

# بررسی خواص آجر منیزیا اسپینلی رسپین 85 جهت مصرف در منطقه انتقال (Transition) و پخت کوره‌های دوار سیمان

## چکیده

در این مطالعه، تأثیر افزودن مقادیر مختلف اسپینل آلومینا منیزیا استوکیومتری به آجر منیزیا اسپینلی بررسی گردید. برای این منظور اسپینل منیزیا آلومینا در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  سنتز شد و سپس در بازه 15-35 درصد وزنی به ترکیب آجر دیرگداز منیزیا اسپینلی اضافه گردید. سپس دمای پخت بهینه برای این دیرگداز منیزیا-اسپینلی با استفاده از آنالیز فازی و مطالعات چگالش تعیین شد. پس از آن، محصولات دیرگداز نهایی از نظر چگالی، درصد تخلخل ظاهری، استحکام فشاری سرد (C.C.S.)، دیرگدازی تحت بار (RUL) و مانده استحکام خمشی سرد بعد از شوک حرارتی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نمونه آجر منیزیا اسپینلی حاوی 25 درصد وزنی اسپینل دارای ترکیب بهینه از نظر خواص است.

کلید واژه: آجر منیزیا اسپینلی، اسپینل آلومینا منیزیا، آجر رسپین 85، کوره‌های دوار سیمان.

## مقدمه

برای یک قرن است که سنتز اسپینل منیزیا آلومینا و تولید دیرگدازهای اسپینلی شناخته شده است اما انبساط حجمی 5 تا 7 درصدی طی فرآیند تشکیل اسپینل از اکسیدهای اولیه‌اش، منیزیا و آلومینا، اجازه چگال شدن حین حرارت دادن و پخت را به ماده نمی‌دهد. بنابراین، از یک برنامه حرارتی دو مرحله‌ای جهت سنتز اسپینل با چگالی بالا استفاده می‌شود که مرحله اول برای تکمیل فرآیند تشکیل اسپینل و مرحله دوم به منظور چگال کردن اسپینل تشکیل شده است. اگرچه استفاده از برنامه حرارتی دو مرحله‌ای از نظر اقتصادی مناسب نخواهد بود. دیرگدازهای منیزیا کرومیتی با خواص مشابه با آجرهای منیزیا اسپینلی، دارای قیمت کمتری بوده و اقتصادی‌تر می‌باشند. در حقیقت استفاده از کرومیت به منظور بهبود کیفیت شوک‌پذیری آجرهای منیزیا اسپینلی انجام می‌گیرد. با این حال مواد حاوی کروم خطرناک شناخته می‌شوند زیرا  $\text{Cr}^{3+}$  در اتمسفر اکسیدان کوره‌های دوار سیمان تحت

فشار جزئی اکسیژن و در تماس با قلیایی‌ها می‌تواند به  $Cr^{6+}$  تبدیل شود (رابطه 1 و 2). حل شدن کرومات‌های قلیایی در آب و مشکلات زیست محیطی از یک سو و خواص بسیار خوب فیزیکی و شیمیایی اسپینل منیزیا آلومینا از سوی دیگر سبب تمایل به جایگزین کردن آجرهای منیزیا کرومیتی با آجرهای منیزیا اسپینلی شد. امروزه استفاده از آلومینات منیزیم به عنوان فاز جایگزین در دیرگدازهای پایه منیزیایی مورد توجه قرار گرفته‌است. محیط‌های کاربرد عمده دیرگدازهای منیزیا اسپینلی در منطقه پخت و انتقال کوره دوار سیمان و جرم‌های ریختنی آلومینا اسپینلی در دیواره‌های جانبی و کف پاتیل‌های فولاد است [1، 2، 3، 6].



