

بررسی دولومیت زفره به عنوان ماده اولیه نسوز و تهیه آجر دولومیت زیرکنیایی

نوشته: خالد طهماسبی پور* و سید محمد پورمعافی**

* سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ایران ** دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم زمین، تهران، ایران

Investigation of Zefreh Dolomite as a Refractory Raw Material and Preparation of Dolomite Zirconia Bricks

By: Kh. Tahmasbi Poor* & M. Poormoafi**

*Geological Survey of Iran, Tehran, Iran

**Shahid Beheshti University, Faculty of Earth Sciences, Tehran, Iran

تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۰۴/۱۳

تاریخ دریافت: ۱۳۸۵/۱۰/۱۹

چکیده

برای انجام این تحقیق از معدن دولومیت زفره نمونه برداری شد. سپس برای شناسایی ماده خام آزمایشهای تجزیه شیمیایی، پراش پرتو ایکس و مطالعات میکروسکوپی صورت پذیرفت. نمونه‌های خام تا ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند که طی آن دولومیت $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$ به دولوما (CaO,MgO) تبدیل شد. برای تهیه نمونه‌های دولومیت زیرکنیایی از زیرکن (ZrSiO_4) (شوروی سابق) و زیرکنا (ZrO_2) (آفریقای جنوبی) استفاده شد. نمونه‌های حاوی درصد مختلفی از زیرکن و زیرکنا تا ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان معین حرارت داده شدند. آزمایشهای تعیین درصد تخلخل ظاهری، وزن مخصوص، پراش پرتو ایکس، استحکام فشاری سرد، مقاومت آبدگیری و مطالعات میکروسکوپ الکترونی (SEM) روی نمونه‌های پخته شده انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که نمونه‌های تهیه شده از زیرکنا نسبت به زیرکن کیفیت بالاتری دارند.

کلید واژه‌ها: دولوما، زیرکنا، استحکام فشاری سرد، مقاومت آبدگیری

Abstract

In this study, samples from Zefreh dolomite mine were characterized by X-ray diffraction and microscopic study. Dolomite samples were heated up to 1700°C to produce doloma. Zircon and zirconia were used for preparation of dolomite – zirconia refractories. Samples containing different contents of zirconia and zircon were heated up to 1600 °C. Apparent porosity, bulk density, X-ray diffraction, cold compressive strength, hydration resistance tests and SEM studies were carried out on the fired samples. Results show that samples containing zirconia have higher quality than samples containing zircon without additives.

Keywords: Doloma, Zirconia, Cold compressive strength, Hydration resistance.

مقدمه

استفاده می‌شود. دولومیت در اثر گرما براساس فرمول $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO, MgO} + \text{CO}_2$ به دولوما با ترکیب CaO, MgO تبدیل می‌شود. فاز CaO موجود در دولوما جاذب رطوبت بوده و براساس واکنش $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ آب می‌گیرد.

دولومیت، کربنات دوگانه کلسیم و منیزیم $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$ و یکی از کانیهای دارای نقطه ذوب بالا (در حدود ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) است. همچنین دارای ویژگیهایی مانند سرویس‌دهی دما بالا، مقاومت بالا نسبت به فرایند خوردگی سرباره و توانایی تشکیل پوشش پایدار در کوره‌های سیمان است. از این لحاظ به عنوان ماده اولیه در تهیه دیرگدازه‌های دولومیستی



نظر کیفیت مطلوبی دارد. برای مطالعه و بررسی ساخت و بافت میکروسکوپی نمونه‌های دولومیتی، مقاطع نازک تهیه شد که شکلهای ۱ تا ۴ نمونه‌های منتخب مطالعه شده را نشان می‌دهد. نتیجه مطالعه میکروسکوپی حضور چهار نسل دولومیت را نشان می‌دهد که عبارت است از: دولومیکرایت با اندازه $16\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$ (شکل ۱)، میکرواسپاریت با اندازه $62\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ (شکل ۲)، دولواسپار با اندازه $62\mu\text{m}$ (شکل ۳) و دولومیت رگه‌ای پرکننده تخلخل یا رگه‌ای به صورت درشت و بی‌شکل (شکل ۴) که خود یک توالی کامل تبلور دوباره را نشان می‌دهد. برای تهیه نمونه‌های دولومیت زیرکنیایی از زیرکنیا و زیرکن استفاده شد که تجزیه شیمیایی و پراش پرتو ایکس آن در جدول ۳ و ۴ آورده شده است.

