

بررسی خواص فیزیکی و مینرالوژیکی بوکسیت معدن شاه بلاغی ناحیه دماوند ایران و امکان سنجی استفاده از آن در کاربردهای دیرگداز

رحیم نقی‌زاده، علی بنی‌طباء و فرزین آریان‌پور

چکیده: در این تحقیق خواص و ویژگی‌های نوعی بوکسیت ایرانی که از معدن شاه بلاغی دماوند در حوالی تهران استخراج می‌گردد با نوعی بوکسیت مرغوب چینی به منظور کاربرد در محصولات دیرگداز مقایسه گردید. ابتدا خواص فیزیکی، شیمیایی، حرارتی، فازی و ریزساختاری بوکسیت خام و زینتر شده در دماهای مختلف، بررسی و سپس نمونه‌هایی با درصد های مختلف کائولن و با استفاده از بوکسیت کلسینه ایرانی و بوکسیت چینی ساخته شد. در نهایت خواص فیزیکی، مکانیکی، فازی و ریزساختاری نمونه‌ها با یکدیگر مقایسه گردید. با توجه به دست‌آوردهای این تحقیق آشکار گردید که بوکسیت حاصل از معدن شاه بلاغی دماوند حاوی مقادیر مناسب آلومینا و اکسیدهای دیگر بوده و نمونه‌های دیرگداز ساخته شده از آن، خواص فیزیکی، مکانیکی و ریزساختاری مناسبی با توجه به نمونه‌های ساخته شده از بوکسیت چینی جهت استفاده در کاربردهای دیرگداز دارا می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: مواد دیرگداز، بوکسیت، کائولن، دماوند، شاه بلاغی

صرفی در صنایع دیرگداز به صورت کلسینه شده عرضه می‌گردد. پایداری حرارتی بوکسیتهای نسوز بستگی زیادی به مقدار آلومینا دارد که دیرگدازترین فاز تشکیل دهنده بوکسیت است. به علاوه نوع و مقدار ناخالصی‌ها بر ترکیب فازی و خواص نهایی بوکسیت کلسینه تاثیر مهمی خواهند داشت [۴]. مقادیر Fe_2O_3 و TiO_2 به عنوان دو ناخالصی مهم به صورت قابل ملاحظه‌ای در بوکسیتهای مختلف متفاوت می‌باشند. اما به طور کلی در بوکسیت‌های مرغوب مقدار Fe_2O_3 باید کمتر از ۲/۵٪ و مقدار TiO_2 کمتر از ۴٪ می‌باشد. از آنجا که بوکسیت ماده‌ای هتروژن است، اگریگیت‌هایی با رنگ‌های مختلف در آن حضور دارد. دانه‌های حاوی مقادیر بالای تیتان در رنگ‌های خاکستری روشن و ترکیبات دارای آهن بالا در رنگ‌های خاکستری تیره تا سیاه یافت می‌شوند [۵].

جدول ۱. مشخصات مینرال‌های اصلی بوکسیت

مشخصات	گیبسیت	دیاسپور	بوهیمیت
ترکیب شیمیایی	[Al(OH) ₃]	[α AlO(OH)]	[γ AlO(OH)]
% Al_2O_3	۶۵/۴	۸۵	۸۵
% H_2O	۳۴/۶	۱۵	۱۵
سیستم کریستالی	منوکلینیک	ارتورومبیک	ارتورومبیک
(g/cm ³)	۲/۴	۲/۳	۲
سختی (موهس)	۳	۷	۴

۱. مقدمه

بوکسیت ماده‌ای طبیعی و هتروژن شامل مینرال‌های هیدروکسید آلومینیوم از قبیل گیبسیت، دیاسپور و بوهیمیت و ناخالصی‌هایی نظری سیلیس، اکسید آهن، اکسید تیتانیوم، کربنات‌ها و بعضی مواد دیگر است. بوکسیت از هوازدگی شیمیایی سنگهای آلومینیوم دار نظری بازالت، نفلین سیانیت و یا رس حاصل می‌گردد و معمولاً پس از برداشت رگه‌های مرغوب معادن و انجام عملیات تغییظ، در صنعت استفاده می‌شود [۱]. به طور کلی بوکسیت به مخلوطی از مینرال‌ها با مقدار Al_2O_3 بیش از ۴۰٪، Fe_2O_3 کمتر از ۳۰٪ و نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بزرگتر از یک گفته می‌شود. مینرال‌های اکسید آلومینیوم که اجزاء اصلی تشکیل دهنده بوکسیت می‌باشند به صورت پلی مورف‌های مختلف مطابق جدول ۱ وجود دارند [۲و۳].

بوکسیت بر اساس نوع کاربرد در پنج دسته عمده ساینده، دیرگداز، شیمیایی، متالورژیکی و سیمانی طبقه‌بندی می‌شود که بوکسیت

تاریخ وصول: ۸۵/۱۲/۲۰

تاریخ تصویب: ۸۷/۵/۱۲

دکتر رحیم نقی‌زاده، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران.
علی بنی‌طباء، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه کاشان.
فرزین آریان‌پور، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران.

arian@iust.ac.ir

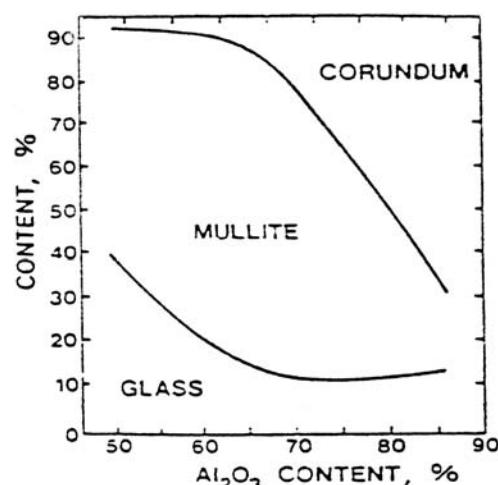
معدن عمدہ بوکسیت دیرگداز در کشورهای چین، برزیل، گویان و جاماییکا قرار دارد. کشور گویان تا اواخر دهه ۷۰ میلادی ۸۵٪ صادرات بوکسیت دیرگداز جهان را در اختیار داشت و هم اکنون بوکسیت کلسینیه این کشور با عنوان RASC به عنوان یک استاندارد شناخته می‌شود. این بوکسیت از نوع گیبیستی با درجه خلوص بالا و مقدار آهن کم می‌باشد. چین در سال ۱۹۹۹ تولید کننده عمدہ بوکسیت دیرگداز در جهان بوده و معدن عمدہ و صادراتی آن بیشتر در ایالتهای Shanxi و Guizhou واقع شده‌اند. بوکسیت‌های چینی بیشتر از نوع دیاسپور و یا دیاسپور-کائولینیتی می‌باشند. بوکسیت برزیل با عنوان MSL نیز از نوع گیبیستی است و دارای فاز مولايت بیشتری نسبت به انواع دیگر بوده و معمولاً در محصولات دیرگداز مونولیتیک مصرف می‌شود. جدول ۲ خواص شیمیایی، مینرالی و فیزیکی مهمترین بوکسیت‌های کلسینه خارجی را نشان می‌دهد [۹].