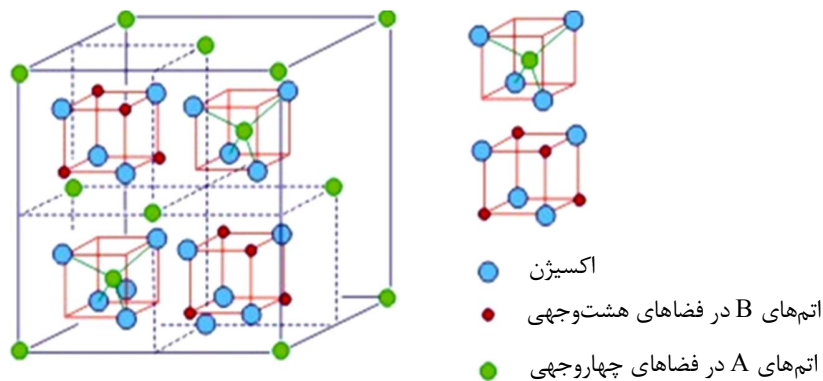
رابطه 1



رابطه 2

اسپینل منیزیا آلومینای استوکیومتری با فرمول شیمیایی  $MgAl_2O_4$  از طریق نفوذ یون‌های  $Mg^{2+}$  و  $Al^{3+}$  تشکیل می‌شود. نسبت وزنی جهت سنتز اسپینل استوکیومتری 28/33٪ منیزیا و 71/67٪ آلومینا است. دمای ذوب اسپینل آلومینا منیزیا در حدود  $2135^\circ C$  است. شکل 1 ساختار بلوری اسپینل آلومینا منیزیا را نشان می‌دهد [1، 4].

شکل 1- ساختار بلوری اسپینل آلومینا منیزیا.

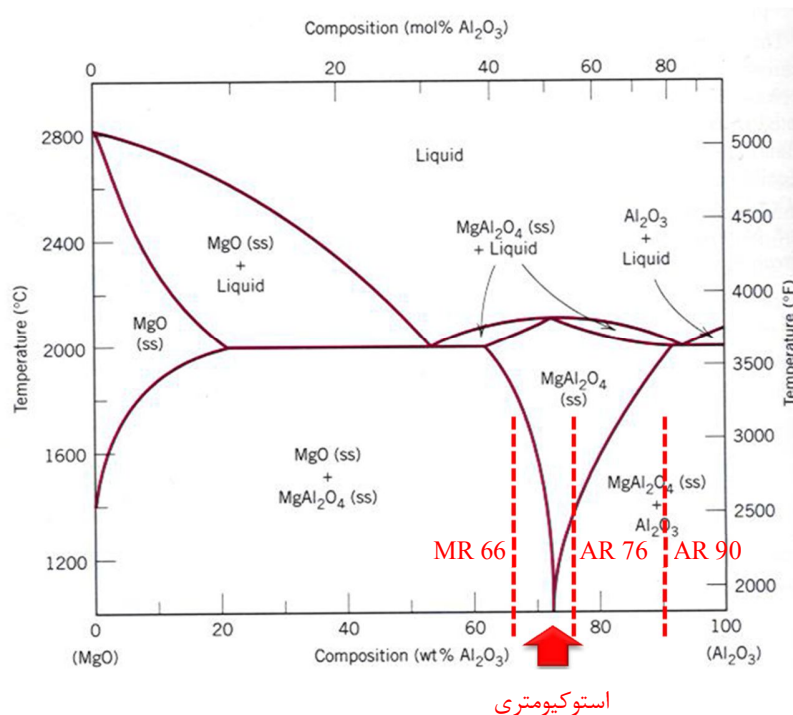


اسپینل  $AB_2O_4$

سه ترکیب اسپینل سنتزی پر مصرف در بازار غیر استوکیومتری هستند که درصد آلومینا و منیزیای موجود در آن‌ها در جدول 1 آمده است. اسپینل MR 66 برای تولید محصولات منیزیا اسپینلی و اسپینل‌های AR 76 و AR 90 برای تولید محصولات آلومینا اسپینلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیب شیمیایی اسپینل آلومینا منیزیای استوکیومتری، اسپینل MR 66، AR 76 و AR 90 در دیاگرام فازی  $MgO-Al_2O_3$  نشان داده شده است (شکل 2).

