

بررسی تخریب آجرهای ضد اسید سیلیکونی و کربنی در محیط اسید سولفوریک

مهدی جاویدی^۱، نرجس شیروانی شیرازی^۲، هومن کریمی آباده^۳

^۱ دانشجویار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

^۲ کارشناسی ارشد، رشته مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

^۳ دانش آموخته کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

* نویسنده مسئول mjavid@shirazu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۵

چکیده

در کارخانه‌های تولید اسید سولفوریک از پوشش‌های مقاوم به اسید، از جمله آجرهای ضد اسید سیلیکونی و آجر کربنی، به منظور پیشگیری و کنترل خوردگی استفاده می‌شود. در این تحقیق، مقاومت به خوردگی آجرهای ضد اسید سیلیکونی و عملکرد جذب آلاینده‌ها توسط آجرهای کربنی در معرض اسید سولفوریک، با استفاده از روش آزمون‌های غوطه‌وری مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه در محدوده غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک، از غلیظ تا رقیق و همچنین در دامنه‌ی متغیر دما انجام شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که نمونه‌های آجر در معرض محلول اسید سولفوریک ۵/۰ wt. %، کاهش وزن و در غلظت‌های ۵۰ و ۹۸/۵ wt. % اسید سولفوریک افزایش وزن داشته‌اند. در بررسی ظاهری و انجام آنالیز پراش اشعه ایکس بر روی نمونه‌های آجر سیلیکونی قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک، آثاری از تخریب مکانیکی و ترک و تغییر در ترکیبات شیمیایی آجرها مشاهده نگردید. با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق در انتخاب پوشش‌ها و آجرهای مقاوم به اسید می‌بایست به تغییرات وزن و تخریب احتمالی این مواد در تماس با اسید سولفوریک توجه داشت.

کلیدواژه: تخریب، اسید سولفوریک، آجرهای ضد اسیدی سیلیکونی، آجر کربنی

Investigating Degradation of Acid-Resistance Silicone Bricks and Carbon Bricks in Sulfuric Acid Environment

Mehdi Javidi¹, Narjes Shirvani Shiri², Hooman Karimi Abadeh³

¹ Ph.D. Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering Shiraz University, Shiraz, Iran

² Master of Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

³ Master of Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

* Corresponding Author: mjavidi@shirazu.ac.ir

Submission: 13, 05, 2024 Acceptance: 15, 09, 2024

Abstract

In sulfuric acid production facilities, acid-resistant coatings, such as silicon acid-resistant bricks and carbon bricks, are utilized to prevent and control corrosion of metallic equipment exposed to acidic environments. This study investigates the corrosion resistance of silicon acid-resistant bricks and the adsorption performance of carbon bricks in sulfuric acid environments using the immersion test method. Various sulfuric acid concentrations, ranging from diluted to concentrated solutions, as well as a variety of variable temperature were investigated. The results indicate that the brick samples showed weight loss in a 0.5 wt.% sulfuric acid solution, while weight gain occurred at concentrations of 50 wt.% and 98.5% wt.%. In visual inspections and X-ray diffraction analysis conducted on silicon brick samples before and after immersion in sulfuric acid solution, no visible sign of mechanical deterioration and cracking was observed. The findings of this study show the importance of considering potential variations in mass and degradation when selecting acid-resistant coatings and bricks for applications involving contact with sulfuric acid.

Keywords: Degradation, Sulfuric Acid, Silicone Bricks, Carbon Bricks.

۱ - مقدمه

در فرآیند تولید اسید سولفوریک جهت حفاظت از تجهیزات فولاد کربنی در تماس با اسید سولفوریک از آجر مقاوم در برابر اسید به همراه یک غشای نفوذ ناپذیر استفاده می‌شود. نحوه چینش پوشش‌ها به این صورت است که ابتدا لایه‌ای از غشای نفوذ ناپذیر برای محافظت از پوسته فولادی ظرف در برابر اسید بر روی سطح داخلی ظرف اعمال می‌گردد سپس یک یا چند لایه آجر سیلیکونی به عنوان لایه مانع در برابر نفوذ اسید و در نهایت یک لایه آجر کربن برای محافظت از آجرهای سیلیکونی در برابر آسیب‌های ناشی از یون فلئوئور نصب می‌گردد. آجرهای سیلیکونی ترکیبی از SiO_2 ، Al_2O_3 و Fe_2O_3 هستند و به دلیل بالا بودن درصد SiO_2 در آن دارای رفتار اسیدی بوده و به عنوان پوشش محافظ بدنه فلزی ظروف در فرآیند تولید اسید سولفوریک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱،۲].

ترکیب شیمیایی آجرهای کربنی از مواد کربنی بوده و در برابر اسیدها و شرایط فرآیند تولید اسید سولفوریک قادر به مقاومت هستند. به دلیل خاصیت مقاومت در برابر اسیدها، حرارت و فشار در فرآیند تولید اسید سولفوریک به کار رفته و به بهبود ساختار و کارایی برج کمک می‌کنند. این آجرها در محیط‌های اسیدی قوی تا دمای 315°C مورد استفاده قرار می‌گیرند. از طرفی آجرهای کربنی نقش جاذب آلاینده‌ها را هم دارند آنها به عنوان پوشش محافظ بر روی آجرهای سیلیکونی قرار می‌گیرند تا در شرایط حضور یون‌های فلئوئور در محیط اسیدی، از تماس و خرابی آجرهای سیلیکونی توسط یون‌های فلئوئور جلوگیری کنند.

آجرهای سیلیکونی به خودی خود کاملاً در برابر اسید مقاوم نبوده و استفاده از آنها در راستای کاهش نرخ نفوذ و تماس اسید با پوسته فلزی ظروف می‌باشد. همچنین این نوع آجرها عایق حرارت بوده و مانع از افزایش دمای پوسته فلزی و غشای مقاوم در برابر اسید و در نتیجه آسیب‌پذیری آن می‌گردد. خواص فیزیکی آجر ضد اسیدی با توجه به نوع آجر، منبع خاک رس مورد استفاده در ساخت آن، ترکیب و روش ساخت متفاوت است. همچنین تخریب آجر وابسته به

مواد مورد استفاده و روش ساخت آن می‌باشد. نفوذ مایع به آجر با تخریب بالاتر راحت‌تر انجام می‌شود بنابراین استفاده از آجر با کمترین تخریب ممکن جهت کاهش نرخ نشت اسید به پوسته ظروف و مخازن مفید است. اما در موارد معدودی استفاده از آجرهایی با میزان تخریب بالاتر مناسب‌تر است. به عنوان مثال، در دماهای بالا، استفاده از آجرهایی با تخریب بالا باعث جلوگیری از پوسته پوسته شدن غشاء و مقاومت بیشتر آن در برابر شوک حرارتی می‌گردد [۳-۵]. در تعیین ضخامت مناسب برای پوشش‌های آجرهای ضد اسیدی عوامل زیر می‌بایست مورد توجه قرار گیرند:

- نوع آجر
- ابعاد استاندارد آجر
- یکپارچگی ساختار آجرها
- یکپارچگی چینش آجرها
- کاهش دمای مورد نیاز در سطح غشاء

با توجه به موارد ذکر شده و با مدنظر قراردادن شرایط فرآیندی ظروف در کارخانه تولید اسید سولفوریک، ضخامت دیواره محافظ آجر ضد اسیدی نصب شده در ظروف متفاوت است [۵].

