

خوردگی در نسوزها (بخش پنجم)



علی حبیبی

(کارشناس واحد تحقیقات فرآورده‌های نسوز پارس)

محسن امین

(مدیر واحد تحقیقات فرآورده‌های نسوز پارس)

• خوردگی در کوره دوار سیمان

• ترکیدگی نسوز در اثر نفوذ قلیایی ها و تشدید خوردگی

هیچ دیرگدازی غیر قابل نفوذ نیست و بنابراین ترکیبات قلیایی که در محیط کوره حضور دارند، نه تنها به بخش‌های سردتر کوره نفوذ می‌کنند، بلکه از طریق تخلخل‌های موجود در آنها، به سطح سرد نسوز حرکت می‌کنند. ترکیبات قلیایی می‌توانند با مواد نسوز واکنش کنند. نتیجه واکنش‌های شیمیایی با قلیایی‌ها به شرح زیر است:

به عنوان مثال، نفوذ قلیایی‌ها و واکنش با دیرگداز، باعث تراکم بافت آجر و از دست دادن انعطاف پذیری ساختاری می‌شود. این امر منجر به سرشکن شدن حرارتی دیرگداز می‌گردد. همچنین به دلیل تغییر ماهیت آجر در ناحیه واکنش کرده، ضریب انبساط حرارتی متفاوتی در این ناحیه و قسمت واکنش نکرده ایجاد می‌گردد که در هنگام تغییرات حرارتی و سرد و گرم شدن، آجر سرشکن می‌گردد.

ترک‌های ایجاد شده روی آجر که اغلب به عنوان "ترکیدگی قلیایی" عنوان می‌شود. ترکیدگی قلیایی به دلیل تشکیل ترکیبات فلدسپاتی زیراز طریق واکنش بین قلیایی‌ها و نسوزهای آلومینا سیلیکاتی رخ می‌دهد. واضح است که تشکیل این ترکیبات فلدسپاتی باعث ایجاد تنش در نسوز شده و منجر به ترک خوردگی آنها می‌شود. فازهای تشکیل شده به این شرح است:

• فاز کالیوفیلیت

فاز کالیوفیلیت با فرمول $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ دارای نقطه ذوب 1750° درجه سانتیگراد می‌باشد و در هنگام تشکیل با افزایش حجم ۲۹٪ باعث تخریب ساختار نسوز خواهد گردید.

شده و گازهای فرار نیز هنوز در اتمسفر محیط می‌باشند. همچنین نوسان دما و شوک حرارتی نیز مشخصه اصلی این ناحیه می‌باشد. برای مناطق با درجه حرارت نسبتاً بالاتر، به عنوان مثال، مکان‌هایی که در آن دمای کاری بالاتر از نقطه ذوب ترکیبات قلیایی است، مقاومت به نفوذ قلیایی در نسوز مطلوب است. به طور خلاصه نسوز در تمام قسمت‌های هود، باید مقاومت به سایش بالایی داشته باشد. برای بعضی از نقاط، ویژگی‌های دیگر مانند شوک حرارتی و مقاومت به نفوذ قلیایی نیز مورد نیاز است. برای مناطقی که نیاز به مقاومت در برابر سایش دارند، به عنوان مثال، لوله هوای ثالثیه، نسوزهای آلومینا بالا با مقاومت بالا در برابر سایش توصیه می‌شود. همچنین جرم‌های آلومینا-سیلیکون کاربرد برای قسمت‌های انحنای هوای ثالثیه که به علت برخورد ذرات و هوای داغ با سرعت زیاد احتیاج به مقاومت به سایش بالاتری دارند توصیه می‌گردد.

فاکتور شیمیایی - خوراک کوره تاثیر آن بر روی خوردگی نسوز

ترکیبات خوراک کوره سیمان به طور معمول توسط برخی از نسبت‌ها تعریف می‌شوند، که اساساً نسبت اجزای شیمیایی مختلف موجود در خوراک کوره است.

فاکتور اشباع آهک یا همان $LSF = CaO / (2.8SiO_2 + C_3S + 0.65Fe_2O_3)$ نسبت C_3S به C_2S در کلینکرا کنترل می‌کند. کلینکر با LSF بالاتر، نشان دهنده مقدار C_3S بالاتر در کلینکر است.

