

امکان تولید فورستريت از سرپانتين طبيعي، به منظور استفاده در صنعت ديرگداز

رحيم دبيري^{۱*}، ميترا غفاري^۲، حبيب ملايي^۱، محمد الياس مسلم پور^۳

۱- استاديوار، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامي، مشهد، ايران

۲- استاديوار، گروه زمين شناسي، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامي، مشهد، ايران

۳- استاديوار، گروه زمين شناسي، واحد زاهدان، دانشگاه آزاد اسلامي، زاهدان، ايران

*rahimdabiri@yahoo.com

(تاريخ دريافت: ۹۲/۰۷/۱۰، تاريخ پذيرش: ۹۲/۱۱/۱۹)

چکیده

آزمایشهای پتروگرافي، پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز حرارتی DTA-TG بر روی تعدادی از سنگهای افیولیتی منطقه نیریز نشان داد که می توان با حرارت دادن سرپانتین تا دمای حدود 600°C ، فورستريت تولید کرد. لذا می توان از سنگهای سرپانتینی به عنوان مواد اولیه در صنعت ديرگدازها استفاده نمود. بر اساس آزمایشهای انجام شده واکنشهای آزدایی سرپانتینها از دمای 100 تا 150 درجه سلسیوس شروع شده و در محدوده دمایی 550 تا 700 درجه سلسیوس واکنش های هیدورکسیل زدایی آنها صورت می گیرد. بطور کلی سرپانتینها تا دمای 550°C پایدار بوده و در دمای 600°C الیون (فورستريت) در نتیجه تجزیه سرپانتین تشکیل می گردد.

واژه‌های کلیدی:

فورستريت، سرپانتین، ديرگداز، XRD، DTA-TG

۱- مقدمه

سیلیسی (کوارتز یا کوارتزیت) و آلومینوسیلیکاتی (خاک دیرگداز، آندالوزیت، مولیت، بوکسیت و کراندم) می باشند [۳]. در ايران گسترش وسیع سنگهای فوق قلیایی و افیولیتی و ذخایر مگنزیتی و کرومیتی عظیم باعث گردیده دیرگدازهای بازی مورد توجه بیشتری قرار گیرند. در این بین الیونها بدلیل کاربرد وسیع از اهمیت خاصی برخوردارند. ترکیب الیونها در سیستم CaO-MgO-FeO-SiO_2

دیرگدازها عمدتاً از مواد معدنی تهیه می شوند. این مواد علاوه بر اینکه دارای درجه حرارت ذوب بالائی هستند، در مقابل عوامل مخرب همچون سایش، فشردگی، شوکهای حرارتی نیز مقاومند [۱-۲]. مواد دیرگداز بر اساس ترکیب شیمیایی و خصوصیات فیزیکی عمدتاً به دو گروه اسیدی و قلیایی تقسیم می شوند. دیرگدازهای بازی که شامل ترکیبات الیونی، مگنزیتی و دولومیتی بوده و دیرگدازهای اسیدی شامل ترکیبات معدنی

جلوگیری از ورود اشعه ماوراء بنفش استفاده می شود. سختی بالای آن، عدم دارا بودن سیلیس و فلزات آزاد و سمی بودن غبار آن، باعث گردیده ماده ای مناسب برای ساینده ها باشد. از جمله کاربردهای دیگر فورستریت می توان به کاربرد آن در جواهر سازی اشاره کرد. در کشور های اسلامی از جمله افغانستان از فورستریت در تهیه تسبیح های معروف به شاه مقصود استفاده می گردد. همچنین از این کانی در امور کشاورزی و خوراک دام استفاده می شود. در حال حاضر نروژ بیشترین تولید سالانه اولیون را دارد و ۶۶ درصد تولید ناخالص جهانی را به خود اختصاص داده است [۱۲]. بعد از آن کشور های آمریکا، ژاپن، سوئد و کانادا قرار دارند. کشور هایی مثل فرانسه و اسکاتلند اولیون را به طور مصنوعی تولید می کنند. برای تولید فورستریت مصنوعی، منیزیت را با انستاتیت یا سرپانتین مخلوط کرده و تا ۱۶۰۰-۱۶۵۰ درجه سلسیوس حرارت می دهند [۱۳]. سرپانتینیت ها بعنوان ماده اولیه تولید الیون فورستریتی اغلب در مجموعه های موسوم به افیولیتی یافت می شوند. مجموعه های افیولیتی در ایران بصورت گسترده وجود دارند (شکل ۱). با وجود گسترش وسیع مجموعه های افیولیتی در ایران و پتانسیل های مساعد برای این مواد معدنی متاسفانه تا کنون مطالعات دقیق بر روی این مواد صورت نگرفته است. این پژوهش به بررسی مکانیسم و ساز و کار تولید فورستریت از سنگهای سرپانتینی نیز پرداخته است.