جدول ۲. خواص شیمیایی، مینرالی و فیزیکی مهمترین بوکسیت‌های کلسینه شده خارجی [۹]

	MSL	RASC	Shanxi
آنالیز شیمیایی (%)			
Al ₂ O ₃	۸۶/۳	۸۸/۵	۸۸/۳
SiO ₂	۹/۳	۶/۵	۶
TiO ₂	۲/۲	۲/۹	۳/۶
Fe ₂ O ₃	۱/۸	۱/۴	۱/۵
CaO + MgO	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۴۵
Na ₂ O + K ₂ O	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۲
آنالیز فازی			
کوراندوم	۶۰	۶۷-۷۰	۶۵-۷۰
مولایت	۳۰-۳۵	۱۵-۲۰	۱۵
تیالیت	۰-۲	۶-۸	۸-۱۰
شیشه	۳-۵	۶-۹	۸-۱۰
خواص فیزیکی			
دانسیته بالک (g/cm ³)	۳/۲۵	۲/۱۶	۳/۲
تخلخل ظاهری (%)	۹/۷	۳/۷۷	۳/۷۶
تفییرات ابعادی (%) در ۱۵۰۰°C	+ ۰/۱	- ۰/۴	- ۰/۳ - ۰/۸

در ایران معدن مهم بوکسیت در دوپلان، بوکان، دهدشت، سمنان، جاجرم و ... واقع شده است. بوکسیت اولین بار در ایران در سال ۱۹۶۶ میلادی در کرمان کشف شد و سپس در سالهای بعد معدن سد فاریاب زاگرس، یزد، سد داریوش شیراز و دوپلان نیز کشف شدند. در سالهای اخیر نیز معادنی چون قشلاق، سیاه رو دبار، جاجرم و دهدشت شناسایی شده اند. به طور کلی در ایران معدن بوکسیت بسیاری کشف شده است که ذخیره تقریبی آنها معادل ۲۵ میلیون تن می‌باشد. با این وجود هم اکنون تولید بوکسیت کلسینه شده در ایران در حدود ۴۵/۰۰۰ تن در سال است. معمولاً بوکسیت‌های ایرانی از فاز اصلی دیاسپور تشکیل شده و سیلیس، آهن و TiO₂

کلسیناسیون بوکسیت در کوره‌های عمودی و یا دوار در دماهای ۱۶۵۰-۱۷۵۰°C صورت می‌گیرد. در دماهای کمتر از ۵۰۰°C هیدرو کسیدهای آلومینیوم و مینرالهای آبدار موجود در سنگ بوکسیت تجزیه شده و اکسید آلومینیوم و متاکائولن تولید می‌کنند. آلمینیات حاصل در ادامه حرارت دادن در ۱۲۰۰ °C به آلمینیای α تبدیل می‌شود. متاکائولن نیز به مولايت و سیلیس آزاد تبدیل می‌گردد. در دماهای بالاتر از ۱۴۰۰°C، سیلیس آزاد شده از واکنش فوق و یا سیلیس موجود در ماده اولیه، با اکسید آلومینیوم واکنش نموده و مولايت ثانویه تولید می‌کند. همچنین مقداری فاز مذاب و تیالیت نیز تشکیل شده و مقداری انقباض در اثر زینتر و نیز رشد کریستالهای کوراندوم روی می‌دهد. در نهایت ریزساختار نهایی شامل کریستالهای کوراندوم، فاز شیشه، تیالیت و مولايت خواهد بود. در شکل ۱ تاثیر میزان Al₂O₃ بوکسیت بر مقدار فازهای کوراندوم، مولايت و شیشه نمایش داده شده است. افزایش فاز مولايت موجب افزایش مقاومت به شوک حرارتی و خواص تیالیت تاثیرات منفی بر خواص خواهد داشت [۶]. فاز مولايت دارای قابلیت حل کردن ترکیباتی نظیر FeO₂ و TiO₂ به ترتیب تا ۳/۳ و ۱/۲ در شبکه خود به صورت محلول جامد بوده و در نتیجه افزایش این فاز باعث کاهش اثرات مضر ترکیبات فوق خواهد گردید. همچنین اگر نسبت Al₂O₃/SiO₂ بیش از ۲/۵ و یا مقدار Al₂O₃ بیش از ۶۵٪ باشد فاز کوراندوم فاز غالب خواهد بود که توسط فاز زمینه‌ای حاوی مولايت، تیالیت، ترکیبات آهن و فاز شیشه اتصال می‌یابد. به طور کلی حضور فاز مولايت موجب می‌گردد که مقاومت به شوک حرارتی، دیرگدازی، استحکام مکانیکی و مقاومت خزشی گرم محصول بهبود یابد [۷]. کیفیت بوکسیت کلسینه شده برای مصرف به صورت اگریگیت دیرگداز از اندازه‌گیری خواص فیزیکی نظیر دانسیته بالک، درصد تخلخل باز و خواص مینرالی و ریزساختاری نظیر نوع، درصد، نحوه توزیع فازهای مختلف و نیز آنالیز شیمیایی معین می‌گردد [۸].



شکل ۱. اثر میزان Al₂O₃ در بوکسیت بر فازهای حاصل از کلسیناسیون [۶]

سپس با رعایت اصول نمونه برداری مناسب، مقداری نمونه از بوکسیت خام جهت انجام آنالیزهای فازی، ریز ساختاری و حرارتی انتخاب گردید. پس از آن بوکسیت خام دانه بندی شده، جهت انجام عملیات کلسانیاسیون و پخت درون ساگارهای سرامیکی ریخته شده و در کوره الکتریکی در دمای 1450°C به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد. در ادامه عبارت بوکسیت کلسینه شده ایرانی اشاره به بوکسیت شاه بلاگی زینتر شده در دمای 1450°C به مدت ۶ ساعت خواهد داشت. سپس کلوخه های حاصل مجدداً خردایش و دانه بندی گردید و نمونه هایی از آن جهت انجام آنالیز شیمیایی تر انتخاب و نتایج آنالیز در جدول ۴ گزارش شده است. از طرفی به منظور بررسی تعییرات فازی بوکسیت خام در اثر زینتر در دماهای مختلف، مقداری از بوکسیت خام در دماهای 1200 ، 1400 ، 1600 و 1750°C هر یک به مدت ۲ ساعت زینتر شدند. سپس نمونه ها آسیاب شده و مورد آنالیز پراش اشعه X قرار گرفتند.