۲-۲- تهیه نمونه‌های آزمایشگاهی

دولومیت ابتدا تا 1700°C درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا به دولوما تبدیل شود. سپس نمونه‌های مختلفی که حاوی درصد‌های متفاوتی از زیرکنیا و زیرکن (۲ تا ۵ درصد) بوده، یعنی سه گروه نمونه شامل نمونه‌های حاوی زیرکنیا، زیرکن و فاقد هرگونه افزودنی، تهیه شد. برای اتصال بهتر ذرات به یکدیگر، از مقداری رزین استفاده شد. در نهایت، نمونه‌ها در 1600°C درجه سانتی‌گراد در مدت زمان معین حرارت داده شدند.

۲-۳- شرح آزمایش‌های انجام گرفته

به طور کلی، بر روی نمونه‌های آزمایشگاهی پیش از پخت، آزمایش تعیین چگالی خام و پس از پخت آزمایش تعیین وزن مخصوص، درصد تخلخل ظاهری (جدول ۵، نمودارهای ۱ و ۲)، مقاومت آبریزی و استحکام فشاری سرد (جدول ۷ و نمودارهای ۳ تا ۶)، پراش پرتو ایکس (جدول ۶) و مطالعات ریز ساختاری از طریق میکروسکوپ الکترونی (SEM) انجام پذیرفت (شکلهای ۵، ۶، ۷).

نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان می‌دهد که در نمونه‌های فاقد زیرکنیا فقط دو فاز آهک (CaO) به صورت یک زمینه پیوسته و فاز پریکلاز (MgO) به صورت دانه‌های پراکنده در آن وجود دارد. در نمونه‌های حاوی زیرکنیا علاوه بر فازهای آهک و پریکلاز، فاز زیرکنات کلسیم (CaZrO_3) که حاصل واکنش آهک با زیرکنیا در دمای بالاست، حضور دارد. در نمونه‌های حاوی زیرکن، علاوه بر فازهای ذکر شده، فاز سیلیکات تری کلسیم (C_3S) که در اثر واکنش فاز آهک آزاد با سیلیس حاصل شده، حضور دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی حضور این فازها را نشان می‌دهد.

نتایج تخلخل ظاهری و وزن مخصوص نمونه‌های حاوی زیرکنیا بهتر از دو نوع نمونه‌های دیگر است (جدول ۵) بدین دلیل که ضریب انبساط گرمایی

این عمل باعث پایین آمدن مقاومت آبریزی آجرهای دولومیتی می‌شود که خود یکی از معایب این آجرهاست. لذا برای برطرف کردن این عیب باید فاز CaO آزاد موجود در دولوما را به گونه‌ای مهار کرد تا از این واکنش جلوگیری شود. یکی از روشهای مهار، افزودن زیرکنیا به این نوع آجرهاست. فاز زیرکنیا در دمای بالا با فاز CaO وارد واکنش شده و فاز زیرکنات کلسیم را به وجود می‌آورد ($\text{ZrO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaZrO}_3$) که این عمل باعث افزایش مقاومت آبریزی آجرهای دولومیتی می‌شود. آجرهای نسوز دولومیتی، به طور عمده در صنایع آهن و فولاد، سیمان و کوره‌های پخت آهک کاربرد دارد. همچنین در صنعت آهن و فولاد در مبدل‌های فولادسازی، کوره‌های قوس الکتریکی و انواع پاتیل‌های ریخته‌گری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱- زمین‌شناسی منطقه

منطقه مورد مطالعه در ۶۵ کیلومتری شمال خاور اصفهان واقع است. از نظر زمین‌ریخت‌شناسی، سیمای منطقه به طور عمده کوهستانی است. بیشتر ارتفاعات دولومیتی بوده و به طور کلی واحد دولومیت بیشتری بر اثر رورانندی در این منطقه در خط الرأس ارتفاعات دیده می‌شود. قدیمی‌ترین توالی رسوبی منطقه دونین بالایی است که در مجاورت معدن دولومیت زفره واقع شده و سری سنگهای رسوبی آن شامل سنگ آهک، ماسه‌سنگ، سنگ کوارتزی، دولومیت و به مقدار جزئی شیل است. سنگهای رسوبی پرمین بالایی در این منطقه با ماسه‌سنگ شروع و سپس در قسمت بالا به دولومیت تبدیل می‌شود. توده نفوذی موجود در منطقه از نوع بازی و گابرویی است که سری رسوبات متعلق به دونین بالایی را قطع کرده است.

