

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 شاه‌بلاغی 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 درصد‌های 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 شاه‌بلاغی 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

۱. مقدمه

بوکسیت ماده‌ای طبیعی و هتروژن شامل مینرال‌های هیدروکسید آلومینیوم از قبیل گیبسیت، دیاسپور و بوهمیت و ناخالصی‌هایی نظیر سیلیس، اکسید آهن، اکسید تیتانیوم، کربنات‌ها و بعضی مواد دیگر است. بوکسیت از هوازدگی شیمیایی سنگهای آلومینیوم دار نظیر بازالت، نفلین سیانیت و یا رس حاصل می‌گردد و معمولاً پس از برداشت رگه‌های مرغوب معادن و انجام عملیات تغلیظ، 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 SiO_2 / Al_2O_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 [۲ و ۳].

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

مصرفی 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، اگر یک‌گیت‌هایی 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	گیبسیست	دیاسپور	بوهمیت
ترکیب شیمیایی	$[Al(OH)_3]$	$[\alpha AlO(OH)]$	$[\gamma AlO(OH)]$
% Al_2O_3	۶۵/۴	۸۵	۸۵
% H_2O	۳۴/۶	۱۵	۱۵
سیستم کریستالی	متوکلینیک	ارتورومبیک	ارتورومبیک
دانسیته (g/cm^3)	۲/۴	۳/۳	۳
سختی (موهس)	۳	۷	۴

تاریخ وصول: ۸۵/۱۲/۲۰

تاریخ تصویب: ۸۷/۵/۱۲

دکتر رحیم نقی‌زاده، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران.
rmaghizadeh@iust.ac.ir

علی بنی‌طباء، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه کاشان.

فرزین آریان‌پور، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران.
arian@iust.ac.ir

معادن عمده بوکسیت دیرگداز در کشورهای چین، برزیل، گویان و جامائیکا قرار دارد. کشور گویان تا اواخر دهه ۷۰ میلادی ۸۵٪ صادرات بوکسیت دیرگداز جهان را در اختیار داشت و هم اکنون بوکسیت کلسینه این کشور با عنوان RASC به عنوان یک استاندارد شناخته می‌شود. این بوکسیت از نوع گیبسیتی با درجه خلوص بالا و مقدار آهن کم می‌باشد. چین در سال ۱۹۹۹ تولید کننده عمده بوکسیت دیرگداز در جهان بوده و معادن عمده 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 گیبسیتی است و دارای فاز مولایت 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].

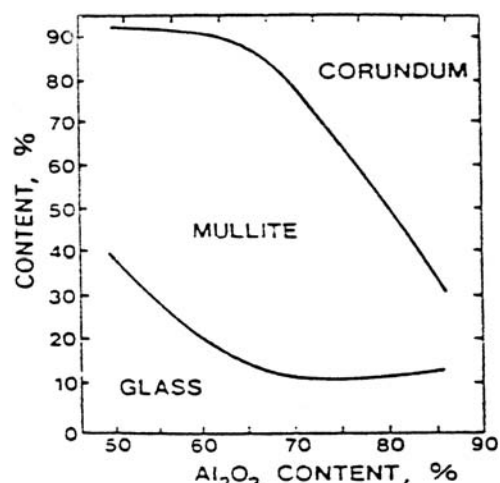
جدول ۲. خواص شیمیایی، مینرالی و فیزیکی مهمترین

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			
دانسیتته بالک (g/cm ³)	۳/۲۵	۳/۱۶	۳/۲
تخلخل ظاهری (%)	۹/۷	۳/۷۷	۳/۷۶
تغییرات ابعادی (%) در ۱۵۰۰°C	+۰/۱	-۰/۴	-۰/۳ - -۰/۱۸

