

Phase Evolutions and behavior of Kalibbar Nephelen Cyenite in comparison with Indian Feldspar in Composition of Monokotorata Tile Engob

K. Arzani¹, H. Sarpoolaky², D. Ghahremani¹

1. Department of Material Engineering, Science and Researches, Univ. of Islamic Azad University, Tehran

2. Department of Material, Iran University of Science and Technology (IUST).

(Received: 4/1/2007, in revised form: 7/7/2007)

Abstract: The Kalibbar Nephelincyanite comes from a region in East Azerbaijan. Its mineral and chemical composition is nearly similar to an Indian feldspar which is used in some of Iranian tile and ceramic industries. The procreation and behavior parameters of Kalibbar Nephelincyanite with the Indian feldspar in production of Monokotorata tile engob, has been studied comparatively. Nephelincyanite has shown lower thixotropic behavior, compare to feldspar, during preparation of raw materials. Consequently, loss water requires in processing of granulates with more suitable particle size distribution in tile production. Phase analysis of the formulated engob containing feldspar showed orthoclase, anorthit, mullite and zirconium silicate after sintering of, while in the formulated engob with nephelincyanite, orthoclase, anorthit, zirconium silicate, leucit and nephlin phases are detected. However, zirconium silicate is added to both formulas in order to create color properties. Absence mullite phase and the presence of Nephlin and Leucit phases made little hesitation on properties and behavior of Nephelincyanite engob at different temperatures in comparison with feldspar. But further investigation on thermal behavior, energy changes and weight and volume differences during sintering process of the engobs, showed that the thermal behavior of both engobs are nearly similar and there will be no concern in substituting the Indian Feldspar by Kalibar Nephelincyanite in the tile production technology. Economically there is a good reason to use Nephelincyanite in this substitution.

Keywords: *Nephelin, Nephelin cyenite, Feldspar, Feldspathoid, Thixotrop, Monokotorata Tile, Engob.*



تغییرات فازی و رفتار نفلین سینیت کلیبر در مقایسه با فلدسپات هندی در ترکیب انگوب کاشی مونو کوتورا

کاوه ارزانی^۱، حسین سرپولکی^۲، داود قهرمانی^۱

۱- دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران

۲- دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه علم و صنعت ایران

پست الکترونیکی: dr_kaveh_arzani@yahoo.com

(دریافت مقاله ۱۳۸۵/۱۰/۱۴، نسخه نهایی ۱۳۸۶/۵/۱۶)

چکیده: نفلین سینیت آهن‌زدایی شده منطقه کلیبر آذربایجان شرقی نشان دهنده ترکیب کانیایی و شیمیایی نزدیک به فلدسپات‌های وارداتی مورد مصرف در صنایع سرامیک کشور است. مطالعه فرآوری و پارامترهای رفتاری و کاربردی نفلین سینیت کلیبر در مقایسه با فلدسپات هندی در تولید انگوب کاشی مونو کوتورا با هدف جایگزینی نفلین سینیت بجای فلدسپات هندی انجام شد. رفتار برتر نفلین سینیت ضمن آماده سازی، به علت نداشتن خواص تیکسوتروپی و نیاز به آب کمتر در فرایند حبه سازی و به اندازه ذرات، مناسب‌تر از فلدسپات است. ضمن تفجوشی انگوب فرمولبندی شده با فلدسپات فازهای اورتوکلاز، آنورتیت، مولایت، و سیلیکات زیرکونیوم حاصل می‌شود. در حالی که در انگوب فرمولبندی شده با نفلین سینیت فازهای اورتوکلاز، آنورتیت، سیلیکات زیرکونیوم، لوپست، و نفلین به دست می‌آید. البته سیلیکات زیرکونیوم به خاطر فراهم شدن خواص رنگی به هر دو فرمول اضافه شده است. اثر نبود فاز مولایت و حضور فازهای نفلین، لوپست در انگوب، نفلین سینیت در رفتارهای مختلف گرمایی آن در مقایسه با فلدسپات، مصرف نفلین سینیت را به علت ایجاد فازهای متفاوت پس از تفجوشی، در انگوب دچار تردید می‌کند. مطالعه رفتار گرمایی از نظر تغییرات انرژی، وزنی و حجمی ضمن تفجوشی دو نوع انگوب یاد شده نشان دهنده نزدیکی رفتار گرمایی این دو انگوب با هم است و مطالعه اقتصادی مصرف نفلین سینیت بجای فلدسپات هندی نیز بیانگر توجیه اقتصادی خوبی است.

