

بررسی اثر تری پلی فسفات سدیم، هگزامتافسفات سدیم، اسیدبوریک و بوراکس بر خواص فیزیکی و استحکام دما پایین ضایعات فرآورده‌های منیزیایی

سکینه سادات سادات بیدگلی^{۱*}، احمد منشی^۲، رحمت الله عمادی^۳

۱- کارشناس ارشد، گروه مواد، دانشکده‌ی مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- استاد، دانشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- دانشیار، دانشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

*ss.sadat98@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۵/۲۹، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۸/۱۹)

چکیده

استفاده از ضایعات فرآورده‌های دیرگداز با کیفیت، تقریباً قابل مقایسه با محصول حاصل از مواد اولیه‌ی خالص همواره مورد نظر بوده است. بر این اساس در این پژوهش با استفاده از افزودنی‌های فسفاتی و بوراتی ترکیبات مختلفی با پایه‌ی ضایعات فرآورده‌های منیزیایی تهیه شد، سپس با استفاده از آزمایشات خواص فیزیکی و مکانیکی (آزمون استحکام برزلی، مشخصه‌یابی پراش اشعه‌ی ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص شد که ترکیب شامل ۵ درصد اسیدبوریک و ۵ درصد بوراکس بهترین نتیجه را حاصل نموده است. بنابراین نتیجه می‌شود که حضور اسیدبوریک در کنار بوراکس به دلیل ایجاد فاز شیشه‌ای، نقش مثبتی در افزایش استحکام دارد و همچنین نتیجه می‌شود که اگرچه ماده اولیه خالص ممکن است خصوصیات بهتری را دارا باشد اما جرم دیرگداز حاصل از ضایعات نیز با توجه به کاهش قیمت تولید می‌تواند در حد موفقیت آمیز به کار رود. بنابراین مجموعه‌ی این خواص، تحقیق را به هدف‌های آینده که استفاده به عنوان جرم‌های پاشیدنی است نزدیک می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

ضایعات فرآورده‌های منیزیایی، استحکام برزلی، فسفات، بورات.

۱- مقدمه

افزایش قیمت محصول تولیدی می‌شود که در این میان می‌توان به جرم‌های منیزیایی که نقش اساسی در صنایع فولادسازی بر عهده دارند، اشاره نمود. بنابراین نیاز صنعت فولاد به استفاده از ضایعات فرآورده‌های دیرگداز با گیرش و استحکام بالا در دمای پایین روز به روز افزایش می‌یابد که موجب صرفه‌جویی در زمان و قیمت تمام شده و کاهش توقف خط تولید جهت

از جمله مشکلات پاتیل‌های فولادسازی، تخریب دیرگدازهای دیواره‌ی پاتیل است که پس از ذوب‌گیری‌های متعدد به وجود می‌آید که موجب توقف خط تولید جهت تعمیر و یا تعویض دیرگداز گردیده و متعاقباً موجب افزایش هزینه‌ی تولید خواهد شد. از طرف دیگر ضایعات دیرگدازهای دورریز شده نه تنها سبب آلودگی محیط زیست می‌گردد، بلکه با توجه به محدودیت ذخایر مصرفی برخی از این دیرگدازها، موجب