نسبت سیلیس $(SR) = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ نشان دهنده مقدار فاز مایع در کلینکر است. هرچه مقدار SR پایین تر است، مقدار فاز مایع در طول فرایند پخت بیشتر است. هنگامی که SR بیش از ۳ باشد، مقدار فاز مایع پایین است و به دمای پخت بالاتری مورد نیاز است، که در این صورت نیز بار حرارتی بالای کوره، اثر منفی بر نسوز دارد. هنگامی که LSF و SR بالا هستند یا مقدار MgO و قلیایی کم هستند، عملیات پخت مشکل‌تر می‌شود، و نسوز مجبور

● فاز ترکیبی آلومینا با سدیم و پتاسیم

این فاز با فرمول $2Al_2O_3(Na/K)$ با افزایش حجم در حدود ۲۹٪ باعث تخریب بافت دیرگداز خواهد شد.

● Kalisite (K / Na) AS

این فاز هنگام تشکیل دارای افزایش حجم در حدود ۱۷٪ خواهد بود.

● فاز لوسیت $K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$

این فاز در هنگام تشکیل دارای افزایش حجم در حدود ۱۰٪ خواهد بود.

● فاز ارتوکلاز $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$

این فاز افزایش حجم در حدود ۶٪ خواهد داشت و نقطه ذوب آن ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد.

همان طوری که در واکنش‌های بالا نشان داده شده است تمامی این واکنش‌ها با افزایش حجم همراه می‌باشد و به همین دلیل باعث ایجاد ترک و ترکیدگی در دیرگداز می‌شود که این امر باعث نفوذ گازها و ترکیبات مضر به درون نسوز گردیده و باعث تشدید خوردگی خواهد شد.

راه حل این است که در صورتی که SiC به فرمولاسیون نسوز اضافه شود، یک لایه شیشه‌ای بر روی سطح دیرگداز شکل می‌گیرد که مانند یک لایه غیر قابل نفوذ عمل می‌کند (لایه شیشه‌ای و متراکم SiO) و مانع نفوذ قلیایی‌ها و مواد فرار به درون نسوز می‌شود.

ترکیبات قلیایی دارای نقطه ذوب پایینی می‌باشند که از جمله می‌توان به KCl با نقطه ذوب ۷۷۰ درجه سانتیگراد، NaCl با نقطه ذوب ۸۰۱ درجه سانتیگراد، K_2SO_4 با نقطه ذوب ۱۰۶۹ درجه سانتیگراد، Na_2SO_4 با نقطه ذوب ۸۸۵ درجه سانتیگراد، K_2O با نقطه ذوب ۴۰۰ درجه سانتیگراد و Na_2O با نقطه ذوب ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد اشاره کرد.

سایش و خوردگی در قسمت هود کوره

در قسمت هود، کلینکر به دلیل کاهش دما ساینده‌تر

نسوز در برابر شوک در طی وقفه‌های عملیاتی به شدت تحت تاثیر قرار می‌گیرد و از این رو، باید توقفات را به حداقل رساند. شکل‌گیری کوتینگ پایدار روی آجر بسیار مطلوب است. برای تشکیل پوشش پایدار، مدول‌های مختلفی که قبلاً تعریف شده‌اند باید بهینه شوند تا مایع تشکیل شده ویسکوز باشد. اگر مایع تشکیل شده مقدار آن کم و همچنین ویسکوزیته آن پایین باشد، چسبندگی به سطح آجر، یعنی تشکیل کوتینگ، ضعیف است.

علاوه بر این، هنگامی که ویسکوزیته مایع کم است، فاز مایع تشکیل شده به راحتی در داخل خلل و فرج دیرگداز نفوذ می‌کند و در داخل تخلخل‌ها انجماد می‌یابد و باعث تغییر بافت نسوز و سرشکن شدن آجر می‌گردد. برای عملیات بهینه سازی LSF، SR و AR باید به ترتیب در محدوده ۰٫۹۶-۲٫۲، ۲٫۶-۲٫۵ و ۱٫۵-۲٫۵ باشد. این پارامترها باعث سهولت پخت، تنظیم فاز مایع بهینه شده با ویسکوزیته مناسب برای تشکیل کوتینگ پایدار می‌شود.

فرسایش و خوردگی آجرهای قلیایی

آجرهای قلیایی در یک جهت و به صورت مقعر دچار خوردگی و فرسایش خواهد شد. سطح خورده شده به صورت صاف و نرم می‌باشد. زمانی که آجر دیرگداز تحت بار حرارتی بیش از حد قرار گیرد این اتفاق می‌افتد.