واژه‌های کلیدی: نفلین، نفلین سینیت، فلدسپات، فلدسپات‌توئید، تیکسوتروپی، کاشی مونو کوتورا، انگوب.

۱- مقدمه

کمبود فلدسپات مرغوب قابل مصرف در صنایع سرامیک کشور ضرورت توجه به جایگزینی فلدسپات وارداتی با مواد اولیه مشابه داخلی نشان می‌دهد که از این طریق صرفه جویی قابل توجهی در راستای جلوگیری از خروج ارز را در اقتصاد ملی سبب می‌شود.

هدف از این کار پژوهشی، بررسی جایگزینی نفلین سینیت فراوری شده کلیبر به جای فلدسپات هندی در تولید انگوب کاشی به عنوان لایه میانی پوشش دهنده سطح کاشی بین بدنه

و لعاب کاشی تک پخت سریع (مونو کوتورا) است. بررسی این مسئله مطالعه مقایسه‌ای ترکیب، ساختار، خواص فیزیکی فازهای تشکیل شده ضمن زینتر و رفتارهای گرمایی نفلین سینیت و فلدسپات به طور تک خاک و به صورت انگوب فرمولبندی شده با این مواد را طلب می‌کند.

۱-۱- فلدسپات‌ها

فلدسپات‌ها رایج‌ترین کانی‌های آلومینو سیلیکاتی آذرین قلیایی خاکی پوسته زمین‌اند و سه نوع (or) اورتوکلاز ($KAlSi_3O_8$) و

جدایش‌اند [۶]. لذا از لحاظ شیمیایی، بیشتر نفیلین سینیتها دارای ترکیبات مفید $K_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ هستند که بر اثر فراوری به کالاهای با ارزش قابل مصرف در صنایع مختلف تبدیل می‌شود و چون در گستره گرمایی ۱۱۴۰ الی ۱۱۷۰ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود و داری وشکسانی کم است، کاربرد آن در صنایع سرامیک در شاخه‌های شیشه، فریت لعاب و بدنه‌های سرامیکی مورد مطالعه قرار دارد. به طوریکه امروزه ۶۰ درصد از شیره نفیلین سینیت فراوری شده در بازار جهانی در صنایع شیشه مصرف می‌شود. در تولید لعاب‌های سرامیکی در فرمولبندی فریت (محصول سرد کردن سریع شیشه مذاب) استفاده می‌شود. در فرمولبندی فریت اکسیدهای مختلفی حضور دارند که هر کدام نقش ویژه‌ای ایفا می‌کند که بخش بزرگ اکسیدهای دگرگون ساز مانند K_2O و Na_2O را می‌توان با نفیلین سینیت تأمین کرد. بخش مناسبی از آن را می‌توان در تهیه لعاب آستر فلزات مورد استفاده قرار داد [۷].

۲- روش مطالعه

پس از مرور منابع موجود در مورد نفیلین سینیت، مواد اولیه نفیلین سینیت آهن‌زدایی شده معدن کلیر از شرکت فراوری نفیلین سینیت کلیر و فلدسپات هندی از شرکت تومای اصفهان تهیه شدند. این ترکیب شیمیایی با آنالیز به روش فلوئورسانی پرتو x (XRF) و نیز آنالیز فازی کانی‌های تشکیل دهنده آن با پراش پرتو ایکس (XRD) دانشگاه علم و صنعت، خواص روانی ترکیب با وشکسان سنج چرخشی دانشگاه آزاد میبد بررسی، و سپس نمونه‌های تک خاک و نمونه‌های انگوب فرمولبندی شده، با نفیلین سینیت کلیر و فلدسپات هندی جداگانه فرمولبندی و آماده شدند. نمونه‌ها در کوره آزمایشگاهی نابترم با امکان هدایت منحنی گرمایی، در دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰، و ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد در آزمایشگاه واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد پخته، و خواص فیزیکی نمونه‌های تفجوشی شده نظیر مقاومت خمشی، انقباض، چگالی، و جذب آب و نیز رفتارهای گرمایی از نظر واکنش‌های مواد در گرما و تغییرات وزنی و حجمی نمونه‌ها با دستگاه چند کاره (مدل SAT 409 PC LUXX) و انبساط سنج (مدل DIL402C (1600 °C) آلمانی^۱ در آزمایشگاه دانشگاه آزاد میبد انجام گرفت.