در تحقیقات لیو و همکاران در سال ۲۰۰۴ به بررسی عملکرد آجرهای رسی در محیط اسید سولفوریک پرداخته شده است. نتایج نشان داد که آجرهای رسی در محلول اسید سولفوریک ۳ wt.% با افزایش مدت زمان غوطه وری افزایش وزن داشته‌اند که ناشی از جذب اسید بوده است [۶]. در پژوهش انجام شده توسط بوسانی و همکاران در سال ۲۰۰۷ به بررسی مقاومت شیمیایی بتن خود متراکم با ترکیبات مختلف در محیط اسید سولفوریک ۳ و ۵ wt.% به مدت ۱۲ هفته غوطه وری پرداخته شد. نتایج بیانگر آن بود که در نمونه‌های بتن بعد از ۱۲ هفته غوطه وری در اسید سولفوریک تخریبی صورت نگرفته است [۷]. در تحقیقات صورت گرفته توسط دنیز در سال ۲۰۱۸ به بررسی میزان تخریب آجرهای برج تاریخی سلجوک در محلول اسید سولفوریک ناشی از باران‌های اسیدی پرداخته شده است. نمونه‌های آجر پس از ۲۱ روز قرار گرفتن در محلول

محدوده از دماها بررسی خواهد شد. همچنین، تاثیر پارامترهای دما و غلظت اسید نیز در این مطالعه مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق ابتدا شرایط فرآیندی پوشش‌های ضد اسید به کار رفته در ظروف و مخازن یک کارخانه تولید اسیدسولفوریک مورد مطالعه قرار گرفت و در ادامه با شبیه-سازی فرآیندی (دما و غلظت اسیدسولفوریک) در آزمایشگاه به بررسی رفتار پوشش‌های مدنظر در تماس با اسید سولفوریک پرداخته شد. آجرهای مورد مطالعه در این تحقیق شامل آجر سیلیکونی (Silicone Fume Based Activator, SFA) و آجر کربنی می‌باشد که خواص فیزیکی آجر سیلیکونی در جدول ۱ و خواص آجر کربنی در جدول ۲ آورده شده است [۱۰، ۱۱].

اسیدسولفوریک ۴۴/۲۵ درصد کاهش وزن نشان داد که بیانگر اثر مخرب اسیدسولفوریک بر آجرها بوده است [۸]. در سال ۲۰۲۱ وفایی و همکاران نمونه‌های آجر رسی در محلول اسیدسولفوریک به مدت ۲۴ ماه قرار دادند و مشخص شد کاهش وزن صورت گرفته بعد از غوطه‌وری در اسید سولفوریک باعث تخریب آجرها شد [۹].

مطالعه تخریب پوشش‌های ضد اسید کمتر مورد توجه محققان قرار گرفته و بررسی منابع موجود در این زمینه نشان می‌دهد که اکثر مطالعات انجام شده، به بررسی میزان تخریب پوشش‌ها در محیط‌های اسیدی با غلظت کم و در دماهای ثابت پرداخته‌اند. هدف از این تحقیق، بررسی مقاومت در برابر خوردگی آجرهای ضد اسید سیلیکونی و آجر ضد اسید کربنی مورد استفاده در ظروف کارخانه تولید اسیدسولفوریک در محیط اسید سولفوریک است که در محدوده غلظت اسیدسولفوریک از رقیق تا غلیظ و در

جدول ۱- خواص فیزیکی آجر ضد اسید سیلیکونی (SFA) [۱۱].

Parameter	Value	Unit
Density	1.5-1.6	gr/cm ³
Porosity	18-25	%
Compressive Strength	approx.40	N/mm ²
Bending Strength	approx.12	N/mm ²
Ash Content	<1	%
Thermal Conductivity	4-6	W/mK
Bulk Density	2.15	g/cm ²
Apparent Porosity	12	Vol%
Water Absorption	5	wt.%
Bending Strength	15	N/mm ²
Acid Solubility	1	wt.%

جدول ۲ - آنالیز شیمیایی آجر کربنی [۱۰].

Chemicals	wt. %
Al ₂ O ₃	22
SiO ₂	71
Fe ₂ O ₃	1

جدول ۳ - محدوده تغییرات پارامترهای محیطی دما و غلظت اسید سولفوریک در فرآیند تولید یک کارخانه اسید سولفوریک

ROW	Material	Temperature Range (°C)	Sulfuric Acid Concentration Range (wt.%)
1	SFA Brick	40-105	0.5-98.5
2	Carbon Brick	40-60	0.5-33

وزنی ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه گیری و سپس در اسید سولفوریک با غلظت و دمای مورد نظر غوطه ور گردید. سپس وزن نمونه های آجر ضد اسید سیلیکونی و آجر کربنی پس از گذشت مدت زمان ۲، ۷، ۱۴ و ۲۱ روز از زمان غوطه وری با ترازو با دقت وزنی ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه گیری شد. لازم به ذکر است که محلول اسید سولفوریک به صورت هفتگی با محلول اسید سولفوریک جدید جایگزین شد. با توجه به تعداد پارامترهای محیطی و محدوده تغییرات آنها، طراحی آزمون با استفاده از نرم افزار طراحی آزمون (Design Expert Version 13.0) انجام شد که لیست آزمون های پیش بینی شده توسط این نرم افزار برای آجر ضد اسید سیلیکونی و آجر کربنی به ترتیب در جدول ۴ و جدول ۵ گزارش شده است.

به منظور بررسی تغییرات ظاهری نمونه آجر ضد اسید سیلیکونی پس از غوطه وری در محلول اسید سولفوریک در دما و غلظت مورد نظر، نمونه های آجر سیلیکونی که به مدت زمان ۲۱ روز در محلول اسید سولفوریک با غلظت های ۰/۵، ۵۰ و ۹۸/۵ wt.% در دمای ۱۰۵ °C غوطه ور شده بودند، توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که انتخاب این شرایط جهت بررسی ظاهری نمونه ها به دلیل مشاهده بیشترین مقدار کاهش و افزایش وزن نمونه ها در مدت زمان غوطه وری بوده است.

به منظور تعیین غلظت اسید سولفوریک و محدوده دمایی که آجرهای سیلیکونی و کربنی در شرایط فرآیندی تولید اسید سولفوریک تجربه می نماید، ابتدا شرایط فرآیندی ظروفی که دارای این نوع پوشش های محافظ بودند در یک کارخانه تولید اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. محدوده تغییرات پارامترهای غلظت اسید سولفوریک در تماس با آجرهای ضد اسید و همچنین محدوده دمایی فرآیندی با توجه به شرایط فرآیندی کارخانه تولید اسید سولفوریک در جدول ۳ نشان داده شده است. به دلیل تفاوت در شرایط فرآیندی کارخانه تولید اسید سولفوریک، دما و غلظت های مختلفی که هر نوع آجر در معرض آنها قرار دارد، متفاوت است. این کارخانه دارای ظرف های فرآیندی متعددی از آغاز تا پایان مراحل تولید بوده که هر یک به واسطه تغییرات دما و شرایط فرآیندی، به پوشش های متفاوتی نیاز دارد. این تفاوت ها موجب تغییرات در دما و غلظت های تعیین شده برای بررسی مقاومت آجرهای سیلیکونی و کربنی نسبت به یکدیگر گردید.

در این تحقیق مقاومت به خوردگی آجر ضد اسید سیلیکونی و آجر کربن در محیط اسید سولفوریک مطابق با استاندارد Modified ASTM C267-2020 به روش غوطه وری مورد بررسی قرار گرفت [۱۲]. جهت نمونه سازی آجر ضد اسید سیلیکونی و آجر کربنی طبق این استاندارد به صورت مکعب مستطیل برش داده شد، وزن اولیه آنها با ترازو با دقت

جدول ۴ - آزمون‌های تعریف شده توسط نرم‌افزار طراحی آزمون جهت مطالعه کاهش وزن آجرهای ضد اسید سیلیکونی در دما و غلظت اسید سولفوریک در محدوده تغییرات تعریف شده در جدول ۳.