۲- مواد و روش تحقیق

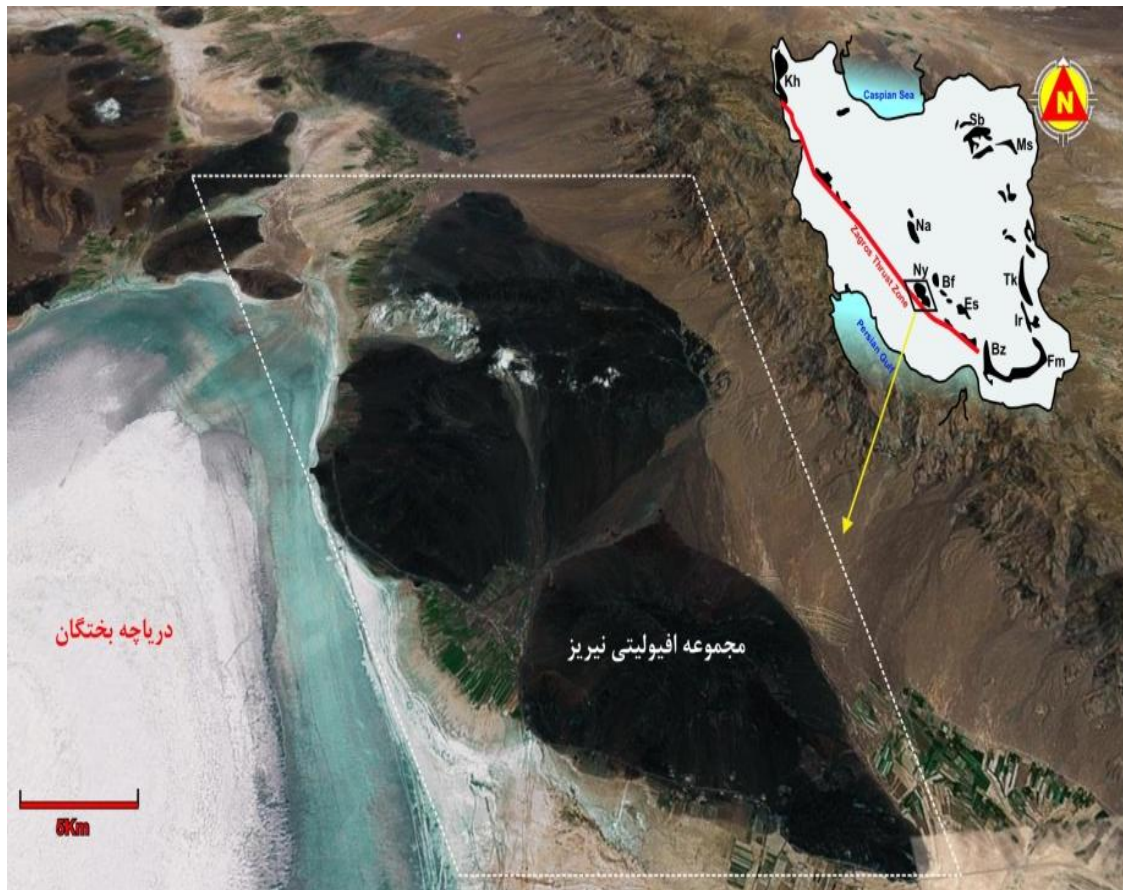
این مطالعه شامل چهار مرحله، مطالعات پتروگرافی، آزمایشهای پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction) و آنالیز حرارتی دیفرانسیل (Differential Thermal Analysis)، وزن سنجی حرارتی (Thermal Gravimetry Analysis) است. در ابتدا نمونه های مختلفی از سرپانتینهای منطقه افیولیتی نیز به منظور تعیین پاراژنز (Paragenesis) کانیایی و ویژگیهای بافتی سنگها مورد مطالعات پتروگرافی قرار گرفتند. به منظور بررسی رفتار حرارتی، نمونه ها تحت شرایط فشار اتمسفری واقع شده و

