

خوردگی در نسوزها (بخش چهارم)



علی حبیبی

(کارشناس واحد تحقیقات فرآورده های نسوز پارس)

محسن امین

(رئیس واحد تحقیقات فرآورده های نسوز پارس)

مسعود ربیع زاده

(کارشناس ارشد نسوز شرکت گندله سازی اردکان)

مس

نقطه ذوب مس ۱۰۸۳ OC بوده و دانسیته حقیقی آن ۸/۹۶ گرم بر سانتیمتر مکعب می باشد. کشش سطحی آن در حالت مذاب کمتر از آهن بوده و در نتیجه میتواند به آسانی درون دیرگداز نفوذ کند.

سنگ معدن مس شامل مس و سولفیدهای آهن (تقریباً % ۲۵-۲۰ مس ، % ۳۰-۲۵ آهن و % ۴۰-۳۰ گوگرد) می باشد.

در کوره تصفیه، سنگ معدن مس به مات مس و سولفیدهای آهن و سرباره سیستم سه تایی $CaO - SiO_2 - FeO$ تجزیه می گردد. در کنورتور بیشتر مات مس به مس فلزی احیاء میگردد. سرباره مس شامل مقادیر بالایی از اکسید آهن و فایالیت ($SiO_2 \cdot 2FeO$) می باشد که باعث شدت یافتن خوردگی می شود. پوشش نسوز دیواره کنورتور کاملاً از نسوزهای قلیایی می باشد. پوشش نسوز کنورتور در معرض سرشکن شدن ساختاری به وسیله ۱ - تغییرات مورفولوژی (رشد دانه های پریکلاس و تشکیل محلول جامد MgO و FeO و ۲- تشکیل ناحیه تغییر ماهیت یافته (به دلیل نفوذ سرباره مذاب و مذاب مس به داخل دیرگداز) قرار می گیرد.

سرب

سنگ معدن سرب شامل سولفیدهای سرب است. سرب جهت اکسید شدن حرارت داده شده و سپس با کک یا زغال احیاء می گردد تا نهایتاً سرب خام تولید گردد. سرب (Pb) نقطه ذوب پایینی در حدود ۳۲۷ OC دارد. دانسیته حقیقی آن حدود ۱۱/۳۴ است (خیلی سنگین است). کشش سطحی مذاب آن تقریباً ۵۰۰ dyne/cm است که می تواند به راحتی درون دیرگداز نفوذ کند. بنابراین اکسید سرب خوردگی دیرگداز را بسیار تشدید می کند. جهت خالص سازی سرب، Na₂CO₃ اضافه می گردد که باعث تشدید خوردگی می شود.

به طور عموم، دیرگدازهای قلیایی استفاده می شوند. اما آنها به آسانی تحت نفوذ قرار می گیرند. بالعکس، دیرگدازهای کربنی مقاومت بالاتری را در برابر واکنش و نفوذ از خود نشان می دهند.

روی

روی از کانی های سولفیدی که جهت اکسید شدن حرارت داده می شوند به دست می آید. در طی فرآیند تصفیه احیایی، سنگ معدن تا دمای ۱۳۵۰-۱۳۰۰ OC حرارت داده می شود تا روی بخار می گردد. سپس بخار روی جمع آوری شده و تقطیر می گردد تا روی مذاب حاصل گردد. نقطه ذوب روی ۴۲۰ OC بوده و دانسیته حقیقی آن ۷/۱۳ می باشد. کشش سطحی روی مذاب تقریباً ۴۰۰ dyne/cm است که می تواند به آسانی درون دیرگداز نفوذ کند. همانگونه که در بخش های گذشته در رابطه با خوردگی فاز گازی توضیح داده شد، بخار روی در دیرگداز به ZnO تبدیل شده و باعث تشدید خوردگی می شود. در حالت کلی دیرگدازهای سیلیکون کاربیدی جهت کوره های تقطیر روی استفاده می گردند.

