

تشکیل اشپوریت سولفات‌ها در سیکلون‌های پیش گرمکن کارخانه‌های سیمان

شهزاد شرافت^{۱*}، علیرضا جعفری خضرآباد^۱، مهناز خدامی^۲

۱- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یزد، یزد، ایران

sh_sherafat@pnu.ac.ir

چکیده

اشپوریت سولفات‌ها یک نام تجربی- صنعتی و بیانگر تشکیل کانی اشپوریت همراه با فازهای سولفات‌ها در کارخانه‌های تولید سیمان است که عمدتاً در سیکلون‌های میانی و پایینی پیش گرمکن رخ داده و منجر به افزایش چسبندگی، رشد سریع و پایداری رسوبات در سیکلون‌ها می‌شود. اگر فشار جزئی CO_2 باندازه کافی بالا باشد، حلقه‌های اشپوریت از طریق واکنش CO_2 به آهک آزاد (CaO) تازه تشکیل شده ایجاد می‌شوند. در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد، سولفات‌ها و نمک‌های مضاعف قلیایی به صورت نیمه فرار در سیکلون‌ها گردش کرده و بر روی هسته‌های اولیه اشپوریت رسوب و موجب پایداری اشپوریت و افزایش خاصیت چسبندگی آن به نسوز می‌شوند. اشپوریت به دلیل چسبندگی بالا به نسوز، به صورت لایه‌ای رشد کرده و منجر به کاهش سطح مقطع عبور گاز، افت شدید فشار سیکلون‌ها و ناپایداری فرآیند تولید سیمان می‌گردد. وجود خوراک مارنی یا سنگ آهک سیلیسی با SiO_2 فعال، رطوبت بالای مواد خام، وجود نواحی سرد و زمان بالای ماند مواد در بازه دمایی بحرانی، مقدار بالای قلیائی‌های فعال، توزیع نامناسب گاز و ایجاد نواحی مرده و افت یا نوسان بار حرارتی سیستم، از مهمترین عوامل تولید اشپوریت سولفات‌ها به شمار می‌آیند. از اقدامات قابل انجام جهت کنترل تشکیل اشپوریت در سیکلون‌های پیش گرمکن کارخانه‌های تولید سیمان می‌توان به اصلاح خوراک، بهبود توزیع گاز، استفاده از نسوز کم چسبندگی مقاوم در برابر سولفات، پایش مستمر فشار، افزایش سرعت عبور گاز، جلوگیری از کاهش ناگهانی بار و عبور سریع از بازه دمایی بحرانی اشاره نمود.

کلیدواژه‌ها: اشپوریت سولفات‌ها، سیکلون‌های پیش گرمکن، ناپایداری فرایند تولید سیمان

Formation of Sulphospurrite in preheater cyclones in Cement Factory

Shahzad, Sherafat¹; Alireza, Jafari Khezrabad¹; Mahnaz, Khodammi²

¹ Department of Geology, Faculty of Sciences, Payame Noor University, Tehran, Iran,
sh_sherafat@pnu.ac.ir

² Department of Geology, Faculty of Sciences, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract

Sulphospurrite is an experimental-industrial name that indicates the formation of spurrite with sulfate phases in cement production plants, which occurs mainly in the middle and lower cyclones of the preheater and leads to increased adhesion, rapid growth and stability of deposits in the cyclones. If the partial pressure of CO_2 is high enough, spurrite rings are formed by desorption of CO_2 into the newly formed free lime. In the temperature range of 700 to 900 °C, sulfates and alkali double salts circulate in cyclones in semi-volatile form and precipitate on the initial spurrite nuclei, stabilizing the spurrite and increasing its adhesion to the refractory. Due to its high adhesion to the refractory, spurrite grows in a layered manner, leading to a reduction in the gas flow area, a sharp drop in cyclone pressure, and instability in the cement production process. The presence of marly or siliceous limestone feed with active SiO_2 , high humidity of raw materials, the presence of cold areas and long retention time of materials in the critical temperature range, high amount of active alkalis, improper gas distribution and creation of dead areas and drop or fluctuation of the thermal load of the system are considered to be the most important

factors in the production of sulphospurrite. Among the measures that can be taken to control the formation of sporite in preheater cyclones of cement production plants are feed modification, improvement of gas distribution, use of low-adhesive refractory resistant to sulfate, continuous monitoring of ΔP , increasing the gas flow rate, preventing sudden load reduction and rapid passage through the critical temperature range.