در ایران معادن 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 معادن سد فریاب زاگرس، یزد، سد داریوش شیراز و دوپلان نیز کشف شدند. در سال‌های اخیر نیز معادنی چون قشلاق، سیاه رودبار، جاجرم و دهدشت شناسایی شده‌اند. به طور کلی در ایران معادن 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 ۱۷۵۰-۱۶۵۰°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. آلومینای حاصل در ادامه حرارت دادن در ۱۲۰۰°C به آلومینای α تبدیل می‌شود. متاکائولن نیز به مولایت 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 مولایت 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 مولایت خواهد بود. در شکل ۱ تاثیر میزان Al₂O₃ بوکسیت بر مقدار فازهای کوراندوم، مولایت و شیشه نمایش داده شده است. افزایش فاز مولایت موجب افزایش مقاومت به شوک حرارتی و خواص ترمومکانیکی محصول می‌گردد. همچنین وجود فازهای شیشه و تیالیت تاثیرات منفی بر خواص خواهد داشت [۶]. فاز مولایت دارای قابلیت حل کردن ترکیباتی نظیر TiO₂ و Fe₂O₃ 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 مولایت، تیالیت، ترکیبات آهن و فاز شیشه اتصال می‌یابد. به طور کلی حضور فاز مولایت 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، ریزساختاری و حرارتی انتخاب گردید. پس از آن بوکسیت خام دانه بندی شده، جهت انجام عملیات کلسیناسیون 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 بلاغی زینتر شده در دمای 1450°C به مدت ۶ ساعت خواهد داشت. سپس کلوخه‌های حاصل مجدداً خریداری و دانه‌بندی گردیده و نمونه‌هایی از آن جهت انجام آنالیز شیمیایی تر انتخاب و نتایج آنالیز در جدول ۴ گزارش شده است. از طرفی به منظور بررسی تغییرات فازی بوکسیت خام در اثر زینتر در دماهای مختلف، مقداری از بوکسیت خام در دماهای 1200°C ، 1400°C ، 1600°C و 1750°C هر یک به مدت ۲ ساعت زینتر شدند. سپس نمونه‌ها آسیاب شده و مورد آنالیز پراش اشعه X قرار گرفتند.

همچنین به منظور مقایسه، نوعی بوکسیت چینی کلسینه که در بسیاری از کارخانجات دیرگداز 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 دیرگدازی (PCE) اگریگیت‌های بوکسیت شاه بلاغی و چینی را که مطابق با استاندارد ASTM اندازه گیری شده است، نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، کلیه بوکسیت‌های مورد مطالعه دمای دیرگدازی بالاتری از مخروط ۱۹ زگر که معادل دمای 1520°C می‌باشد را دارا می‌باشند.

بالایی دارند که با فرآوری مناسب می‌توان به بوکسیت‌هایی مناسب برای کاربردهای دیرگداز دست یافت. آنالیز شیمیایی تعدادی از مهمترین معادن بوکسیت ایران در جدول ۳ آمده است [۱۰ و ۱۱]. از نظر تجارتي دیرگدازهای آلومینا بالا بر اساس درصد آلومینا طبقه‌بندی می‌شوند. در تولید آجرهای آلومینا بالا با $90-75\%$ Al_2O_3 اغلب از بوکسیت کلسینه شده به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود.

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 کوره‌های ذوب آلومینیوم، شیشه و زباله سوز پیدا کرده‌اند. این محصولات به دو صورت باند سرامیکی و باند شیمیایی تهیه می‌شوند. آجرهای باند سرامیکی معمولاً با پرس خشک مخلوط بوکسیت کلسینه و بایندر رسی و سپس زینتر در دماهای $1550-1500^{\circ}\text{C}$ تولید می‌شوند [۱۲]. در این تحقیق خواص فیزیکی و مینرالوژیکی بوکسیت حاصل از معدن شاه بلاغی واقع در ناحیه دماوند در نزدیکی شهر تهران بررسی و سپس کاربردهای آن در ساخت نمونه‌های دیرگداز با نوعی بوکسیت دیرگداز مرغوب چینی مقایسه می‌گردد.

۲. روش تحقیق

برای انجام این تحقیق ابتدا مقدار تقریبی ۲۰ کیلوگرم سنگ معدن بوکسیت از رگه‌های نسبتاً مرغوب معدن شاه بلاغی دماوند انتخاب گردید. سپس سنگ‌های انتخاب شده با استفاده از سنگ شکن فکی و آسیاب چکشی خرد و دانه‌بندی گردیده تا اندازه تقریبی ذرات به کمتر از ۵ میلی متر تبدیل گردد.

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

L.O.I	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O 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	یزد
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 نمونه‌ها

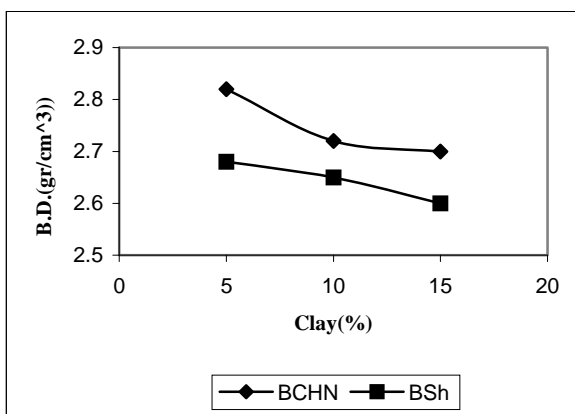
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	L.O.I
بوکسیت شاه‌بلاغی کلسینه شده	۶۹/۸	۱۲/۹	۲/۲	۱۲/۷	۰/۱۹	۰/۱۲	۰/۶۵	۰/۱۲
بوکسیت چینی	۸۲/۹	۹/۰۶	۲/۴۱	۴/۵۲	۰/۳۵	۰/۱۸	۰/۱۲	۰/۱
کائولن CC31	۳۶/۳	۴۷/۸	۰/۹	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۲	۱۳/۲

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 ریزساختاری 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 1050°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 (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 ریزساختاری 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 فلورسانس 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 انجام پذیرفت.