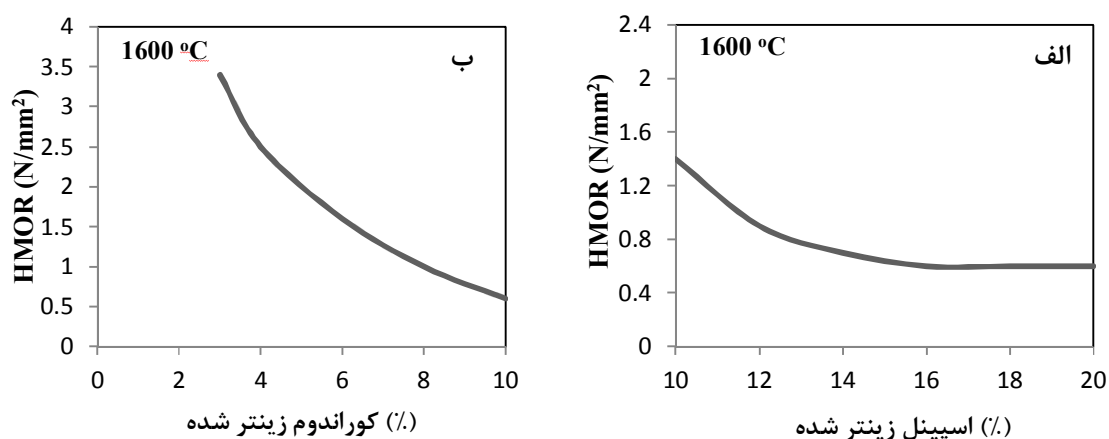
جدول 1- درصد آلومینا و منیزیای موجود در سه نوع اسپینل پر مصرف در بازار.

AR 90	AR 76	MR 66	نوع اسپینل
90	76	66	$Al_2O_3$ (%)
9	23	33	MgO (%)



شکل 2- دیاگرام فازی  $MgO-Al_2O_3$ .

از نظر مواد اولیه، سنتز محصولات منیزیا اسپینلی در دو روش اصلی دسته‌بندی می‌شود. در روش اول از اسپینل ذوبی یا زینتری (Preformed Spinel) در کنار منیزیا استفاده می‌شود در حالی که روش دوم بر پایه استفاده از اسپینل درجا (In Situ Spinel) است. به عبارت دیگر، در روش دوم از کوراندوم ذوبی، کوراندوم زینتری یا آلومینای کلسینه در کنار منیزیا استفاده می‌شود و سپس طی فرآیند و در شرایط مطلوب، اسپینل تشکیل می‌گردد. منحنی استحکام خمشی گرم در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  با افزایش درصد اسپینل زینتر شده و همچنین افزایش کوراندوم زینتر شده در شکل 3 آمده است. در هر دو منحنی الف و ب، با افزودن اسپینل زینتر شده و کوراندوم زینتر شده به منیزیا استحکام خمشی گرم کاهش می‌یابد اما نکته قابل توجه تفاوت در نرخ این کاهش است. در حقیقت با افزودن مقادیر یکسان اسپینل زینتر شده و کوراندوم زینتر شده، کاهش استحکام خمشی گرم بیشتری در نمونه حاوی کوراندوم زینتر شده دیده می‌شود [5, 7, 8].



شکل 3- منحنی استحکام خمشی گرم در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  (الف) با افزایش درصد اسپینل زینتر شده. (ب) با افزایش درصد کوراندوم زینتر شده.

آجرهای منیزیا اسپینلی دارای خواص مطلوبی مانند نسوزندگی عالی، استحکام مکانیکی بالا، مقاومت بسیار خوب در برابر شوک حرارتی، مقاومت زیاد در برابر تنش‌های ترمومکانیکی و مقاومت بالا در برابر شرایط خورنده (سرباره های قلیایی و اسیدی) هستند؛ اگرچه ترکیب فازی در این آجرها تأثیر چشمگیری در خواص دارد. ترکیب فازی در آجرهای منیزیایی در جدول 2 آمده است. در این میان نسبت مولی  $\text{CaO/SiO}_2$  نقش مهمی بر تشکیل فازهای اصلی دارد که در جدول 3 آمده است [1, 2, 3, 8].

جدول 2- ترکیب فازی همراه با نقطه ذوب آن‌ها در آجرهای منیزیایی.