Material	Run	Temperature (°C)	Sulfuric Acid Concentration (wt. %)	Test Method
SFA Brick	1	73	50	Modified ASTM C267-2020
	2	73	0.5	
	3	40	0.5	
	4	73	50	
	5	105	50	
	6	73	50	
	7	105	98.5	
	8	105	0.5	
	9	40	98.5	
	10	73	98.5	
	11	40	50	

جدول ۵ - آزمون‌های تعریف شده توسط نرم‌افزار طراحی آزمون جهت مطالعه کاهش وزن آجرهای کربنی در دما و غلظت اسید سولفوریک در محدوده تغییرات تعریف شده در جدول ۳.

Material	Run	Temperature (°C)	Sulfuric Acid Concentration (wt. %)	Test method
Carbon Brick	1	50	17	Modified ASTM C267-2020
	2	60	0.5	
	3	50	17	
	4	40	17	
	5	60	33	
	6	40	0.5	
	7	50	33	
	8	40	33	
	9	60	17	
	10	50	0.5	
	11	50	17	

در آزمایش‌های مربوط به دمای 105°C ، نمونه‌ها درون یک ارلن مایر قرار گرفتند که حاوی محلول اسید سولفویک با غلظت مشخص بود. سپس یک کندانسور مارپیچی روی ارلن مایر نصب شده و ارلن مایر به عنوان محیط آزمایش روی یک هیتر با دمای 105°C قرار گرفت. همچنین برای انجام آزمون بر روی آجرهای کربن، از روش حمام آب استفاده شد. همانند روشی که برای آجرهای ضد اسید سیلیکونی توضیح داده شد، نمونه‌ها در حمام آب قرار گرفتند.

به منظور انجام آزمون‌های غوطه‌وری برای آجرهای ضد اسید سیلیکونی در محدوده دمایی مورد بررسی، نمونه‌ها در دو دمای مختلف به ترتیب 40°C و 73°C در محلول اسید سولفوریک با غلظت مورد نظر، درون ظرفی به نام کریستالیزور قرار گرفتند. سپس یک پتری دیش به ابعاد بزرگتر بر روی این کریستالیزور قرار گرفت تا به عنوان محیط آزمایش عمل نماید. در نهایت آزمایش غوطه‌وری در یک حمام آب برای هر یک از دماها انجام شد.

۳- نتایج

۳-۱- آجرهای ضد اسید سیلیکونی

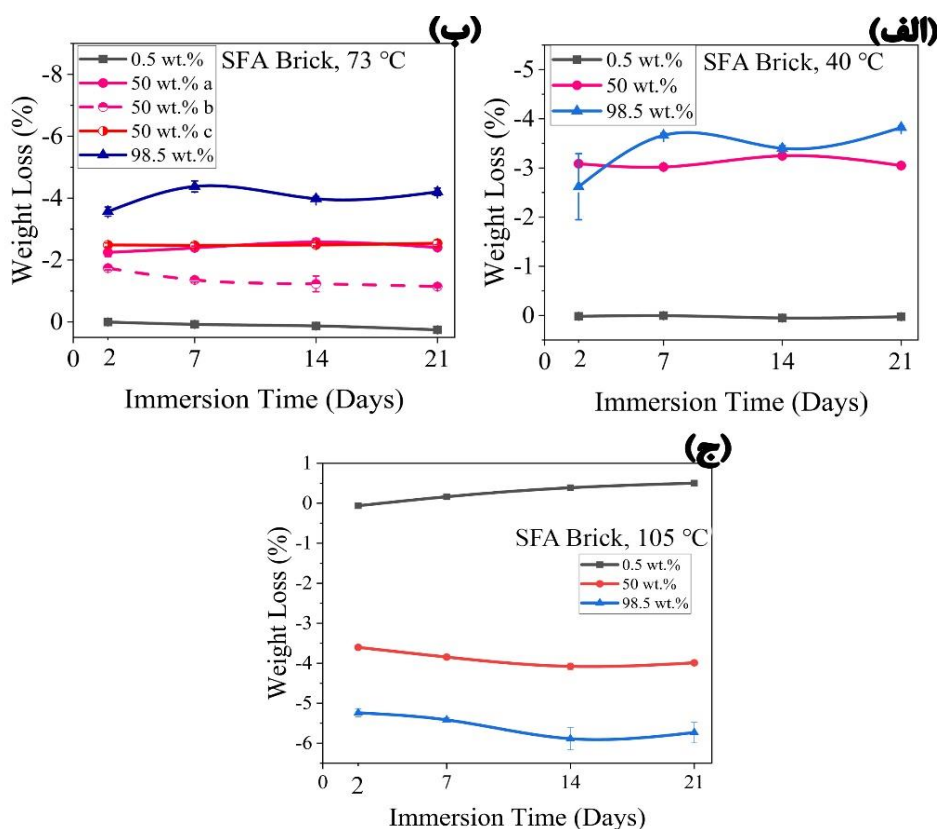
۳-۱-۱- آزمون غوطه‌وری

بعد از تکمیل آزمون‌های غوطه‌وری، درصد کاهش وزن به ازای هر نمونه نسبت به وزن اولیه آن در آزمون غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک به صورت زیر محاسبه گردید [۷، ۱۳].

$$(۱) \quad \text{درصد کاهش وزن} = \left(\frac{M_t - M_i}{M_i} \right) \times 100$$

که در این رابطه M_i وزن اولیه نمونه قبل از غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک و M_t وزن نمونه پس از پایان مدت زمان غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک می‌باشد.

شکل ۱، نمودار کاهش وزن بر حسب مدت زمان غوطه‌وری نمونه‌های آجر ضد اسید SFA در دماهای ۴۰، ۷۳ و ۱۰۵ °C



شکل ۱- روند کاهش وزن نمونه آجر ضد اسید سیلیکونی بر حسب زمان غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک با غلظت‌های مختلف: (الف) در دمای ۴۰ °C، (ب) در دمای ۷۳ °C، (ج) در دمای ۱۰۵ °C.

۳-۱-۲- شناسایی فازهای تشکیل شده در

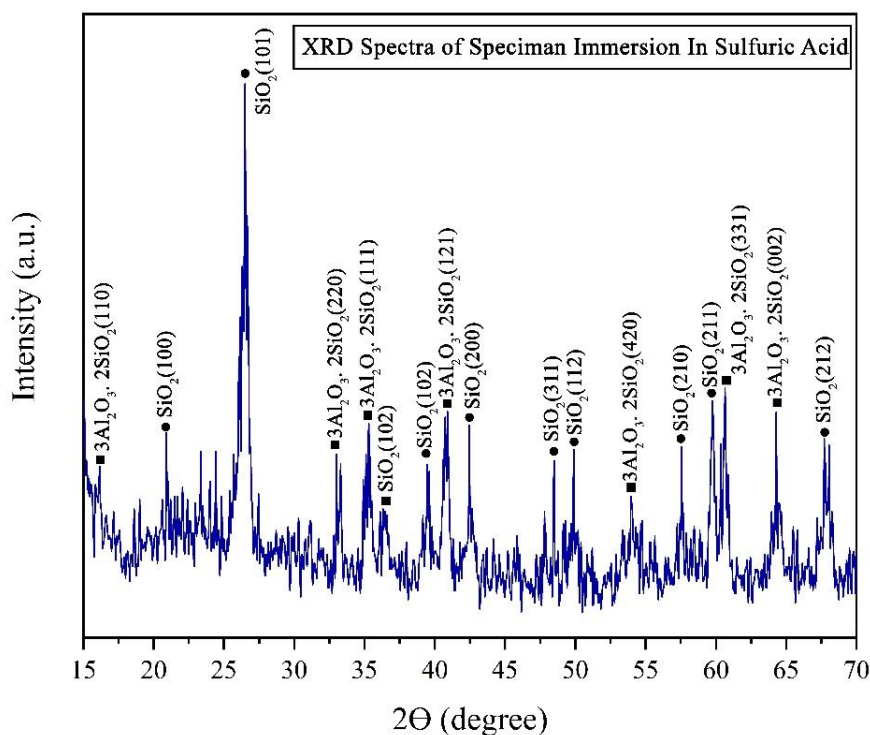
نمونه‌های آجر سیلیکونی قبل و بعد از غوطه‌وری