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

جدول ۵. مقایسه خواص فیزیکی اگریگیت‌های

بوکسیت کلسینه ایرانی و چینی

تخلخل ظاهری (%)	جذب آب (%)	دانسیته کلی (gr/cm^3)	بوکسیت
۸/۷	۴/۵	۳/۱۲	بوکسیت چینی
۸/۷۵	۶	۲/۷۱	بوکسیت شاه بلاغی

جدول ۶. نتایج حاصل از اندازه‌گیری دیرگدازی (PCE)

اگریگیت‌های بوکسیت

شماره مخروط	PCE ($^{\circ}\text{C}$)	نوع بوکسیت
۳۳	$1720 >$	بوکسیت شاه بلاغی
۳۴	$1750 >$	بوکسیت چینی

جدول ۷. توزیع دانه‌بندی اگریگیت‌های بوکسیت کلسینه

جهت ساخت نمونه‌های دیرگداز

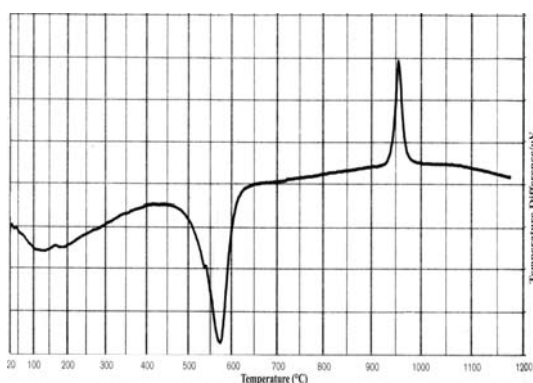
بوکسیت	درصد وزنی	
	اندازه مش الک	
	۳۰-۱۸	۴۵
بوکسیت	۷۰-۳۰	۱۰
	<70	۴۵
کائولن CC31	<70	۵-۱۰-۱۵
آب + چسب آلی	-	۱۰

در ادامه به منظور مقایسه خواص دیرگدازهای ساخته شده از بوکسیت‌های کلسینه شده ایرانی و چینی، با توجه به منابع مطالعاتی و بررسی نمونه‌های داخلی و خارجی موجود، فرمولاسیون نوعی آجر دیرگداز بوکسیتی تهیه و خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های مختلف ساخته شده با یکدیگر مقایسه گردید.

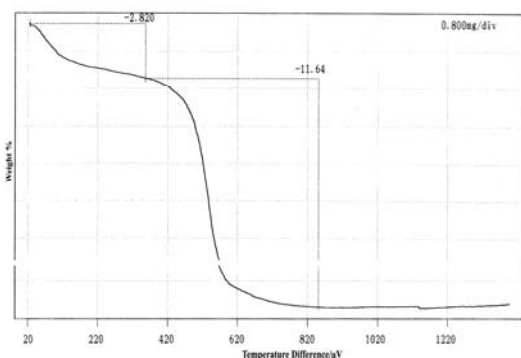
بدین منظور ابتدا هر کدام از بوکسیتها مطابق جدول ۷ دانه‌بندی شده و با کائولن CC31 در درصدهای ۵، ۱۰ و ۱۵ به همراه ۵ درصد آب مخلوط و هموژن گردیدند. کائولن مزبور در حدود ۳۶٪ آلومینا و ۹۸٪ مینرال کائولینیت داشته و مقدار آلومینای آن پس از کلسینه کردن حدود ۴۵٪ می‌باشد. مقدار عناصر قلیایی آن نیز بسیار اندک بوده و از آن به عنوان بایندر جهت بهبودی پرس پذیری و همچنین ایجاد استحکام خام و تشکیل فاز مولایت در زمینه استفاده می‌شود.