نام کانی	فرمول	مخفف فرمول	نقطه ذوب °C
پریکلز	MgO	M	2800
فورستريت	2MgO.SiO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> S	1890
مونتي سيليت	CaO.MgO.SiO <sub>2</sub>	CMS	1495
مروينيت	3CaO.MgO.2SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	1575
دی کلسيم سيليكات	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	2130
منيزيت فريت	MgO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MF	1750
دی کلسيم فريت	2CaO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F	1435

جدول 3- اثر نسبت مولی CaO/SiO<sub>2</sub> بر ترکیب فازهای اصلی.

فريت‌ها	سيليكات‌ها	CaO/SiO <sub>2</sub>
MF	CMS + M <sub>2</sub> S	94/0 <
MF	CMS	94/0 =
MF	CMS + C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	94/0-40/1
MF	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	40/1 =
MF	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> S	40/1-87/1
MF	C <sub>2</sub> S	87/1 =
C <sub>2</sub> F, MF	C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> S	87/1 >

### فعالیت تجربی

در ابتدا منیزیای کلسینه و آلومینای کلسینه به نسبت استوکیومتری ترکیب اسپینل در آسیاب آلومینایی ریخته شده و به مدت 30 دقیقه مخلوط شدند. مخلوط ریز به دست آمده در بوتله آلومینایی در دمای 1400 °C به مدت

2 ساعت حرارت داده شد. ترکیب اسپینل حرارت داده شده سپس به مدت 3 ساعت آسیاب شد. آنالیز شیمیایی اسپینل آسیاب شده در جدول 4 آمده است.

جدول 4- آنالیز شیمیایی اسپینل سنتز شده.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
0/11	71/42	0/26	0/22	27/61	0/22	0/04

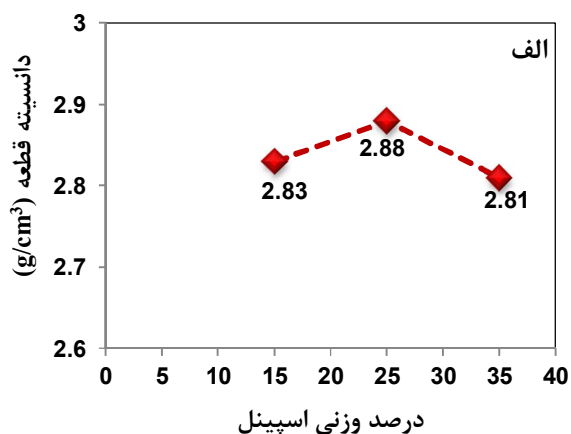
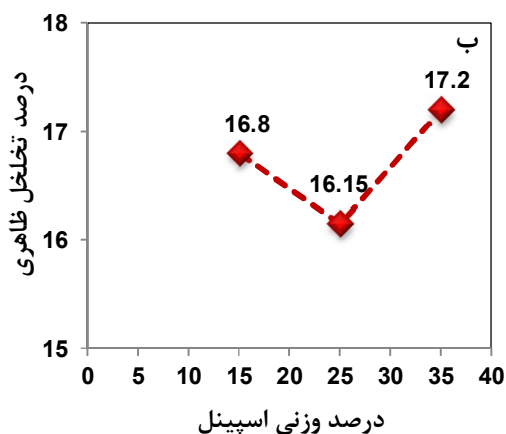
در این مرحله به منظور تهیه آجر، اسپینل آسیاب شده با دانه‌های منیزیای زینتر مخلوط شدند. 3 ترکیب مختلف با نام‌های A، B و C به ترتیب حاوی 15، 25 و 35 درصد وزنی اسپینل آسیاب شده تهیه شد. سپس هر کدام از آمیزها با بایندر مناسب مخلوط شده و با پرس تک محوره با فشار پرس 125 MPa در ابعاد استاندارد آجر 76×114×230 mm<sup>3</sup> دمای 110 °C قرار گرفتند. پس از آن آجرها در دماهای 1620 °C، 1650 و 1680 به مدت 2 ساعت پخته شدند. به منظور یافتن دمای زینترینگ بهینه، مطالعات چگالش روی محصولات زینتر شده انجام شد. همه نمونه‌ها در دمای زینترینگ بهینه پخته شدند و سپس از نظر چگالی، درصد تخلخل ظاهری، استحکام فشاری سرد، دیرگدازی تحت بار و مانده استحکام خمشی سرد بعد از شوک حرارتی (سیکل حرارتی شامل 10 دقیقه حرارت-دهی در دمای 1000 °C و 10 دقیقه سرد کردن در هوا) بررسی شد.