همچنین به منظور مقایسه، نوعی بوکسیت چینی کلسینه که در بسیاری از کارخانجات دیرگذار ایران استفاده صنعتی دارد نیز انتخاب گردید. بوکسیت چینی انتخاب شده نیز مورد آنالیزهای اشعه X و شیمیایی تر قرار گرفت که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۴ گزارش شده است. در جدول ۵، خواص فیزیکی اگریگیتهای بوکسیت چینی و ایرانی با یکدیگر مقایسه شده است.

جدول ۶ نتایج حاصل از تست دیرگذاری (PCE) اگریگیتهای بوکسیت شاه بلاگی و چینی را که مطابق با استاندارد ASTM گیری شده است، نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، کلیه بوکسیت های مورد مطالعه دمای دیرگذاری بالاتری از مخروط 19 زگر که معادل دمای 1520°C می باشد را دارا می باشند.

بالایی دارند که با فرآوری مناسب می توان به بوکسیت های مناسب برای کاربردهای دیرگذار دست یافت. آنالیز شیمیایی تعدادی از مهمترین معادن بوکسیت ایران در جدول ۳ آمده است [۱۱ و ۱۰]. از نظر تجاری دیرگذارهای آلومینا بالا بر اساس درصد آلومینا طبقه بندی می شوند. در تولید آجرهای آلومینا بالا با $75\%-90\%$ Al_2O_3 اغلب از بوکسیت کلسینه شده به عنوان ماده اولیه استفاده می شود.

آجرهای بوکسیتی ارزان قیمت بوده و به دلیل خواص مطلوب نظیر مقاومت مناسب به شوک حرارتی، فرسایش و خوردگی، کاربردهای بسیاری را در پاتیلهای صنعت فولاد، سقف کوره قوس الکتریکی و کوره های ذوب آلومینیوم، شیشه و زباله سوز پیدا کرده اند. این محصولات به دو صورت باند سرامیکی و باند شیمیایی تهیه می شوند. آجرهای باند سرامیکی معمولاً با پرس خشک مخلوط بوکسیت کلسینه و بایندر رسی و سپس زینتر در دماهای $1500-1550^{\circ}\text{C}$ تولید می شوند [۱۲]. در این تحقیق خواص فیزیکی و میزوالوژیکی بوکسیت حاصل از معن شاه بلاگی واقع در ناحیه دماوند در نزدیکی شهر تهران بررسی و سپس کاربردهای آن در ساخت نمونه های دیرگذار با نوعی بوکسیت دیرگذار مرغوب چینی مقایسه می گردد.

۲. روش تحقیق

برای انجام این تحقیق ابتدا مقدار تقریبی 20 کیلوگرم سنگ معن بوکسیت از رگه های نسبتاً مرغوب معن شاه بلاگی دماوند انتخاب گردید. سپس سنگ های انتخاب شده با استفاده از سنگ شکن فکی و آسیاب چکشی خرد و دانه بندی گردیده تا اندازه تقریبی ذرات به کمتر از 5 میلی متر تبدیل گردد.

جدول ۳. آنالیز شیمیایی تعدادی از معادن بوکسیت ایران [۱۱]

L.O.I	K_2O	Na_2O	MgO	TiO_2	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	
۱۳/۶۵	۰/۶۷	-	۱/۰۶	۷/۷۲	۱/۶۵	۷/۹۸	۹/۱۱	۵۴/۷۸	جاجرم
۱۴/۵۹	-	۰/۵۴	۰/۳۷	۱/۳۵	۴/۲۲	۱۲/۷	۱۰/۳	۵۶/۱۱	دهدشت
۹/۵۱	۰/۲۴	۰/۱۲	۱/۱۱	۴/۵۷	۱/۲۵	۲۳	۱۵/۴	۴۴/۴۱	بزد
۱۱/۹۸	۰/۰۵	۰/۱۴	۰/۳۴	۲/۳۲	۲/۳۲	۲۷/۲۱	۵/۴۳	۴۸/۵۴	بوکان
۱۰-۱۲	-	-	-	۱-۲	۲-۳	۲-۳	۱۵	۶۰-۶۵	نیلچیان
۱۳-۱۵	-	-	-	۱۰-۱۲	۶	۱/۵	۳/۵-۵	۶۵-۷۰	سمنان

جدول ۴. آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در ساخت نمونه ها

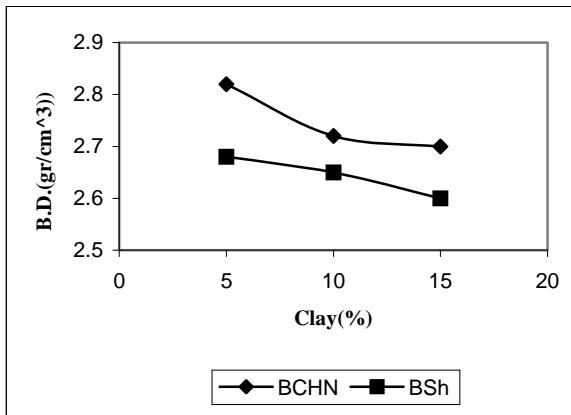
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	MgO	L.O.I
بوکسیت شاه بلاگی کلسینه شده	۶۹/۸	۱۲/۹	۲/۲	۱۲/۷	۰/۱۹	۰/۱۲	۰/۶۵	۰/۱۲
بوکسیت چینی	۸۲/۹	۹/۰۶	۲/۴۱	۴/۵۲	۰/۳۵	۰/۱۸	۰/۱۲	۰/۱
کانولن CC31	۳۶/۳	۴۷/۸	۰/۹	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۲	۱۳/۲

گرمایش $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$ در کوره الکتریکی انجام گردید. سپس از نمونه‌های ساخته شده خواصی نظیر دانسیته بالک (BD)، استحکام فشاری سرد (CCS)، تغییرات انبساط خطی (PLC) و شوک حرارتی (TSR) از حداقل ۵ نمونه از هر فرمولاسیون اندازه‌گیری و میانگین نتایج در نمودارهای ۲ تا ۵ گزارش شده اند.

نمونه‌هایی که بهترین مقاومت به شوک حرارتی و استحکام را از خود نشان دادند مورد بررسی‌های فازی و ریزاساختاری قرار گرفتند. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری تغییرات ابعاد خطی نمونه‌ها، با محاسبه میانگین تغییرات قطر نمونه پس از پخت انجام گرفت. مقاومت به شوک حرارتی نمونه‌ها با رساندن دمای آنها به 105°C و سپس به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتن در هوای محیط و به دنبال آن ۱۵ دقیقه نگهداری در محیط کوره و در نهایت تکرار این مرحله تا سه مرتبه دیگر و سپس اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد انجام شد.

