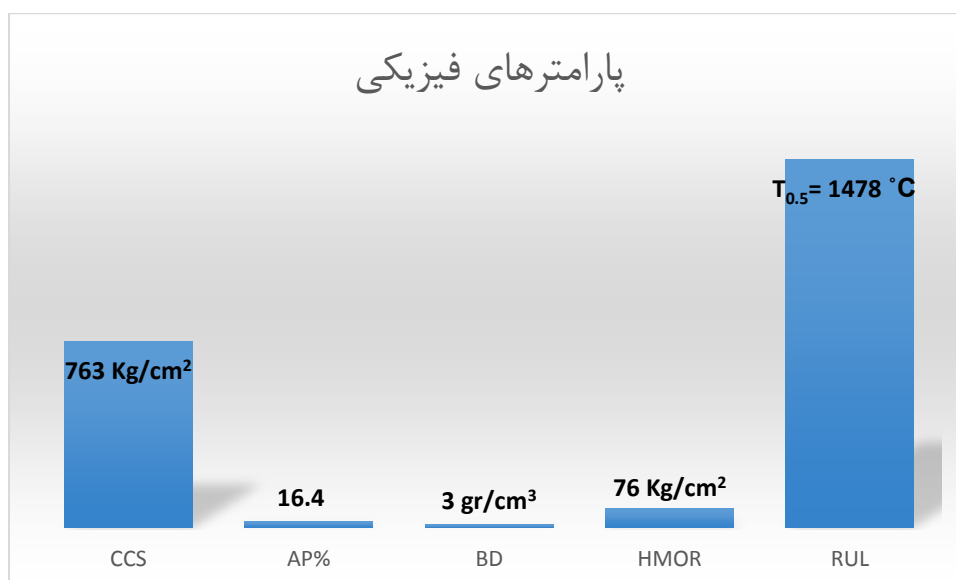
روش تست خوردگی بدین ترتیب بود که در مقاطع برش خورده آجرها حفره هایی به قطر ۴۰ میلیمتر و عمق ۳۰ میلیمتر ایجاد شد. سپس مخلوط خوراک سیمان و نمک های قلیایی درون حفرات ریخته شد (شکل ۳) و نمونه ها در دمای ۱۵۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت قرار گرفتند. پس از عملیات فوق نمونه ها از وسط برش خورده و جهت تست ها ظاهری مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۲- نمونه آجرهای برش خورده منیزیا - اسپینل، منیزیا - هرسینیت، منیزیا - کرومیت و فرواسپین SF جهت تست خوردگی.

۳. نتایج و بحث

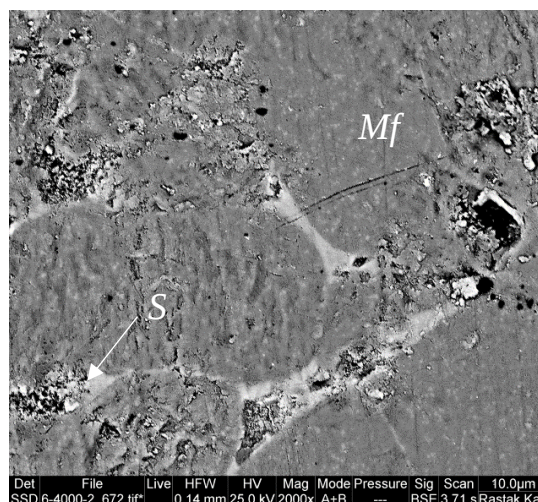
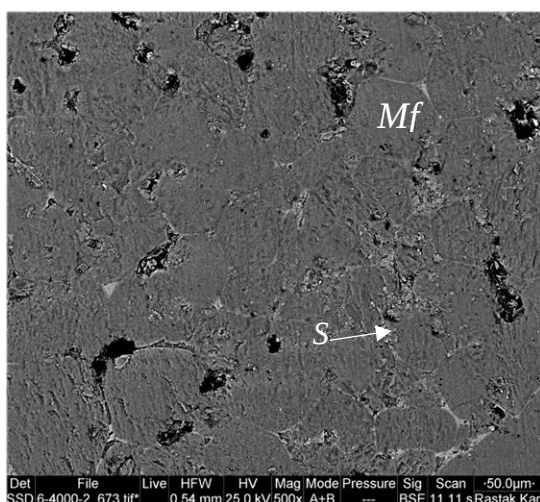
در شکل ۴ نتایج تست های CCS ، AP ، BD ، $HMOR$ و RUL آجر فرواسپین SF آورده شده است.