آسیاب اسپینل‌های پخته شده در آسیاب سایشی و پرس نمونه‌ها با استفاده از یک پرس هیدرولیک سنگین انجام گرفت. تمام نمونه‌ها در یک کوره الکتریکی پخت شد. مطالعات چگالش با استفاده از روش مرسوم جایگزینی مایع و اصول ارشمیدس بررسی شد. تمام مقادیر استحکام فشاری سرد و استحکام خمشی سرد از دستگاه (Germany) NETZSCH-Gerätebau Toni Technik GmbH به دست آمد. برای تست دیرگدازی تحت بار نیز از دستگاه NETZSCH-Gerätebau GmbH مدل RUL and CIC 421 Refractory Testing Instrument استفاده شد و دمای T<sub>0.5</sub> اندازه‌گیری شد.

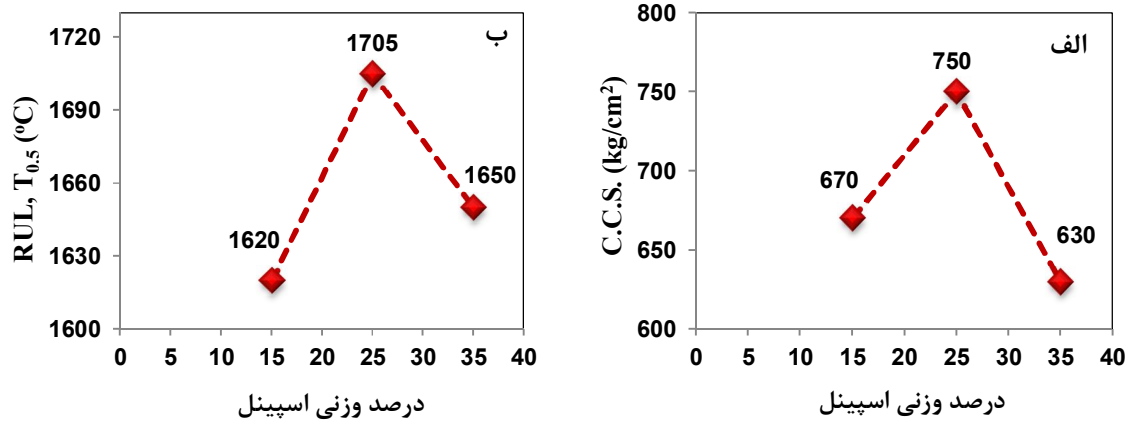
نتایج و بحث

نتایج چگالی و درصد تخلخل ظاهری نمونه‌های منیزیا حاوی 15، 25 و 35٪ اسپینل که در دمای  $1680^{\circ}\text{C}$  زینتر شده‌اند، به ترتیب در شکل 4 الف و ب آمده است. مقایسه نتایج نشان داد که نمونه منیزیایی حاوی 25٪ اسپینل نسبت به سایر نمونه‌ها چگالی بالاتر و درصد تخلخل ظاهری کم‌تری دارد که می‌تواند به زینترینگ بهتر نمونه در اثر حضور فاز اسپینل و در نتیجه فشردگی بهتر در اثر پر شدن فضاهای خالی بین دانه‌های منیزیا توسط فاز اسپینل نسبت داده شود. به نظر می‌رسد که این پدیده در نمونه‌های با درصد اسپینل کم‌تر از 25٪ به خوبی رخ نداده است. از طرف دیگر نمونه با درصد بیش از 25٪ نیز خواص خوبی از خود نشان نداد. دلیل این امر می‌تواند ناشی از مصرف میزان بیش از اندازه اسپینل در زمینه منیزیا باشد که سبب اعمال تنش اضافی به سیستم و گسترش بیش از حد میکروتکرک‌ها گردیده است.