این، ترکیب شیمیایی این ماده با مواد دیواره به خوبی شکل گرفته، تحت دما شیشه‌ای می‌شود و منافذ را در مقابل عبور گاز می‌بندد [۷]. اما از معایب استفاده از فسفات سدیم به عنوان باند واسط می‌توان به نفوذ سرباره در دیرگدازهای حاوی این مواد و ایجاد موادی با نقطه ذوب پائین اشاره کرد که سبب خسارت در دیرگدازها می‌شود [۸]. با توضیحات داده شده این نتیجه حاصل می‌شود که تاکنون از افزودنی‌های فسفاتی و بوراتی در زمینه‌ی منیزیا جهت ایجاد پیوند مناسب در دیرگدازها استفاده گردیده است، اما در این پژوهش، اثر افزودنی‌های مختلف نظیر تری‌پلی‌فسفات سدیم، هگزامتافسفات سدیم، بوراکس و اسیدبوریک به صورت مجزا و چندگانه بر خواص مکانیکی و فیزیکی جرم‌های ضایعات حاصل از فرآورده‌های منیزیایی بررسی می‌شود تا با ایجاد ترکیبات چندگانه‌ی مناسب‌تر در آینده بتوان از این ترکیبات در جرم‌های پاشیدنی و تعمیری جهت ایجاد گیرش سریع و استحکام بالا بهره برد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این پژوهش از ضایعات فرآورده‌های منیزیایی به عنوان زمینه-ی دیرگداز استفاده شد، افزودنی‌های مورد استفاده نیز شامل هگزامتافسفات سدیم $(\text{NaPO}_3)_6$ و تری‌پلی‌فسفات سدیم $(\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10})$ محصول شرکت سان بیا از کشور چین با خلوص ۹۹٪، اسیدبوریک (H_3BO_3) و بوراکس $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ از شرکت اتی‌بانک کشور ترکیه با خلوص بالای ۹۸٪ مورد استفاده قرار گرفته است.

آنالیز عنصری ضایعات فرآورده‌های منیزیایی با استفاده از طیف-سنج فلورسانس پرتو ایکس به صورت جدول ۱ آمده است.

جدول (۱): نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ی ایکس ضایعات فرآورده‌های منیزیایی

نام اکسید	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₂	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	CeO ₂	NiO	P ₂ O ₅	Cl ₂	ZrO ₂	SrO ₂	Cu ₂ O	Ru ₂ O
درصد وزنی %	۴۵/۸	۲۵/۵	۱۸/۸	۴/۸	۲/۸	۰/۶	۰/۳	۰/۶	۰/۲	۰/۱	۰/۰۹	۰/۱۲	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۱

تعمیر پاتیل‌ها می‌گردد. در سال‌های اخیر تلاش‌هایی در همین زمینه صورت گرفته است، به عنوان مثال جهت بهره‌وری انرژی در صنایع، گرایش به استفاده از دیرگدازهایی که تحت عملیات حرارتی قرار نگرفته و از اتصالات شیمیایی - معدنی و یا آلی استفاده شده، بیشتر شده است. در این رابطه باید به فرآورده‌های اتصال شیمیایی - منیزیایی، فرآورده‌های بوکسیتی و قطعات آماده‌ی بتن دیرگداز اشاره نمود [۱]. در همین راستا از افزودنی‌های مختلفی همچون فسفات‌ها و بورات‌ها استفاده گردیده است.

مشاهده شده است که با وجود این که اصولاً دیرگدازهای باطله از جمله منیزیایی استحکام و دانسیته‌ی کمتری نسبت به مواد اولیه‌ی طبیعی دارند اما اضافه کردن آن‌ها تا ۲۰٪ تاثیر چندانی بر خواص نداشته که با فرآوری بهتر اگرگیگیت می‌توان به خواص بهتری دست یافت [۲]. از سوی دیگر تحقیقات نشان داده است که در جرم‌های ویرنه شونده‌ی خشک، ترکیبات فسفر و نیز سیلیکات سدیم به عنوان ترکیباتی هستند که سبب اتصال اولیه در ۴۰۰ الی ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و استحکام در دمای پائین می‌باشند [۳]، همچنین استفاده از هگزامتافسفات سدیم نسبت به تری‌پلی‌فسفات سدیم در بتن منیزیایی و جرم‌های کوبیدنی، خواص خوبی همچون استحکام و مقاومت به شوک حرارتی بالاتر و تداخل کمتر ایجاد می‌کند [۴-۵]. از سوی دیگر استفاده از ۵٪ هگزامتافسفات سدیم در کنار باند هیدرولیکی سیمان دیرگداز جهت تولید باندهای فسفاتی و بهبود خواص جرم‌های کم‌سیمان در دماهای ۱۱۰، ۹۰۰ و ۱۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مفید بوده است [۶]. در برخی جرم‌های پاشیدنی، استفاده از ۵/۵ تا ۲۰ درصد بایندر برای فلزات Na، K و Li سبب می‌شود که این مواد به خوبی به بسیاری از دیرگدازها از جمله دیرگدازهای سیلیکاتی چسبیده و در ۱۰۰۰°C زینتر گردد پس از