سنگهای رسوبی تریاس در منطقه به صورت دولومیت‌های ستر لایه و از نظر زمانی معادل دولومیت شتری هستند. بر روی دولومیت‌های تریاس بالایی، شیل ارغوانی - تیره ژوراسیک به صورت هم‌شیب قرار دارند که این شیلها معادل سازند شمشک (لیاس) هستند.

۲- مواد اولیه و روش مطالعه

۲-۱- شناسایی مواد اولیه

ابتدا از دولومیت منطقه زفره نمونه‌برداری شد و برای شناسایی نمونه‌های منتخب، آزمایش‌های تجزیه شیمیایی (روش تر) و پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت که نتایج آن در جدول‌های ۱ و ۲ نشان داده است. نتایج نشان می‌دهد که کانی اصلی تشکیل دهنده دولومیت با کمی ناخالصی کلسیت است. همچنین درصد MgO موجود در نمونه نشان می‌دهد که ذخیره دولومیت مورد

بالا برد.
 ۲- مقاومت آبدگیری نمونه‌های دولومیتی حاوی زیرکنیا بیشتر از نمونه‌های حاوی زیرکن و نمونه‌های فاقد زیرکنیا است.
 ۳- استحکام فشاری سرد نمونه‌های دولومیتی حاوی زیرکنیا بالاتر از دو گروه نمونه‌های دیگر است.
 ۴- نمونه‌های دولومیتی حاوی زیرکنیا درصد تخلخل ظاهری پایین‌تر از نمونه‌های دولومیتی حاوی زیرکن و نمونه‌های فاقد زیرکنیا دارند و همچنین میزان چگالی اندازه‌گیری شده نمونه‌ها روندی عکس را طی می‌کند.
 ۵- با توجه به کاربرد اساسی نسوزهای دولومیتی در صنایع و وجود ذخایر دولومیت گسترده با کیفیت بالا و قیمت ارزان در کشور، پیشنهاد می‌شود مطالعات تولید این نسوزها در سطح نیمه صنعتی ادامه یابد.

۴- تقدیر و تشکر

از همکاری‌های آقای دکتر نوربخش و خانم مهندس سعیدی، مدیر بخش تحقیقات نسوز آذر اصفهان و کارشناس ارشد تحقیقات، نهایت تشکر را داریم.

فاز زیرکنات کلسیم، کم‌تر از فاز دی کلسیم سیلیکات و چگالی آن بیشتر است. جدول ۷ نشان می‌دهد که مقاومت آبدگیری نمونه‌های حاوی زیرکنیا بالاتر از دو گروه دیگر یعنی نمونه‌های حاوی زیرکن و فاقد هرگونه افزودنی است. بدین علت که در گروه اول فقط فاز زیرکنات کلسیم حضور دارد و فاز CaO آزاد آن مهار شده است در گروه دوم، علاوه بر آن، فاز دی کلسیم سیلیکات تشکیل می‌شود که خود با رطوبت هوا واکنش می‌دهد و منجر به پایین آمدن مقاومت آبدگیری نمونه‌ها می‌شود. در گروه سوم فاز CaO آزاد حضور دارد که در اثر واکنش با رطوبت هوا زودتر نسبت به نمونه‌های دیگر آبدار می‌شود. همچنین نمونه‌های حاوی زیرکنیا دارای استحکام فشاری سرد بالاتری نسبت به نمونه‌های حاوی زیرکن و نمونه‌های فاقد زیرکنیاست. این موضوع را می‌توان به تخلخل ظاهری و چگالی نسبت داد. چرا که هر چه تخلخل ظاهری پایین و چگالی بالا باشد، نمونه استحکام فشاری سرد بالاتری خواهد داشت.