در این بخش تغییرات در فازهای کریستالی موجود در ریزساختار نمونه‌های آجر سیلیکونی قبل و بعد از فرآیند غوطه‌وری در اسیدسولفوریک با استفاده از روش پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. تغییر در ترکیبات کریستالی موجود در نمونه آجر سیلیکونی تحت تأثیر فرآیند غوطه‌وری در محلول اسیدسولفوریک می‌تواند به درک بهتری از تأثیر این فرآیند بر روی نمونه آجر سیلیکونی کمک کند. شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آجر سیلیکونی را قبل از غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود

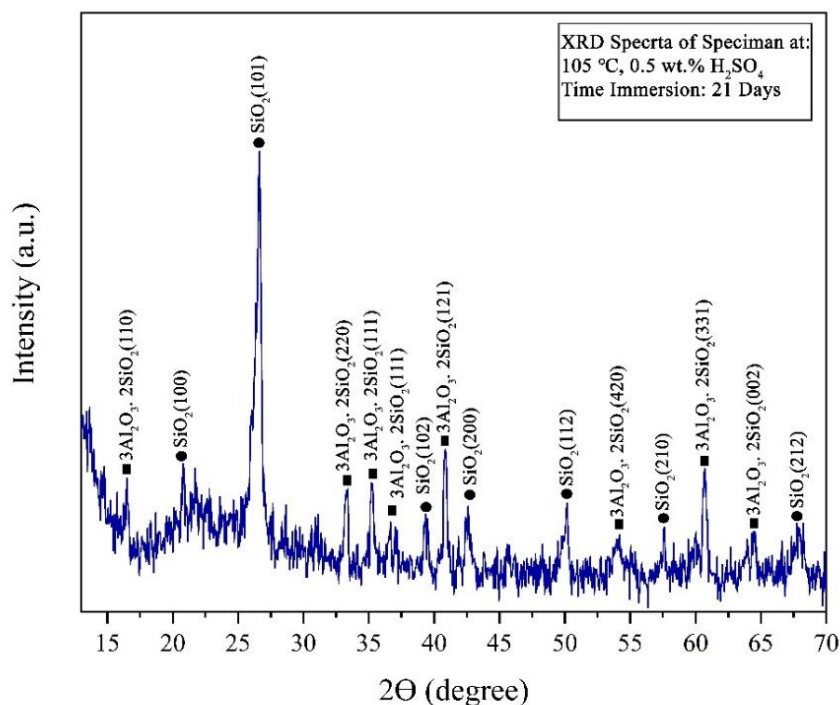
که دو فاز کریستالی شناسایی شده توسط این آزمون عبارتند از: فاز کریستالی کوارتز با فرمول شیمیایی (SiO_2) و فاز کریستالی مولایت با فرمول شیمیایی $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$.

در شکل ۳، تصویر الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آجر سیلیکونی بعد از انجام فرآیند غوطه‌وری در محلول اسیدسولفوریک با غلظت ۰/۵ wt.% و دمای

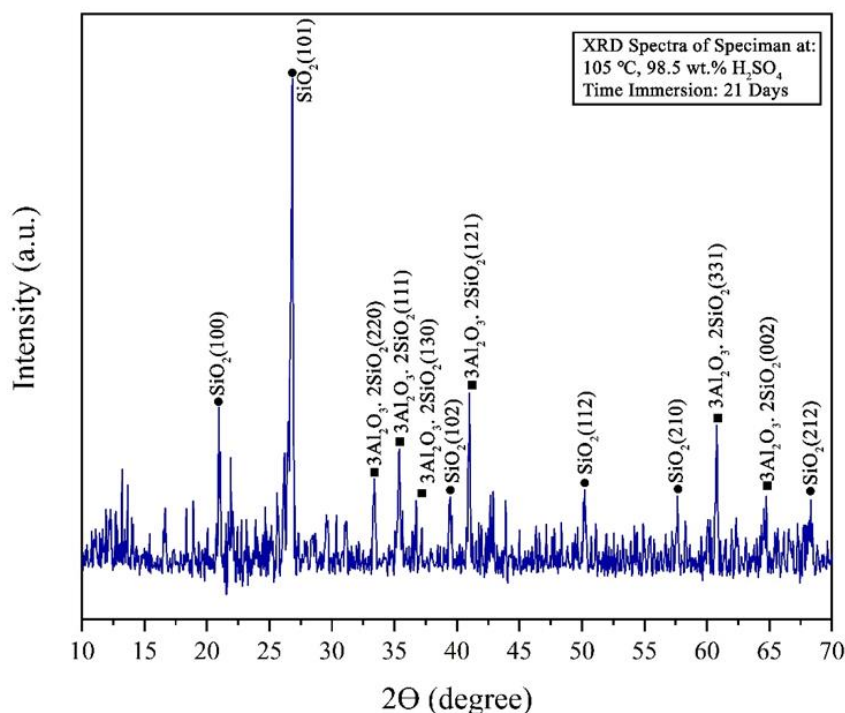
105°C نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که در نمونه آجر سیلیکونی پس از انجام این فرآیند، پیک‌های شناسایی شده در نمونه آجر شامل همان فازهای کریستالی کوارتز و مولایت بوده و تغییر در فازهای موجود ایجاد نشده است. شکل ۴، الگوی نمونه‌های آجر سیلیکونی بعد از غوطه‌وری در محلول اسیدسولفوریک با غلظت ۹۸/۵ wt.% با دمای 105°C را نشان می‌دهد. قابل مشاهده است که در این شرایط نیز فازهای کریستالی شناسایی شده در نمونه آجرهای سیلیکونی پس از فرآیند غوطه‌وری همچنان شامل فازهای کوارتز و مولایت می‌باشد. با توجه به این مشاهدات، می‌توان نتیجه گرفت که تغییری در ساختار کریستالی نمونه‌های آجر سیلیکونی بعد از غوطه‌وری در محلول اسیدسولفوریک (در غلظت‌های ۰/۵ و ۹۸/۵ wt.% با دمای 105°C) صورت نگرفته و آجرهای ضد اسید سیلیکونی در این شرایط در برابر تخریب مقاوم هستند.



شکل ۲- تصویر الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آجر سیلیکونی قبل از غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک.



شکل ۳- تصویر الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آجر سیلیکونی بعد از غوطه‌وری در اسید سولفوریک ۰/۵ wt.% با دمای °C ۱۰۵ به مدت زمان ۲۱ روز.



شکل ۴- تصویر الگوی پراش اشعه ایکس نمونه آجر سیلیکونی بعد از غوطه وری در اسید سولفوریک ۹۸/۵ wt.% با دمای ۱۰۵ °C به مدت زمان ۲۱ روز.