قابل بررسی است. متداولترین کانیها در این سیستم، سری محلول جامد فورستریت (Mg_2SiO_4) و فایالیت (Fe_2SiO_4) است. فراوانی فورستریت و فایالیت خالص در طبیعت کم بوده و کانی الیون همیشه بصورت ترکیبی از این دو عضو یافت می شود. اولیون هایی که بیش از ۱۵ درصد فایالیت و کمتر از ۸۵ درصد فورستریت دارند، برای مصارف صنعتی قابل استفاده نیستند [۴]. اولیون غنی از منیزیم (فورستریت) در صنایع مختلف، بالاخص صنعت دیرگداز و ریخته گری اهمیت زیادی دارد. دمای ذوب این کانی در حدود ۱۸۹۰ درجه سلسیوس می باشد [۵-۶]. دیرگداز بودن فورستریت در دهه ۱۹۲۰ توسط گلداشمیت پیشنهاد شد. در اواخر دهه ۱۹۳۰ فورستریت در آمریکا و نروژ برای اهداف دیرگداز استفاده شد و مورد توجه صنعتگران قرار گرفت [۷]. سنگهای سرپانتینی در نتیجه واکنشهای آزدایی (Dehydration) به الیون، پیروکسن و سایر کانیهای سیلیکاته غنی از منیزیم دگرسان می شوند. فرایندی که از آن با عنوان دسرپانتینی شدن (Deserpentinization) یاد می شود. لیزاردیت، آنتیگوریت و کریزوتیل سه پلی مورف مهم گروه سرپانتین با فرمول عمومی $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ هستند. این کانیها جزو فیلسیلیکاتهای آبدار بوده و در ساختار خود حدود ۱۳٪ آب دارند [۸].

فورستریت به طور گسترده به عنوان ماسه قالب گیری آلیاژ های برنج، برنز، آلومینیوم، منیزیم، تیتانیوم و آهن استفاده می شود. این ماده نسبت به ماسه کوآرتزی گران تر بوده، اما دارای مزایای زیادی است [۹-۱۱]. از جمله قالب های آن برای چند بار قابل استفاده بوده و سطح قالب ها صاف تر است. این قالب ها، فلزات را به خود نمی گیرند و لذا تمیز کردن آنها راحت تر است. مهمتر اینکه گرد و غبار آن سفید رنگ و بر خلاف گرد و غبار سیلیسی، برای کارگران سمی نمی باشد. قالب های فورستریتی هنگام استفاده منبسط نشده و به علت نقطه ذوب بالا دچار تغییرات فازی نمی گردند و لذا اندازه قالب ها ثابت می ماند. همچنین فورستریت به علت دیر گداز بودن و قابلیت قالب گیری، برای تهیه آجر دیرگداز و سفال های سقف ها به منظور

گرفتند. نمونه ها پس از خشک شدن بمدت یک ساعت در شرایط اتمسفر در کوره حرارتی تحت دماهای ۲۵۰، ۴۰۰، ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی سلسیوس قرار گرفتند.