(ab) آلبیت ($NaAlSi_3O_8$) و (an) آنوریت ($CaAl_2Si_2O_8$) را تشکیل می‌دهند [۱].

سندین نوع غنی از پتاسیم با دمای بالاست و آنورتوکلاز نوع غنی از سدیم است. فلدسپات‌های پلاژیوکلاز، یک سری از محلول‌های جامد پیچیده بین آلبیت و آنورتیت هستند و نیز شامل مقادیر پایین ترکیب ارتوکلازند [۲].

همه فلدسپات‌ها، شبکه سه بعدی سیلیکون-آلومینیوم-اکسیژن دارند، جز اسپودمن که زنجیره یونی $(SiO_3)_n$ دارد. نسبت اکسید فلزات قلیایی به آلومینا به سیلیکا برابر با ۱:۱:۶ و برای فلزات قلیایی خاکی، ۱:۱:۲ است. برای بدنه‌های سرامیکی، خاک‌های فلاکسی حاوی پتاسیم از اهمیت زیادی برخوردارند. فلدسپات، مهمترین ماده گداز آوری است که در بدنه‌های سرامیکی و لعاب‌ها استفاده شده است. فلدسپات‌های طبیعی، مخلوطی از اجزای متفاوت آلومینا سیلیکات سدیم، پتاسیم، کلسیم، لیتیم، و به ندرت باریم و منیزیم است. مقدار کمی روبیدیوم نیز همراه با پتاسیم در فلدسپات‌های طبیعی وجود دارد [۳].

فلدسپات‌های عاری از کوارتز و دیگر ناخالصی‌های طبیعی دارای نقطه ذوب ۱۱۱۰ تا ۱۵۳۲ درجه سانتیگرادند [۴]، و در تولید بدنه‌های سرامیکی مخصوصاً کاشی کف و انگوب آنها مصرف فراوان دارند. در تولید انگوب صنایع کاشی بیشتر از فلدسپات هندی استفاده می‌شود.

۲-۱- شبه فلدسپات‌ها

ساختار کانی‌هایی که بیشتر دارای ساختار تکتو سیلیکات نیستند، مشابه کانی‌های سیلیکات و فلدسپات است، ولی دارای حفره‌های ساختاری بزرگتر نسبت به فلدسپات‌ها هستند که ناشی از ۳ تا ۶ چهار وجهی متصل به هم است. لذا دارای چگالی نسبتاً کمتری نسبت به فلدسپات‌ها هستند به طوریکه میانگین چگالی فلدسپات‌ها $2.57 - 2.54 \text{ gr/cm}^3$ ولی میانگین چگالی فلدسپات‌توئیدها $2.5 - 2.15 \text{ gr/cm}^3$ است [۲].

۳-۱- نفیلین سینیت

وقتی مقدار نفیلین در سینیت بیشتر از ۱۵ درصد باشد به آن نفیلین سینیت می‌گویند. نفیلین سینیت فاقد کوارتز آزاد است [۵]. ذخایر تجاری نفیلین سینیت معمولاً بیش از ۲۰ درصد نفیلین، ۵۰ درصد فلدسپات و کمتر از ۵ درصد کانی‌های دیرگداز و فرومنیزیم دارند که کانی‌های اخیر به راحتی قابل