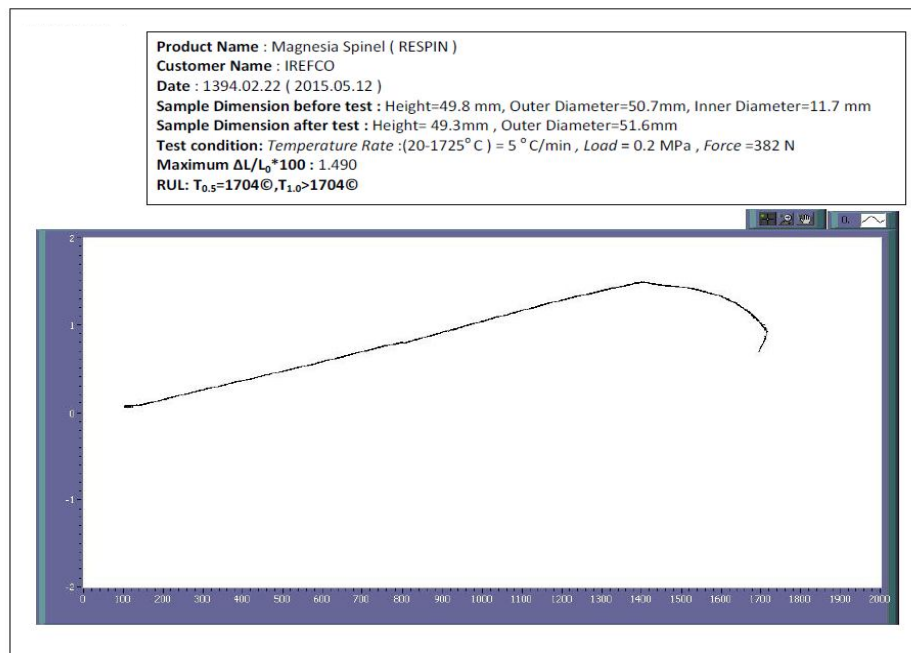
نتایج استحکام فشاری سرد و دیرگدازی تحت بار نمونه‌های منیزیا حاوی 15، 25 و 35٪ اسپینل به ترتیب در شکل 5 الف و ب آمده است. استحکام فشاری سرد و دیرگدازی تحت بار با افزایش اسپینل از 15٪ تا 25٪ بهبود یافت اما پس از آن این افزایش نامطلوب ارزیابی شد. با توجه به این‌که استفاده از پودر اسپینل به جای منیزیای ریزدانه می‌تواند شانس تشکیل فاز با نقطه ذوب پایین از ناخالصی‌ها را کاهش دهد و همچنین اسپینل می‌تواند  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ناخالصی عمده و مضر در منیزیا) را در ساختار خود جذب کند، بنابراین افزودن اسپینل احتمال تخریب آجر را کاهش می‌دهد و استحکام در برابر تغییر فرم را افزایش می‌دهد [3]. شکل 6 منحنی دیرگدازی تحت بار محصول رسپین 85 شرکت فرآورده‌های نسوز ایران که در آزمایشگاه ثالث مورد بررسی قرار گرفته است را نشان می‌دهد.  $T_{0.5}$  برای این نمونه  $1704^{\circ}\text{C}$  گزارش شد.



شکل 4- الف) چگالی نمونه‌های منیزیا حاوی 15، 25 و 35٪ اسپینل. ب) درصد تخلخل ظاهری نمونه‌های منیزیا حاوی 15، 25 و 35٪ اسپینل.



شکل 5- الف) استحکام فشاری سرد نمونه‌های منیزیا حاوی 15، 25 و 35٪ اسپینل. ب) دیرگدازی تحت بار نمونه‌های منیزیا حاوی 15، 25 و 35٪ اسپینل.