شکل ۳- نتایج پارامترهای فیزیکی آجر فرواسپین SF.

هرچند برای ساختارهای انعطاف پذیر مورد استفاده در کوره های دوار سیمان محدوده بهینه جهت پارامترهای فیزیکی و RUL تعیین نشده، اما پارامترهای فیزیکی آجر فرواسپین SF در مقایسه با پارامترهای فیزیکی سایر آجرهای مورد استفاده در کوره دوار سیمان شرایط مطلوبی دارد. نتایج خواص فیزیکی به دست آمده از محصول فرواسپین SF طی تولید صنعتی عبارتند از: $CCS: 500-700 \text{ Kg/cm}^2$ ، $AP: 15-18\%$ ، $BD: 2/90 - 3/05 \text{ gr/cm}^3$ ، $HMOR: 50-80 \text{ Kg/cm}^2$.

شکل ۵ تصویر SEM نمونه پولیش خورده آجر فرواسپین SF را نشان می دهد. همانطور که در تصاویر مشخص شده است دانه های اسپینل در مرز دانه های بین دانه های منیزیت آهن دار قرار گرفته اند. با توجه به گرادیان غلظتی کم بین ماتریس و الاستیفاير، نیروی محرکه برای واکنش ها و نقل و انتقالات به حداقل رسیده و جابجایی فازها کمتر صورت گرفته است.



شکل ۵: تصویر SEM نمونه آجر فرواسپین SF ، $Mf: MgO, Fe_2O_3$ و $S: Spinel$

بسیاری از محققان بر این عقیده هستند که فاکتورهای اصلی تاثیر گذار بر تشکیل کوتینگ شامل عوامل مکانیکی از قبیل وزن بار کوره، سرعت چرخش کوره و... و عوامل شیمیایی از قبیل ترکیب خوراک خام، نسبت سیلیکا و آلومینا و درصد و ویسکوزیته فاز مایع و ... می باشند که بافت و ترکیب آجر بر روی پایداری کوتینگ تاثیر گذار خواهد بود [۹]. جدول ۳ میزان استحکام شکست نمونه آجرهای فرواسپین SF ، منیزیا - اسپینل، منیزیا - هرسینیت و منیزیا - کرومیت را بعد از تست ساندویچ نشان می دهد.

جدول ۳- استحکام شکست نمونه ها بعد از تست ساندویچ

نمونه	فرواسپین SF	منیزیا - اسپینل	منیزیا - هرسینیت	منیزیا - کرومیت
استحکام (Kg/cm^2)	۴۲/۲	۰	۱۹/۴	۴۴/۵

با توجه به نتایج تست ساندویچ انجام شده روی آجر فرواسپین SF ، آجر منیزیا-اسپینلی، منیزیا-کرومیتی و منیزیا-هرسینیتی (جدول ۳) و گزارشات رسیده از سایت مشتری آجر فرواسپین SF از نظر کوتینگ پذیری و چسبندگی کوتینگ در مقایسه با آجر منیزیا-اسپینلی، منیزیا-هرسینیتی و منیزیا-کرومیتی به صورت زیر می باشد.

منیزیا - اسپینلی >> منیزیا - هرسینیتی >> فرواسپین SF & منیزیا - کرومیتی

تحقیقات نشان داده است که مقدار معینی اکسید آهن (FeO_x) در آجرهای قلیایی بدلیل رهایی آجر از تنش ترموپلاستیک و یا تشکیل کوتینگ، بدون تأثیرگذاری بر ویژگی‌های اساسی از قبیل نسوزندگی، مقاومت اکسایش-احیاء، مقاومت به شوک حرارتی و غیره کاملاً مفید است. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته در آجرهای منیزیایی، هیچ واکنشی بین MgO و کلینکر صورت نمی گیرد و در بیشتر موارد جزء الاستیفایر نسبت به منیزیایی زودتر خورده می‌شود. نتایج تست بوته بروی نمونه های تهیه شده از آجر فرواسپین SF ، منیزیا-اسپینلی، منیزیا-هرسینیتی و منیزیا-کرومیتی نشان می دهد که با توجه به اینکه اسپینل مورد استفاده در آجر فوق دارای اندازه کریستالی بزرگ و در نتیجه مرزدانه های کمتر و همچنین تخلخل نسبتاً پایین این آجر (شکل ۴) مقاومت به خوردگی آجر فوق نسبت به آجر منیزیا-اسپینل و منیزیا-کرومیت قابل مقایسه و تقریباً در یک سطح می باشد ولی به طور قابل توجهی نسبت به منیزیا-هرسینیتی بهتر است (شکل ۶). با توجه به گرادیان غلظتی موجود بین هرسینیت و منیزیا که باعث نفوذ اکسید آهن به داخل منیزیای اطراف دانه های هرسینیت می شود مقداری Al_2O_3 آزاد در ساختار پایانی آجر منیزیا-هرسینیتی باقی می ماند که احتمالاً واکنش Al_2O_3 آزاد با مواد قلیایی موجود در کلینکر سیمان باعث ضعیف شدن آجر منیزیا-هرسینیت شده است [۱۰].