سپس فرمولاسیون‌های تهیه شده، توسط پرس هیدرولیک دو محوره به صورت قرصهای استوانه‌ای شکل در ابعاد $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ و با فشار نهایی $700\text{ kgf}/\text{cm}^2$ پرس گردیدند. پس از آن عملیات خشک کردن نمونه‌ها در دمای 150°C به مدت ۲۴ ساعت و عملیات پخت در دمای 1450°C و ۵ ساعت نگهداری در دمای ماکزیمم و سرعت

بوکسیت‌های ایرانی و چینی عمدتاً از نوع دیاسپور کائولینیتی هستند، دهیدراسیون آنها در فرآیند کلسیناسیون منجر به افت وزنی در حدود ۱۰٪ می‌گردد. در حالیکه این امر در مورد بوکسیت‌های آمریکای لاتین که از نوع گیبسیتی هستند در حدود ۳۰٪ است. در منحنی TG (شکل ۷) در مجموع ۱۴/۴۶ درصد افت وزنی برای بوکسیت ایرانی مشاهده می‌گردد. در منحنی DTA، ابتدا یک پیک گرماگیر پهن از حوالی دمای ۲۵ تا ۴۰۰°C موجود است که مربوط به خروج رطوبت و گروه‌های اتصال شیمیایی هیدروکسیلها است. با توجه به اینکه این بوکسیت از نوع دیاسپور کائولینیتی است (شکل ۹)، در منحنی DTA دو پیک گرماگیر دیگر در حوالی دمای ۵۶۵ و ۶۱۰°C و یک پیک گرمازا در دمای ۹۸۰°C وجود دارد. پیک گرماگیر اول در دمای ۵۶۵°C مربوط به دیاسپور و پیکهای گرماگیر ۶۱۰ و گرمازای ۹۸۰°C مربوط به کائولینیت است.

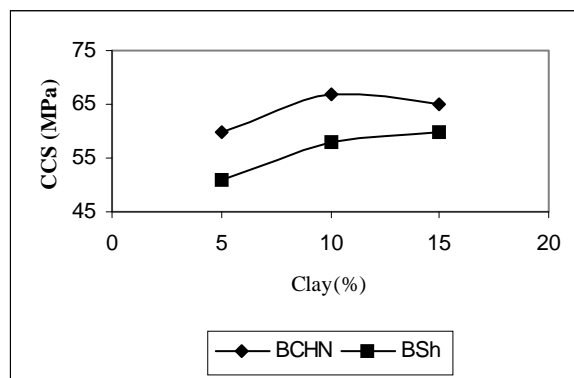


شکل ۶. منحنی آنالیز حرارتی (DTA) حاصل از بوکسیت شاه بلاغی خام

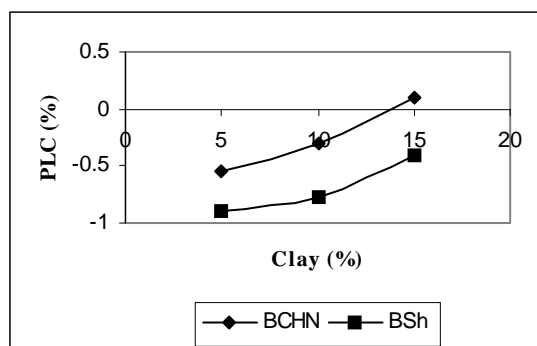


شکل ۷. منحنی تغییرات وزنی در اثر حرارت (TG) حاصل از بوکسیت شاه بلاغی خام

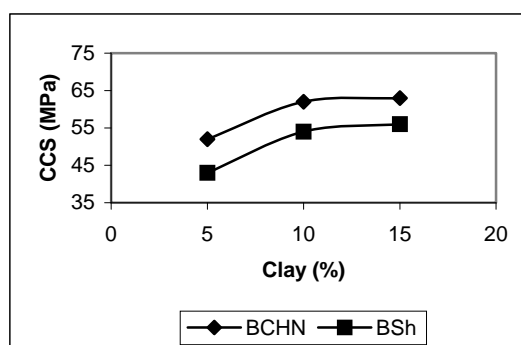
دیاسپور در حوالی ۶۰۰°C دهیدراته شده و به آلومینا تبدیل می‌شود. واکنش تبدیل متاکائولن به اسپینل آلومینا سیلیکاتی و سیلیس آزاد نیز با توجه به منحنی DTA در دمای ۹۸۰°C روی می‌دهد. در ۱۲۰۰°C تشکیل کریستالهای کوراندوم و مولایت اولیه روی داده و در دماهای بالاتر از ۱۴۰۰-۱۵۰۰°C تشکیل فاز مولایت



شکل ۳. منحنی تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه‌های حاوی بوکسیت شاه بلاغی (BSh) و بوکسیت چینی (BCHN) با افزایش درصد کائولن



شکل ۴. منحنی تغییرات انبساط خطی نمونه‌های حاوی بوکسیت شاه بلاغی (BSh) و بوکسیت چینی (BCHN) با افزایش درصد کائولن