۳- مطالعات تجربی

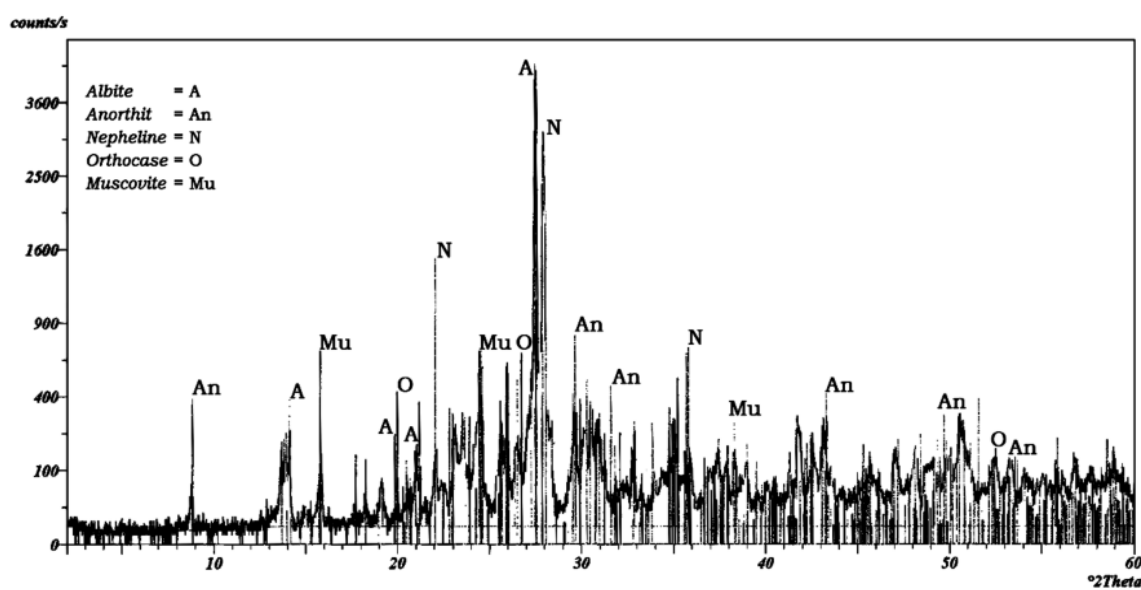
۳-۱- نفلین سینیت کلیبر

مطالعات فازی انجام شده در این کار پژوهشی در مورد این کانسار (شکل ۱) نشان می‌دهد که فازهای اصلی آن از نفلین، آنورتیت، آلبیت، ارتوکلاز، و مسکویت تشکیل شده است که درصد آنها در (جدول ۱) ذکر شده‌اند. مطالعه درصد عناصر اکسیدی تشکیل دهنده این کانسار (جدول ۲) تفاوت زیادی با اطلاعات یاد شده در مراجع ندارد.

۳-۲- فلدسپات هندی

مطالعه فازی فلدسپات هندی نشان می‌دهد که این فلدسپات از کانی‌های آنورتیت، آلبیت، ارتوکلاز، و کائولن تشکیل شده است. درصد این کانی‌ها (جدول ۱) و عناصر تشکیل دهنده آن نیز در مقایسه با شیرۀ نفلین سینیت کلیبر (جدول ۲) نشان می‌دهد که مقدار Na_2O آن به مراتب کمتر از شیرۀ نفلین سینیت است، ولی در بقیه عناصر تفاوت چندان زیادی با شیرۀ نفلین سینیت ندارد.

کانسار نفلین سینیت گلدرق در شهرستان کلیبر یکی از سه معدن بزرگ نفلین سینیت کشور است که با وسعتی در حدود ۸۰ کیلومتر مربع احتمالاً دارای صدها میلیون تن ذخیره است. بر اساس اطلاعات موجود از منابع [۸] ترکیب شیمیایی کانسار این معدن شامل ۵۸ درصد سیلیس، ۲۱ درصد آلومینا، ۱/۷ درصد اکسید آهن، ۸ درصد اکسید سدیم، ۶ درصد اکسید پتاسیم، و کمتر از ۰/۳ درصد اکسید تیتانیوم است. کانی‌های قلیایی فلدسپات‌های پتاسیم در اندازه‌های ۱/۵ تا ۲ میلی‌متر در حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد حجم کل سنگ در نمونه‌های مشاهده شده را تشکیل می‌دهند. حدود ۲۰ تا ۲۵ درصد حجمی آن از پلاژیوکلاز با ترکیب آلبیت در اندازه‌های ۱/۵ تا ۳ میلی‌متر و کانی‌های قلیایی شامل میکا و پیروکسن در حدود ۵ تا ۸ درصد حجم سنگ را تشکیل می‌دهند.



شکل ۱ آنالیز فازی (XRD) شیرۀ نفلین سینیت کلیبر.

جدول ۱ کانی‌های موجود در فلدسپات هندی و نفلین سینیت کلیبر و مقدار تقریبی آنها.

کانسار	نوع کانی و درصد آن						
	ناخالصی	مسکویت	کائولن	نفلین	آنورتیت	آلبیت	ارتوکلاز
فلدسپات هندی	۱/۵۲	-	۸/۳	-	۸/۵۶	۱۸/۲۴	۶۵/۲۸
نفلین سینیت	۱/۲۵	۶/۵	-	۱۲/-	۹/۵۵	۳۳/۱۵	۳۷/۵۵

جدول ۲ درصد عناصر تشکیل دهنده فلدسپات هندی در مقایسه با نفلین سینیت کلیر.