۲-۱- نمونه سازی

جهت تهیه نمونه‌ها ابتدا ضایعات فرآورده‌های منیزیایی توسط سنگ‌شکن فکی آسیاب و با استفاده از الک‌های ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۳۰ و ۱۰۰ مش، دانه‌بندی و ذرات ۴ مش جدا گردید، سپس با استفاده از رابطه آندریازن که به صورت زیر می‌باشد، درصد وزنی هر اندازه از ذرات مشخص گردید که نتایج آن در جدول ۲ آمده است.

$$C = \left(\frac{d}{D}\right)^q \times 100$$

رابطه آندریازن

در این رابطه C درصد حجمی انباشتگی ذرات ریزتر از اندازه مورد نظر، d اندازه دانه مورد نظر، D اندازه درشت‌ترین دانه‌ی مصرفی در ترکیب، d_m اندازه کوچک‌ترین اندازه دانه‌ی مصرفی در ترکیب و q یک ضریب نمایی که برابر با ۰/۳ در نظر گرفته شده است، می‌باشد. سپس، افزودنی‌های مختلف به نسبت ۵ درصد به صورت جداگانه و چندگانه به پایه‌ی ضایعات حاصل از فرآورده‌های منیزیایی افزوده شد. پس از انجام آزمایش، استحکام برخی از افزودنی‌هایی که بهترین نتایج را داشتند انتخاب و به صورت چندگانه به پایه‌ی ضایعات فرآورده‌ی منیزیایی اضافه شدند.

جدول ۳ صورت گرفت.

جدول (۳): نمادگذاری مواد اولیه بر اساس حرف اول نام آن‌ها

علامت اختصاری	مواد اولیه
T	تری پلی فسفات سدیم
H	هگزامتا فسفات سدیم
A	اسید بوریک
B	بوراکس
M	ضایعات فرآورده‌های منیزیایی

ترکیبات مختلف با ۵ درصد آب مخلوط و توسط دستگاه پرس هیدرولیک با فشار ۱۰۰ مگاپاسکال پرس شدند، سپس سه نمونه-ی پرس شده از هر ترکیب در سه دمای ۳۰۰ و ۱۱۰۰ و ۱۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پخت گردیدند. جهت تعیین خواص فیزیکی شامل وزن مخصوص، درصد حجمی تخلخل باز و میزان جذب آب که نتایج آن ذکر خواهد شد، از نمونه‌ها وزن خشک، اشباع و غوطه‌وری گرفته شد و جهت تعیین خواص مکانیکی، نمونه‌ها تحت آزمون استحکام مکانیکی برزلی قرار گرفتند، در نهایت با استفاده از آزمون پراش اشعه‌ی ایکس و میکروسکوپ الکترونی به تجزیه و تحلیل نتایج پرداخته می‌شود.

۳- نتایج و بحث

در این قسمت نتایج حاصل از آزمایشات گوناگون فیزیکی از جمله وزن مخصوص، درصد تخلخل ظاهری، و جذب آب و استحکام مکانیکی به روش برزلی را با یکدیگر مقایسه نموده و بهترین ترکیبات از نظر خواص فیزیکی و مکانیکی تحت آزمون پراش پرتو ایکس و آنالیز تصویری میکروسکوپ الکترونی قرار داده و نتایج آن مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

۳-۱- فلورسانس اشعه‌ی ایکس

به طور کلی در آجرهای باطله معمولاً حضور مناطق چهارگانه‌ی سرباره، واکنش، میانی یا انتقالی (با مقداری نفوذ سرباره و کمی واکنش) و منطقه دیرگداز سالم باقی‌مانده، قابل تشخیص است.