توسط پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. این کار در محدوده $2\theta=4-80^\circ$ و توسط دستگاه پراش پرتو ایکس، Philips مدل XPert انجام پذیرفت. در ادامه تحت شرایط کنترل شده پودرها با آب مقطر مخلوط شده و تحت سوسپانسیون قرار



شکل (۱): تصویر ماهواره ای از رخنمون مجموعه افیولیتی نیریز در گوشه سمت راست بالای تصویر نقشه پراکندگی مجموعه افیولیتی و آمیزه های رنگین ایران (اقتباس از امامی و همکاران [۱۴]) و موقعیت منطقه مورد مطالعه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعات پتروگرافی

بر اساس مطالعات پتروگرافی سنگ منشاء این نمونه ها هارزبورژیت تعیین گردید. این سنگها بطور کامل سرپانتینی شده و تبدیل به سنگ سرپانتینیت شده اند. در این سنگها پاراژنز کانیایی سرپانتین، تالک، منیتیت مشاهده گردید. کانیهای فرومینزین همچون الیوین (فورستریت) یا ارتو پیروکسن (انستاتیت) مشاهده نشدند. در مواردی فقط سودومورفی از این

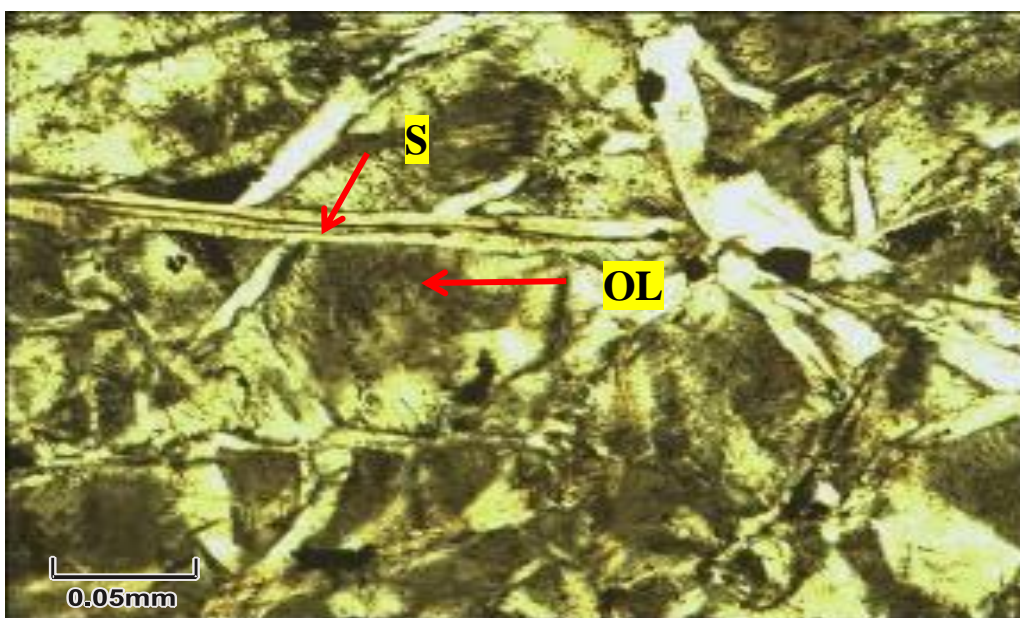
آزمایش آنالیز حرارتی دیفرانسیل و وزن سنجی حرارتی بر روی نمونه ها بمنظور مطالعه تبادلات فازی همراه با افزایش دما و کاهش وزن ناشی از واکنشها توسط دستگاه آنالیز حرارتی NETZSCH مدل STA 409 PC Luxx صورت گرفت. در طی آنالیزها دما از 20°C (دمای آزمایشگاه) تا 1100°C بطور پیوسته افزایش یافته و نرخ افزایش دما 20°C در دقیقه بوده و از ۱۰۰ میلی گرم نمونه برای آنالیزها استفاده شده است.

