

تأثیر خوردگی سرباره در دیرگدازهای دولومائی

مقدمه :

دیرگدازها اساساً مواد اولیه طبیعی هستند که مانند سایر منابع طبیعی دارای ذخایر محدودی هستند. یکی از عرصه‌های پر کاربرد دیرگدازها، صنعت فولاد است که در آن به وفور از دیرگدازهای منیزیائی استفاده می‌شود. ذخایر مواد اولیه این دیرگدازها محدود بوده و دسترسی به آن‌ها هر روز دشوارتر می‌شود. یافتن جایگزین‌های مناسب و در دسترس همواره باید در دستور کار تولیدکنندگان مواد نسوز قرار داشته باشد. یکی از این مواد اولیه دولومیت و محصولات فراوری شده حاصل از آن است که خوشبختانه مواد اولیه آن بوفور در اکثر مناطق کشور یافت می‌شود. در این مقاله ضمن بررسی امکان کاربرد این نوع محصولات در صنعت فولاد، نگاهی اجمالی به مکانیسم‌های مختلف خوردگی دیرگدازها در تجهیزات فولاد سازی و پالایش آن دارد. در شماره‌های بعدی کاربرد این دیرگدازها را در صنعت سیمان بررسی خواهیم نمود

انواع و دامنه‌های کاربرد دولوما

دولوما که حاوی حدود 60 درصد وزنی CaO و 40 درصد وزنی MgO است، در تماس با ترکیبات مختلف سرباره و مذاب فلزی به لحاظ ترمودینامیکی پایدار و یک دیرگداز مقاوم در برابر حرارت برای کاربردهای فولاد سازی است. با این حال، همچون سایر انواع نسوز چندین مکانیسم خوردگی، در اکثر موارد هماهنگ عمل نموده و منجر به از هم پاشیدگی لایه‌های نسوز در حین عملیات می‌شود. درک مکانیسم‌های رفتار اکسیدهای جامد در نسوزهای دولومائی، هنگام تماس با محیط شیمیایی سرباره کمک می‌کند تا خواص این دیرگدازها بهبود یابد. نسوزهای دولومائی برای کاربرد در طیف گسترده‌ای از لایه نسوز کوره‌های آهک و دولومیت عمودی، کوره‌های دوار سیمان و انواع تجهیزات انتقال مورد استفاده در فرآیند تولید فولاد، مورد استفاده قرار می‌گیرند. همانگونه که گفته شد، صنعت فولاد مصرف‌کننده اصلی این مواد است. در فرآیند فسفر زدائی و سولفور زدائی؛ دیرگدازهای قلیائی در مقایسه با انواع اسیدی موثرتر عمل می‌نمایند برای نخستین بار استفاده از دولومیت به عنوان لایه نسوز برای کنورتورهای توماس در سال 1878 رایج شد. سهولت فسفر زدائی در یک کنورتور بسمر با دیرگداز دولومائی، استفاده از سنگ آهن غنی از فسفر را در تهیه فولاد امکان‌پذیر ساخت. در ابتدا دولومیت دانه بندی شده با استفاده از سیلیکات سدیم، بصورت آجر شکل گرفته و در کنورتور نصب می‌شد. کلسیناسیون در کنورتور انجام می‌شد.

آجرهای دیرگداز دولومائی به صورت اتصال مستقیم (زینتر) و یا باند کربنی (قیر یا رزین) در پاتیل‌های

فولاد، کوره‌های مختلف، و همچنین در کربن زدائی آرگون - اکسیژن (Argon Oxygen Decarburization)

(AOD)، اکسیژن زدائی در خلاء (Vacuum Oxygen Degassing VOD) و گاز زدائی با قوس در خلاء

(Vacuum Arc Degassing VAD) جهت تولید فولاد ضد زنگ استفاده می شوند.

دیرگدازهای دولومائی مونولیتیک جهت مصرف در تاندیش ها و کوره های قوس الکتریکی در کنار آجرهای

منیزیتی برای پاتیل ها، AOD ها و سایر انواع تجهیزات انتقال و نگهداری فولاد بکار می روند

مزایای استفاده از دیرگدازهای دولومائی ناشی از کاهش منبع تامین اکسیژن در مذاب فولاد، بعلت پایداری

نسبتا بالا (تحت خلاء و اتمسفر احیا) و مقاومت بالا به سرباره های قلیائی است. همچنین یک دیرگداز بسیار

اقتصادی برای مصارف فولاد سازی است. معایب اصلی آن ها حساسیت به هیدراتاسیون در محیط های مرطوب و از

همه مهم تر پوسته ای شدن آجرها و نفوذ سرباره به هنگام تغییر دما در طول عملیات می باشد.