جدول (۲): تبدیل مش به میلی‌متر و درصد وزنی مانده‌ها روی الک

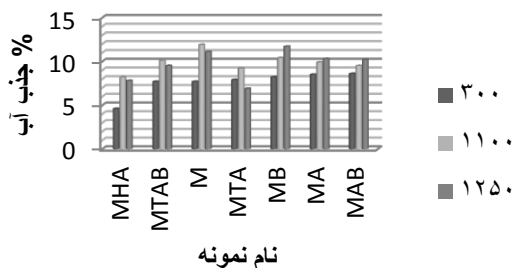
تبدیل مش به میلی‌متر	اندازه ذرات شماره الک (مش)	درصد وزنی ماده‌ی باقی مانده بر روی الک %
۳/۳۶۰	۶	۹/۹
۲/۳۸۰	۸	۸/۹
۱/۶۸۰	۱۲	۸/۱
۰/۵۹۵	۳۰	۱۹/۶
۰/۱۴۹	۱۰۰	۱۸/۲
-	زیر الک ۱۰۰	۳۵/۴
-	جمع کل	۱۰۰

لازم به ذکر است نام‌گذاری ترکیبات با توجه به نمادگذاری

در دمای 1100°C دانسیته بالک بهتری نسبت به سایر افزودنی‌ها ایجاد کرده است که احتمال دارد به دلیل قدرت ایجاد فاز شیشه ای بوراکس و اسیدبوریک با پایه ضایعات فرآورده‌های منیزیایی باشد که این فاز شیشه‌ای چسبندگی بین ذرات منیزیا را در دمای 1100°C بیشتر کرده است. وجود فاز شیشه‌ای باعث می‌شود که دو ذره MgO به یکدیگر نزدیک شده و انرژی آزاد سطحی در فاز شیشه‌ای کاهش یابد، به این ترتیب ضمن تراکم بیشتر ذرات نسبت به یکدیگر وجود این لایه‌ی نازک فاز شیشه ای بین ذرات به صورت پیوند عمل کرده و افزایش استحکام و کاهش تخلخل را نیز به همراه دارد.



شکل (۲): نتایج تخلخل ترکیبات پایه ضایعات فرآورده‌های منیزیایی



شکل (۳): نتایج درصد وزنی جذب آب در ترکیبات پایه ضایعات فرآورده‌های منیزیایی

با توجه به شکل ۲ و ۳ مشاهده می‌شود که در دمای 1250°C نیز افزودنی‌های اسیدبوریک و بوراکس به‌طور موفق‌تری عمل کرده‌اند، زیرا با ایجاد فاز شیشه‌ای بین ذرات، آن‌ها را به سمت یکدیگر کشیده و باعث افزایش تراکم و کاهش تخلخل و جذب آب می‌گردد.

در منطقه‌ی واکنش، عناصری از اجزای اکسیدی سرباره مانند Ca ، Fe و Mn که سرعت دیفوزیون بیشتری دارند فازهای جدیدی در ساختار دیرگداز تشکیل می‌دهند، اما در منطقه انتقالی تنها مقدار محدودی نفوذ صورت گرفته و فاز جدیدی تشکیل نمی‌شود [۲].