فازی، نمونه ها در محدوده های حرارتی متفاوت تا یک ساعت در شرایط اتمسفری حرارت داده شدند. در ابتدا آزمایشهای پراش پرتو ایکس بر روی نمونه های طبیعی سرپانتینی مجموعه افیولیتی نیز صورت گرفت و این آزمایشها نشان داد که سرپانتین نوع لیزاردیت مهمترین کانی تشکیل دهنده نمونه است. به منظور بررسی تغییرات کانی شناسی ناشی از واکنشهای حرارتی، آزمایشهای XRD روی نمونه های حرارت دیده انجام شد.

کانیها قابل تشخیص است و در کل سنگ بافت غربالی به خود گرفته است. برخی از ارتوپروکسینها نیز باستیتیزه شده اند و فقط قالبی از آن باقی مانده است. بر اساس طبقه بندی Whittaker (۱۹۷۷) و O'Hanley (۱۹۹۱، ۱۹۹۶) و ویژگیهای بافتی نوع سرپانتین های موجود از نوع لیزاردیت و آنتیگوریت و رگه هایی از نوع کریزوتیل تعیین گردید [۱۵-۱۷] (شکل ۲).

۲-۳- آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)

همانطور که اشاره شد، به منظور بررسی رفتار حرارتی و تغییرات



شکل (۲): تصویری از مقطع میکروسکوپی سرپانتینیت های نیزیز با بافت غربالی و سودومورفهای از الیون (OL) که فقط قالبی از آن باقی مانده و به رشته های سرپانتین (S) دگرسان شده اند (تصویر در نور TL.XPL)

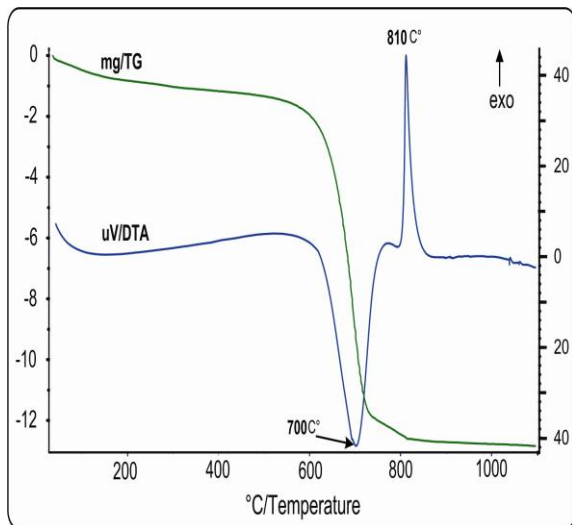
(ایجاد ساختارهای بی نظم) قابل توجهی در نمونه ها دیده می شود (شکل ۳).

۳-۳- آنالیزهای DTA-TG

واکنشهای حرارتی لیزاردیت با افزایش دما، توسعه می یابد. توجه به نتایج آزمایشهای DTA-TG نمونه های لیزاردیت های منطقه مورد مطالعه نشان می دهد که یک پیک آندوترمیک در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس و یک پیک اگزوترمیک در دمای ۸۱۰°C وجود دارد (شکل ۴).

نتایج آنالیزها حکایت از آن دارد که با افزایش دما از مقدار لیزاردیت کاسته می شود، تا آنجا که در دمای ۶۰۰°C، لیزاردیت کاملاً محو شده و دیگر اثری از آن دیده نمی شود. الیون (فورستریت) از این دما شروع به تبلور می کند و با افزایش دما مقادیر آن افزایش می یابد. علاوه بر این مقادیر اندکی انستاتیت (نوعی پروکسن منیزیم دار) نیز در دمای ۷۰۰°C شروع به تبلور می کند. این کانی نیز به عنوان دیرگداز در صنایع مورد استفاده قرار می گیرد. مقادیر تولید این کانی نسبت به فورستریت قابل توجه نیست. مطابق نتایج آزمایشها در ۶۰۰°C آمورفی شدن