Keywords: Sulphospurrite, preheater cyclones, Cement Factory, Instability of the cement production process.

۱- مقدمه

کانی اشپوریت با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ در سیستم منوکلینیک پریسماتیک متبلور شده و اغلب به شکل بلورهای نیمه شکل‌دار تا بی شکل شفاف تا نیمه شفاف دیده می‌شود. این کانی دارای سختی پنج، جلای شیشه‌ای و خاصیت لومینسانس بوده و در جهت رخ به راحتی به قطعات کوچکتر تقسیم می‌شود. کانی اشپوریت به رنگ سفید، خاکستری تا خاکستری مایل به بنفش دیده شده و به دلیل رنگ جذاب خود به عنوان کانی جواهری و نیمه قیمتی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کانی در طبیعت در محل تماس توده نفوذی بازیک حرارت بالا با سنگ‌های آهکی بوجود می‌آید (Grice, 2005). کانی اشپوریت را می‌توان یکی از فازهای میانی سیستم $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$ دانست که در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و در شرایط فشار جزئی بالای CO_2 بوجود می‌آید. تشکیل حلقه‌های اشپوریت سولفات $(\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{SO}_4)\text{O}_8, 2\text{C}_2\text{S})$ در دیواره‌های کوره دوار، یک عامل ناخواسته و مضر در صنعت سیمان بوده و تشکیل این کانی در سیکلون‌های کارخانه‌های تولید سیمان اغلب سبب گرفتگی سیکلون و بروز مشکلات عدیده‌ای می‌شود که در این مقاله به بررسی نحوه تشکیل و اقدامات پیشگیرانه و اصلاحی جهت جلوگیری از تشکیل آن پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

نگارش مقاله بر اساس مطالعات تجربی در کارخانه سیمان ساروج بوشهر انجام شده است.

۳- بحث

سیمان، از مهمترین مواد مورد استفاده در مصالح ساختمانی و از ترکیبات اصلی بتن بوده و به منظور اتصال اجزای مختلف یک سازه نیز به کار می‌رود. سیمان، از حرارت دادن مخلوط مواد معدنی، تبدیل این مخلوط به کلینکر، آسیاب کردن و افزودن ترکیباتی نظیر گچ به آن تولید می‌شود. مراحل تولید سیمان به طور خلاصه عبارتست از: استخراج، خردایش و آسیاب مواد اولیه (سنگ آهک و ماسه یا رس)، مخلوط‌سازی و همگن‌سازی، پیش‌گرم‌کن و کوره دوار (تشکیل کلینکر)، خنک‌سازی و آسیاب کلینکر، آسیاب نهایی و تولید سیمان.

مواد خام مورد نیاز برای تولید سیمان شامل سنگ آهک، ماسه یا رس (سیلیسیم، آلومینیوم، آهن)، شیل، خاکستر بادی و بوکسیت، پس از استخراج بوسیله سنگ شکن به قطعاتی با ابعاد حدود ۷ سانتی‌متر درآمده و پس از اضافه کردن افزودنی‌های مورد نظر، یک مخلوط همگن کوچک‌تر تشکیل و فرآیند خشک کردن مخلوط مواد تا رسیدن رطوبت به زیر ۱ درصد صورت می‌گیرد. پس از خردایش مواد خام توسط غلتک‌های بزرگ و میزهای گردان، پودر ریزی به دست می‌آید که برای انتقال به کوره آماده است. قبل از ورود به کوره، مواد خام به محلی با چندین سیکلون انتقال داده می‌شوند تا با استفاده از گازهای داغ تولید شده از کوره، به مواد اکسیدی تبدیل شده و آماده پخت در کوره شوند. پخت مواد خام در کوره، طی انجام چندین واکنش شیمیایی بین ترکیبات کلسیم و سیلیس (شامل تبخیر آب آزاد و آب موجود در ترکیبات رسی، تبدیل کربنات کلسیم به اکسید