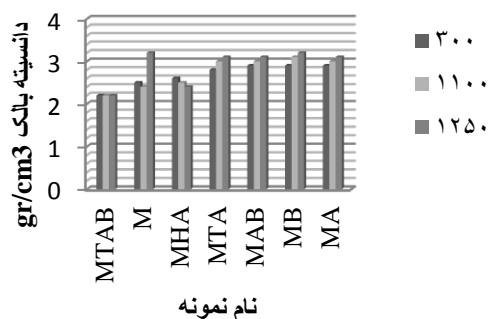
در این پژوهش نتایج حاصل از فلورسانس اشعه ایکس (XRF) که در جدول ۱ آمده است، نشان داد که ضایعات فرآورده‌های منیزیایی مربوط به آجرهای خط سرباره بوده که به دلیل انحلال مقداری از آجر در سرباره و انتقال به درون آجر، MgO آن کاهش یافته و به میزان ۴۵/۸٪ رسیده است.

در ادامه به بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های ساخته شده از ضایعات فرآورده‌های منیزیایی پرداخته می‌شود.

۲-۳- آزمون خواص فیزیکی و مکانیکی

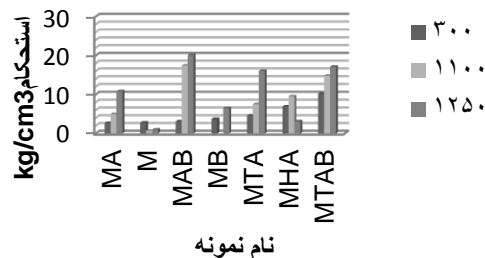
همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود در دمای 300°C حضور اسیدبوریک (A) و بوراکس (B) در ترکیب با ضایعات فرآورده‌های منیزیایی توانایی ایجاد تراکم مناسب را داشته است و در صورتی که این افزودنی‌ها به‌تنهایی به کار رود نتایج بهتری حاصل می‌شود.

به نظر می‌رسد که اگر ترکیب منیزیا با هر کدام از این افزودنی‌ها منجر به پیوندی دردمای پائین بین افزودنی و منیزیا باشد وجود ترکیبات پیچیده مانع از ایجاد پیوند مناسب گردیده و تراکم در هم آمیختن ذرات را کاهش می‌دهد.

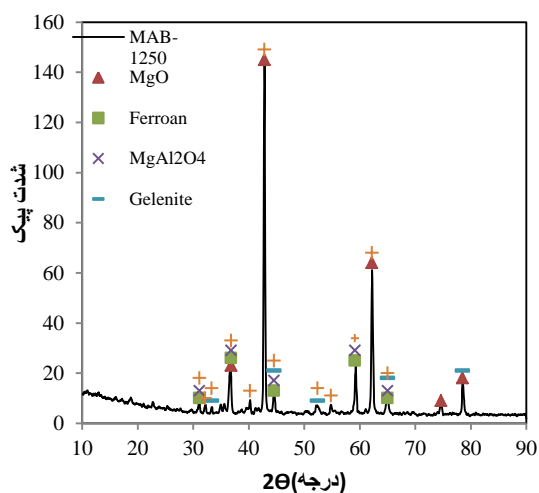


شکل (۱): نتایج وزن مخصوص ترکیبات پایه ضایعات فرآورده‌های منیزیایی شکل ۱ نشان می‌دهد که ترکیبات شامل بوراکس و اسیدبوریک

همان طور که مشاهده می شود فازهای اصلی شامل اسپینل، MgO (Periclase) و $(Fe,Mg)_2SiO_4$ (Ferroan) است که از زمینه آجر دیرگداز فرسوده آمده است و همچنین فاز جدید $CaMg_5Al_5BSi_3O_{20}$ به نام Serendibite نیز دیده می شود که در دمای $300^\circ C$ شکل گرفته و عاملی برای پیوند دادن ذرات در این دما بوده است. شکل ۶ الگوی پراش اشعه X نمونهی MAB پس از حرارت دهی در دمای $1250^\circ C$ را نشان می دهد.