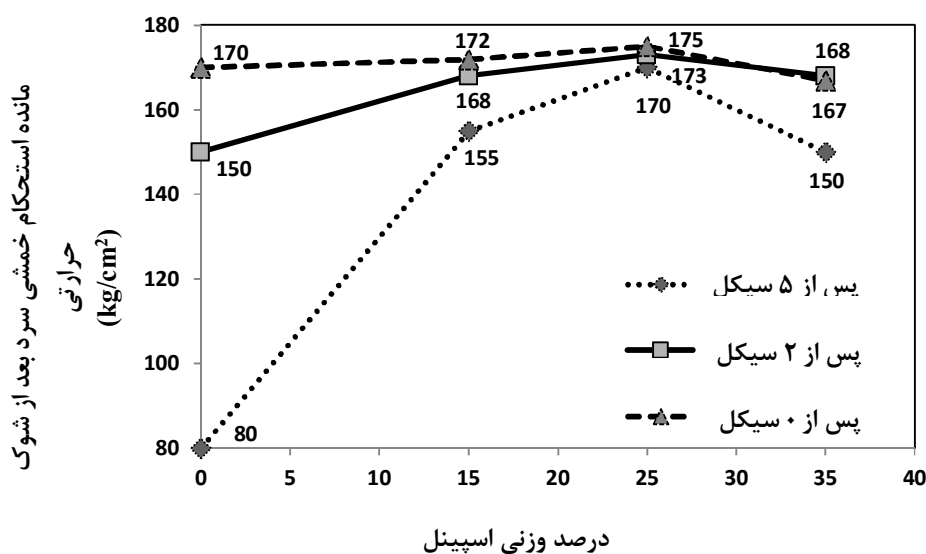


شکل 6- منحنی دیرگدازی تحت بار محصول رسپین 85.

شکل 7 مانده استحکام خمشی سرد بعد از 0، 2 و 5 سیکل شوک حرارتی برای نمونه‌های منیزیایی حاوی مقادیر مختلف اسپینل را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از این است که افزودن اسپینل به منیزیا به طور قابل توجهی مانده



استحکام پس از شوک حرارتی و استحکام بدنه را بهبود می‌بخشد. این تاثیر در سیکل‌های بیشتر شوک حرارتی مشهودتر است. شوک حرارتی ترک‌هایی در بدنه زینتر شده ایجاد می‌کند که سبب شکست نمونه در تنش‌های کم‌تر می‌شود. اختلاف زیاد در رفتار انبساط حرارتی منیزیا و اسپینل سبب ایجاد تنش‌های کششی بزرگ و گسترش میکروترک‌ها در اطراف دانه‌های اسپینل می‌شود. عملاً میکروترک‌ها از گسترش ترک‌های تولیدشده در اثر شوک حرارتی جلوگیری می‌کنند. مقایسه استحکام نمونه بدون اسپینل بعد از سیکل‌های مختلف شوک حرارتی نشان‌دهنده افت شدید استحکام با افزایش سیکل‌های حرارتی بود. اعداد استحکام خمشی سرد بعد از 0، 2 و 5 سیکل شوک حرارتی برای ترکیب حاوی 25٪ اسپینل تقریباً مشابه بود. بر اساس نتایج به دست آمده، افزایش مقدار اسپینل به درصدهای بالای 25٪ سبب کاهش استحکام خمشی پس از شوک حرارتی شد. عدد استحکام نسبی کم نمونه حاوی 35٪ وزنی اسپینل می‌تواند ناشی از تعدد میکروترک‌های گسترش یافته در بدنه باشد که منجر به شکست می‌شوند.



شکل 7- مانده استحکام خمشی سرد بعد از شوک حرارتی برای نمونه‌های منیزیایی حاوی مقادیر مختلف اسپینل.

آجر منیزیا اسپینلی رسپین 85 شرکت فرآورده‌های نسوز ایران از نظر مقاومت در شرایط گوناگون با آجر منیزیا کرومیتی مقایسه شد که نتایج آن در جدول 5 آمده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت مقاومت آجرهای منیزیا اسپینلی رسپین 85 در برابر بیضوی بودن کوره (Ovality)، سایش، حرارت بیش از حد مجاز، نفوذ قلیایی‌ها، اتمسفر احیاء و اکسیدان، کوئینگ‌گیری بیش از دمای 1350 °C، شوک حرارتی و محدودیت‌های زیست محیطی نسبت به آجرهای منیزیا کرومیتی مرسوم برتری دارند.