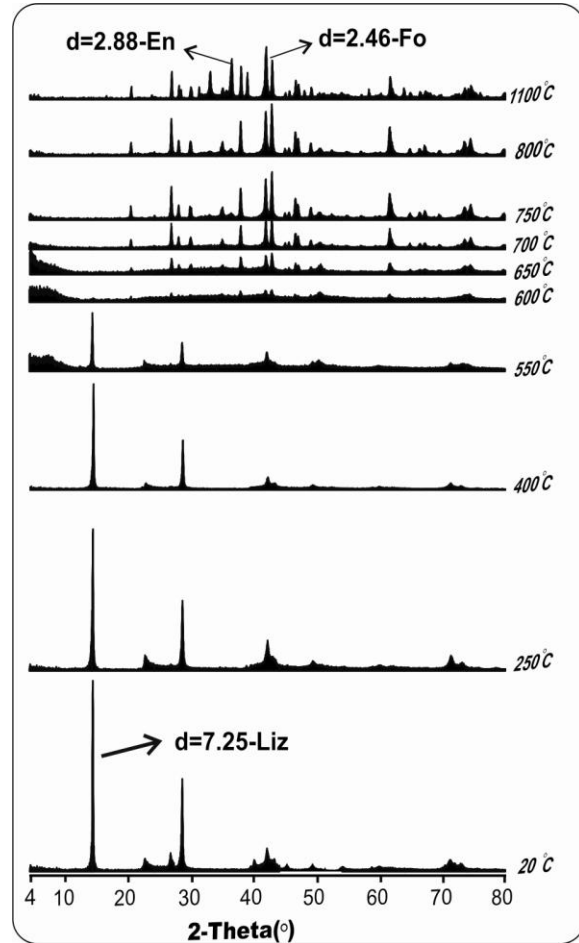
و فورستریت و انستاتیت توسعه پیدا می کنند. اوج تبلور این دو کانی جدید توسط پیک اگزوترمیک 810°C ثبت شده است. تمامی تغییرات کانی شناسی که توسط مطالعات XRD انجام گرفته با آنالیزهای DTA قابل انطباق است. بر اساس نتایج آنالیزهای TG می توان دریافت که نمونه ها در طی این واکنشها، ۱۳ درصد کاهش وزن پیدا کرده اند.



شکل (۴): تصویر نمودارهای DTA-TG مربوط به یک نمونه از لیزاردیت منطقه نیریز.

۴- نتیجه گیری

بر اساس مطالعات فرانک و همکاران در سال ۲۰۰۵ مشخص گردید که لیزاردیت در دمای 600°C (۸۷۳ کلوین) بعد از ۲۷ دقیقه و در دمای 700°C (۹۷۳ کلوین) بعد از ۱۰ دقیقه دچار واپاشی می شود [۱۸]. بر اساس نتایج XRD انجام شده در این مطالعه مشخص گردید که با افزایش دما، به مرور از شدت (Intensity) پیکها در نمودارهای XRD کاسته می شود. بطوریکه در دمای بیش از 550°C ، پیکهای مربوط به کانی لیزاردیت دیگر مشاهده نمی شوند. لذا می توان نتیجه گرفت لیزاردیت تا دمای 550°C هنوز پایداری داشته و از آن به بعد دچار تجزیه شده و در ابتدا فورستریت و سپس انستاتیت تشکیل می شود. در زیر واکنش مربوط در طی هیدروکسیل زدایی لیزاردیت ارائه شده است:



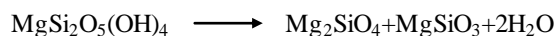
شکل (۳): تصویر بلوک دیاگرام XRD یک نمونه از لیزاردیت منطقه نیریز. در دماهای 20°C ، 250°C ، 400°C ، 550°C ، 600°C ، 650°C ، 700°C ، 750°C ، 800°C و 1100°C در سلسیوس و نتایج آنالیزهای آنها در دماهای یاد شده. =Liz= لیزاردیت، =Fo= فورستریت، =En= انستاتیت