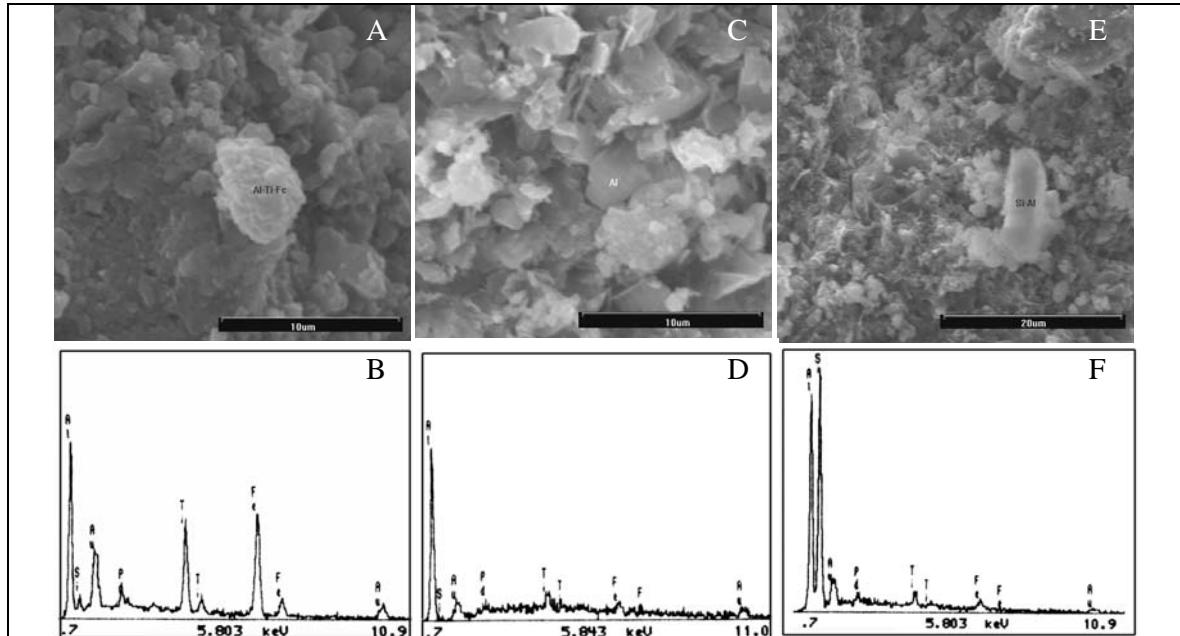
شکل ۵. تغییرات استحکام در اثر شوک حرارتی نمونه‌های حاوی بوکسیت شاه بلاغی (BSh) و بوکسیت چینی (BCHN) با افزایش درصد کائولن

۳. نتایج و بحث

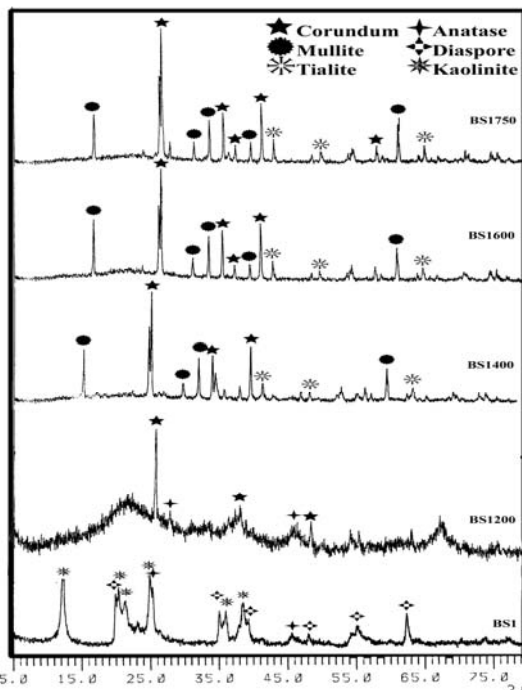
شکل‌های ۶ و ۷ منحنی‌های آنالیز حرارتی DTA و TG حاصل از بوکسیت شاه بلاغی خام را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه

می‌دهد. در این شکل با توجه به آنالیزهای EDS مربوطه می‌توان ذرات غنی حاوی عناصر Fe و Ti (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 مشکل‌تر است. شکل ۸ ریزساختار بوکسیت خام را در حالت طبیعی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشان



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



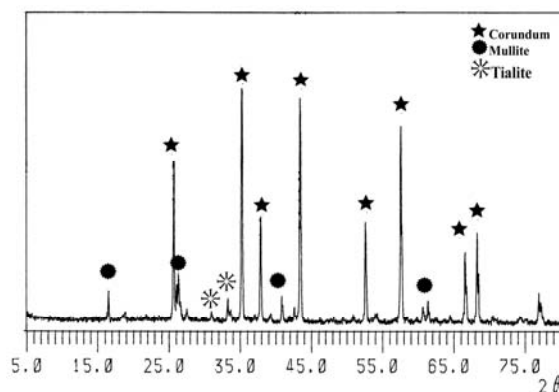
شکل ۹. مقایسه الگوهای پراش اشعه X حاصل از بوکسیت شاه‌بلاغی در حالت خام و پس از زینتر در دماهای مختلف

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 سیلیس آمورف می‌باشد و همچنین ذوب شدن برخی از ناخالصی‌ها، میزان فاز آمورف زیاد شده است.