کلسیم طی فرآیند کلسیناسیون، تشکیل دی کلسیم سیلیکات، تشکیل فاز مایع بر اثر واکنش CaO با آلومینیوم و ترکیبات دارای آهن، تشکیل دانه‌های کلینکر و تبخیر مواد فرار نظیر سدیم، پتاسیم، کلریدها و سولفات‌ها و تشکیل تری کلسیم سیلیکات بر اثر واکنش CaO اضافی با دی کلسیم سیلیکات) منجر به تولید ماده‌ای به نام کلینکر می‌شود. با خروج کلینکر از درون کوره و تماس با هوای آزاد، دمای آن به سرعت از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. سپس ضمن آسیاب کردن مجدد کلینکر، چندین ماده مختلف به ترکیب اضافه می‌شود تا سیمان به دست آید. ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در ساخت سیمان نظیر CaO ، SiO_2 ، Al_2O_3 ، MgO ، Fe_2O_3 ، CaSO_4 ، SO_3 و Na_2O یا K_2O (نمک قلیایی) خواص شیمیایی و فیزیکی آن را تعیین می‌کنند.

اصطلاح اشپوریت سولفات در کارخانه‌های تولید سیمان، یک نام تجربی- صنعتی و بیانگر تشکیل کانی اشپوریت همراه با فازهای سولفات $(\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{SO}_4)\text{O}_8, 2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaSO}_4)$ است که منجر به افزایش چسبندگی، سرعت رشد و پایداری رسوبات در سیکلون‌ها می‌شود. مطالعات متعددی درخصوص نحوه تشکیل و کنترل رینگ‌های اشپوریتی در کوره‌های دوار انجام شده است (فرازمند و نایب‌لی، ۱۳۹۴). تشکیل اشپوریت سولفات عمده‌تاً در سیکلون‌های میانی و پایینی پیش‌گرمکن رخ می‌دهد. هر زمان که فشار جزئی CO_2 به اندازه کافی زیاد باشد تا واکنش کلسیناسیون را معکوس کند، حلقه‌های اشپوریت از طریق واجذب CO_2 به آهک آزاد تازه تشکیل شده ایجاد می‌شوند. این حلقه‌های سخت، لایه لایه بوده و شیمی مشابهی با کلینکر معمولی نشان می‌دهند. از آنجا که در مخلوط‌های خام غنی از سیلیس و آسیاب شده درشت، آهک آزاد منطقه کلسیناسیون، زمان کافی برای واکنش با سیلیس ندارد، احتمال رسوب اشپوریت افزایش می‌یابد.

هنگامی که کربنات موجود در اشپوریت با گوگرد جایگزین می‌شود ماده معدنی جدید، اشپوریت سولفات نامیده می‌شود. سولفات‌ها (شامل CaSO_4 ، K_2SO_4 ، Na_2SO_4) و نمک‌های مضاعف قلیایی، در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت نیمه فرار در سیکلون‌ها گردش کرده و بر روی هسته‌های اولیه اشپوریت رسوب و موجب پایدارسازی اشپوریت و افزایش خاصیت چسبندگی آن به نسوز می‌شوند. این فاز به دلیل چسبندگی بالا به نسوز، به صورت لایه‌ای رشد کرده و منجر به کاهش سطح مقطع عبور گاز، افت شدید فشار (ΔP) سیکلون‌ها، تکرار سریع گرفتگی پس از تمیزکاری و ناپایداری فرآیند می‌گردد. از مهم‌ترین نشانه‌های تولید اشپوریت می‌توان به تشکیل توده‌های سخت سفید تا خاکستری و نتایج XRD شامل فازهای اشپوریت، لارنیت و کلسیت باقیمانده اشاره نمود.

مطالعات آزمایشگاهی انجام شده، تاثیر واضح حضور فلئوئر و به میزان کمتر کلر در کانی‌سازی اشپوریت در کوره را نشان داده اما سنتر مستقیم اشپوریت بدون کانی‌سازها تنها در صورتی انجام می‌شود که Ca_3SiO_5 به عنوان واکنش‌دهنده استفاده شود. هر دو نوع واکنش در کوره‌ها امکان‌پذیر بوده و گرد و غبار کوره، منبع احتمالی Ca_3SiO_5 منتقل شده است. بخار آب وارد شده به همراه CO_2 تاثیر قابل توجهی در افزایش تشکیل اشپوریت ندارد (Bolio-Arceo and Glasser, 1990). بنابراین عناصری مانند کلر باعث تشکیل کانی‌های ناخواسته «چسبنده» مانند اشپوریت در طول پخت یا کلسیناسیون شده و می‌توانند کوره سیمان، پیش‌گرمکن یا کلسینه را مسدود کنند (Broekmans and Pollmann, 2012).