خواص فیزیکی اگریگیتها و نمونه‌ها (دانسیته بالک، تخلخل ظاهری و درصد جذب آب) مطابق استاندارد ASTM C20-97 و استحکام فشاری سرد (CCS) با استفاده از دستگاه استحکام سنج مکانیکی مدل Schenck (Schenk) مطابق استاندارد (ASTM C133-97) اندازه‌گیری شد.

شناسایی فازهای مینرالی موجود در نمونه‌ها با استفاده از روش آنالیز پراش اشعه X (XRD) و دستگاه X-Ray Philips Xpert و بررسی‌های ریزاساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM+EDS) و دستگاه Cambridge 360 انجام گردید. آنالیزهای شیمیایی با استفاده از روش آنالیز شیمیایی‌تر و نیز آنالیز فلوروسانس اشعه X (XRF) با استفاده از دستگاه Philips PW 1480 انجام شد. آزمایشات آنالیز حرارتی TG با استفاده از دستگاه Shimadzu 50 و آنالیزهای DTA با استفاده از دستگاه Netzsch



شکل ۲. منحنی تغییرات دانسیته بالک نمونه‌های حاوی بوکسیت شاه بLAGI (BSh) و بوکسیت چینی (BCHN) با افزایش درصد کائولون

جدول ۵. مقایسه خواص فیزیکی اگریگیتهاي بوکسیت کلسینه ايراني و چيني

	دانسیته کلی (gr/cm³)	جذب آب (%)	تخلخل ظاهري (%)
بوکسیت چینی	۳/۱۲	۴/۵	۸/۷
بوکسیت شاه بلاغي	۲/۷۱	۶	۸/۷۵

جدول ۶. نتایج حاصل از اندازه‌گیری دیرگذازی (PCE) اگریگیتهاي بوکسیت

شماره مخروط	PCE (°C)	نوع بوکسیت
۳۳	۱۷۳۰>	بوکسیت شاه بلاغي
۳۴	۱۷۵۰>	بوکسیت چیني

جدول ۷. توزيع دانه‌بندی اگریگیتهاي بوکسیت کلسینه جهت ساخت نمونه‌های دیرگذاز

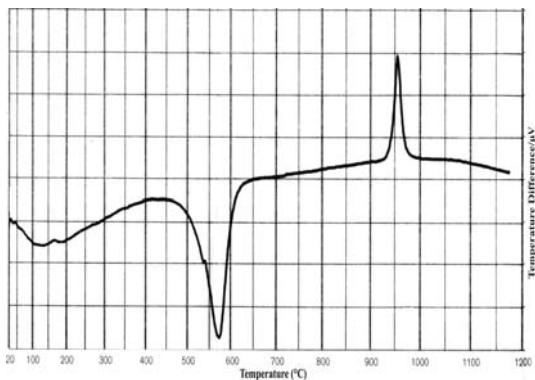
بوکسیت	اندازه مش الک	درصد وزني
	۳۰-۱۸	۴۵
کائولون	۷۰-۳۰	۱۰
	<۷۰	۴۵
CC31	<۷۰	۵-۱۰-۱۵
آب + چسب آلي	-	۱۰

در ادامه به منظور مقایسه خواص دیرگذازهای ساخته شده از بوکسیتهاي کلسینه شده ايراني و چيني، با توجه به منابع مطالعاتي و بررسی نمونه‌های داخلی و خارجي موجود، فرمولاسیون نوعی آجر دیرگذاز بوکسیتی تهيه و خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های مختلف ساخته شده با يكديگر مقایسه گردید.

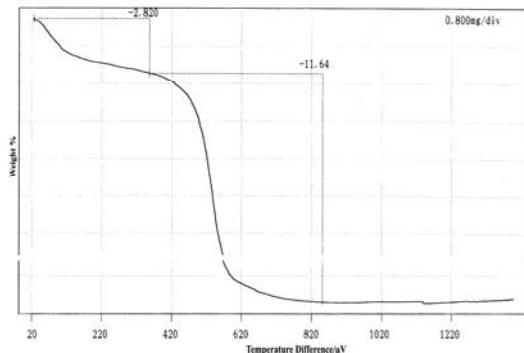
بدین منظور ابتدا هر کدام از بوکسیتها مطابق جدول ۷ دانه‌بندی شده و با کائولون CC31 در درصدهای ۱۰، ۵ و ۱۵ به همراه ۳۶٪ درصد آب مخلوط و هموزن گردیدند. کائولون مزبور در حدود ۹۸٪ مينرال کائولينيت داشته و مقدار آلوميناي آن نيز کلسینه کردن حدود ۴۵٪ مي باشد. مقدار عنصر قليالي آن نيز بسيار اندک بوده و از آن به عنوان بایندر جهت بهبودي پرس پذيری و همچنان ايجاد استحکام خام و تشکيل فاز مولait در زمينه استفاده می شود.

سپس فرمولاسیون‌های تهيه شده، توسط پرس هيودرليک دو محوره به صورت قرصهای استوانه‌ای شکل در ابعاد ۶cm×6cm و با فشار نهايی 700 kgf/cm^2 پرس گردیدند. پس از آن عملیات خشک کردن نمونه‌ها در دماي 150°C به مدت ۲۴ ساعت و عملیات پخت در دماي 1450°C و ۵ ساعت نگهداري در دماي ماکزيم و سرعت

بوکسیتهای ایرانی و چینی عمدتاً از نوع دیاسپور کائولینیتی هستند، دهیدراسيون آنها در فرآيند کلسیناسيون منجر به افت وزني در حدود ۱۰٪ ميگردد. در حاليكه اين امر در مورد بوکسیتهای آمريکاي لاتين که از نوع گيبسيتي هستند در حدود ۳۰٪ است. در منحنى TG (شکل ۷) در مجموع ۱۴/۴۶ درصد افت وزني برای بوکسیت ايراني مشاهده ميگردد. در منحنى DTA، ابتدا يك پيك گرمگير پهن از حوالى دماى ۲۵ تا ۴۰°C ۴۰۰ mV موجود است که مربوط به خروج رطوبت و گرووهای اتصال شيميايي هيدروكسيلها است. با توجه به اينكه اين بوکسیت از نوع دیاسپور کائولینيتی است (شکل ۹)، در منحنى DTA دو پيك گرمگير دیگر در حوالى دماى ۵۶۵ و ۶۱۰°C و يك پيك گرمزا در دماى ۵۶۵°C مربوط به دیاسپور و پيكهاي گرمگير ۶۱۰ و گرمزاي ۹۸۰°C مربوط به کائولينيت است.