مکانیزم خوردگی مواد نسوز در تماس با سرباره

خوردگی دیرگدازها در واحدهای تولید فولاد یک فرایند پیچیده شامل فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی است

که ممکن است به طور مستقل و یا در اغلب موارد به صورت همزمان عمل کنند. خوردگی ناشی از واکنش های

شیمیایی اجزا دولوما با سرباره بوده و می توان آن را به فرآیندهای اصلی زیر تقسیم نمود:

<< نفوذ: نفوذ سرباره مایع به نسوز از طریق تخلخل باز.

<< انتشار: ناشی از فعالیت و حرکت تصادفی ذرات در مقیاس اندازه اتمی، در اثر حرارت.

<< انحلال: یک فرآیند شیمیایی است که اجزای نسوز به طور مداوم در سرباره مایع حل می شوند.

<< فرسایش: سایش مواد متشکله نسوز (مواد اصلی و همچنین فازهای تازه تشکیل شده) به علت حرکت سرباره.

خوردگی را می توان به خوردگی فعال و غیر فعال تقسیم کرد. خوردگی فعال زمانی است که فازهای تشکیل

شده به علت واکنش سرباره و نسوز، محلول و سپس جدا شده مستقیما منجر به تخریب دیرگداز می شود. در مقابل،

خوردگی غیر فعال زمانی رخ می دهد که محصول واکنش محلول نیست یا فقط تا حدودی در سرباره مایع حل می

شود و گاه می تواند یک لایه محافظ برای جلوگیری از خوردگی بیشتر ایجاد کند.

برهم کنش شیمیایی بین سرباره و دیرگداز دولومائی

کارکرد آستر نسوز دولومائی به شدت به کیفیت دیرگداز، محل مصرف، و فرآیند متالورژی بستگی دارد.

بنابراین روند تخریب آستر نسوز به سه صورت زیر خلاصه می شود:

<< تلاشی ریزساختار به دلیل سوختن فاز اتصال دهنده (در مورد اتصال کربن).

<< فشارهای زیاد مکانیکی

<< واکنش های شیمیایی ناشی از حرارت، بین مواد نسوز و سرباره.

در مورد آخر، اجزای جامد اکسید دیرگداز شروع به واکنش با سرباره مایع در طول عملیات نموده که منجر به تشکیل فازهای ترمودینامیکی پایدار می شود. به طور کلی، دانه های دولومای حاوی CaO و MgO بقدری در سرباره حل می شوند تا یک تعادل شیمیایی به دست آید.

حضور آهک آزاد، از نظر مقاومت در برابر سرباره در هنگام تماس با سرباره هایی که به طور کامل اشباع شده با آهک نیستند، یک مزیت عالی است. نفوذ بیشتر سرباره به علت تشکیل یک لایه متراکم از آهک کریستالیزه و کلسیم سیلیکات ها به ویژه $3CaO \cdot SiO_2$ (فاز آلایت با دمای ذوب بالاتر از 1600 درجه سانتیگراد) در سطح داغ آجر است. لیکن سرباره های با آهک کم و غنی از اکسیدهای سه ظرفیتی (به عنوان مثال، Al_2O_3) ممکن است خوردگی اجزای دیرگداز دولومائی را عمدتاً به علت تشکیل کلسیم آلومینات و کلسیم فریت های با نقطه ذوب بسیار پایین تر از 1600 درجه سانتیگراد در پی داشته باشند. (جدول 1). این فازهای تازه تشکیل شده که در طول فرایند تصفیه فولاد مایع هستند، امکان نفوذ سرباره را در دمای 1600 درجه سانتیگراد تسریع و منجر به افزایش فرسایش در حالت گرم می شود. فازهایی که عمدتاً تشکیل می دهند، به مقدار اکسیدهای سه ظرفیتی، محتوای SiO_2 و نسبت CaO / SiO_2 (C / S) سرباره بستگی دارد.