۳-۴- نتیجه‌گیری

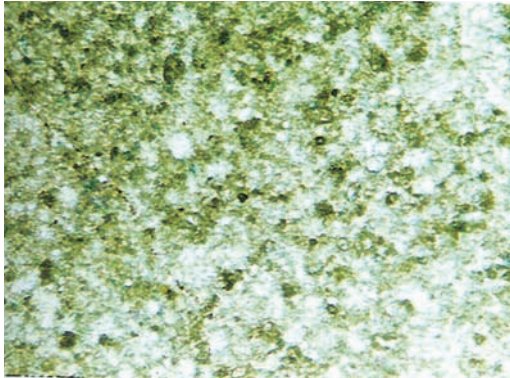
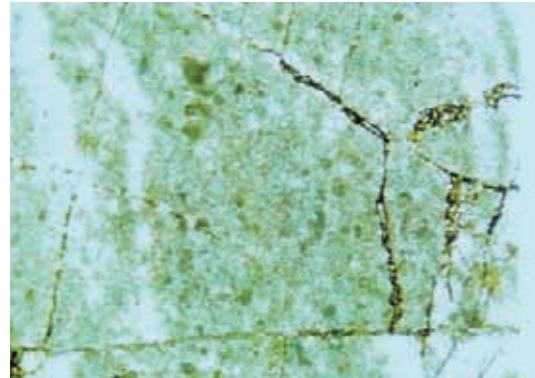
۱- با افزودن زیرکنیا به آجرهای دولومیتی می‌توان مقاومت آبدگیری آنها را

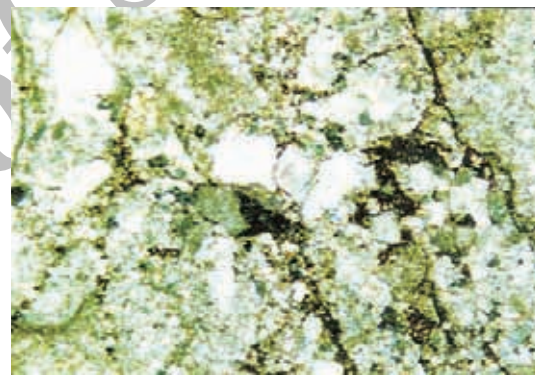
جدول ۱ - تجزیه شیمیایی نمونه‌های دولومیتی معدن زفره

شماره نمونه	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	L.O.I
Z1	۳۰/۳۹	۲۱/۳۴	۰/۰۲	۰/۲۱	۰/۱۴	<۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۷	۴۷/۷۰
Z2	۳۰/۴۵	۲۱/۸۰	۰/۰۴	۰/۲۸	۰/۱۱	<۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۲	۴۷/۱۸
Z3	۳۰/۲۲	۲۱/۸۰	۰/۰۴	۰/۲۸	۰/۱۱	<۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۲	۴۷/۱۸
Z4	۳۰/۸۴	۲۱/۹۴	۰/۰۵	۰/۱۲	۰/۱۴	<۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۴۷/۳۶

جدول ۲ - پراش پرتو ایکس نمونه‌های دولومیتی معدن زفره

شماره نمونه	کانیهای اصلی	کانیهای فرعی	کانیهای کمیاب
Z1	دولومیت	کلسیت	-
Z2	دولومیت	کلسیت	-
Z3	دولومیت	کلسیت	-
Z4	دولومیت	کلسیت	-


 شکل ۲- میکرواسپاریت با بزرگنمایی $\times 25$

 شکل ۱- دولومیکرایت با بزرگنمایی $\times 25$

 شکل ۴- دولومیت رگه‌ای با بزرگنمایی $\times 25$

 شکل ۳- دولواسپار با بزرگنمایی $\times 25$

جدول ۳- ترکیب شیمیایی زیرکینیا (A) و زیرکن (B)