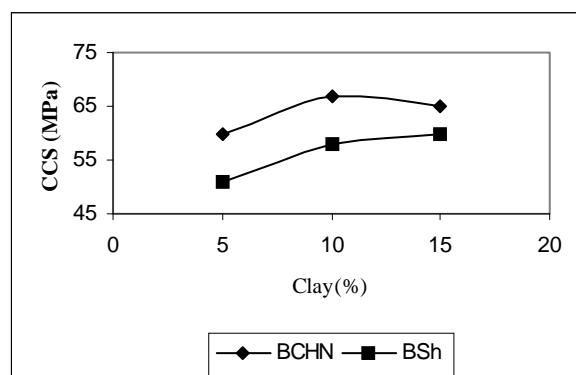


شکل ۶. منحنى آنالیز حرارتی (DTA) حاصل از بوکسیت شاه بLAGI خام

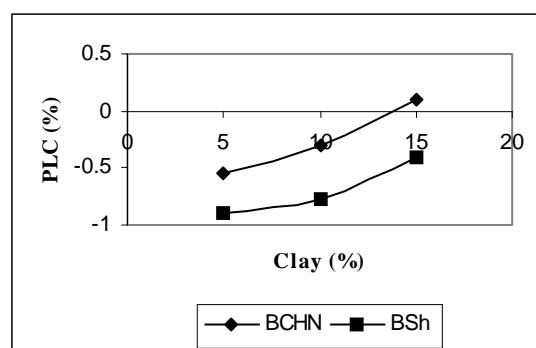


شکل ۷. منحنى تغييرات وزنى در اثر حرارت (TG) حاصل از بوکسیت شاه بLAGI خام

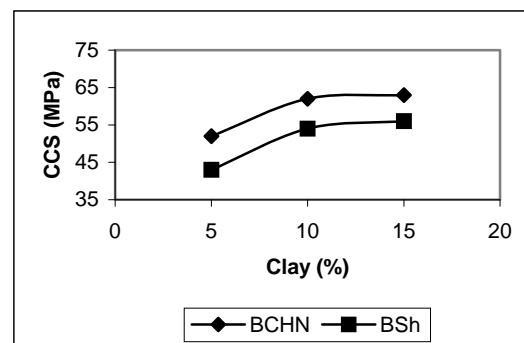
دياسپور در حوالى ۶۰۰°C دهيدراته شده و به آلومينا تبديل مىشود. واكنش تبديل متاكائولن به اسپينيل آلومينا سيليكاتي و سيليس آزاد نيز با توجه به منحنى DTA در دماى ۹۸۰°C روی دهد. در ۱۲۰۰°C تشكيل كريستالهاي كوراندوم و مولايit اوليه روی داده و در دماهای بالاتر از ۱۴۰۰-۱۵۰۰°C تشكيل فاز مولايit



شکل ۳. منحنى تغييرات استحکام فشاری سرد نمونههای حاوي بوکسیت شاه بLAGI (BSh) و بوکسیت چيني (BCHN) با افزایش درصد کائولن



شکل ۴. منحنى تغييرات انبساط خطی نمونههای حاوي بوکسیت شاه بLAGI (BSh) و بوکسیت چيني (BCHN) با افزایش درصد کائولن



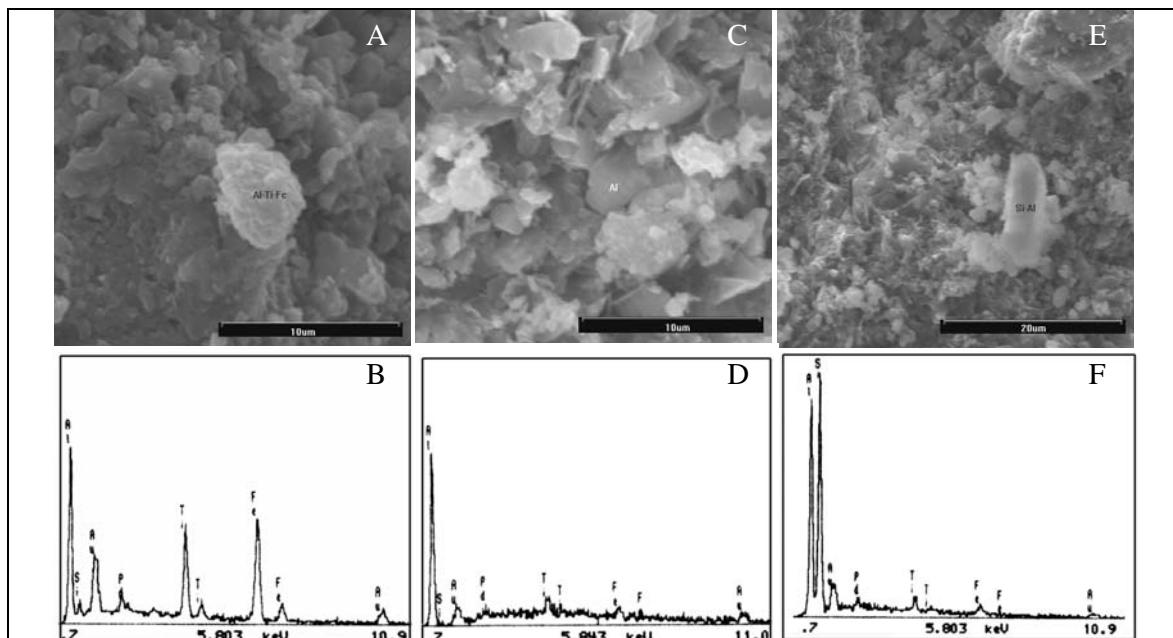
شکل ۵. تغييرات استحکام در اثر شوک حرارتی نمونههای حاوي بوکسیت شاه بLAGI (BSh) و بوکسیت چيني (BCHN) با افزایش درصد کائولن

۳. نتائج و بحث

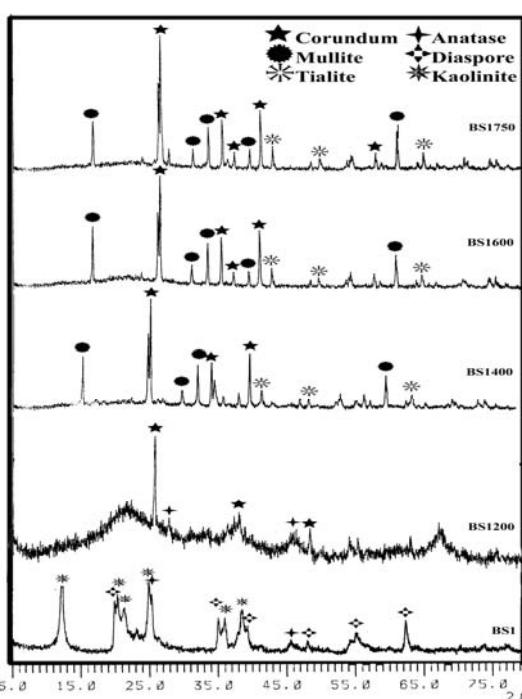
شکلهای ۶ و ۷ منحنیهای آنالیز حرارتی DTA و TG حاصل از بوکسیت شاه بLAGI خام را نشان می‌دهد. با توجه به اينکه

می‌دهد. در این شکل با توجه به آنالیزهای EDS مربوطه می‌توان ذرات غنی حاوی عناصر Ti و Fe (تصویر A)، ذرات دیاسپور (تصویر C) و ذرات رس آلومینو سیلیکاتی (تصویر E) را مشاهده نمود.