آلومینیوم

آلومینیوم از آلومینا (Al₂O₃) در طی فرآیند بایر با استفاده

از روش الکترولیز به دست می آید. تنظیم ترکیب شیمیایی آلومینیوم در کوره های نکه داری یا ذوب کردن انجام می شود.

نقطه ذوب آلومینیوم ۶۶۰ OC و دانسیته حقیقی آن ۲/۷ است. کشش سطحی آلومینیوم مذاب تقریباً ۵۰۰ dyne/cm است. بنابراین به راحتی درون دیرگداز نفوذ می کند. جهت پوشش نسوز دیواره سلول های الکترولیز از کربن بلک استفاده می گردد و نسوزهای مولایتی یا آلومینا بالا نیز جهت کوره های نکه داری و ذوب استفاده می شوند.

دمای فرآیند کاری در کوره ذوب نسبتاً پایین بوده و در محدوده ۱۲۰۰-۱۰۰۰ OC است. خوردگی ای که به واسطه انجام واکنش توسط سرباره شامل آلومینا به وجود می آید، خیلی شدید نیست. همانگونه که قبلاً عنوان گردید آلومینیوم مذاب به آسانی در دیرگداز نفوذ کرده و یک ناحیه تحت نفوذ را تشکیل می دهد. دیرگدازهای پلاستیک آلومینا بالا قابلیت نفوذ گاز کمتری داشته و برای کاربردهای صنعتی مناسبترند.

فرو نیکل

سنگ معدن نیکل گارنیریت نامیده می شود که می توان از آن به عنوان جایگزین MgO در سرپنتاین با NiO و FeO استفاده کرد. نیکل در کنورتور کوره بلند (krupp - renn) یا در کوره الکتریکی تصفیه می شود. احیای مستقیم در کوره الکتریکی معمولاً رایج تر است. سنگ نیکل حدود ۳ % نیکل دارد. بنابراین در فرآیند تصفیه مقدار زیادی سرباره تولید می شود که تمایل به نفوذ بالایی دارد. به طور کلی از دیرگدازهای قلیایی برای تولید نیکل استفاده می شود. مواد حاوی کربن نیز برای لایه پشتیبان کوره استفاده می شوند.

خوردگی توسط نمک های قلیایی مذاب

همانگونه که در بخش های قبلی در مورد بخارات قلیایی توضیح داده شد دیرگدازها به راحتی توسط نمک های قلیایی مذاب خورده می شوند.

جدول ۱: نقاط ذوب ترکیبات مذاب قلیایی

Compounds	(Melting point (°C	Compounds	(Melting point (°C
Na ₂ O	Sublimation 1275	K ₂ O	Decomposition 350-400
Na ₂ O ₂	460	K ₂ O ₂	Decomposition 490
NaOH	318.4	KOH	360
NaF	992	KF	880
NaCl	800	KCl	776
NaBr	775	KBr	730
NaI	651	KI	723
Na ₂ SO ₄	884	K ₂ SO ₄	1069
Na ₂ CO ₃	851	K ₂ CO ₃	891
Na ₂ NO ₃	308	K ₂ NO ₃	339
Na ₂ PO ₃	627.6	K ₂ PO ₃	807
Na ₂ SiO ₃	1088	K ₂ SiO ₃	976
Na ₂ Cr ₂ O ₇	356	K ₂ Cr ₂ O ₇	398

انحلال دیرگدازها توسط این ترکیبات بسیار زیاد است بطوریکه دیرگداز را به شدت تحت تاثیر قرار می دهند . نمک مذاب (NaCl) نفوذ بالایی را از خود نشان می دهد. محصولات که از واکنش بین ترکیبات پتاس مذاب و دیرگدازهای سیستم SiO₂ - Al₂O₃ همانند کائوفیلیت (K₂O.Al₂O₃.4SiO₂)، لئوسیت (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂) و ... ایجاد می شوند در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: نقاط ذوب ترکیبات سیستم R₂O - SiO₂ - Al₂O₃