شکل (۴): نتایج استحکام برزیلی نمونه های پایه ضایعات فرآورده های منیزیایی



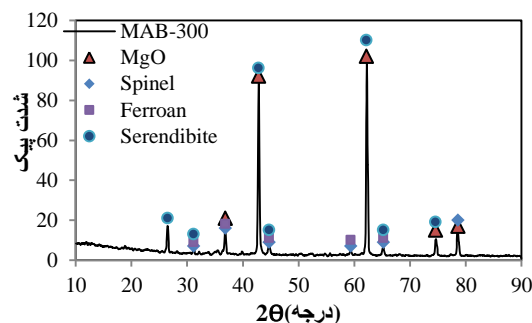
شکل (۶): الگوی پراش اشعه X نمونهی MAB پس از حرارت دهی در دمای $1250^\circ C$

همان طور که مشاهده می گردد با افزایش دما به $1250^\circ C$ فازهای پایه ای MgO ، $(Mg,Fe)_2SiO_4$ و اسپینل به جای خود باقی است و فازهای SiO_2 ، Al_2O_3 ، $2CaO$ ، (Gehlenite)، (OH)، $Ca_2Al_3Si_13O_{12}$ و $Ca_2Al_3Si_13O_{12}$ (Zoisite) شکل گرفته و فاز اولیهی $CaMg_5Al_5BSi_3O_{20}$ تبدیل به فاز شیشه ای شده است. شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از نمونهی MAB پس از پخت در دمای $1250^\circ C$ را نشان می دهد، همان طور که مشاهده می شود ذرات منیزیایا به یکدیگر پیوسته و تخلخل به صورت غیریکنواخت در بین ذرات دیده می شود.

طبق شکل ۴ و در بررسی های استحکام مشاهده می شود که ترکیبات MTA، MHA، MTAB و بهترین استحکام های دمایی را عرضه کرده اند. بیشترین استحکام در دمای $1100^\circ C$ در نمونه -ی MAB رخ داده است که هر دو نمونه از تراکم خوبی نیز برخوردار هستند. این موضوع نشان می دهد که اسیدبوریکی نقش مثبتی در افزایش استحکام و تراکم در محدودهی $1100^\circ C$ به وجود می آورد. در دمای $1250^\circ C$ نیز بهترین استحکام متعلق به نمونهی MAB است که تأیید کنندهی نقش اسیدبوریکی در ایجاد پیوند دمای بالاست و این موضوع به دلیل ایجاد فاز شیشه ای بین اسیدبوریکی و منیزیایا در دمای بالا خواهد بود که وجود ترکیب بوراکس به ایجاد این پیوند شیشه ای کمک می کند.

۳-۳- مطالعات فازی و ریزساختاری

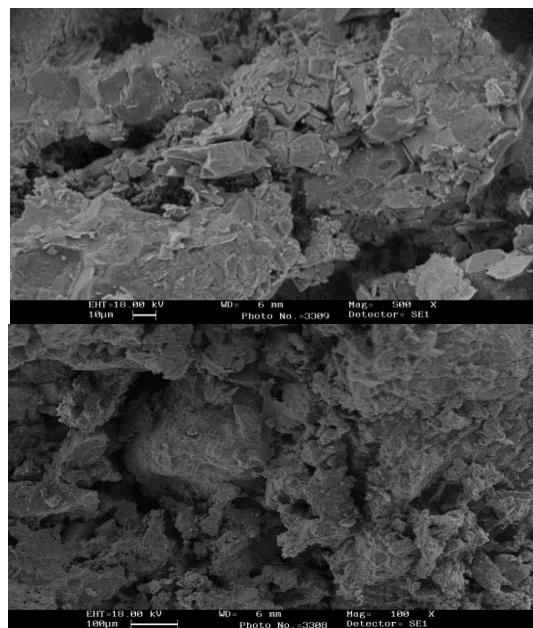
شکل ۵ الگوی پراش اشعهی ایکس نمونهی MAB را پس از حرارت دهی در دمای $300^\circ C$ نشان می دهد.