ثانویه کامل می‌شود. به طور کلی در مورد بوکسیت‌های دیاسپور کائولینیتی می‌توان گفت که قابلیت زینترپذیری آنها بستگی به مقدار آلومینا دارد و هرچه ترکیب بوکسیت به مولایت نزدیکتر باشد، زینتر کردن آن مشکل است. شکل ۸ ریزساختار بوکسیت خام را در حالت طبیعی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشان



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رو بشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات مختلف موجود در بوکسیت شاه‌بلاغی خام



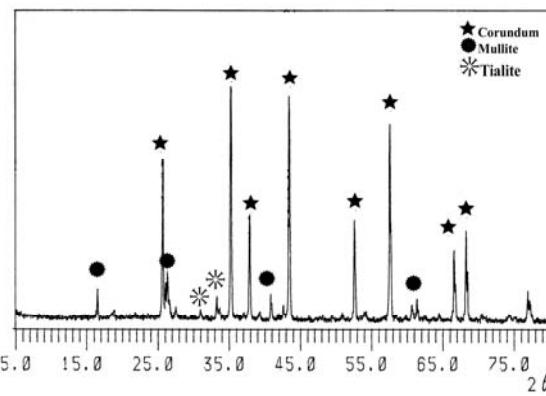
شکل ۹. مقایسه الگوهای پراش اشعه X حاصل از بوکسیت شاه‌بلاغی در حالت خام و پس از زینتر در دماهای مختلف

شکل ۹ الگوهای پراش اشعه X بوکسیت ایرانی را در حالت خام و پس از پخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، در این نوع بوکسیت دو فاز دیاسپور و کائولینیت همراه با فاز آناتاز (با توجه به حضور مقدار زیاد TiO_2) وجود دارند. در دمای $1200^{\circ}C$ احتمالاً در اثر تبدیل اسپینل آلومینو سیلیکاتی به مولایت که همراه با آزاد شدن مقداری فاز سیلیسیم آمورف می‌باشد و همچنین ذوب شدن برخی از ناخالصی‌ها، میزان فاز سیلیسیم آمورف زیاد شده است.

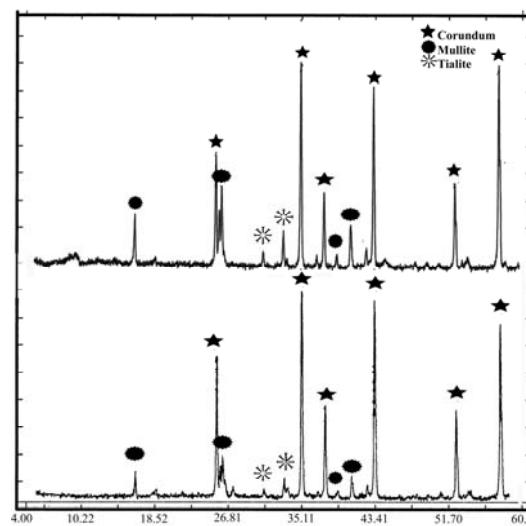
همانگونه که در شکل ۹ ملاحظه می‌گردد منحنی پراش اشعه X حاصل از نمونه زینتر شده در دمای $1200^{\circ}C$ به علت داشتن مقادیر بالایی از فاز شیشه به صورت پهن و گستردۀ در آمده و با منحنی‌های حاصل از سایر نمونه‌ها که عمدتاً از فازهای کریستالی تشکیل شده اند متفاوت است.

با افزایش دما تا $1400^{\circ}C$ ، واکنشهای تشکیل مولایت کامل شده و اکثر فازهای شیشه مصرف می‌شوند. در این دما حضور فازهای کوراندوم، مولایت و تیالیت قبل ملاحظه است. در نهایت با افزایش دما تا 1600 و $1750^{\circ}C$ ، موقعیت پیکها چندان تغییری نکرده و فقط شدت بعضی از پیکها افزایش یافته است.

شرايط کاربردي خواهد گردید. بنابراین انجام عمليات کلسيناسيون مناسب باعث رسيدن به مقادير تخلخل و دانسيته مورد نظر در بوکسيتها خواهد گردید. همچنان ميزان تخلخل محصول نهاي علاوه بر تخلخل و دانسيته اگريگيتها، به شكل دانه‌ها، دانه بندی و فشار پرس نيز وابسته است. در مورد نمونه هاي ساخته شده از بوکسيت کلسينه شده شاه بلاغي، به علت دمای کلسيناسيون پايين، شرايط خرد کردن خاص و در نتيجه نامناسب بودن شكل دانه (که ناشی از شرايط توليد آزمایشگاهي بوکسيت کلسينه می باشد) و نيز مقدار کمتر آلومينا، مقادر دانسيته نمونه هاي ساخته شده از بوکسيت کلسينه شده شاه بلاغي نسبت به نمونه هاي چيني کمتر می باشد. افزودن کائولون از يك طرف به علت تفاوت زياد دانسيته آن با بوکسيت، موجب کاهش دانسيته محصول و از طرف ديگر در اثر بهبود فشردگي به دليل ريز دانه بودن و داشتن پلاستيسите مناسب، باعث افزایش دانسيته آن می گردد. همچنان در اثر روی دادن واکنشهای حرارتی کائولون و تشکيل مولايت ثانويه، به دليل ساختار بازتر اين فاز نسبت به کوراندوم و انبساطي بودن واکنش تشکيل آن، افزایش فاز مولايت در اثر افزایش درصد کائولون، هم زمان باعث کاهش نسبی دانسيته، افزایش تخلخل و نيز افزایش استحکام فشاری سرد می گردد. اين مطلب در مورد منحنی شکل ۳ نيز برقرار است. در اين منحنی که تغييرات استحکام فشاری سرد نمونه هاي ساخته شده از بوکسيت کلسينه شاه بلاغي و چيني را با افزایش درصد رس نشان می دهد، ملاحظه گردد که با افزایش درصد رس و در نتيجه افزایش تشکيل فاز مولايت و نيز بهبود فرایند زينتر، استحکام نمونه ها افزایش می يابد. شکل ۴ تغييرات ابعادي خطی نمونه هاي ديرگداز را با افزایش درصد رس نشان می دهد. تغييرات خطی ابعادي دارای اهمیت بسیاری به هنگام کاربرد می باشد. به طور کلي برای يك بوکسيت نسوز، داشتن انقباض پایین و در برخی موارد اندکی انبساط مطلوب می باشد. بوکسيتهاي دارای مقادر بالايي فاز مولايت هستند، به هنگام حرارت دادن مجدد به لحظ حجمي پايدارند و يا اندکي تمایل به انبساط دارند. اين مساله از آنچه ناشي می شود که انبساط حاصل از ادامه تشکيل و رشد کريستال هاي مولايت ثانويه از فاز شيشه و کوراندوم، ادامه فرایند زينتر در حضور فاز مایع را دشوار می کند. همانطور که در منحنی فوق نيز قابل مشاهده است، با افزایش درصد رس در دو نمونه ايراني و چيني و در نتيجه افزایش تشکيل مولايت، مقدار انقباض کاهش می يابد. حتی نمونه ساخته شده از بوکسيت چيني حاوي ۱۵ درصد رس نيز مقداری انبساط از خود نشان داده است. شکل ۵ تغييرات استحکام نمونه هاي ساخته شده را پس از اعمال شوك حرارتی نشان می دهد.