چنانکه در نمودار DTA و TG مشاهده می شود از دمای 20°C تا 150°C آب آزاد نمونه و از دمای 150°C آب جذبی موجود در نمونه از بین رفته و نمونه ها دچار آبدایی می شوند. بر اساس نمودار DTA می توان دریافت که، در محدوده دمایی 550°C تا 700°C ، واکنشهای هیدروکسیل زدایی رخ داده است. این واکنشهای هیدروکسیل زدایی در نتیجه تشکیل فورستریت (Mg_2SiO_4) از لیزاردیت ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) در دمای بالاتر از 600°C می باشد. بر اساس نتایج XRD، لیزاردیت تا دمای 550°C مقاوم بوده و در دماهای بالاتر پایداری آن محدود شده

شدن در دمای 600°C بوقوع پیوسته و موجب تشکیل مقادیر اندکی آب و سیلیس آزاد می‌گردد. با توجه به کاربردهای فراوان الیوین فورستریتی در صنایع مختلف و بالاخص صنعت دیرگداز و با عنایت به فراوانی سنگهای سرپانتینی (بعنوان ماده اولیه تولید فورستریت) در کشورمان، گمان می‌رود روش یاد شده در این مقاله برای تولید الیوین فورستریتی، در مقایسه با روشهای دیگر اقتصادی تر باشد. چرا که برای تولید الیوین فورستریتی با این روش، به دمای و در نتیجه انرژی کمتری نسبت به سایر روشها نیاز بوده و نیز از سنگهای سرپانتینی استفاده شده است. همچنان که ذکر شد، در اغلب مناطق ایران سنگهای سرپانتینی به فراوانی یافت می‌شوند.

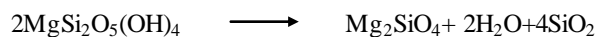
۵- مراجع

- [1] B. Dewaele & S. Simasiku, "An overview of the refractory mineral potential of Zambia", International Geology Reviews, Vol. 44, pp.254-263, 2002.
- [2] G. Effenberg, "Refractory metal systems", Edited by G. Effenberg. Vol. 11. Springer, 2010.
- [3] V. A. Perepelitsyn & E. E. Grishenkov, "A classification of refractories: Properties", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 45, No.5, pp. 324-326, 2004.
- [4] K. L. Song, "In: Refractory Materials. Taiwan Refractory Materials Industry Union", Ceramic Magazine, Taipei, pp. 158-164, 1978.
- [5] T. H. Pan, "A study of MgO-SiO₂ refractory materials". Ceramic Magazine, pp.42-49, 1982.
- [6] M Bradley & T. Hutton. "Overview of Refractory Raw Materials". PT. 2. BASIC", Refractories Engineer, 2011.
- [7] F. A. Harvey & R. E. Birch, "Olivine and Forsterite Refractories in American", Journal of Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 30, No.1, pp. 27-32, 1938.
- [8] A. I. Dmitri, C. Ingrid & L. B. Jean, "Origin of Ferrih lherzolites and wehrlites from Tok, SE Siberia by reactive melt percolation in refractory mantle