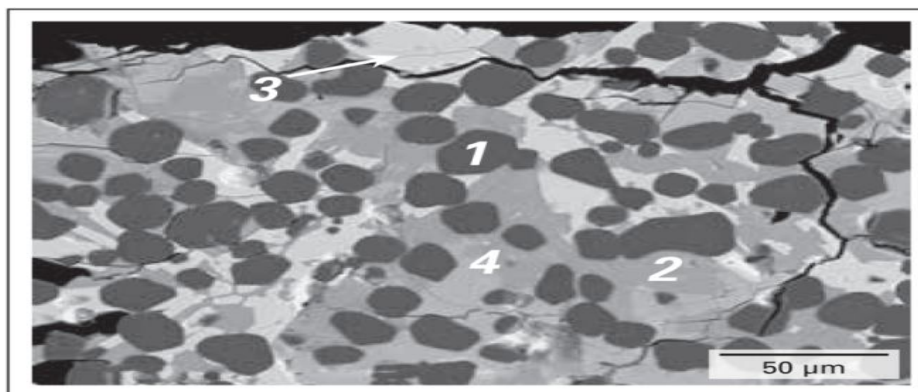
نقطه ذوب (°C)	فرمول شیمیایی	نام فاز
[1800]	$3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S)	تری کلسیم سیلیکات
1600	$CaO \cdot Al_2O_3$ (CA)	مونو کلسیم آلومینات
[1540]	$3CaO \cdot SiO_2$ (C_3A)	تری کلسیم آلومینات
1420	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$)	ماینایت
1448	$2CaO \cdot Fe_2O_3$ (C_2F)	دی کلسیم فریت

جدول 1. محصولات ناشی از خوردگی دولوما
(اعداد داخل کروشه، دمای تبدیل فاز یا تجزیه را نشان می دهند.)

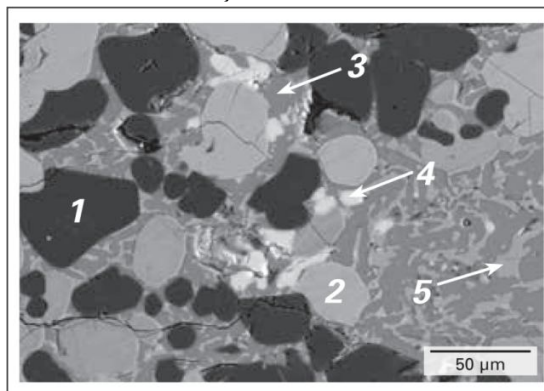
بررسی و تحلیل خوردگی دیرگداز پس از مصرف

خوردگی مستقیم دیرگدازهای دولومائی باند مستقیم و مگدول از طریق نفوذ سرباره از تخلخل های باز شروع می شود. میزان نفوذ سرباره بستگی به عوامل مختلفی نظیر نفوذ پذیری ریزساختار نسوز، ویسکوزیته سرباره و درجه حرارت دارد. از آنجا که میزان انحلال CaO بالاتر از MgO است، در ابتدا آهک به علت واکنش آن با اکسید های فلزی (به عنوان مثال Al_2O_3 و Fe_2O_3) آسیب دیده، که عمدتاً منجر به تشکیل دی کلسیم فریت و اکسید های Ca-Al (کلسیم آلومینات، تری کلسیم آلومینات، و ماینایت) در سطوح داغ آجر می شود.

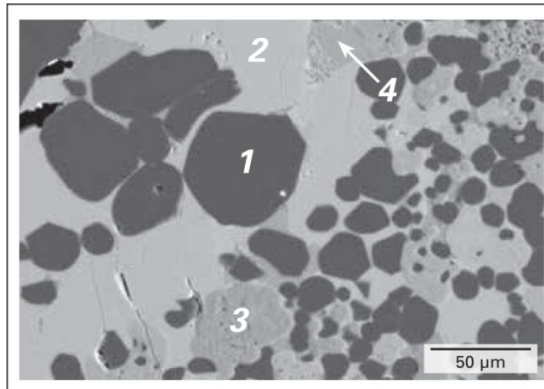
شکل 1 و 2). این فازهای تازه تشکیل شده به دلیل نقاط ذوب پایین خود قادر به نفوذ به عمق ماتریس هستند. معمولاً فاز اصلی ناحیه نفوذ، کلسیم سیلیکات حاصل از سرباره است. (در بیشتر موارد منافذ پر می شوند). با پیشرفت خوردگی، دی کلسیم سیلیکات با آهک واکنش داده و تبدیل به آلیت می شود. ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ در شکل 3).