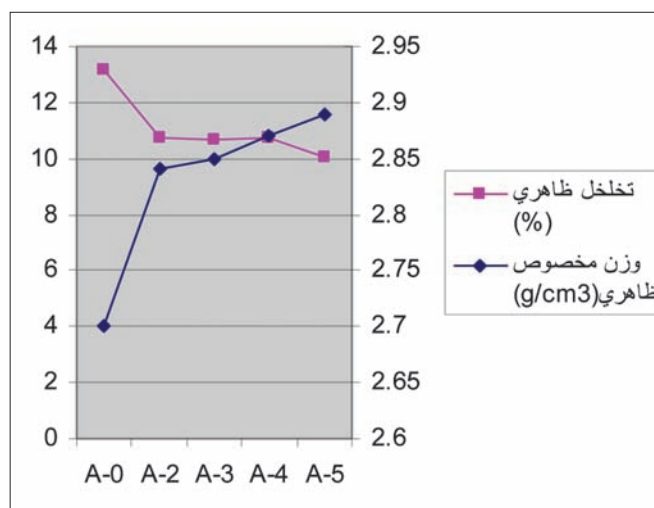
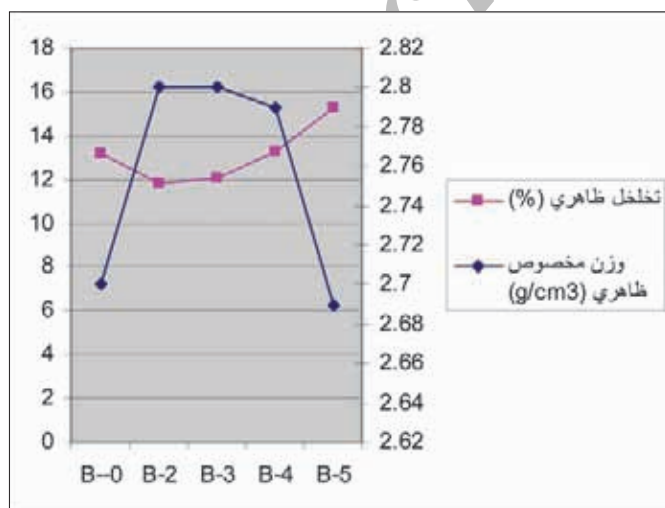
شماره نمونه	ZrO ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ThO ₂
A	۹۹/۳۰	۰/۲۰	۰/۵	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵
B	۵۸/۸۳	۲۳/۲۶	۰/۲۵	۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۱۲	-

جدول ۴- نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس زیرکینیا (A) و زیرکن (B)

کد نمونه	نوع کانی
A	بادلیت (Baddelleyite)
B	زیرکن (Zircon)

جدول ۵ - نتایج آزمایشهای اندازه گیری تخلخل ظاهری و وزن مخصوص کلی A = زیرکینا B = زیرکن

شماره نمونه	چگالی خام g/cm ³	وزن مخصوص کلی g/cm ³	تخلخل ظاهری (%)
A-0	۲/۷	۲/۷	۱۳/۱۴
A-2	۲/۷	۲/۸۴	۱۰/۷۱
A-3	۲/۷	۲/۸۵	۱۰/۷۰
A-4	۲/۷	۲/۸۷	۱۰/۷۱
A-5	۲/۷	۲/۸۹	۱۰/۰۷
B-2	۲/۷	۲/۸۰	۱۱/۸۴
B-3	۲/۷	۲/۸۰	۱۲/۰۹
B-4	۲/۷	۲/۷۹	۱۳/۲۳
B-5	۲/۷	۲/۶۹	۱۵/۲۷



