نقش دیاگرام‌های حرارتی Time-Temperature-Transformation (TTT) در تبادلات فازی

خسرو ابراهیمی

دانشگاه فردوسی مشهد- گروه زمین‌شناسی

khebrahimi@ferdowsi.um.ac.ir

چکیده

کمربند افیولیتی شرق ایران خاستگاه تشکیل ذخایر مگنزیت متعددی است که در نتیجه تأثیر آبهای غنی از CO_2 بر سنگهای فوق بازیکی به وجود آمده‌اند. کانسنگ مگنزیت در این تیپ ذخایر از نوع کریپتوکریستالین بوده که دارای بافت کاملاً متراکم و یکنواختی است. ماده معدنی از خلوص قابل توجهی برخوردار می‌باشد.

مگنزیای کاستیک با کیفیت عالی ($CS < 230A^{\circ}, SA > 70\frac{m^2}{g}, \mathrm{LOI} < 10\%$) *از کلسینه نمودن منگنزیت این ذخایر در شرایط حرارتی حدود ۶۰۰ $^{\circ}$c و زمان پخت میانگین ۲ ساعت قابل تولید خواهد بود.*

مقدمه

بسیاری از ذخایر معدنی منگنزیت دنیا با ارزش اقتصادی بالا متعلق به کمربندهای افیولیتی است که در نتیجه تأثیر آبهای CO_2 دار (جوی یا گرمابی) بر سنگهای فوق بازیکی این مجموعه‌ها به وجود آمده‌اند. مهمترین کانسارهای شناخته شده مگنزیت ایران در مجموعه افیولیتی کرتاسه فوقانی شرق ایران (محور بیرجند- ایرانشهر) واقع شده‌اند. کانسنگ مگنزیت در این ذخایر از نوع کریپتوکریستالین بوده و دارای بافت کاملاً متراکم و یکنواخت می‌باشد. از مهمترین عوامل کنترل کننده در تشکیل ذخایر مگنزیت ایران می‌توان به شرایط تکتونیکی حاکم بر منطقه و باز فعالی گسلها و وجود سیالات غنی از دی‌اکسیدکربن (CO_2) اشاره کرد. در این نواحی کانی مگنزیت در امتداد فضاهای گسلی به حالت رگه‌ای و یا در بعضی نواحی به صورت قارچی شکل در نواحی سطحی به وجود آمده‌اند. سنگ معدن مگنزیت پس از استخراج و گذر از مراحل گوناگون خردایش تا حدود ۳۰-۲۰ میلیمتر و شستشو به منظور کاهش گرد و غبار موجود بر سطح آن و ناخالصی‌ها آماده پخت جهت تولید فرآورده‌های صنعتی خواهد بود.به منظور تولید فرآورده صنعتی مگنزیا از مگنزیت طبیعی (Natural magnesite) و یا مگنزیای استحصالی از آب دریا (Sea water magnesia)، ماده اولیه بایستی پخت گردد.

تبدیل کانی مگنزیت ($MgCO_3$) به مگنزیا (MgO) در حرارتهای بین ۶۰۰ تا حدود ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد صورت می‌گیرد که عامل کنترل کننده نوع فرآورده‌های مگنزیائی محدوده حرارتی و زمان پخت می‌باشد. مهمترین فرآورده‌های مگنزیائی شرح ذیل خلاصه می‌گردند:

۱- مگنزیای مرده (Dead burned magnesia) یا مگنزیای نسوز که به منظور تولید آن سنگ معدن مگنزیت در محدوده حرارتی بین ۱۶۰۰ تا ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد پخت می‌گردد. در این نوع کلیه مواد فرار موجود در کانی مگنزیت از قبیل گازهای CO_2 موجود و یا مواد فرار دیگر چون رطوبت از بین رفته و مگنزیت به محصول کاملاً مرده‌ای تبدیل می‌شود که دیگر امکان هیچگونه فعالیتی نخواهد داشت از این نظر فرآورده‌های مگنزیای تولیدشده اصطلاحاً مگنزیای مرده خوانده می‌شود که با توجه به تحمل حرارتی بسیار بالای آن تا حدود ۲۸۰۰ درجه سانتیگراد در مقابل ذوب جهت تولید آجرهای نسوز بازیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بیش از ۸۰٪ مگنزیت استخراج شده از معادن و یا مگنزیای استحصال شده از آب دریا جهت تهیه فرآورده‌های نسوز استفاده می‌گردد.