شکل 1: جزئیات ریزساختار سطح داغ یک آجر دولومانی باند مستقیم پس از استفاده: اکسیدهای سه ظرفیتی در سرباره باعث خوردگی آهک در آجر و تشکیل کلسیم فریت و کلسیم آلومینات با دمای ذوب پایین شده است. ترک های مویی در سطح داغ آجر نشان دهنده فروپاشی دی کلسیم سیلیکات هستند. پریکلاس (1)، دی کلسیم سیلیکات (2)، دی کلسیم فریت حاوی کروم (3) و کلسیم کرومیت (4) در شکل آشکار است.



شکل 2: جزئیات ریزساختار 1 میلی متر زیر سطح داغ یک آجر دولومانی باند مستقیم پس از استفاده. واکنش آلومینا (در سرباره) و آهک (در آجر) باعث تشکیل ماینیت با دمای ذوب پایین (1420 درجه سانتیگراد) شده است. پریکلاس (1)، آهک (2)، ماینیت حاوی فلورین (3)، سولفید کلسیم (4) و کلسیم سیلیکات حاوی فلورین (5) در شکل نمایان است.



شکل 3: جزئیات ریزساختار 5 میلی متر زیر سطح داغ یک آجر دولومانی باند مستقیم پس از استفاده. تری کلسیم سیلیکات از واکنش دی کلسیم سیلیکات (رسوب حاصل از نفوذ سرباره) با آهک (حاصل از آجر) تشکیل شده است. پریکلاس (1)، سیلیکات تری کلسیم (2)، آهک (3) و آلومینات کلسیم حاوی فلوراید (4) نشان داده شده است.

نسبت فازهای با نقطه ذوب بالا و پایین تازه تشکیل شده (بسته به رفتار شیمیایی سرباره)، عمق نفوذ و مقاومت

آجر در برابر سرباره را تنظیم می کند.

کوتینگ سرباره در سطح داغ آجر، عمدتاً از دی کلسیم سیلیکات تشکیل شده و در هنگام سرد شدن به فاز

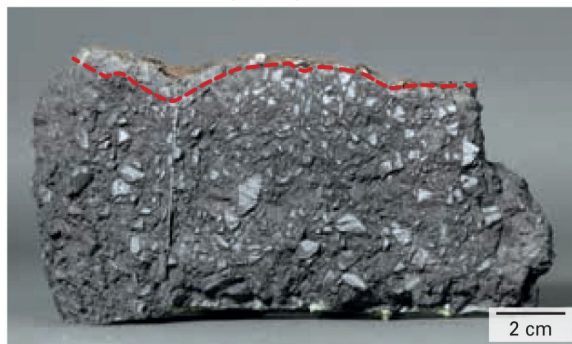
های چندگانه ای تبدیل می شود.

تبدیل مونوکلینیک (تک وجهی) به اورتورمبیک پلی مورف (چند وجهی راست گوشه) با افزایش حجم بیش از 10 درصد همراه، و منجر به تلاشی سرباره منجمد شده می شود.

ترک ها موازی با سطح داغ آجر، در مرز ناحیه نفوذ سرباره و ناحیه سالم ظاهر می شوند. این نوع ترک ها بواسطه تغییر رفتار فیزیکی ناحیه نفوذ و ناحیه سالم ایجاد شده و تخریب ناگهانی لایه نسوز را در پی دارد. عمر لایه نسوز به طور قابل توجهی می تواند با حفظ دما در بالاترین حد ممکن در طی توقف های فرایند فولاد سازی، بهبود یابد. در مقایسه با آجرهای دولوما و مگدول باند مستقیم (زینتر و پخته)، در آجرهای باند کربنی نفوذ سرباره هنگامی رخ می دهد که پیوند کربنی تخریب شود. منطقه واکنش های تخریبی در این آجرها بسیار کوچکتر از انواع باند مستقیم، و صرفا محدود به عمقی از آجر است که در تماس با سرباره مایع می باشد. (شکل 4 و 5). در نمونه های کار کرده به علت نابودی باند کربن فرسایش یکنواخت بوده و نفوذ سرباره منجر به واکنش سرباره و CaO و تشکیل ترکیبات زود ذوب غنی از آهک، و نهایتا شسته شدن اجزا متشکله آجر (از جمله MgO) می شود.