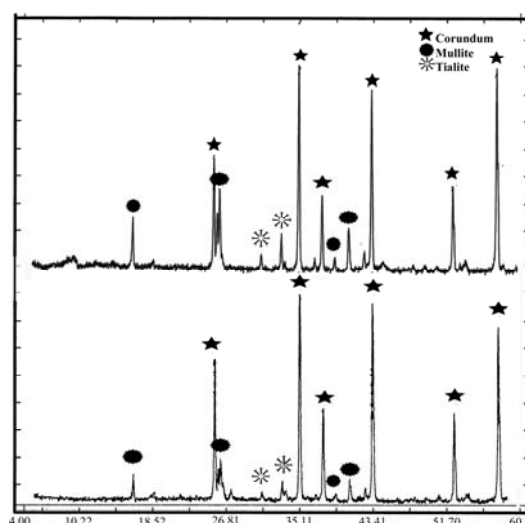
همانگونه که در شکل ۹ ملاحظه می‌گردد منحنی پراش اشعه X حاصل از نمونه زینتر شده در دمای $1200^\circ C$ به علت داشتن مقادیر بالایی از فاز شیشه به صورت پهن و گسترده در آمده و با منحنی‌های حاصل از سایر نمونه‌ها که عمدتاً از فازهای کریستالی تشکیل شده اند متفاوت است.

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 قابل ملاحظه است. در نهایت با افزایش دما تا $1600^\circ C$ و $1750^\circ C$ ، موقعیت پیکها چندان تغییری نکرده و فقط شدت بعضی از پیکها افزایش یافته است.

شرایط کاربردی خواهد گردید. بنابراین انجام عملیات کلسیناسیون مناسب باعث رسیدن به مقادیر تخلخل و دانسیته مورد نظر در بوکسیتها خواهد گردید. همچنین میزان تخلخل محصول نهایی علاوه بر تخلخل و دانسیته آگریگیتها، به شکل دانه‌ها، دانه بندی و فشار پرس نیز وابسته است. در مورد نمونه های ساخته شده از بوکسیت کلسینه شده شاه بلاغی، به علت دمای کلسیناسیون پایین، شرایط خرد کردن خاص و در نتیجه نامناسب بودن شکل دانه ها (که ناشی از شرایط تولید آزمایشگاهی بوکسیت کلسینه می باشد) و نیز مقدار کمتر آلومینا، مقادیر دانسیته نمونه های ساخته شده از بوکسیت کلسینه شده شاه بلاغی نسبت به نمونه های چینی کمتر می باشد. افزودن کائولن از یک طرف به علت تفاوت زیاد دانسیته آن با بوکسیت، موجب کاهش دانسیته محصول و از طرف دیگر در اثر بهبود فشردگی به دلیل ریز دانه بودن و داشتن پلاستیسیته مناسب، باعث افزایش دانسیته آن می گردد. همچنین در اثر روی دادن واکنشهای حرارتی کائولن و تشکیل مولایت ثانویه، به دلیل ساختار بازر این فاز نسبت به کوراندوم و انبساطی بودن واکنش تشکیل آن، افزایش فاز مولایت در اثر افزایش درصد کائولن، هم زمان باعث کاهش نسبی دانسیته، افزایش تخلخل و نیز افزایش استحکام فشاری سرد می گردد. این مطلب در مورد منحنی شکل ۳ نیز بر قرار است. در این منحنی که تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه های ساخته شده از بوکسیت کلسینه شاه بلاغی و چینی را با افزایش درصد رس نشان می دهد، ملاحظه گردد که با افزایش درصد رس و در نتیجه افزایش تشکیل فاز مولایت و نیز بهبود فرایند زینتر، استحکام نمونه ها افزایش می یابد. شکل ۴ تغییرات ابعادی خطی نمونه های دیرگداز را با افزایش درصد رس نشان می دهد. تغییرات خطی ابعادی دارای اهمیت بسیاری به هنگام کاربرد می باشد. به طور کلی برای یک بوکسیت نسوز، داشتن انقباض پایین و در برخی موارد اندکی انبساط مطلوب می باشد. بوکسیت های که دارای مقادیر بالایی فاز مولایت هستند، به هنگام حرارت دادن مجدد به لحاظ حجمی پایدارند و یا اندکی تمایل به انبساط دارند. این مساله از آنجا ناشی می شود که انبساط حاصل از ادامه تشکیل و رشد کریستال های مولایت ثانویه از فاز شیشه و کوراندوم، ادامه فرایند زینتر در حضور فاز مایع را دشوار می کند. همانطور که در منحنی فوق نیز قابل مشاهده است، با افزایش درصد رس در دو نمونه ایرانی و چینی و در نتیجه افزایش تشکیل مولایت، مقدار انقباض کاهش می یابد. حتی نمونه ساخته شده از بوکسیت چینی حاوی ۱۵ درصد رس نیز مقداری انبساط از خود نشان داده است. شکل ۵ تغییرات استحکام نمونه های ساخته شده را پس از اعمال شوک حرارتی نشان می دهد.