۲- مگنزیای سوز آور (Caustic calcined magnesia) که نوع دیگری از اکسیدمنیزیم (MgO) می‌باشد که در درجه حرارتهای پخت ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تولید می‌گردد. این نوع مگنزیا به علت باقیماندن حدود ۱۰٪ از مواد فرار همراهش ($H_2O + CO_2$ و دیگر مواد فرار) بشدت فعال بوده و از این جهت کاربردهای گسترده‌ای در صنایع کشاورزی- پزشکی و سیمان دارد.

روش کار و بحث

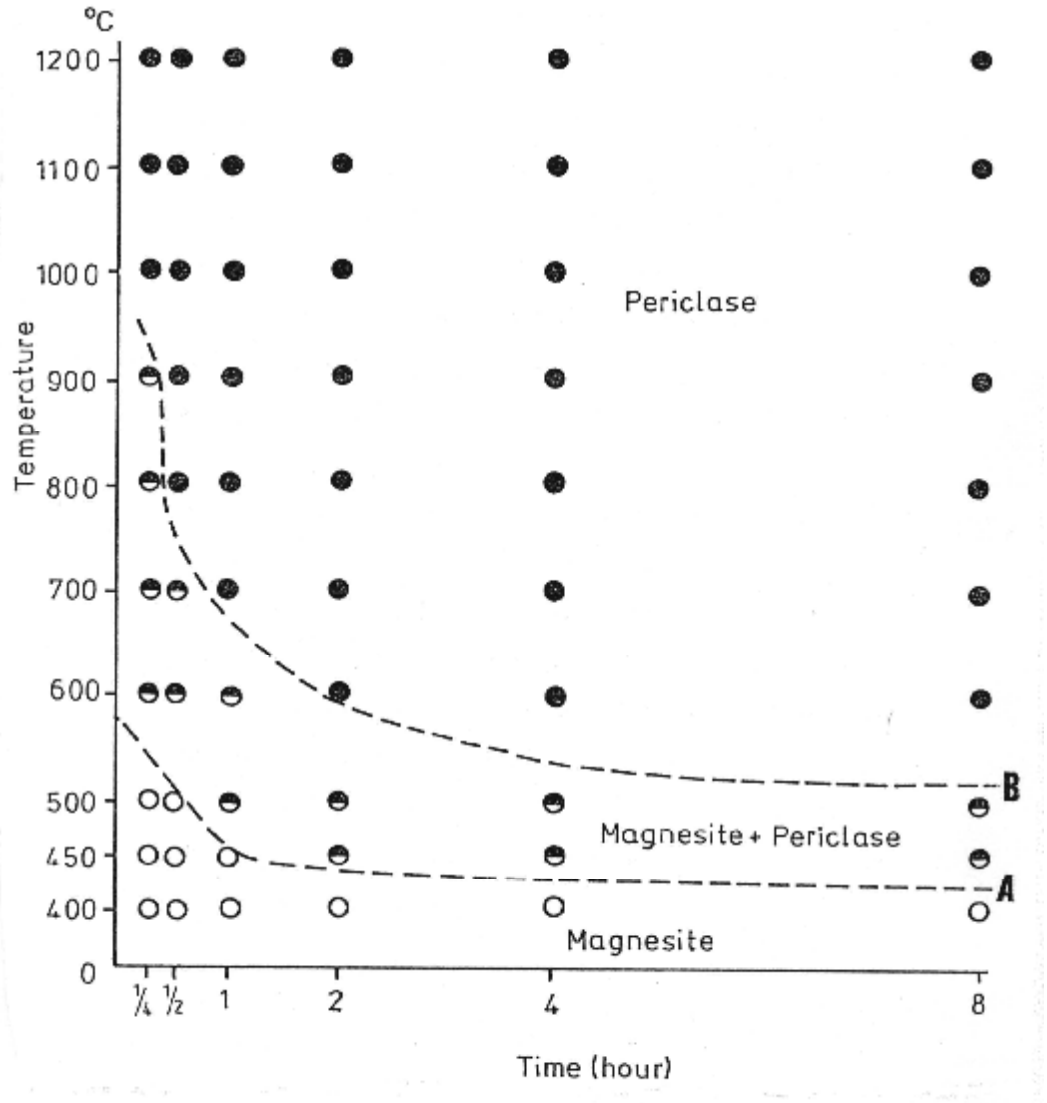
به منظور بررسی خصوصیات فیزیکی- شیمیائی و صنعتی فرآورده‌های مگنزیای کاستیک تولید شده از مگنزیت شرق ایران جهت تولید ایده‌آل‌ترین فرآورده و در اقتصادی‌ترین نوع آن نمونه‌هائی از مگنزیت شرق ایران در یک کوره الکتریکی آزمایشگاهی بین ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و با توالی یکصد درجه‌ای و در زمانهای پخت گوناگون (بترتیب ۱۵ دقیقه- ۳۰ دقیقه- یکساعت- دو ساعت- چهارساعت و هشت ساعت) برای هر نمونه کلسینه گردیدند. تبادلات فازی (تبدیل مگنزیت به مگنزیا) و ریزساختار آنها در هر مرحله زمانی برای درجه حرارتهای پخت گوناگون Time-Temperature-Transformation (TTT) توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی SEM مورد مطالعه قرار گرفتند. افت حرارتی Loss on Ignition , (LOI) از طریق محاسبه اختلاف وزن اندازه کریستالها Crystalline size , (CS) به کمک XRD و اندازه‌گیری مساحت کریستالهای مگنزیا Surface area , (SA) براساس روشهای محاسبه میزان جذب نیتروژن و میزان جذب ید محاسبه گردیدند.