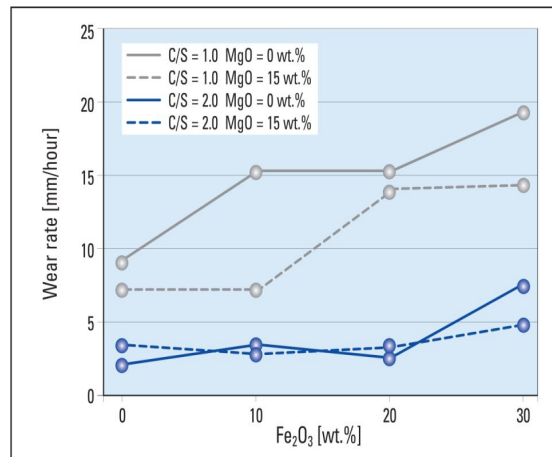
شکل 4: عمق نفوذ سرباره در آجر دولومانی باند مستقیم کار کرده، نشان داده شده است. ترکها عمدتا موازی با سطح داغ آجر و در ناحیه نفوذ قرار دارند. فرسایش گرم باعث سایش یکنواخت شده و زمانی که بخش ترک خورده از آجر جدا می شود فرسایش غیر یکنواخت یا سرشکن شدگی شروع می شود. مرز بین مناطق نفوذ و بخش سالم با خط چین قرمز مشخص شده است.



شکل 5: فرسایش یکنواخت در آجر دولومانی باند کربنی کار کرده، نشان داده شده است. نفوذ سرباره و واکنش با اجزای آجر دولومانی منجر به تشکیل فازهای زود ذوب غنی از آهک در نزدیکترین فاصله از سطح داغ آجر شده است. مرز بین مناطق نفوذ دکربوره شده و بخش سالم با خط چین قرمز مشخص شده است.

تأثیر ترکیب سرباره بر خوردگی

بررسی آماری رفتار خوردگی آجرهای دولومائی مورد استفاده در کنورتورها و تجهیزات تصفیه ثانویه فولاد که ترکیبات $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ در آن ها حضور داشتند معمولاً نشان داده است که میزان سایش به طور کلی با افزایش بازیسیته سرباره کاهش می یابد (شکل 6). افزایش Fe_2O_3 منجر به کاهش بازیسیته ($C / 1.0$) و در نتیجه افزایش سایش شده است.



شکل 6: تأثیر ترکیب سرباره بر میزان سایش نسوزهای دولومائی. سرباره با بازیسیته بالا و Fe_2O_3 پائین خوردگی کمتری روی آجر دولومائی پخته شده دارد.

حضور Al_2O_3 در سرباره باعث افزایش میزان سایش نسوزهای دولومائی می شود. تأثیر Al_2O_3 بر انحلال

CaO مشابه کمک ذوب CaF_2 است. با این تفاوت اساسی که قابلیت CaF_2 از این لحاظ بالاتر است.

جمع بندی

دولوما یک جایگزین با کیفیت بسیار موثر، جهت آستر نسوز است که کارکرد بالا و کاهش قابل ملاحظه هزینه ها را در پی دارد. علاوه بر این، دارای پتانسیل اکسیداسیون پایین بوده و گوگرد زدائی را تسهیل می کند. خواص شیمیایی و فیزیکی دولومیت آن را با شیوه های متالورژی شامل سرباره قلیائی سازگار می سازد. با این حال، ممکن است خوردگی اجزای دولوما در سرباره هایی با میزان آهک کم و غنی از اکسیدهای سه ظرفیتی، به علت تشکیل ترکیبات با نقطه ذوب کمتر از 1600 درجه سانتیگراد افزایش یابد. با درک دقیق مکانیزم های خوردگی از طریق مطالعات پس از تخریب، شیمی سرباره و بهینه سازی پروسس فولاسازی می توان طول عمر لایه نسوز را به حداکثر رساند.

مهندس بهزاد امین پور
مشاور امور فروش و خدمات مهندسی