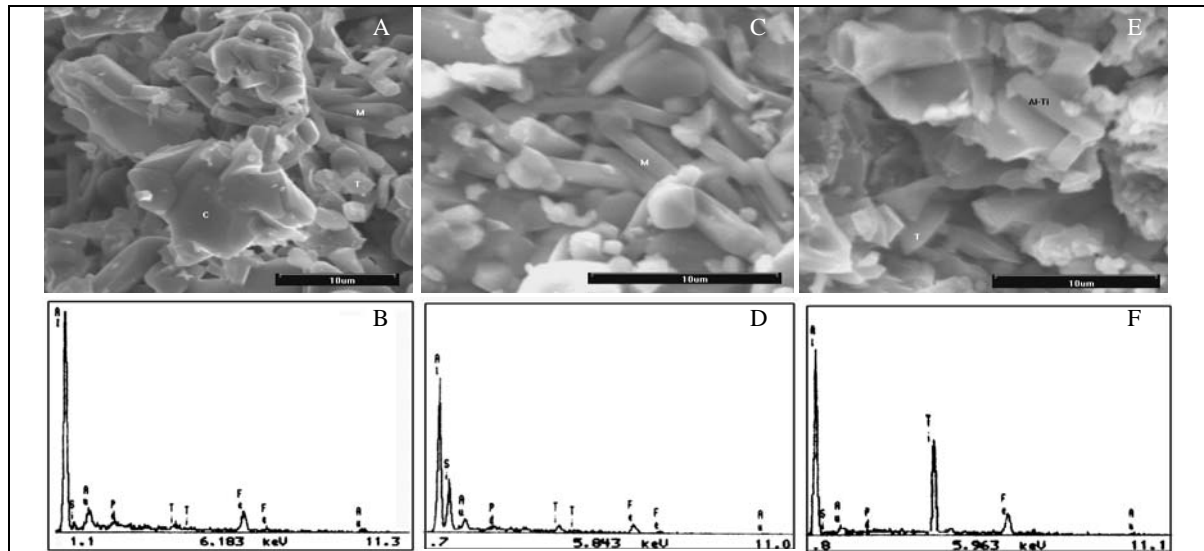


شکل ۱۰. الگوی پراش اشعه X حاصل از بوکسیت چینی

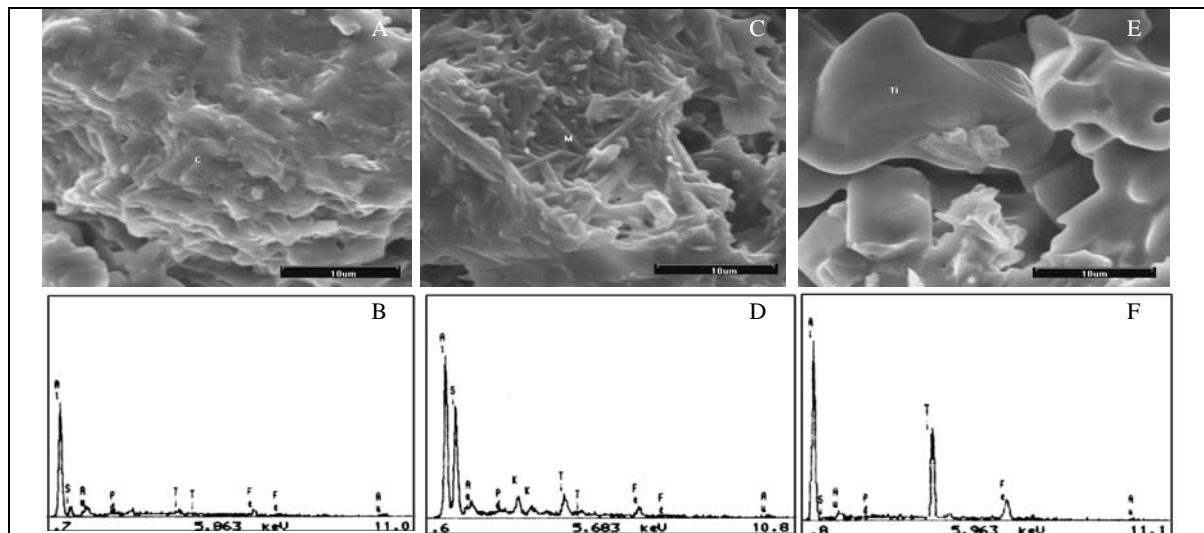


شکل ۱۱. مقایسه الگوهای پراش اشعه X نمونه های ساخته شده از بوکسیت ایرانی (بالا) و چینی (پایین) دارای بهترین استحکام و شوک پذیری

شکل ۱۰ نیز الگوی XRD بوکسیت کلسینه شده چینی را نشان می دهد. در این نمونه نیز حضور فازهای کوراندوم و مولایت قابل ملاحظه است. هر چند که به علت وجود مقادیر اندک TiO_2 در این نمونه (جدول ۴) پیکهای فاز تیالیت هر چند که وجود دارند، چندان قابل تشخیص نیستند. پس از شناسایی خواص و رفتار بوکسیت های ایرانی و چینی، در ادامه به بررسی خواص و ویژگی های نمونه های دیرگداز ساخته شده از این دو نوع بوکسیت پرداخته می شود. شکل ۲ تغییرات دانسیته بالک نمونه های حاوی بوکسیت های ایرانی و چینی را با افزایش درصد رس پس از پخت در دمای $1450^\circ C$ نشان می دهد. به طور کلی دانسیته بالک بوکسیت های کلسینه دیرگداز در حدود $3-3.2 \text{ gr/cm}^2$ می باشد. همچنین دانسیته نهایی بوکسیتها تابعی از فازهای مینرالی تشکیل دهنده آنها بوده و با افزایش مقدار آلومینا افزایش می یابد. تخلخل ظاهری نیز وابسته به دانسیته بوده و هرچه کمتر باشد باعث افزایش مقاومت به نفوذ مذاب و خوردگی در

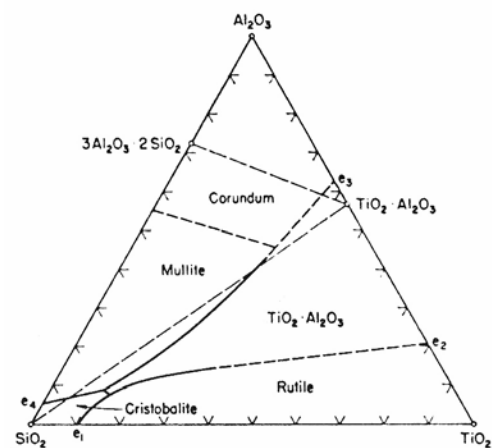


شکل ۱۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از نقاط مختلف موجود در ریزساختار نمونه ساخته شده از بوکسیت ایرانی