جدول ۱ نتایج بدست آمده مساحت کریستالها (SA) میزان جذب ید (IN)، افت حرارتی (LOI) و اندازه کریستالها (CS) بلورهای مگنزیای تولید شده از پخت مگنزیت در حرارتها و زمانهای گوناگون را ارائه می‌دهد.

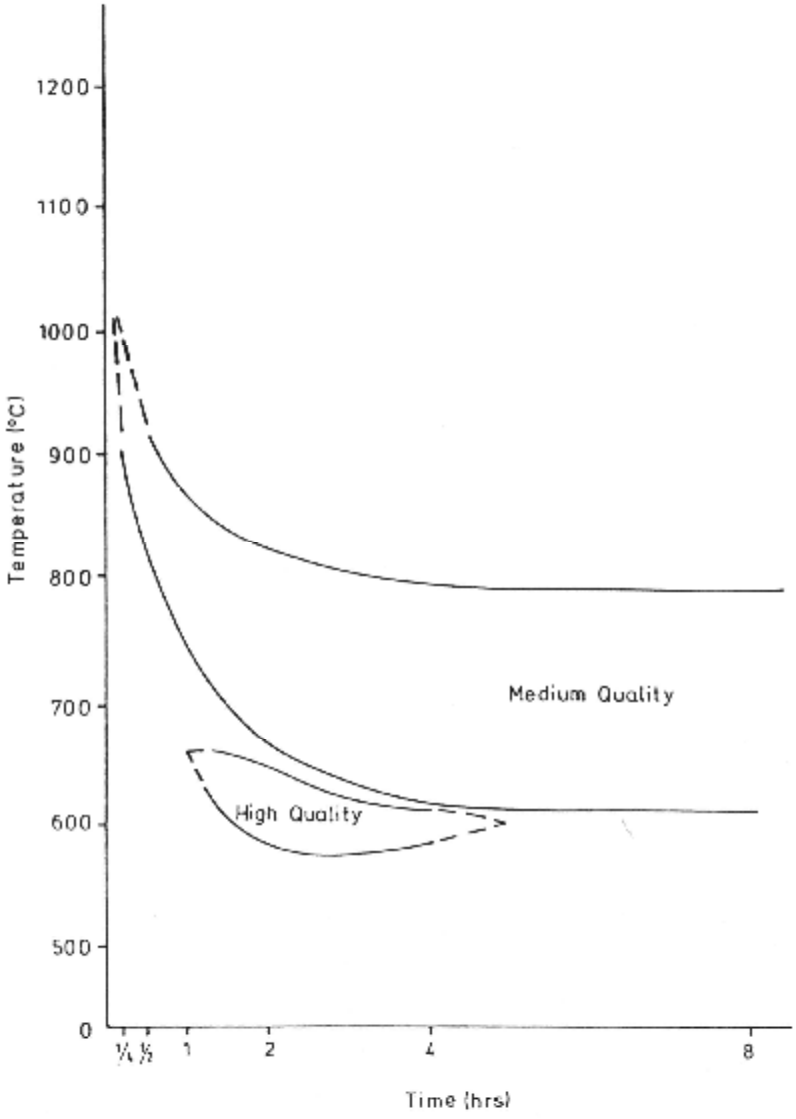
جدول ۱: مساحت کریستال ها(**SA**) – میزان جذب ید (**IN**)- افت حرارتی (LOI) و اندازه کریستال ها (**CS**) و مگنزیای کاستیک تولید شده در حرارتها و زمانهای پخت گوناگون