Compounds	(M.P (OC
Potash Feldspar (K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂)	Decomposition 1220
Leucite (K ₂ O.Al ₂ O ₃ .4SiO ₂)	1686
Kaliophilite (K ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	1700 <
Albite (Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂)	1100
Nephelite (Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	1526

در طی فرآیند تولید کائوفیلیت و لئوسیت شاهد پدیده «ترکیدن قلیایی» نسوز خواهیم بود. فازهای کریستالی ایجاد شده در اثر واکنش میان ترکیبات سدیم مذاب و دیرگدازهای سیستم $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ شامل آلپیت ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)، نفلیت ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) و کارنگیت هستند که کارنگیت در دماهای بالاتر از تشکیل نفلیت تشکیل می شود. علاوه بر این K_2O یا Na_2O طی واکنش با آلومینا، آلومینای بتا تولید می کنند و منجر به ترکیدگی قلیایی می شوند. دیرگدازهای خنثی و قلیایی در برابر نمک های قلیایی، مقاومت به خوردگی نسبتاً مناسبی از خود نشان می دهند، هرچند ممکن است تا حدودی تحت نفوذ واقع شده

و سیلیکات های زمینه دیرگداز خورده شوند. خوردگی در اثر ترکیبات وانادیوم مثالی از خوردگی وانادیوم، خوردگی توسط خاکستر نفت کوره است. بعد از سوختن نفت کوره، ترکیبات قلیایی وانادیوم و ترکیبات سولفوری نفت کوره همانند اکسیدهای سولفاتی در خاکستر باقی می مانند. ترکیب های شیمیایی خاکستر نفت کوره در جدول ۳ آورده شده اند که حضور اکسیدهای SiO_3 و V_2O_5 ، Na_2O ، NiO قابل توجه است. V_2O_5 در دماهای بالا با Na_2O یا Fe_2O_3 واکنش کرده و به وانادینیت تبدیل می گردد. در اثر واکنش SO_3 با Na_2O نیز Na_2SO_4 ایجاد می گردد.

جدول ۳: ترکیب های شیمیایی خاکستر نفت کوره

(%) Composition	California	Texas	Venezuela	Iran
Ash	0.08	0.10	0.10	-
S	4.2	2.8	2.4	-
SiO_2	7.9	3.7	2.3	12.1
TiO_2	0.2	Tr	-	-
Al_2O_3	2.6	0.1	0.1	18.1
Fe_2O_3	0.3	7.8	1.5	-
V_2O_5	29.9	21.0	63.2	38.5
CaO	1.3	3.7	0.1	12.7
MgO	3.0	0.5	0.9	0.2
NiO	10.5	3.9	6.4	10.7
Na_2O	23.4	26.3	12.4	-
SO_3	20.9	33.0	13.9	7.0

V2O5 نقطه ذوب پایینی در حدود ۶۷۴ OC دارد. همچنین به دلیل اینکه در دمای ۱۲۰۰ OC فشار بخار پایینی در حدود ۰/۸ mmHg دارد می تواند به راحتی تبخیر گردد. جدول ۴ نقاط ذوب ترکیبات مختلف وانادیوم را نشان می دهد. یک ترکیب V2O5 - Na2SO4 با نسبت مولکولی V2O5 Na2SO4 = ۱ : ۰,۵ پایینترین نقطه ذوب را نشان می دهد. این ترکیب در دمای ۵۳۵ OC به فلز چسبیده و در OC ۵۵۰ به صورت جزئی ذوب می شود.