جدول 5- مقایسه خواص آجرهای منیزیا اسپینلی و منیزیا کرومیتی.

مقاومت در برابر شرایط مختلف	آجر منیزیا اسپینلی	آجر منیزیا کرومیتی
بیضوی بودن کوره	+	-
سایش	+	-
حرارت بیش از حد مجاز	+	-
نفوذ قلیایی‌ها	+	-
نفوذ سولفات‌ها	+	+
اتمسفر احیاء و اکسیدان	+	-
نفوذ کلینکر مذاب	+	+
کوتینگ‌گیری تا دمای 1350 °C	-	+
کوتینگ‌گیری بیش از دمای 1350 °C	+	-
شوک‌های حرارتی	+	-
قدرت هدایت حرارتی	-	+
قیمت کالا	-	+
پسماند	+	-

## نتیجه‌گیری

اسپینل منیزیا آلومینا استوکیومتری در دمای 1400 °C سنتز شد. دمای بهینه برای زینترینگ دیرگداز منیزیا اسپینل 1680 °C تعیین شد. افزودن اسپینل به طور چشمگیری خواص دیرگدازی تحت بار و مانده استحکام خمشی سرد بعد از شوک حرارتی بدنه پریکلازی را بهبود بخشید. عدم تطابق انبساط حرارتی بین فازهای پریکلاز و اسپینل سبب ایجاد میکروترک‌ها و تنش‌های کششی در اطراف دانه‌های اسپینل شد که منجر به افزایش استحکام بدنه گردید. اما گسترش بیش از حد میکروترک‌ها در بدنه سبب شکست نمونه در تنش‌های نسبی کم‌تر شد و کاهش در خواص ترمو-مکانیکی مشاهده گردید. آجر منیزیایی حاوی 25٪ اسپینل نسبت به سایر نمونه‌ها خواص بسیار مطلوبی را نشان داد به گونه‌ای که در آینده‌ای نزدیک می‌تواند جایگزین مناسبی برای آجرهای منیزیا کرومیتی باشد.

- [1] S. Pal, A. K. Bandyopadhyay, P. G. Pal, S. Mukherjee, and B. N. Samaddar, "Sintering behaviour of spinel-alumina composites", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 32, No. 2, pp. 169-176, (2009).
- [2] G. Liu, N. Li, W. Yan, Ch. Gao, W. Zhou, and Y. Li, "Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 8149-8155, (2014).
- [3] E. M. M. Ewais, A. A. M. El-Amir, D. H. A. Besisa, M. Esmat, and B. E. H. El-Anadouli, "Synthesis of nanocrystalline MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders from industrial wastes", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 691, pp. 822-833, (2017).
- [4] K. Moritz, C. G. Aneziris, D. Hesky, and N. Gerlach, "Magnesium Aluminate Spinel Ceramics Containing Aluminum Titanate for Refractory Applications", *Journal of Ceramic Science and Technology*, Vol. 5, No. 2, pp. 125-130, (2014).
- [5] M. A. L. Braulio, L. R. M. Bittencourt, and V. C. Pandolfelli, "Magnesia grain size effect on in situ spinel refractory castables", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2845-2852, (2008).
- [6] C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley, and P. D. Warren, "Mechanical properties of magnesia-spinel composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 745-754, (2002).
- [7] آ. اهلر نواک. (2004). مهندسی دیرگدازها، مواد-طراحی-نصب. ترجمه مزده جلالی و امیرحسین رجبی (1393). شرکت فرآورده‌های نسوز ایران. اصفهان: انتشارات دستخط.
- [8] جerald روتشکا. مواد دیرگداز. ترجمه بهزاد میرهادی (1378). شرکت فرآورده‌های نسوز ایران. تهران: انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران.

هیراد عباس زاده<sup>1</sup>، ندا غائبی پناه<sup>2</sup>

<sup>1</sup> مدیر مرکز تحقیقات شرکت فرآورده‌های نسوز ایران

<sup>2</sup> سرپرست مرکز تحقیقات شرکت فرآورده‌های نسوز ایران