TEMP	500	500	500	500	500	500	600	600	600	600
TIME	0.25	0.5	1	2	4	8	0.25	0.5	1	2
SA	2.87	3.28	5.36	9.45	11.49	23.09	3.46	7.14	31.20	93.07
IN	3.16	4.72	7.74	9.24	15.63	34.88	1.55	6.31	53.90	106.79
LOI	51.13	50.34	48.07	47.00	37.27	27.75	49.11	42.03	27.60	6.94
CS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	216.00
TEMP	600	600	700	700	700	700	700	700	800	800
TIME	4	8	0.25	0.5	1	2	4	8	0.25	0.5
SA	77.36	63.99	25.90	64.78	57.20	47.34	40.17	35.72	66.11	65.02
IN	81.33	75.31	26.44	87.78	78.36	70.29	68.50	65.04	75.39	97.87
LOI	4.61	2.45	37.91	15.41	2.65	1.28	1.07	0.92	15.44	1.54
CS	233.00	247.00	n.d.	n.d.	236.00	276.00	326.00	339.00	189.00	262.00
TEMP	800	800	800	800	900	900	900	900	900	900
TIME	1	2	4	8	0.25	0.5	1	2	4	8
SA	44.53	43.50	35.04	30.47	63.41	41.89	33.03	29.40	27.67	27.37
IN	80.10	67.07	59.12	56.40	65.32	60.95	59.03	58.40	56.50	52.40
LOI	0.84	0.60	0.57	0.38	5.30	1.70	1.52	1.09	1.02	0.90
CS	335.00	376.00	427.00	542.00	245.00	352.00	506.00	546.00	682.00	708.00
TEMP	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1100	1100	1100	1100
TIME	0.25	0.5	1	2	4	8	0.25	0.5	1	2
SA	30.58	29.42	20.09	15.62	14.40	15.91	28.79	28.91	13.76	15.30
IN	57.71	58.52	42.62	38.69	23.44	22.10	37.69	36.30	19.92	20.52
LOI	1.26	1.08	1.06	0.67	0.41	0.27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CS	533.00	580.00	782.00	848.00	994.00	1094.00	647.00	645.00	912.00	1044.00
TEMP	1100	1100	1200	1200	1200	1200	1200	1200		
TIME	4	8	0.25	0.5	1	2	4	8		
SA	9.25	4.44	15.77	10.90	3.78	3.38	1.59	1.58		
IN	9.06	3.10	15.04	13.73	5.93	1.48	0.85	0.37		
LOI	0.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
CS	1529.00	1611.00	1178.00	1568.00	1945.00	2494.00	2694.00	3052.00		

تصاویر ۱ و ۲ بترتیب دیاگرام TTT تبدیل مگنزیت به مگنزیا و نمایش محدوده ایده آل تولید مگنزیای کاستیک را در حرارت و زمانهای گوناگون پخت را نشان می‌دهد.



شکل ۱: دیاگرام (TTT) تبدیل مگنزیت به مگنزیای کاستیک



شکل ۲: نمایش محدوده ایده آل از نظر حرارت و زمان پخت به منظور تولید مگنزیای کاستیک با کیفیت عالی

نتیجه‌گیری

مگنزیای کاستیک با خواص صنعتی متفاوت می‌تواند در طیف گسترده‌ای از درجه حرارت و زمانهای پخت گوناگون به وجود آید که هر محصول خصوصیات صنعتی متفاوتی را از خود نشان می‌دهند.

مگنزیای کاستیک یا کیفیت عالی (High quality) و با شرایط تولید اقتصادی ایده‌آل در محدوده خاصی از درجه حرارت و زمان پخت مگنزیت قابل تولید است. شکل۲ نتیجه حاصل از این تحقیق که محدوده ایده‌آل زمانی و حرارتی پخت مگنزیت جهت تهیه مگنزیای کاستیک با کیفیت عالی را نشان می‌دهد.

این مطالعه نشان داد که حرارت پخت مهمترین فاکتور تولید محصولات با کیفیت خوب مگنزیای کاستیک است که وابستگی کمتری به زمان پخت دارد. با افزایش درجه حرارت پخت از این مرز محاسبه شده (حرارتهای بیش از $^{\circ}C$۸۰۰) با افزایش سریع رشد کریستالین و به نتیجه کاهش سطح تماس مواجه خواهیم بود که در نتیجه کیفیت محصول مگنزیای سوزآور کاهش خواهد یافت.

سپاسگزاری

وظیفه خود می‌داند از همکاری خانم مهندس کاهنی و خانم مهندس حسین‌زاده سپاسگزاری نمایم.

مرجع‌ها

Ebrahimi, KH (1990), The Industrial Mineralogy of Magnesite and Huntite from Eastern Iran. Ph. D Thesis, University of Hull. England.

Harben, P.W & Bates, R.L. (1994), Magnesite and Magnesia in: Geology of the Nonmetallics. Metal bulletin Inc. 347-355.