شکل (۵): الگوی پراش اشعهی X نمونهی MAB پس از پخت در دمای $300^\circ C$

۵- مراجع

- [۱] و. شوله، ترجمه ی ط. محمودیان، "مواد دیرگداز"، نشر جانان، صفحه ۵۵۳، تهران، ۱۳۷۷.
- [۲] ف. کاظمی، "بازیابی آجرهای باطله ی منیزیا-گرافیتی از کوره های قوس الکتریک"، هفتمین کنگره ی سرامیک ایران، شیراز، ۱۳۸۸.
- [۳] س. بنرجی، ترجمه ی س. باغشاهی، م. ا. ابراهیمی و ع. اربایی، "دیرگدازهای مونولیتیک"، دانش پویان جوان، چاپ سوم، تهران، ۱۳۸۹.
- [4] L. B. Khorshavin, V. M. Ustyantsev, M. G. Tretnikova, V. A. Prepelitsyn, D. S. Rutman & I. L. Shchetnikova, "Production and properties of magnesia concretes with sodium phosphate bond", Estern Institue of refractory, translated from Ogneupory, No. 8, pp. 51- 55, 1974.
- [۵] ف. پورداوود. و ب. میرهادی، "تاثیر بایندهای فسفاتی بر خواص جرم-های کوبیدنی منیزیایی"، مجموعه مقالات دومین کنگره سرامیک ایران، ص. ۳۲۹-۳۲۲، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۴.
- [۶] م. پاغنده، ا. منشی و ر. عمادی، "بررسی تاثیر اتصالات فسفاتی در جرم های کم سیمان"، اولین همایش ملی دیرگداز پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۸.
- [7] V. Konijnenburg, at all, "Repairing damaged refractory walls by gunning", united States patent, No. 4143104, 1979.
- [۸] س. م. سیادت و ا. منشی، "بررسی اثر بایندهای مختلف سیلیکاتی، فسفاتی و سولفیتی بر بلوک شدن جرم های تاندیش ریخته گری پیوسته-ی فولاد"، اولین همایش ملی دیرگداز، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۸.
- [۹] ج. روتشکا و ب. میرهادی، "مواد دیرگداز"، انتشارات علم و صنعت، صفحه ۲۹۲، ۱۳۷۷.



شکل (۷): تصاویر تهیه شده میکروسکوپ الکترونی نمونه ی MAB پس از حرارت دهی در دمای °C ۱۲۵۰ در دو بزرگنمایی متفاوت

۴- نتیجه گیری

- ۱- در دمای °C ۳۰۰ حداکثر سه افزودنی در ترکیبات حاوی ضایعات فرآورده های منیزیایی حداکثر استحکام و تراکم و حداقل تخلخل را ایجاد می نماید که دو عدد از بهترین نمونه ها به ترتیب MTAB و MHA هستند.
- ۲- در دمای °C ۱۱۰۰ و °C ۱۲۵۰ بالاترین استحکام در نمونه -ی MAB ایجاد شده است که هر دو دما تأیید کننده ی نقش اسیدبوریک و بوراکس در ایجاد پیوند دما بالا و فازهای مناسب مانند فاز شیشه است، این پیونددهنده ی شیشه ای، ذرات MgO را به یکدیگر نزدیک و سبب کاهش انرژی سطحی ذرات و در نهایت افزایش تراکم، کاهش تخلخل و جذب آب می گردد.
- ۳- در نمونه ی MAB تعدادی فاز پایه ای نظیر MgO و اسپینل $(Mg,Fe)_2SiO_4$ وجود دارد. در این نمونه در دمای °C ۳۰۰ فاز $CaMg_5Al_5BSi_3O_{20}$ به وجود آمده است که در °C ۱۲۵۰ جای خود را به فازهای $Gehlinite (2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2)$ و $(OH) (Ca_2Al_3Si_3O_{12})$ داده است و فاز اولیه ی $CaMg_5Al_5BSi_3O_{20}$ تبدیل به فاز شیشه ای شده است.