نمودار ۲- نمونه تغییرات تخلخل ظاهری و وزن مخصوص نسوزهای تهیه شده از زیرکن

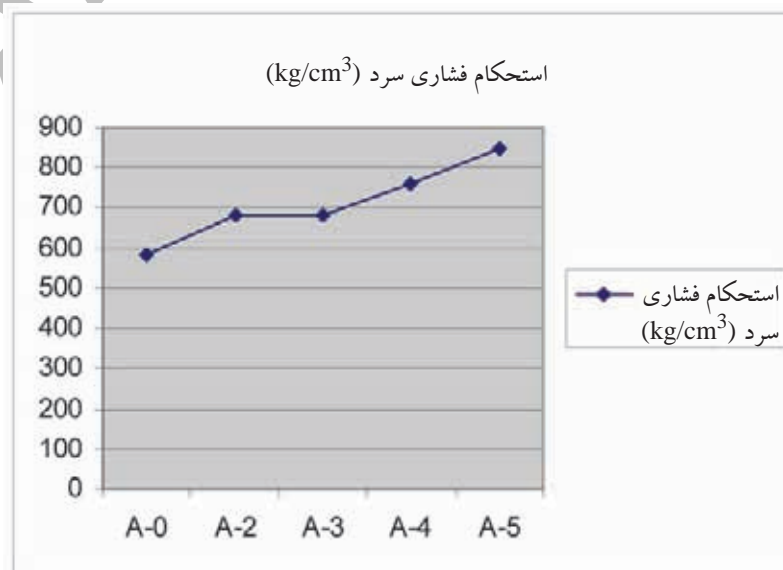
نمودار ۱- نمودار تغییرات درصد تخلخل ظاهری و وزن مخصوص نسوزهای تهیه شده از زیرکینا

جدول ۶ - نتیجه پراش پرتو ایکس نمونه‌های دولومیت- زیرکنیایی حاوی زیرکنیا (A) و زیرکن (B) و نمونه‌های فاقد زیرکنیا (C)

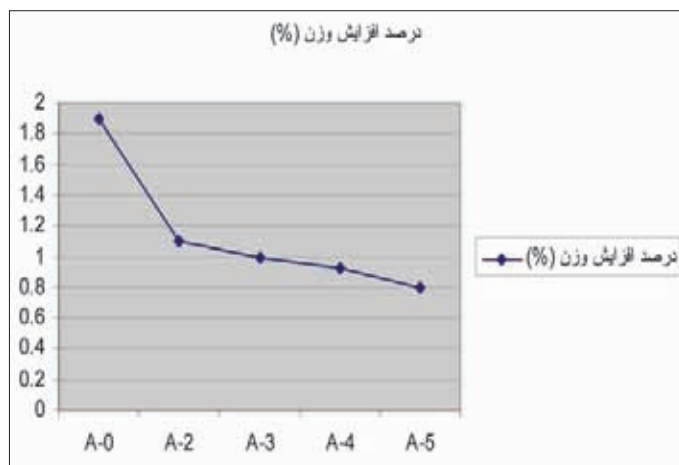
کد نمونه	نوع کانی
A	زیرکنات کلسیم - آهک (CaO) - پریکلاز
B	زیرکنات کلسیم - سیلیکات تری کلسیم (C ₃ S) - پرتلندیت Ca(OH) ₂
C	آهک (CaO) - پریکلاز

جدول ۷- نتایج آزمایش استحکام فشاری سرد و مقاومت آبیگری (درصد افزایش وزن) نمونه‌های دولومیت زیرکنیایی حاوی زیرکنیا (A)، زیرکن (B) و فاقد هر گونه افزودنی (A-0)

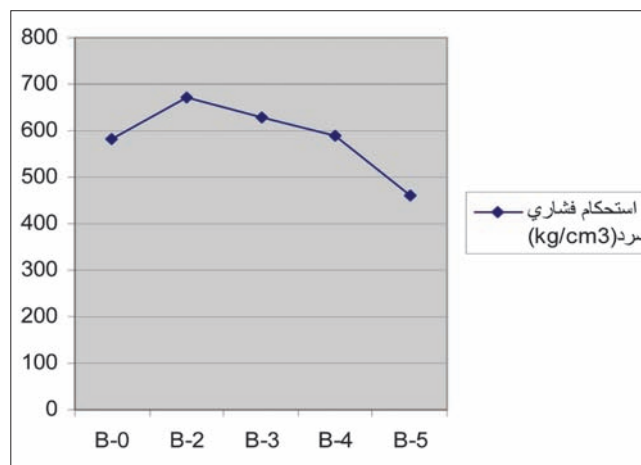
کد نمونه	مقاومت فشاری سرد kg/cm ²	درصد افزایش وزن %
A-0	۵۸۲	۱/۹
A-2	۶۸۳	۱/۱
A-3	۶۸۴	۱
A-4	۷۶۰	۰/۹۲
A-5	۸۴۹	۰/۸۰
B-2	۶۷۰	۱/۲
B-3	۶۳۰	۱
B-4	۵۸۸	۰/۹۵
B-5	۴۶۰	۰/۹