لیزاردیت + آب + انستاتیت + فورستریت

نتایج حاصل از آزمایشهای DTA نیز قابل انطباق با نتایج آنالیزهای XRD می‌باشد. آنالیزهای DTA نشان می‌دهند که واکنشهای هیدروکسیل زدایی لیزاردیت از دمای 550°C شروع و تا دمای 700°C ادامه می‌یابد. آزمایشهای پرتو X نشان می‌دهد که در دمای بالاتر از 600°C ، فورستریت ظاهر شده و شروع به رشد می‌کند. دمای 810°C که با پیک اگزوترمیک مشخص شده است، در واقع اوج واکنشهای هیدروکسیل زدایی می‌باشد. عبارت دیگر در این دما، تولید فورستریت از رونق خاصی برخوردار است. نتایج آنالیزهای XRD نشان می‌دهد که از دمای 550°C درجه سلسیوس و همزمان با واپاشی لیزاردیت آمورفی شدن در نمونه دیده می‌شود، که این امر در 600°C بسیار شاخص تر است. از دمای 650°C به بعد (همزمان با ظهور فورستریت)، آمورفی شدن با افزایش دما کاهش می‌یابد. بطوریکه در بالاترین دما (1100°C) کمترین میزان آمورفی شدن (ایجاد ساختارهای بی نظم) و بیشترین شدت پیکها و کریستالینیتی (ایجاد ساختارهای منظم) فورستریت و انستاتیت وجود دارد. آمورفی شدن فرایندی است که در نتیجه آزاد شدن سیلیس در طی واکنشهای حرارتی صورت می‌گیرد [۱۹]. لذا طبق واکنش زیر آمورفی شدن صورت می‌گیرد.



سیلیس + آب + فورستریت

بطور کلی بر اساس نتایج مطالعات XRD، DTA-TG بر روی کانی لیزاردیت می‌توان نتیجه گرفت که این کانی تا دمای 550°C پایدار بوده و واکنشهای آزدایی آن از دمای 100 تا 150°C درجه سلسیوس و واکنشهای هیدروکسیل زدایی آن در محدوده دمایی 550 تا 700°C درجه سلسیوس صورت می‌گیرد. در دمای 600°C ، الیوین (فورستریت) در نتیجه واپاشی لیزاردیت تشکیل می‌گردند. در بین واکنشهای دهیدراسیون و تبلور، آمورفی

- [19] T. Irifune, K. Kuroda, N. Funamori, T. Uchida, Y. Takehito, T. Inoue, & N. Miyajima, "Amorphization of serpentine at high pressure and high temperature", *Scienc.* 272, pp.1468-1470, 1996.
- peridotites", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 150, No.3, pp.335-353, 2005.
- [9] R. E. Birch & F. A. Harvey, "Foresterite and other Megnesium silicates as refractories", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 18, No.1-2, pp.175-176, 1935.
- [10] I. G. Maryasev, L. M. Mikhailovskaya, A. A. Platonov, O. A. Maryaseva & L. D. Bocharov, "Features of chromite ores from different deposits and their effect on the microstructure and properties of periclase-chromite refractories", *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 49, No.1, pp. 17-31, 2008.
- [11] P. Zhu, L. Y. Wang, D. Hong, & M. Zhou, "A study of cordierite ceramics synthesis from serpentine tailing and kaolin tailing", *Science of Sintering*, Vol 44, No.2, pp. 129-134, 2012.
- [12] H. R. Newman, "The Mineral indusTry of Norway, 2006 minerals yearbook", USGS, pp.20.1-20.5, 2008.
- [13] G. A. Afonina, V. G. Leonov & O. N. Popova, "Production of Forsterite Powder Using Sol-Gel Technology", *Glass and Ceramics*, Vol.62, No.7-8, pp.248-252, 2005.
- [14] M. H. Emami, M. M. Sadegi & S. J. Omrani, "Magmatic map of Iran", Scale 1/1,000,000, Geological Survey of Iran, 1993.
- [15] D. S. O'Hanley, "Serpentinites-Records of Tectonic and Petrological History", *Oxford Monographs on Geology and Geophysics*, No.34, 1996.
- [16] D. S. O'Hanley, "Fault-Related phenomena associated with hydration and serpentine recrystallization during serpentinization", *Canadian Mineralogist*, Vol. 29, pp.21-35, 1991.
- [17] F. J. Wicks & E. J. W. Whittaker, "Serpentine textures and serpentinization", *Canadian Mineralogist*, Vol.15, pp.459-488, 1977.
- [18] M. R. Frank, D. J. Earnest, P. A. Candela, A. G. Wylie, M. Wilmot & S. J. Maglio, "Experimental Study of the Thermal Decomposition of Lizardite up to 973K", *GSA Abstracts with Programs*, 2005.