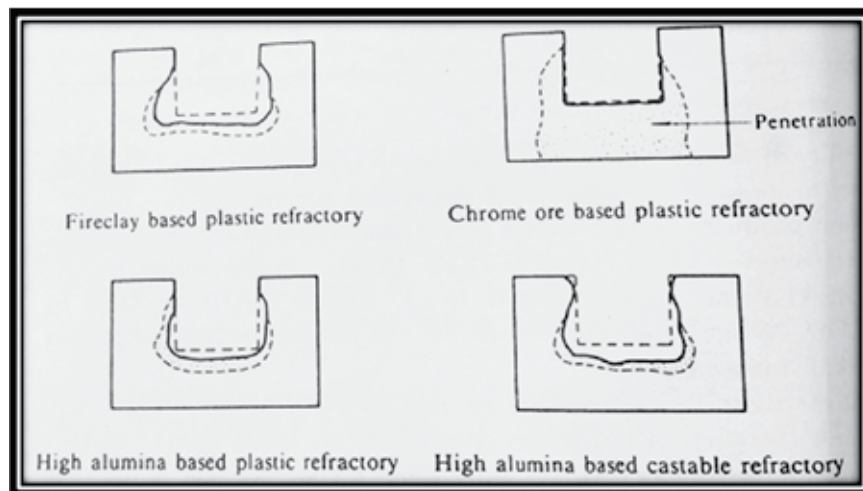
نقطه ذوب خاکستر نفت کوره نسبت به خاکستر زغال بسیار کمتر است. برای مثال اگر نفت کوره شامل ۲/۷ % سولفور و ۰/۰۸ % خاکستر باشد (ترکیب شیمیایی خاکستر : ۷۰ % Na2O ، 5/7 % V2O5 و مقداری SO3) دمای نرم شدن از ۶۱۵ OC ، ذوب در ۶۲۵ OC و سیالیت در 815 OC شروع می گردد. در مرحله ابتدایی سوختن، ترکیبات وانادیوم در نفت کوره طی فرآیند اکسیداسیون به V2O3 یا V2O5 تبدیل می شوند. اکسیداسیون تا زمانی ادامه می یابد که V2O5 پایدار گردد.

جدول ۴ : نقاط ذوب ترکیبات وانادیوم

Compounds	(M.P (°C	Compounds	(M.P (°C
V ₂ O ₃	1790	Na ₂ O.V ₂ O ₄ .5V ₂ O ₅	660
V ₂ O ₄	1640	5Na ₂ O.V ₂ O ₄ .11V ₂ O ₅	580
V ₂ O ₅	674	Fe ₂ O ₃ .V ₂ O ₅	840
Na ₂ O.V ₂ O ₅	627	2NiO.V ₂ O ₅	870
2Na ₂ O.V ₂ O ₅	656	CaO.V ₂ O ₅	778
3Na ₂ O.V ₂ O ₅	1100	2CaO.V ₂ O ₅	1015

جرم های دیرگداز نشان می دهد. جرم پلاستیک شاموتی و جرم ریختنی به شدت خورده شده اند اما جرم آلومینا بالا و جرم پلاستیک کرومیتی، مقاومت به خوردگی نسبتا بالایی از خود نشان می دهند.

بنابراین ترکیبات وانادیوم در نفت کوره نقطه ذوب پایینی دارند. این ترکیبات در دیرگداز نفوذ کرده سبب واکنش شدید، شیشه ای شدن و خوردگی دیرگداز می گردند. شکل ۱ نتایج تست خوردگی توسط خاکستر نفت کوره را برای



شکل ۱: تست خوردگی جرم های دیرگداز مختلف توسط خاکستر نفت کوره (در 1300°C)

هرچند در دماهای بالا به دلیل خوردگی، آنورتیت به آسانی می تواند به صورت یک فاز مذاب تشکیل گردد. دیرگدازهای آلومینا بالا مقاومت به خوردگی بالاتری از خود نشان می دهند.

برای ناحیه Heating (بالاترین حرارت) از آجرهای قلیایی استفاده می شود. کلینکر سیمان و سیلیکات ها در زمینه اغلب با یکدیگر واکنش کرده و تولید ترکیباتی با نقطه ذوب پایین در سیستم $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ می کنند که از آن جمله می توان به مونتی سیلیت ($\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$) و مرونیت ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) اشاره کرد.