اثرات این پدیده این است که فاز مایع زمانی که در خوراک کوره افزایش می‌یابد در قسمت‌های باریک آجر در قسمت سرد این مذاب نفوذ کرده و نفوذ فاز مایع در داخل آجر زیاد می‌گردد. بدین ترتیب در قسمت‌های باریک آجر مقدار فاز مایع افزایش می‌یابد. به صورت همزمان در آجرهای منیزیا کرومیتی و منیزیا اسپینلی خوردگی اتفاق می‌افتد که در نتیجه باعث شکل‌گیری فاز مایع ثانویه می‌گردد. با ادامه افزایش بار حرارتی این فازهای مایع به صورت پیروپلاستیکی نرم می‌گردند و چسبندگی فاز مایع ناپدید می‌گردد.

راه حل‌های بهبود عبارتند از:

- اجتناب از بار حرارتی بیش از حد
- کنترل شعله (شکل شعله و ردیف، تدارک انرژی)

است بار حرارتی بالایی را تحمل کند.

نسبت آلومینا $(AR) = Al_2O_3 / Fe_2O_3$ ، ترکیب مذاب را مشخص می‌کند؛ AR کمتر نشان دهنده ویسکوزیته کم فاز کلینکر است. هنگامی که $AR > ۱٫۵$ باشد، ویسکوزیته مذاب کاهش می‌یابد و احتمال نفوذ مذاب در نسوز بیشتر می‌گردد. اگر AR بیش از ۲٫۵ باشد، ویسکوزیته مذاب افزایش می‌یابد و شرایط پخت مشکل‌تر می‌شود.

چرخه گازهای فرار و تاثیر بر خوردگی نسوز

واقعیت این است که خوراک کوره و سوخت، "پتاسیم، سدیم، گوگرد و کلر" را به سیستم کوره دوارسیمان وارد می‌کنند. این ترکیبات برای تشکیل طیف متنوعی از ترکیبات قلیایی ترکیب می‌شوند. این وضعیت هنگامی که سوخت‌های دیگر استفاده می‌شود، بدتر می‌شود، زیرا غلظت قلیایی‌ها و کلریدها در آنها نسبت به موارد متعارف بسیار بالاتر است. از آنجا که نقطه ذوب ترکیبات قلیایی تشکیل شده به طور قابل توجهی پایین تر از حداکثر دمای عملیاتی کوره است، بخشی از این ترکیب‌ها در کوره تبدیل به مواد فرار شده و به سوی مناطق ورودی کوره حرکت کرده و با نفوذ در نسوز باعث تشدید خوردگی می‌گردند.

تشکیل کوتینگ پایدار و اثر آن بر روی خوردگی

شکل‌گیری کوتینگ روی نسوز به علت تشکیل فریت کلسیم و ترکیبات آلومینات کلسیم ویسکوز و سپس انجماد آن‌ها روی سطح نسوز می‌باشد. بنابراین کوتینگ به دلیل واکنش بین فاز مذاب تشکیل شده در خوراک کوره در هنگام پخت شکل می‌گیرد. کوتینگ پایدار در ناحیه پخت، نسوز را از شوک حرارتی محافظت می‌کند و مانع از واکنش شیمیایی با خوراک کوره در دمای بالا می‌شود. معمولاً کوتینگ در ناحیه انتقال خیلی پایدار نیست و اغلب می‌افتد. به طور کلی، درجه حرارت نسبی نسوزها در منطقه انتقال، بالاتر از سطح نسوز در منطقه پخت (به دلیل تشکیل کوتینگ پایدار) است. همچنین تنش حرارتی در ناحیه انتقال که کوتینگ پایدار تشکیل نمی‌شود بیشتر است. به طور عموم،

• باید توجه شود که یک شعله به شکل پهن و پخش اثر خورندگی بیشتری نسبت به یک شعله باریک و بلند ایجاد خواهد کرد.