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 دیرگداز 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 جزئی $TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ [۱۳]

- [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 کورانوم، کریستالهای سوزنی شکل مولایت و ذرات روشن تیالیت حضور دارند. ضمن آنکه مقداری هر چند اندک از فاز شیشه، زمینه را فراگرفته است. با توجه به دیاگرام سه تایی سیستم TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 ملاحظه می‌گردد، در گوشه نزدیک به آلومینا، دمای تشکیل اولین فاز مایع 1730°C است. اما در محصولات بوکسیتی معمولاً فاز تیالیت (Al_2O_3 - TiO_2) به دلیل حضور ناخالصی‌های دیگر در دماهای بالاتر از 1350°C - 1300°C به حالت مایع در می‌آید و این مساله می‌تواند در رفتار خزشی دیرگدازهای 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 آنازاس می‌باشد. همچنین این بوکسیت در حدود ۷۰ درصد آلومینا دارا می‌باشد و پس از زینتر در دماهای بالا، حاوی مقادیر قابل توجهی فازهای کورانوم، مولایت و تیالیت خواهد بود.

همچنین بررسی خواص نمونه‌های دیرگداز 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 ۸۰۰ هزار تن می‌باشد و نیز افزایش تدریجی قیمت جهانی مواد اولیه دیرگداز، استفاده از این نوع بوکسیت در آینده بیشتر مورد توجه صنایع تولید کننده دیرگداز 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.