در دیرگدازهای محتوی اسپینل ترکیباتی با نقطه ذوب پایین در سیستم $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ تشکیل می شوند که در دماهای بالا تشکیل فاز مذاب داده و در دیرگداز نفوذ می کنند و سپس یک ناحیه تحت نفوذ قرار گرفته را تشکیل می دهند که اغلب شامل ترک ها و یا کندگی ها است.

در کوره دوار سیمان شوک های مکانیکی و تغییر شکل اعمالی روی پوسته کوره، متناوب اتفاق می افتد که این پدیده به دلیل سرشکن شدن ساختاری و مکانیکی دیواره دیرگداز است. هرچند زمانیکه یک لایه محافظ از کلینکر

ترکیبات وانادیوم اغلب به لوله های مقاوم به حرارت بالا و یا لوله های بخار چسبندگی داشته و با رسوب کردن منجر به خورده شدن فلز می گردند. علاوه بر این گاز SO_2 در طی سوختن اکسید شده و توسط ترکیبات وانادیوم که نقش کاتالیستی دارند به SO_3 تبدیل می شود. SO_3 بعد از ترکیب شدن با بخار به اسید سولفوریک تبدیل شده و خوردگی رخ می دهد.

خوردگی توسط سیمان پرتلند

کوره های سیمان می تواند به صورت دوار یا شافت باشد اما کوره های دوار بسیار رایج تر هستند. در صنعت جهت تولید سیمان دو روش وجود دارد: روش خشک و روش تر. در اغلب موارد به دلیل استفاده از پیشگرم، از روش خشک استفاده می شود.

در این کوره ها با استفاده از آهک و رس سیلیسی به عنوان مواد خام اولیه، کلینکر نیمه مذاب از ترکیبات سیستم $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ساخته می شود.

معمولاً آنورتیت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) به عنوان یک محصول واکنش در دیرگدازهای سیستم $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ وجود دارد.

افتاد. در شرایطی که کوره خاموش می شود. متراکم شدن فاز مایع نفوذ کرده در آجر اتفاق خواهد افتاد و در نتیجه باعث ایجاد تنش و در نتیجه ترک در مرز بین ناحیه واکنش کرده و واکنش نکرده می گردد و در نتیجه سرشکن شدن اتفاق خواهد افتاد.

راه حل های موجود:

- اجتناب از بار حرارتی بیش از حد در کوره و آجر های موجود در کوره
- اطمینان از اینکه خوراک کوره به صورت یکنواخت می باشد.
- باید حتی الامکان خاکستر همراه با سوخت گرفته شود و از ترکیب شدن آنها با مواد اولیه جلوگیری به عمل آید.

نوع پدیده

شوره زدن سطح نسوز (Efflorescence):

شوره های سفید رنگ، زرد رنگ و سبز رنگ بر روی سطوح ترک دار یا بر روی سطح خارجی آجر بر این دلالت دارد که سطح آجر به وسیله کلرید های قلیایی (سفید رنگ) و یا ترکیب کرومات های قلیایی و سولفات های قلیایی، که به صورت زرد رنگ، سولفات های قلیایی که به صورت زرد - سبز رنگ، سولفات کلسیم که به صورت سفید رنگ هست تحت تاثیر قرار گرفته اند.

دلایل:

- مقدار قلیایی، سولفور و کلرید بالا در اتمسفر کوره
- خوردگی سطح داغ آجر های حاوی سنگ معدن کرومیت که تشکیل کرومات قلیایی ها را تسریع خواهد کرد

اثرات:

- متراکم شدن ساختار آجر از طریق تخلخل ها و فضاهای باز به وسیله تشکیل فاز های NaCl , KCl , K_2CrO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 و CaSO_4
- سرشکن شدن در ناحیه جلویی (به دلایل مختلف اتفاق می افتد که عمده دلیل آن بارهای ترمومکانیکی و مکانیکی

سیمان به صورت پایدار بر روی سطح دیواره نسوز تشکیل می شود دمای سطح دیواره و سرعت خوردگی هر دو کاهش می یابد.

در ناحیه خشک کن یا پیشگرم، دیواره نسوز اغلب به وسیله بخارات قلیایی مواد خام اولیه خورده می شود (پتاسیم به آسانی تبخیر می شود).