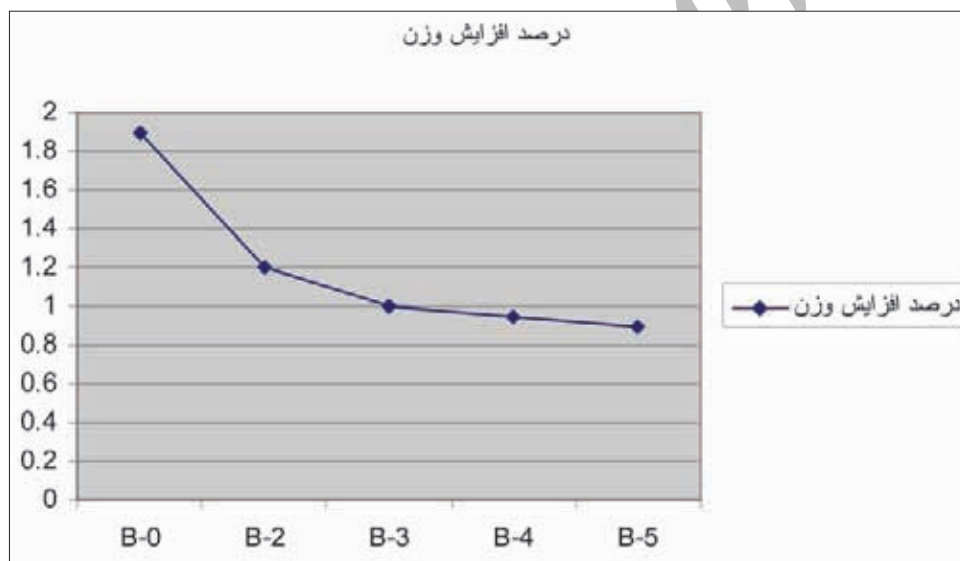
نمودار ۳- نمودار تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه‌های دولومیت زیرکنیایی حاوی زیرکنیا و فاقد زیرکنیا



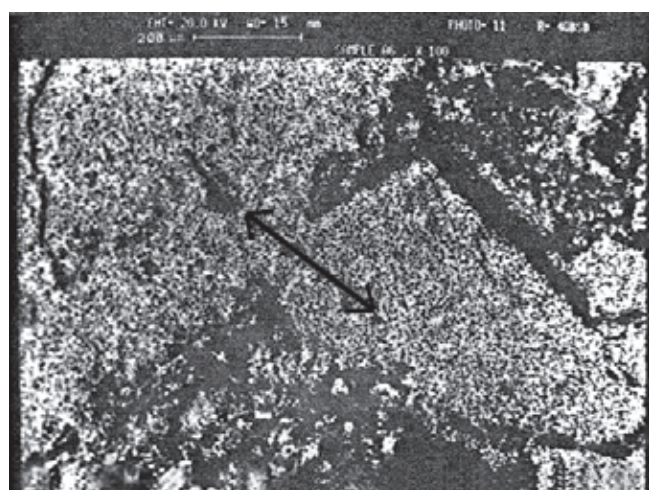
نمودار ۵ - نمودار تغییرات میزان آبگیری (درصد افزایش وزن) نمونه‌های حاوی زیرکنیا و فاقد هرگونه افزودنی



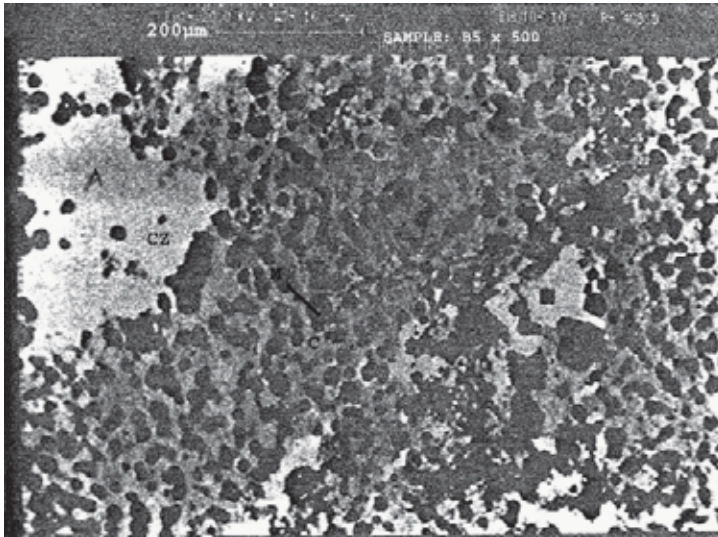
نمودار ۴ - نمودار تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه‌های دولومیت- زیرکنیایی حاوی زیرکن و فاقد هرگونه افزودنی