اقتصادی)
• نصب سیستم انشعابی برای کم کردن غلظت قلیایی‌ها، سولفور و کلرید در سیستم گازرسانی کوره

فرسایش و خوردگی در آجرهای سبک وزن

این پدیده بیشتر شبیه پدیده فرسایش سنگ به وسیله سیلاب اتفاق می‌افتد. فرسایش سطح آجر معمولاً به صورت نرم و شیب دار در یک جهت رخ می‌دهد. سطوح گرم معمولاً به صورت مقعر شکل می‌گیرند. در صورت این اتفاق انتقال مینرال‌ها به سطح داغ و کریستاله شدن اتفاق می‌افتد. دلایل این امر حرارت بیش از حد و شکل‌گیری فاز مذاب در صوت مقادیر قلیایی بالا است. اثرات این پدیده آن است که شکل‌گیری یک پوسته فاز مایع بر روی سطح داغ دیرگداز مطلوب می‌باشد. این لایه بستگی به نوع قلیایی موجود دارد که باعث شکل‌گیری یک فاز شیشه بر روی سطح دیرگداز می‌گردد. این لایه به صورت محکم بر روی سطح دیرگداز می‌چسبد. هدف نهایی و مطلوب این است که بر روی سطح داغ دیرگداز ترکیبی شامل فلدسپار به عنوان فاز اصلی و عمدتاً شکل بگیرد. همچنین ترکیب دارای مقدار کمتری لوسیت و مذاب‌های سیلیکاتی - قلیایی می‌باشد. در دماهای خیلی بالا فلدسپار به صورت آنی به لوسیت و مذاب سیلیکاتی - قلیایی تجزیه می‌گردد. این لایه شیشه ای فاز مایع بیش از حد مایع می‌گردد و فاز لوسیت یا KAS_4 تشکیل می‌گردد. شکل‌گیری فاز لوسیت باعث افزایش در حجم آجر و تضعیف بافت آجر می‌گردد. فلدسپار ممکن است به صورت کامل به لوسیت و مذاب تجزیه می‌گردد که در نتیجه باعث ریختن کوتینگ یا تضعیف بافت آجر گردد.

نقاط داغ در قسمت هود و دیگر قسمت‌ها و خوردگی نسوز

پدیده، نقاط داغ در پوسته هود، مخزن خوراک و کولر گریت و یا گریت پیشگرم کننده است. علل آن عبارتند از:
• فرسایش موضعی نسوز به دلیل انباشتگی حرارتی (ذوب موضعی یا ترک خوردگی انقباضی) و یا نقطه ذوب پایین (به دلیل استفاده از سوخت‌های زباله مانند)
• افزایش بار قلیایی (سرشکن شدن قلیایی به دلیل شارژ اضافی سوخت زباله در بخش گریت پیشگرم کننده)
• افزایش گرد و غبار با قابلیت فرسایش دهندگی (خوراک انتهایی مخزن)

اثرات این پدیده عبارتند از:

• تجمع حرارتی منجر به افزایش بیش از حد حرارت در یک موضع و ذوب نسوز می‌گردد.
• مواد سنتزی که در زباله وجود دارد باعث ایجاد ذوب شدگی نسوز به دلیل نقطه ذوب پایین خودشان می‌گردد به دلیل واکنش‌های ترموشیمیایی قلیایی‌ها با ترکیبات نسوز آلومینایی، سرشکن شدن قلیایی به وجود می‌آید که در نتیجه باعث شکل‌گیری فلدسپارها می‌گردد. شکل‌گیری این مینرال‌ها، باعث افزایش حجم نسوز گردیده و منجر به سرشکن شدن و ترکیدگی خواهد شد.
• افزایش مقدار گرد و خاک منجر به افزایش فرسایش می‌گردد.

راه حل‌های رفع این مشکلات عبارتند از:

• تعمیر سریع به وسیله مواد نسوز گانینگ
• استفاده از جرم‌های متراکم، جرم‌هایی با استحکام بالا با مقاومت به مواد قلیایی بالا
• تغییر کنترل جریان گاز
• پیدا کردن علت افزایش بار قلیایی و راه‌هایی برای کاهش مقدار آن

راه حل‌های موجود:

• بهینه‌سازی کنترل شعله (شکل و ردیف شعله)
• استفاده از آجرهای آلومینایی با کیفیت بالاتر
• استفاده از سوخت‌هایی با مقدار پایین تر سولفور
• استفاده از سنگ آهن به جای سنگ آهن سولفیدی به عنوان عامل اصلاح کننده
• استفاده از مواد اولیه با خلوص بالا (در صورت صرفه

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.