خوردگی به وسیله سنگ آهک

آهک زنده ای (CaO) که از سوختن سنگ آهک (CaCO_3) به دست می آید در کوره دوار تولید سیمان، انواع مختلف کوره های شافت و کوره اجاقی دوار استفاده می شود. مشابه با مکانیزم خوردگی در کوره سیمان، دیرگدازهای سیستم $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ نیز با تشکیل فاز مذاب و همچنین از طریق تشکیل آنورتیت و فاز شیشه ای خورده می شوند. دیرگدازهایی با مقدار آلومینای بالا، مقاومت به خوردگی عالی از خود نشان می دهند.

خوردگی در کوره های دوار سیمان

شرح پدیده:

هنگامی که آجر به صورت سطحی برش داده می شود ناحیه ای به صورت ذوب شده دیده می شود. مرز بین کوتینگ و سطح داغ آجر به صورت مجزا دیده نمی شود.

دلایل این اتفاق:

این اتفاق به علت بار حرارتی بالا و ترکیب شیمیایی نامطلوب و در نتیجه تشکیل بیش از حد فاز مایع اتفاق می افتد که در نهایت نفوذ بیش از حد اتفاق خواهد افتاد. این اثر با افزایش دما تشدید خواهد شد.

با نفوذ کلینکر به داخل تخلخل ها و مرزدانه ها، در سطح داغ آجر این اتفاق خواهد افتاد. بنابراین فازهای نرم شونده به صورت طبقه ای اتفاق خواهد افتاد. همچنین به صورت معکوس نفوذ MgO به عنوان جز اصلی آجر به داخل کوتینگ اتفاق خواهد افتاد که این فاز به عنوان عامل اتصال عمل خواهد کرد. (فاز پریکلاس یا MgO). در این شرایط گسترده دیفیوژن با توجه به افزایش دما اتفاق خواهد

منابع:

1. Technology Of Monolithic Refractories, Akira Nishikawa, 1984
2. AIBA, Y., OKI, K., ARAKAWA, K., SUGIE, M., and WATANABE, T. Taikabutsu, vol. 37. 1985. pp. 434-440.
3. MATSUMOTO, O., ISOBE, T., NISHITANI, T., and GENBA, T. US Patent 4990475, 1991.
4. YAMAGUCHI, A. Taikabutsu Overseas vol. 4. 1984. pp. 32-37

می باشد.)

- آهک آزاد موجود در خوراک کوره به وسیله گاز های SO₂ و SO₃ مورد هجوم قرار می گیرد و یا CaO موجود در باند های سیلیکاتی در حضور SO₃ اضافی تشکیل CaSO₄ خواهند داد که به صورت غیر هیدراته می باشد که در قسمت سرد آجر رسوب خواهد کرد .
- در آجر های حاوی سنگ معدن کرومیت کرومات های در قسمت داغ آجر بخار می شوند، به همراه کرومات های قلیایی با سولفات های قلیایی کریستال های مخلوط تشکیل داده و در قسمت سرد آجر رسوب خواهند کرد این اتفاق در حضور K₂O اضافی اتفاق خواهد افتاد.

راه حل های موجود برای رفع این عیب:

- استفاده از سوخت با مقدار پایین سولفور
- استفاده از سنگ آهن به جای استفاده از سنگ آهن سولفیدی به عنوان عامل اصلاح کننده
- استفاده از مواد اولیه با خلوص بالاتر
- تشکیل کوتینگ پایدار برای حفظ آجر
- نصب یک سیستم فرعی برای متوقف کردن نفوذ قلیایی ها ، سولفور و کلرید یا گازهای داخلی سیستم کوره
- به منظور محافظت از لایه کاری، کوره باید به آهستگی سرد و گرم گردد
- آجرهایی که داری باند های سیلیکاتی حاوی CaO هستند مناسب تر می باشند زیرا CaSO₄ کمتر تشکیل خواهد شد.