۳-۱-۳- بررسی ظاهری نمونه‌های آجر ضد اسید سیلیکونی

سطح نمونه‌های آجر ضد اسید سیلیکونی قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک با غلظت‌های ۰/۵ و ۹۸/۵ wt.% در دمای ۱۰۵ °C توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت، شکل ۵. در بررسی سطح نمونه‌ها آثاری از تخریب به صورت تاول، ترک و تغییر رنگ قابل تشخیص مشاهده نگردید که می‌تواند بیانگر این باشد که با وجود جذب اسید توسط آجرها، واکنشی میان آجرهای ضد اسید سیلیکونی و اسید سولفوریک اتفاق نیفتاده است [۱۶-۷، ۱۴].

۳-۱-۴- بررسی اثر همزمان پارامترهای دما و غلظت اسید سولفوریک

پس از انجام آزمایشات، فاکتور کاهش وزن نمونه‌های آجر ضد اسید سیلیکونی SFA به عنوان پاسخ در نرم‌افزار طراحی

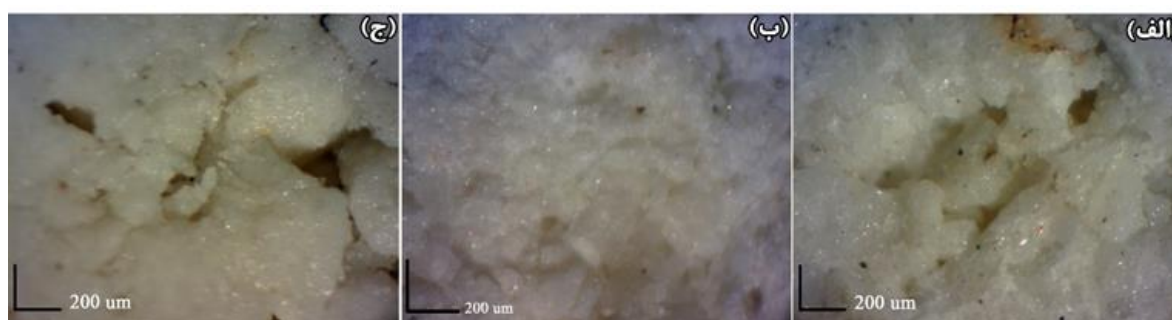
آزمون (Design Expert) وارد شد. با توجه به تحلیل نتایج به کمک این نرم‌افزار، مدل درجه دوم از نظر آماری به طور مناسبی بر داده‌های فاکتور کاهش وزن نمونه‌های آجر ضد اسید سیلیکونی SFA پس از غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک منطبق گردید. در آنالیز واریانس مربوط به مدل معرفی شده، پارامترهایی که دارای $P\text{-Value} \leq 0.05$ هستند، اثر معناداری بر پاسخ خواهند داشت. همچنین پارامترهایی که $P\text{-Value} \geq 0.05$ دارند، فاقد اثر معنادار بر پاسخ موردنظر خواهند بود. نتایج حاصل از آنالیز واریانس پارامترهای مورد بررسی در پارامتر پاسخ فاکتور کاهش وزن نمونه‌های آجر ضد اسید سیلیکونی SFA در جدول ۶ آمده است. با توجه به مقادیر به دست آمده، پارامترهای B (غلظت اسید سولفوریک) اثر معناداری بر فاکتور کاهش وزن نمونه‌های آجر ضد اسید سیلیکونی SFA دارد. همچنین مدل معرفی شده مدلی با معنی (Significant) و مقدار خطای موجود بی‌معنی (Not

$$\text{Weight Loss} = -1.21758 + (2) \\ 0.07624 \times T - 0.066640 \times C - \\ 0.000195 TC - T^2 + 0.000355 C^2$$

پس از حصول اطمینان از صحت نتایج و معتبر بودن مدل ارائه شده توسط نرم افزار طراحی آزمون، می توان از نمودارهای خطوط هم تراز و سطح پاسخ برای بررسی تاثیر هم زمان دما و غلظت اسید سولفوریک بر رفتار کاهش وزن نمونه های آجر ضد اسید سیلیکونی SFA استفاده کرد. شکل ۶ نمودارهای خطوط هم تراز و نمودار سطح پاسخ برای پارامتر درصد کاهش وزن را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود، با افزایش دما و کاهش غلظت اسید سولفوریک، فاکتور درصد کاهش وزن به سمت مقادیر بیشتر میل می کند. این به معنای افزایش حساسیت به کاهش وزن با افزایش دما در غلظت های پایین اسید سولفوریک است؛ به طوری که در بازه دمایی ۴۰ تا ۱۰۵ درجه سانتی گراد، بیشترین مقادیر برای فاکتور درصد کاهش وزن مشاهده می شود. همچنین، این روند برای افزایش وزن نیز مشاهده می شود، به این صورت که با افزایش دما و غلظت اسید سولفوریک، میزان افزایش وزن در نمونه ها افزایش می یابد.

(Significant) و قابل اغماض است. این به معنی آن است که مدل درجه دوم معرفی شده می تواند تغییرات فاکتور کاهش وزن پس از غوطه وری نمونه آجر ضد اسید سیلیکونی SFA در محیط اسید سولفوریک بر اساس پارامترهای دما و غلظت محلول اسید سولفوریک را به خوبی نشان دهد. همانطور که مشاهده می شود مقادیر مجموع مربعات پیش بینی شده (Predicted R-Squared) و نیز مجموع مربعات تطبیق داده شده (Adjusted R-Squared) نزدیک به هم هستند که این نشان دهنده دقت بالا و مناسب بودن مدل معرفی شده برای بررسی رفتار این پارامتر پاسخ می باشد [۴۷].

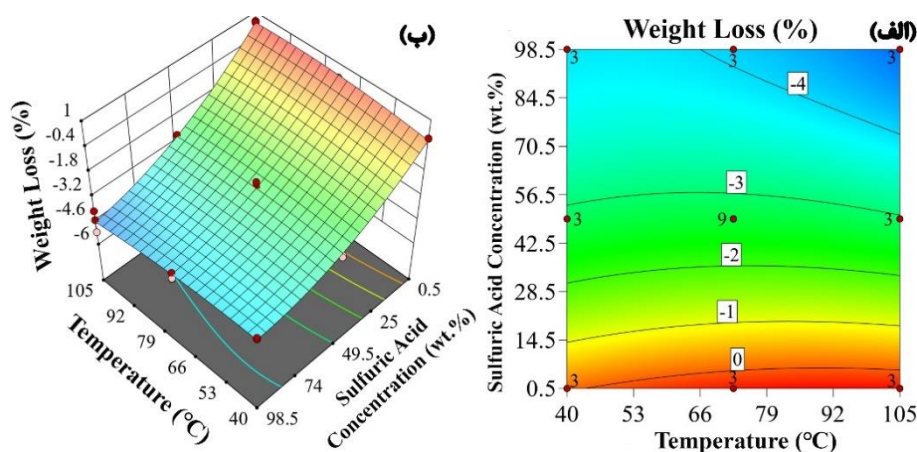
رابطه ۲ معادله ارائه شده توسط نرم افزار طراحی آزمون برای پیش بینی فاکتور میزان درصد کاهش وزن نمونه های آجر ضد اسید سیلیکونی SFA پس از غوطه وری در محلول اسید سولفوریک در محیط مورد مطالعه می باشد. لازم به ذکر است در این معادله پارامتر T بیانگر دمای محلول اسید سولفوریک بر حسب درجه سانتی گراد و پارامتر C بیانگر غلظت محلول اسید سولفوریک بر حسب درصد وزنی می باشد.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه های آجر سیلیکونی الف) قبل از غوطه وری ب) بعد از ۲۱ روز غوطه وری در اسید سولفوریک ۰/۵ wt.% در دمای ۱۰۵ °C، ج) بعد از ۲۱ روز غوطه وری در اسید سولفوریک ۹۸/۵ wt.% در دمای ۱۰۵ °C.