وجود خوراک مارنی یا سنگ آهک سیلیسی با SiO_2 فعال، رطوبت بالای مواد خام، وجود نواحی سرد و زمان بالای ماند مواد در بازه دمایی بحرانی، مقدار بالای قلیائی‌های فعال، توزیع نامناسب گاز و ایجاد نواحی مرده و افت یا نوسان بار حرارتی سیستم، از مهمترین عوامل تولید اشپوریت سولفات به شمار می‌آیند.

افزایش سرعت گاز، جلوگیری از کاهش ناگهانی بار و عبور سریع از بازه دمایی بحرانی از اقدامات فوری اپراتوری و اصلاح خوراک، بهبود توزیع گاز، استفاده از نسوز کم چسبنده مقاوم در برابر سولفات و پایش مستمر تغییرات فشار از اقدامات بلندمدت در کنترل تشکیل اشپوریت در سیکلون‌های پیش‌گرمکن کارخانه‌های تولید سیمان می‌باشند.

۴- نتیجه‌گیری

تشکیل اشپوریت سولفات‌ه عمده‌تاً در سیکلون‌های میانی و پایینی پیش‌گرمکن کارخانه‌های تولید سیمان رخ می‌دهد. از مهم‌ترین عوامل تولید اشپوریت سولفات‌ه می‌توان به وجود خوراک مارنی یا سنگ آهک با SiO_2 فعال، رطوبت بالای مواد خام، زمان بالای ماند مواد در بازه دمایی بحرانی، مقدار بالای قلیائی‌های فعال، توزیع نامناسب گاز و نوسان بار حرارتی سیستم اشاره نمود. اصلاح خوراک، بهبود توزیع گاز، استفاده از نسوز کم چسبنده مقاوم در برابر سولفات، جلوگیری از کاهش ناگهانی بار و عبور سریع از بازه دمایی بحرانی از اقدامات شناخته شده جهت جلوگیری از تشکیل اشپوریت در سیکلون‌های پیش گرمکن کارخانه‌های تولید سیمان می‌باشند. اشپوریت سولفات‌ه یک عامل شناخته‌شده معدنی- فرآیندی در گرفتگی سیکلون‌ها بوده و کنترل آن نیازمند مدیریت همزمان پارامترهای خوراک، دما و جریان گاز است. عدم توجه به این موضوع می‌تواند منجر به توقف‌های مکرر، کاهش راندمان و افزایش هزینه‌های بهره‌برداری گردد.

۵- تقدیر و تشکر

بدینوسیله از مدیریت و پرسنل محترم شرکت سیمان ساروج به جهت مساعدت‌های بی‌دریغ تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

فرازمند، ر. و نایبالی، م. ۱۳۹۷، بررسی نحوه تشکیل رینگ های اشپوریتی و سولفو اشپوریتی در کوره های دوار و نقش آجرهای آلومینایی اشباع شده از SiO_2 در جلوگیری از تشکیل آنها، ماهنامه فناوری سیمان، ۹۳.

H. Bolio-Arceo, F.P. Glasser, 1990, Formation of spurrite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$, Cement and Concrete Research, 20 (2), 301-307.

Grice, J.D., 2005, The structure of spurrite, tilleyite and scawtite, and relationships to other silicate-carbonate minerals, Locality: Cornet Hill, Apuseni Mountains, Romania. The Canadian Mineralogist, 43, 1489-1500.

Sedawie, R., 2023, Spurrite Gemstone: Properties, Meanings, Value and More, modified 2025, from <https://www.gemrockauctions.com>.

Broekmans, MATM., Pollmann, H., 2012. Applied mineralogy of Cement and Concrete. The Mineralogical Society of America, Volume 74 of Reviews in Mineralogy and Geochemistry.