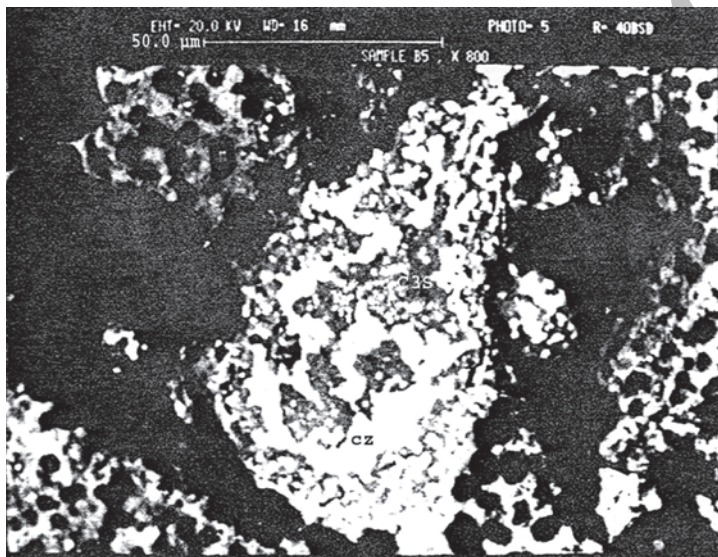
نمودار ۶ - نمودار تغییرات میزان آبگیری (درصد افزایش وزن) نمونه‌های حاوی زیرکن و فاقد هرگونه افزودنی



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی اتصال مستقیم بین دانه‌ها دولوما نمونه دولومیتی فاقد هرگونه افزودنی. این نمونه پس از گرم کردن در 1600°C به علت عدم حضور هر گونه افزودنی فقط دارای فاز دولوما می باشد که از CaO و MgO تشکیل شده است. گرما باعث اتصال دانه‌های دولوما به همدیگر شده است. دولوما = D



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه دولومیتی- زیرکنیایی حاوی زیرکنا. $M =$ پریکلاز، $C =$ آهک (CaO) ، زیرکنات کلسیم $CZ =$ این نمونه در $1600^\circ C$ حرارت داده شده است. بر اثر گرما زیرکنا با قسمتی از آهک وارد واکنش شده و زیرکنات کلسیم تولید شده است.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه دولومیت زیرکنیایی حاوی زیرکن: زیرکنات کلسیم $CZ =$ و $C3S =$ تری سیلیکات کلسیم. در این نمونه به دلیل حضور زیرکن که نسبت به زیرکنا سیلیس بالاتری دارد، پس از حرارت در $1600^\circ C$ علاوه بر زیرکنات کلسیم، تری سیلیکات کلسیم تشکیل می‌شود.

کتابنگاری

رحیمی، ا. و متین، م.، ۱۳۶۸ - تکنولوژی سرامیکهای ظریف، شرکت صنایع خاک چینی ایران
عزیزیان، م. ر.، ۱۳۶۵ - تکنولوژی پخت سیمان، شرکت مهندسی و قطعات سیمان ایران

References

- Chatillon, J.H., Schmidt-Whitly, R.D., 1988- Clean Steel and environment with fired dolomite , Proceedings of International Symposium on Refractories, China, 433-45
- Obst , K.H. & Muenchberi, W., 1378- Mineralogical studies of Dolomite As a Basic refractory material , Inter ceram 225-241
- Wenclawiak, G., Mlaker, G. & Thomas, R., 1988- Basic Production in the modern steelmaking procedd proceedings of International Symposium on Refractories , China , 452-466