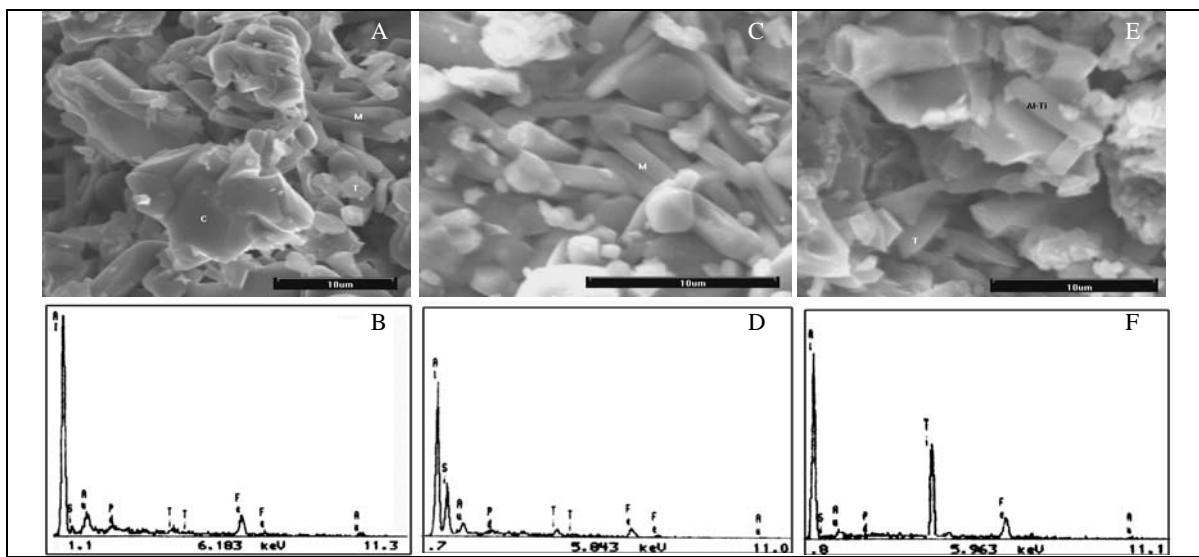
شکل ۱۰. الگوی پراش اشعه X حاصل از بوکسيت چيني



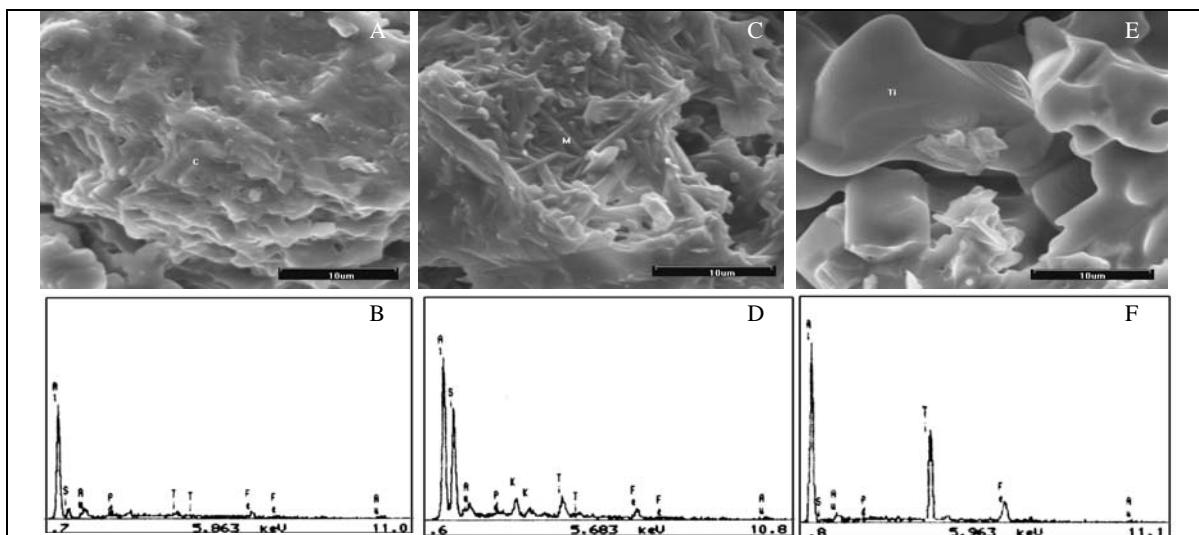
شکل ۱۱. مقایسه الگوهای پراش اشعه X نمونه های ساخته شده از بوکسيت ايراني (بالا) و چيني (پايين) دارای بهترین استحکام و شوك پذيری

شکل ۱۰ نيز الگوی XRD بوکسيت کلسينه شده چيني را نشان می دهد. در اين نمونه نيز حضور فازهای کوراندوم و مولايت قابل ملاحظه است. هر چند که به علت وجود مقادر اندک TiO_2 در اين نمونه (جدول ۴) پيكهای فاز تialiit هر چند که وجود دارند، چندان قابل تشخيص نيسند. پس از شناسايي خواص و رفتار بوکسيتهاي ايراني و چيني، در ادامه به بررسی خواص و ويزگي های نمونه های ديرگداز ساخته شده از اين دو نوع بوکسيت پرداخته می شود.