جدول ۶- نتایج آنالیز واریانس و پارامترهای ارزیابی دقت مدل در روش طراحی مکعب مرکزی جهت بررسی مدل درجه اول معرفی شده برای پارامتر پاسخ فاکتور کاهش وزن

Source	Sum of Squares	F-value	P-value	
Model	96.500	290.420	< 0.0001	Significant
A-Temperature	0.0378	0.569	0.4570	
B-Concentration	89.770	1350.800	< 0.0001	
Lack of Fit	0.4242	2.480	0.0857	Not Significant
R-Squared	0.9817			
Adjusted R-Squared	0.9784			
Predicted R-Squared	0.9711			
Adequate Precision	46.2776			



شکل ۶- الف) طرح خطوط هم تراز، تاثیر دما و غلظت محلول اسیدسولفوریک بر فاکتور درصد کاهش وزن، ب) نمودار سطح پاسخ تاثیر دما و غلظت محلول اسیدسولفوریک بر فاکتور درصد کاهش وزن نمونه آجر ضد اسید سیلیکونی

تطابق داده‌های آزمایشی با مدل‌ها یا تفسیرات تئوری است. اگر مقدار ضریب همبستگی مثبت باشد، نشان دهنده آن است که افزایش دما و غلظت اسید سولفوریک باعث افزایش وزن در نمونه‌ها شده است. در مقابل، اگر مقدار ضریب همبستگی منفی باشد نشان دهنده می‌دهد که افزایش دما و غلظت اسیدسولفوریک کاهش وزن در نمونه‌ها را به دنبال داشته است.

بر اساس مقادیر ضریب همبستگی ارائه شده توسط نرم افزار طراحی آزمون برای نمونه‌های آجر ضد اسید سیلیکونی:

۳-۱-۵- ضریب همبستگی پیرسون

ضریب همبستگی پیرسون یک اندازه‌گیری آماری است که برای نشان دادن ارتباط بین دو متغیر کاربرد دارد. این ضریب مقداری از -۱ تا ۱ دارد. مقدار ۱ به معنای رابطه مثبت کامل است، مقدار ۰ نشان‌دهنده عدم وجود رابطه و مقدار عددی -۱ نشان‌دهنده رابطه منفی کامل است. به عبارت ساده‌تر، این ضریب بیانگر آن است که دو متغیر چقدر با یکدیگر مرتبط هستند و اگر مرتبط باشند، جهت این ارتباط چیست [۱۷].

مقدار ضریب همبستگی در مورد اثر دما و غلظت اسید سولفوریک بر افزایش وزن نمونه‌های آجر ضد اسید سیلیکونی

از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک با غلظت ۳۳ wt.% در دمای ۶۰ °C به مقدار ۹/۷ درصد و بالاترین کاهش وزن را پس از مدت زمان ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک با غلظت ۰/۵ wt.% در دمای ۴۰ °C به مقدار ۱/۴۳ درصد نشان دادند.

شکل ۸ نمودار درصد کاهش وزن نمونه‌های آجر کربنی بر حسب دما را در غلظت‌های ۰/۵، ۱۷ و ۳۳ wt.% اسید سولفوریک نشان می‌دهد. همچنان که مشاهده می‌شود، در غلظت‌های ۱۷ و ۳۳ wt.% مقدار افزایش وزن با افزایش دما به صورت پیوسته افزایش یافته است. در بخش‌های پیشین ذکر شد که آجرهای کربنی علاوه بر نقش محافظتی، به عنوان جاذب آلاینده‌ها نیز عمل می‌کنند. این آجرها به عنوان پوشش محافظ بر روی آجرهای سیلیکونی قرار می‌گیرند تا با جذب یون‌های فلوئور در محیط اسیدی، از تماس و تخریب آجرهای سیلیکونی توسط این یونها جلوگیری کنند. در بخش‌های بعدی، پارامترهای مؤثر بر عملکرد این پوشش‌ها مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

- ضریب همبستگی بین دما و کاهش وزن آجرهای ضد اسید ۰/۲۰- است.

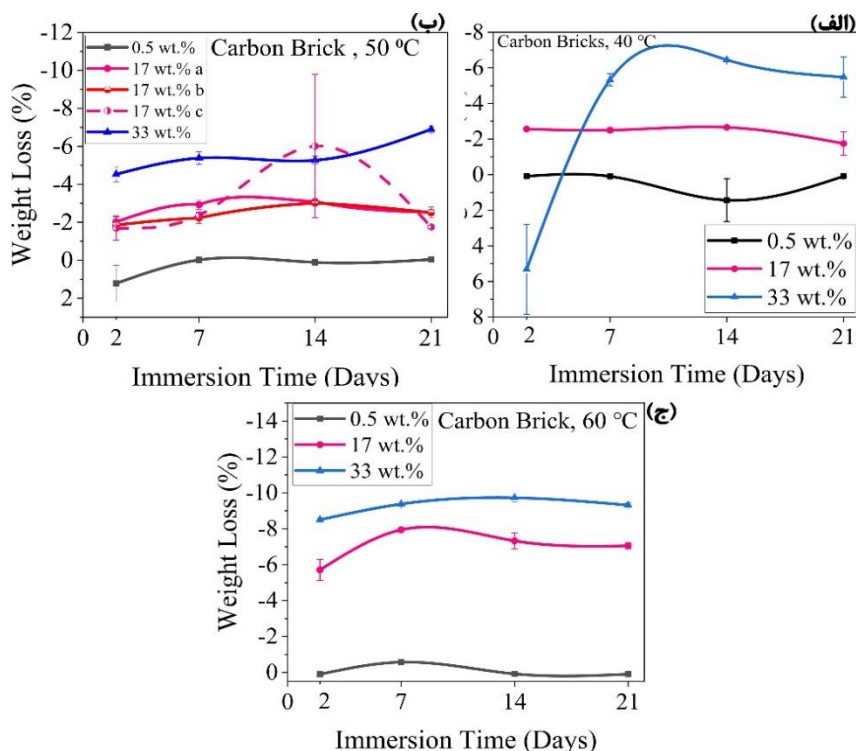
- ضریب همبستگی بین غلظت اسید سولفوریک و کاهش وزن آجرهای ضد اسید ۰/۹۵۶- است.

مقدار ضریب همبستگی بین غلظت اسید سولفوریک و کاهش وزن آجرهای ضد اسید (۰/۹۵۶-) کمتر از ضریب همبستگی بین دما و کاهش وزن آجرهای ضد اسید (۰/۲۰-) است (است بدان معنا که غلظت اسید سولفوریک به نسبت دما، تأثیر بیشتری بر کاهش وزن آجرهای ضد اسید دارد. به طور دقیق‌تر، تغییرات در غلظت اسید سولفوریک ممکن است تأثیر قوی‌تری بر فرآیند کاهش وزن نسبت به دما داشته باشد).