منیزیا - کرومیت



منیزیا - اسپینل



منیزیا - هرسینیت



فرواسپین SF

شکل ۶: سطح برش نمونه ها پس از تست خوردگی در دمای ۱۵۶۰ درجه سانتی گراد.

۴. نتیجه گیری

مهمترین نتایج گرفته شده در این کار پژوهشی به صورت زیر است:

- ۱ - با توجه به اینکه آجرهای مورد استفاده در منطقه پخت کوره دوار سیمان نیاز به کوتینگ پذیری مناسب دارند، آجر فرواسپین SF با توجه به کوتینگ پذیری مناسب برای استفاده در این منطقه مطلوب می باشد.
- ۲ - از آنجایی که آجرهای مورد استفاده در منطقه ترانزیشن بالای کوره دوار سیمان در معرض تنش های مکانیکی، شرایط کوتینگ ناپایدار و حملات شیمیایی زیادی هستند، آجرهای مورد استفاده در این منطقه باید قابلیت نفوذپذیری کم و مقاومت به خوردگی بالایی داشته باشند که آجر فرواسپین SF با توجه به استفاده از اسپینل کریستال درشت و تخلخل پایین برای این منطقه مناسب می باشد.
- ۳ - با توجه به شرایط کوتینگ پذیری مناسب و همچنین مقاومت به خوردگی مطلوب آجر فوق برای استفاده در مناطق پخت و ترانزیشن بالای کوره دوار سیمان مناسب می باشد.

مراجع

1. J.Sodje, S. Uhlenndorf, H.J. Klischat, (2013), "Aspects of Elastification Reaction in Basic Cement Kiln Bricks". *Refractories WORLDFORUM*, pp 53-58.
2. Bartha, P. and Klischat, H. J., (1999) "Present state of the refractory lining for cement kilns.CN-Refractories", 1999,6(3), pp 31-38.
3. G.P.Liu, N. Li, W. Yan, C. Gao, W. Zhou, Y. Li. (2014) "Composition and microstructure of a burning zone of a cement rotary kiln." *Ceramic International*, pp 8149-8155.
4. Lyon, France. (2000) "IARC Monographs on evaluation of carcinogenic risk to human." *World Health Organization, IARC, Vol. 1, p 76*.
۵. رضا وطن دوست، یگانه محمدی، یاسر داوودی، ابراهیم پایاب. (۱۳۹۴) "تحقیق و بررسی نسل جدید آجرهای نسوز بدون کروم دوستدار محیط زیست مورد استفاده در منطقه پخت کوره های سیمان" همایش بین المللی صنعت سیمان و افق پیشرو.
6. M. Geith, S. Jörg, R. Krischanitz. (2015) "Influence of flexibilisers on basic cement rotary kiln brick properties." *RHI AG, Technology Center Leoben, Austria*.
7. H.J. Klischat, H. Wirsing, H. Vellmer, (2016) "Iron Oxide an essential compound bene fitting rotary kiln refractories." *Refratechnik cement GmbH*, pp 99-109.
8. H. J. Klischat, (1999) "Variation of physical and chemical parameters as a tool for the development of basic refractory bricks." *Proceedings of UNITECR 99, September 6-9, Beriin, Germany*, pp 204-207.
9. Z. Guo, S. Palco, M. Rigaud, (2005) "Reaction characteristics of magnesia-spinel refractories with cement clinker." *Int.J.Appl. Ceram. Technol*, pp 327-335.

10. H. Wirsing, H.J. Klischat, H. Vellmer. (2015) "Magnesia bricks containing Iron spinel trouble shooters for thermo-mechanically stressed kilns" UNITECR 2015.