شکل ۲ تغييرات دانسيته بالک نمونه های حاوي بوکسيتهاي ايراني و چيني را با افزایش درصد رس پس از پخت در دمای $1450^{\circ}C$ نشان می دهد. به طور کلي دانسيته بالک بوکسيتهاي کلسينه ديرگداز در حدود $2-3/2 gr/cm^2$ می باشد. همچنان دانسيته نهايی بوکسيتها تابعی از فازهای مينرالی تشکيل دهنده آنها بوده و با افزایش مقدار آلومينا افزایش می يابد. تخلخل ظاهری نيز وابسته به دانسيته بوده و هر چه کمتر باشد باعث افزایش مقاومت به نفوذ مذاب و خوردگی در

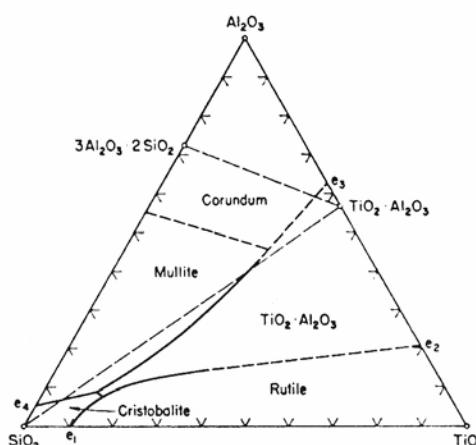


شکل ۱۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از نقاط مختلف موجود در ریزساختار نمونه ساخته شده از بوکسیت ایرانی



شکل ۱۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از نقاط مختلف موجود در ریزساختار نمونه ساخته شده از بوکسیت چینی

همان طور که ملاحظه می‌گردد، با افزایش فاز مولایت در اثر افزایش مقدار کائولن، مقاومت به شوک حرارتی بهتر شده و به عبارت دیگر میزان کاهش استحکام در اثر اعمال شوکهای حرارتی در نمونه‌های حاوی مقادیر بالاتر کائولن کمتر است. شکل ۱۱ الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های دیرگذار ساخته شده از بوکسیت ایرانی و چینی حاوی ۱۵ درصد رس را که استحکام و مقاومت به شوک حرارتی بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها داشته اند مقایسه می‌کند. ملاحظه می‌گردد که هر دو نمونه دارای مقادیر قابل توجهی از فازهای کوراندوم و مولایت پس از پخت می‌باشند. ضمن آنکه شدت پیکهای فاز مولایت در الگوی پراش اشعه X برای هر دو نمونه قابل ملاحظه



شکل ۱۴. دیاگرام فازی تعادلی سه جزیی [۱۳] $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

- [5] Alp, A., Aydin, O., *Effect of Alkaline Additives on Thermal Properties of Bauxite*, Journal of Thermal Analysis, Vol.53, 1998.
- [6] Molin, A., Ganbari Ahari, K., *High Temperature Property Development of Bauxite Bricks*, 45th Colloquium on Refractories, Aachen, 2000.
- [7] Huang, B.Y., Mc Geen, T.D., *Secondary Expansion of Mullite Refractories Containing Calcined Bauxite and Calcined Clay*, Ceramic Bulletin, Vol.67, No. 7, 1988.
- [8] Bannerjee, S., *Monolithic Refractories, A Comprehensive Handbook*, American Ceramic Society, 1998.
- [9] Yuanfen, Y., Hongchen, C., *Monolithic Refractory Based on Chinese Raw Materials*, Interceram, Vol. 45, No. 1, 1996.
- [10] Naghizadeh, R., Javadpour, J., Naeemi, M., *Feasibility Study on the Use of Iranian Bauxites in the Fabrication of Shaped Refractories and High Alumina Cement*, in the Proceeding of Tehran International Conference on Refractories, 4-6 May, Tehran, Iran, 2004.
- [11] Odriscole, M., *Refractory Minerals of Iran*, Industrial Mineral, July, 2004.
- [12] Nasr, E., Neshima, D., *High Alumina Refractories Made of Calcined Bauxite and Synthetic Alumina Mixture*, Interceram, No. 5, 1981.
- [13] West, D.R.F., *Ternary Phase Diagram in Materials Science*, Maney Publisher, 2002.

است. شکل‌های ۱۲ و ۱۳ ریزساختار میکروسکوپی الکترونی نمونه‌های فوق را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌گردد، در ریزساختار هر دو نمونه، ذرات بزرگ کوراندوم، کریستالهای سوزنی شکل مولایت و ذرات روشن تیالیت حضور دارند. ضمن آنکه مقداری هر چند انداز از فاز شیشه، زمینه را فراگرفته است. با توجه به دیاگرام سه تابی سیستم Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 ملاحظه می‌گردد، در گوشه نزدیک به آلومینا، دمای تشکیل اولین فاز مایع 1730°C است. اما در محصولات بوکسیتی عموماً فاز تیالیت (Al_2O_3 - TiO_2) به دلیل حضور ناخالصی‌های دیگر در دماهای بالاتر از $1300-1350^\circ\text{C}$ به حالت مایع در می‌آید و این مساله می‌تواند در رفتار خوشی دیرگذازهای بوکسیتی تاثیر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. سایر ناخالصی‌های موجود در بوکسیت به ویژه ترکیبات قلیایی و قلیایی خاکی تماماً وارد فاز شیشه‌ای می‌شوند.

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی بوکسیت معدن شاه بلاغی ناحیه دماوند تهران، مشخص گردید این بوکسیت از نوع دیاسپور-کائولینیتی به همراه مقداری فاز آتاکاز می‌باشد. همچنین این بوکسیت در حدود 70°C درصد آلومینا دارا می‌باشد و پس از زینتر در دماهای بالا، حاوی مقادیر قابل توجهی فازهای کوراندوم، مولایت و تیالیت خواهد بود.

همچنین بررسی خواص نمونه‌های دیرگذاز ساخته شده از این نوع بوکسیت، نشان می‌دهد که خواص آنها قابل مقایسه با نمونه‌های ساخته شده از بوکسیت‌های خارجی می‌باشد. همچنین باید در نظر داشت در صورتی که این بوکسیت در شرایط مناسب‌تری (در کوره دوار صنعتی و دمای کلسیناسیون بالاتر از 1650°C) زینتر گردد، خواص مطلوب‌تری خواهد داشت. در نهایت با توجه به دست آورده‌ای این تحقیق و نیز با در نظر گرفتن مرغوبیت نسبی و ذخیره مناسب این معدن که در حدود 800 هزار تن می‌باشد و نیز افزایش تدریجی قیمت جهانی مواد اولیه دیرگذاز، استفاده از این نوع بوکسیت در آینده بیشتر مورد توجه صنایع تولید کننده دیرگذاز ایران قرار خواهد گرفت.

مراجع

- [1] Shikano, H., *Refractories Handbook*, Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
- [2] Gatman, B., *Bauxite Mineral Review*, Ceramic Bulletin, June, 1998.
- [3] Caballero, A., Requena, J., *Refractory Bauxite*, Ceramic International, Vol. 12, 1986.
- [4] Russell, A., *Refractory Bauxite Changing Face of Supply, Industrial Minerals*, October, 1997.