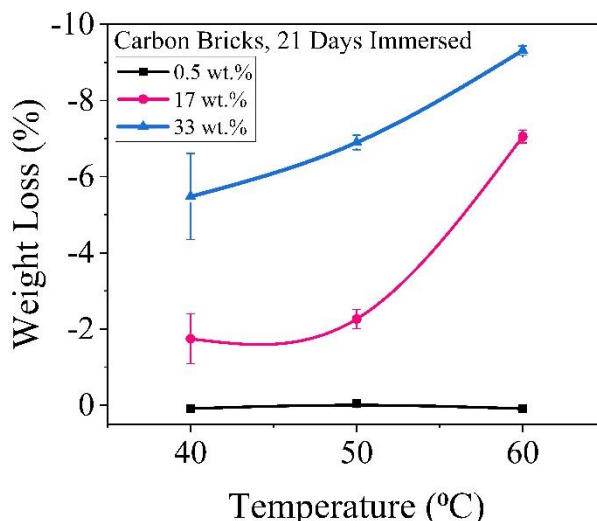
۳-۲-آجرهای کربنی

۳-۲-۱-آزمون غوطه‌وری

شکل ۷ نمودارهای کاهش وزن بر حسب مدت زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های آجر کربنی را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۷ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نمونه‌های آجر کربنی بالاترین افزایش وزن را پس



شکل ۷ - روند کاهش وزن نمونه آجر کربنی بر حسب زمان غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک با غلظت‌های مختلف: (الف) در دمای ۴۰ °C، (ب) در دمای ۵۰ °C، (ج) در دمای ۶۰ °C.



شکل ۸ - روند کاهش وزن نمونه آجر کربنی بر حسب دما در محلول اسید سولفوریک با غلظت‌های مختلف

به صورت صعودی پیش می‌رود و سپس شیب افزایش آن کمی کاهش می‌یابد. این افزایش اولیه در جذب ممکن است به دلیل وجود سطح بزرگ کربن در مراحل اولیه جذب باشد. به عبارت دیگر، در ابتدا افزایش جذب به دلیل در دسترس بودن مکان‌های فعال زیادی که در سطح کربن وجود دارد، رخ می‌دهد. با افزایش مدت زمان غوطه‌وری، نرخ جذب به تدریج کاهش می‌یابد. بنابراین ممکن است به دلیل ازدحام بیش از حد ذرات جاذب باشد که باعث همپوشانی مکان‌های جذب در نمونه آجر کربنی می‌شود [۱۸].

۳-۲-۴- بررسی اثر همزمان پارامترهای دما و غلظت اسید سولفوریک

نتایج حاصل از آنالیز واریانس پارامترهای مورد بررسی در پارامتر پاسخ فاکتور کاهش وزن نمونه های آجر کربنی در جدول ۷ آمده است. با توجه به مقادیر به دست آمده، پارامترهای A (دما) و B (غلظت) اثر معناداری بر فاکتور کاهش وزن نمونه‌های کربنی دارند. همچنین مدل معرفی شده مدلی با معنی (Significant) و مقدار خطای موجود بی معنی (Not Significant) و قابل اغماض است. این به معنی آن است که مدل 2FI معرفی شده می‌تواند تغییرات فاکتور کاهش وزن پس از غوطه‌وری نمونه کربنی در محیط

۳-۲-۲- اثر غلظت محلول اسید سولفوریک بر

میزان جذب آجر کربنی

با افزایش غلظت اسید سولفوریک، میزان درصد افزایش وزن بالاتری مشاهده شد. در نتیجه در غلظت‌های بالای اسید سولفوریک، آجر کربنی قابلیت جذب اسید بالاتری دارد که می‌تواند به دلیل کاهش pH محلول اسید سولفوریک با افزایش غلظت آن باشد [۵، ۱۹]. pH محلول هم بر شیمی آبی و هم بر اتصال سطحی جاذب‌ها تاثیر می‌گذارد. افزایش جذب در سطح کربن در pH پایین‌تر به دلیل کم بودن دافعه الکترواستاتیکی بین مکان‌های سطحی در کربن برای جذب آلاینده‌ها است [۱۸، ۲۰، ۲۱]. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های غوطه‌وری می‌توان نتیجه‌گیری نمود که افزایش غلظت اسید سولفوریک نرخ افزایش وزن را در آجرهای کربنی و آجرهای ضد اسید سیلیکونی تسریع می‌کند که نتایج مشابهی در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است [۱۶].

۳-۲-۳- اثر زمان غوطه‌وری بر میزان جذب

آجر کربنی

همچنان که در شکل ۷ دیده می‌شود، پس از انجام آزمون‌های غوطه‌وری، در اکثر شرایط مشاهده می‌شود که روند افزایش وزن کربن در طول زمان غوطه‌وری تا ۱۴ روز

$$\text{Weight Loss} = 1.14800 - 0.021232 \times T + 0.380501 \times C - 0.011360 \text{ TC} \quad (3)$$

شکل ۹ نمودارهای خطوط هم تراز و سطح پاسخ برای پارامتر درصد کاهش وزن را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش دما و غلظت اسیدسولفوریک، فاکتور کاهش وزن به سمت مقادیر کمتر میل میکند این به معنای افزایش جذب در نمونه‌های آجر کربنی با افزایش دما و غلظت اسیدسولفوریک است.

۵-۲-۳- ضریب همبستگی

در این تحقیق مقدار ضریب همبستگی بین دما و کاهش وزن آجر کربن ۰/۵۰۸- به دست آمد، در حالیکه مقدار ضریب همبستگی بین غلظت اسیدسولفوریک و کاهش وزن کربن ۰/۷۳۲- است. این مقادیر نشان می‌دهد که افزایش غلظت اسیدسولفوریک نقش موثرتری بر کاهش وزن آجر کربن نسبت به دما داشته است.

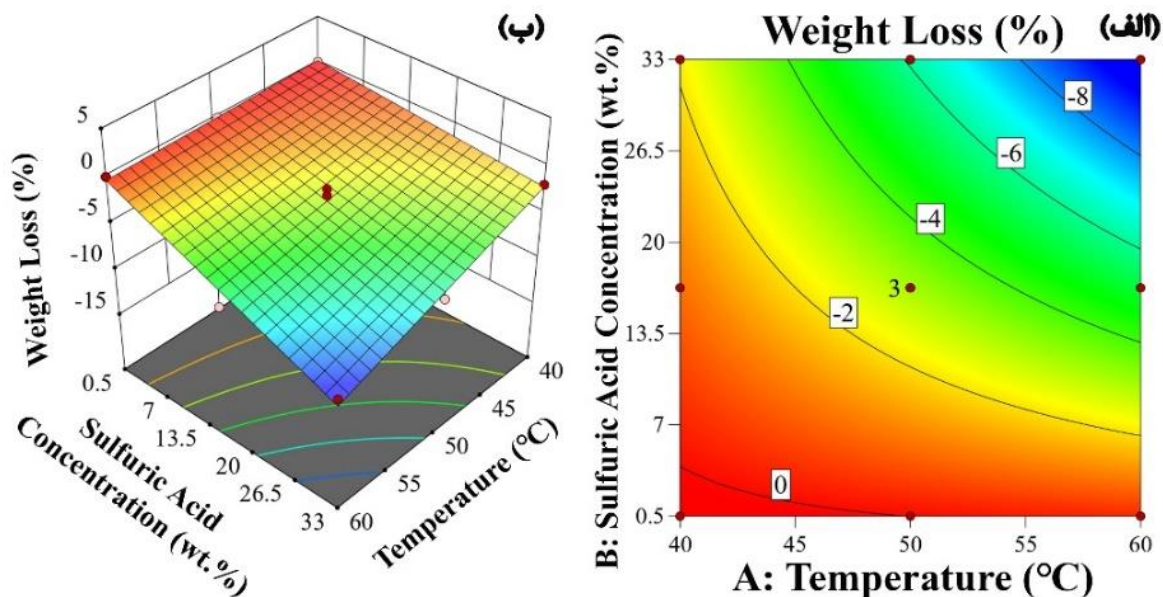
اسیدسولفوریک بر اساس پارامترهای دما و غلظت محلول اسیدسولفوریک را به خوبی نشان دهد.

مقدار مجموع مربعات تطبیق داده شده برای مدل معرفی شده برای پارامتر پاسخ فاکتور کاهش وزن پس از غوطه‌وری ۰/۸ بوده که نشان از دقت نسبتاً بالای مدل ارائه شده می‌باشد. همانطور که مشاهده میشود مقادیر مجموع مربعات پیش بینی شده و نیز مجموع مربعات تطبیق داده شده نزدیک به هم هستند که این نشان‌دهنده دقت بالا و مناسب بودن مدل معرفی شده برای بررسی رفتار این پارامتر پاسخ می‌باشد.

رابطه ۳ معادله ارائه شده توسط نرم افزار طراحی آزمون برای پیش بینی فاکتور میزان درصد کاهش وزن نمونه های آجر کربنی پس از غوطه‌وری در محلول اسیدسولفوریک در محیط مورد مطالعه را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است در این معادله پارامتر T بیانگر دمای محلول اسیدسولفوریک برحسب درجه‌ساعتی گراد و پارامتر C بیانگر غلظت محلول اسیدسولفوریک بر حسب درصد وزنی می‌باشد

جدول ۷- نتایج آنالیز واریانس و پارامترهای ارزیابی دقت مدل در روش طراحی مکعب مرکزی جهت بررسی مدل درجه اول معرفی شده برای پارامتر پاسخ فاکتور کاهش وزن نمونه آجر کربنی

Source	Sum of Squares	F-value	P-value	
Model	96.17	28.53	0.0003	Significant
A-Temperature	26.84	23.89	0.0018	
B-concentration	55.70	49.57	0.0002	
Lack of Fit	7.48	7.72	0.1186	Not Significant
R-Squared	0.9244			
Adjusted R-Squared	0.8920			
Predicted R-Squared	0.8200			
Adequate Precision	16.1505			



شکل ۹-الف) طرح خطوط هم تراز، تاثیر دما و غلظت محلول اسیدسولفوریک بر فاکتور درصد کاهش وزن، ب) نمودار سطح پاسخ تاثیر دما و غلظت محلول اسیدسولفوریک بر فاکتور درصد کاهش وزن نمونه آجر کربنی.

نتیجه گیری

با توجه به بررسی و مطالعات صورت گرفته در این تحقیق می توان نتیجه گرفت که:

۴-۱- آجر ضد اسید سیلیکونی:

- در محدوده تغییرات متغیرهای مورد مطالعه، غلظت اسید سولفوریک در مقایسه با دما تاثیر بیشتری بر کاهش وزن آجرهای ضد اسید دارد.
- آجرهای ضد اسید سیلیکونی در طول مدت آزمون غوطه وری در مقابل خوردگی مقاوم بودند، زیرا تغییرات خواص مکانیکی و ساختاری برای آنها مشاهده نشد.
- این نتایج می تواند در بهبود طراحی و استفاده از آجرهای ضد اسید سیلیکونی در صنایع مختلف که در معرض اسید سولفوریک هستند، مفید باشد.

۴-۲- آجر کربنی:

- با افزایش دما و غلظت اسید سولفوریک، میزان جذب (افزایش وزن) توسط آجرهای کربنی افزایش می یابد.
- افزایش غلظت اسید سولفوریک در مقایسه با افزایش دما نقش موثرتری بر افزایش وزن آجرهای کربنی دارد.
- این نتایج نشان می دهند که غلظت اسید سولفوریک تاثیر بیشتری بر جذب و افزایش وزن آجرهای کربنی دارد و می تواند در بهینه سازی استفاده از آجرهای کربنی در شرایط محیطی مختلف مفید باشد.

مراجع

- [۱] Brosnan, DA, Refractories for Incinerators, Key Engineering Materials, Vol.88, (1993), Pp. 71-102.
- [۲] Ma. T, & Wang. S, Phase transition dynamics, New York: Springer, 2014, Pp. 380-459.
- [۳] MG. Fontana, ND. Greene, Corrosion Engineering, 1967.
- [۴] D. Michael, C.Consultants, Materials Selection for Sulfuric Acid, Material Technology Institute of the Chemical Process industries, 2005.
- [۵] D. K. Louie, Handbook of sulphuric acid manufacturing, DKL Engineering, 2005.
- [۶] J. Liu, C. Vipulanandan, Long-term performance of epoxy coated clay bricks in sulfuric acid, Journal of Materials in civil engineering, Vol. 16, No. 4, 2004, Pp. 349-355.
- [۷] MT. Bassuoni, M. Nehdi, M. Amin, Self-compacting concrete: using limestone to resist sulfuric acid, Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials, Vol. 160, No. 3, 2007, Pp. 113-123.
- [۸] ADO. Beycan, Environmental Corruptions on the Ancient Bricks of Kara Arslan Tomb in the City of Konya, Turkey. Artium, Vol. 6, No. 3, 2018, Pp. 17-23.
- [۹] M. Vafaei, A. Allahverdi, P. Dong, N. Bassim, M. Mahinroosta, Resistance of red clay brick waste/phosphorus slag-based geopolymer mortar to acid solutions of mild concentration, Journal of Building Engineering, Vol. 34, 2021.
- [۱۰] H.M. Programs, Pyro and Hydro Metallurgy Programs Sulphuric Acid Plants Projects of Kerman Copper Document Number , Rev, 01.
- [۱۱] C. Astm, Standard test methods for chemical resistance of mortars, grouts, and monolithic surfacings and polymer concretes, ASTM International, 2012.
- [۱۲] Y. Senhadji, G. Escadeillas, M. Mouli, H. Khelafi, Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar, Powder technology, Vol. 254, 2014, Pp. 314-323.
- [۱۳] NI, Fattuni, BP, Hughes, Effect of acid attack on concrete with different admixtures or protective coatings, Cement and Concrete Research, Vol. 13, No. 5, 1983, Pp. 655-665.
- [۱۴] S. Thokchom, P. Ghosh, S. Ghosh, Acid resistance of fly ash based geopolymer mortars, International Journal of Recent Trends in Engineering, Vol. 1, No. 6, 2009, p. 6.
- [۱۵] J. Liu, C. Vipulanandan, Evaluating a polymer concrete coating for protecting non-metallic underground facilities from sulfuric acid attack, Tunnelling and underground space technology, Vol. 16, No. 4, 2001, Pp. 311-321.
- [۱۶] J. Benesty, J. Chen, Y. Huang, I. Cohen, Noise reduction in speech processing, Springer Science & Business Media, Vol. 2, 2009.
- [۱۷] C. Pongener, D. Kibami, KS. Rao, RL. Goswamee, D. Sinha, Adsorption studies of fluoride by activated carbon prepared from Mucuna prurines plant, Journal of Water Chemistry and Technology, Vol. 39, 2017, Pp. 108-115.
- [۱۸] S. Karagöz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, Bioresource technology, Vol. 99, No. 14, 2008, Pp. 6214-6222.

- [۲۰] AAM. Daifullah, SM. Yakout, SA. Elreefy, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, Journal of hazardous materials, Vol. 147, No. 1-2, 2007, Pp. 633-643.
- [۲۱] G. Alagumuthu, M. Rajan, Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon, Chemical Engineering Journal, Vol. 158, No. 3, 2010, Pp. 451-457.
- [۲۲] R. Araga, S. Soni, CS. Sharma, Fluoride adsorption from aqueous solution using activated carbon obtained from KOH-treated jamun (*Syzygium cumini*) seed, Journal of environmental chemical engineering, Vol. 5, No. 6, 2017, Pp. 5608-5616.