کانسار	درصد عناصر تشکیل دهنده								
فلدسپات هندی	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	L.O.I
	۶۴٫۳۸	۱۸٫۶۵	۰٫۲۴	۲٫۷۵	۱۰٫۸۷	۰٫۰۱	۰٫۶۵	۱٫۲۹	۱٫۱۶
نفلین سینیت	۵۴٫۳۵	۲۲٫۱۶	۰٫۲۰	۸٫۲۲	۷٫۶۷	۰٫۰۵	۰٫۷۴	۱٫۲۶	۵٫۳

که در صورت گسترش مصرف نفلین سینیت در تولید انگوپ مبالغ قابل صرفه جویی در سطح کشور بسیار بیش از مبالغ بالا خواهد شد.

۳-۴- تعیین رفتار گرمایی نفلین سینیت کلیر در مقایسه با فلدسپات هندی

یکی از فاکتورهای قابل ارائه در اینجا گستره شیشه‌ای شدن است. که از شروع نرم شدن تا دمای ذوب را می‌پوشاند. این گستره بسیار اهمیت دارد و می‌تواند یکی از عوامل مؤثر در تغییر ابعاد کاشی بر اثر نوسانهای دمای کوره باشد. واضح است که با افزایش دمای جوانه زنی فاز شیشه، دمای تفجوشی مواد اولیه افزایش می‌یابد. پس از تفجوشی، نمونه‌ها در دمای پخت مورد نظر، آنها را به ابعاد ۵×۰٫۵×۰٫۵ سانتی متر مکعب برش زده و برای آزمایش انبساط سنجی در دستگاه قرار می‌دهند.

۳-۳- ارزش اقتصادی جایگزین نفلین سینیت به جای فلدسپات هندی در تولید انگوب کاشی

مطالعات نظری نشان دهنده نزدیکی ساختاری و نقطه ذوب نفلین سینیت با فلدسپات هندی است که سبب بررسی در امکان مصرف نفلین سینیت در تولید شیشه، لعاب، و سرامیک شده است. مقایسه آنالیز (XRF) ترکیب شیمیایی فلدسپات هندی با شیره آهن‌زدایی شده نفلین سینیت کلیر (جدول ۱ و ۲) موید نزدیکی ترکیبی و فازی این دو ماده با یکدیگر است. مطالعات اقتصادی که فقط در یکی از مجتمع‌های تولید کاشی یزد در سال ۱۳۸۵ انجام شده است، نشان می‌دهد که در یک کارخانه با تولید ۱۵۰۰۰ متر مربع کاشی مونوکوتورا در روز به شرط استفاده از انگوب تولید شده از نفلین سینیت به جای فلدسپات با توجه به بهای مواد اولیه در جدول ۳ و محاسبات انجام شده، مندرج در جدول ۴، سالانه مبلغی بیش از سیصد و چهل میلیون ریال در هزینه مواد اولیه صرفه جویی خواهد شد.

جدول ۳ درصد جرمی مواد اولیه تشکیل دهنده آمیزه انگوب نفلین سینیتی و آمیزه انگوب فلدسپاتی و قیمت آنها در سال ۱۳۸۵.

نوع ماده	قیمت هر کیلو به ریال	درصد جرمی در انگوب فلدسپاتی	درصد جرمی در انگوب نفلینی
فریت کیمارازی (MY35)	۶۰۰۰	۲۸	۲۸
کنسانتره نفلین سینیت	۵۰۰	-	۳۵
فریت کیمارازی 103	۴۰۰۰	۷	۷
آلومینا	۱۲۰۰۰	۳	۳
زدلیتز	۴۰۰۰	۱۲	۱۲
سیلیس	۹۰۰	۲	۲
زیرکون	۱۴۰۰۰	۵	۵
کائولن زنوز	۹۰۰	۸	۸
فلدسپات هندی	۱۱۰۰	۳۵	-
TPP	۱۲۰۰۰	۰٫۲	-

جدول ۴ محاسبات صرفه جویی اقتصادی از جایگزینی فلدسپات با شیرۀ نفلین سینیت فقط در یک مجتمع تولید کاشی در یزد در سال ۱۳۸۵.

انگوب نفلینی	انگوب فلدسپاتی	پارامترها کد انگوب
۱۹۹۵/۴۵	۲۱۱۹/۴۷	قیمت تمام شده هر کیلو انگوب (ریال)
۸۹۷/۹۵	۹۵۳/۷۶	قیمت تمام شده انگوب هر متر مربع کاشی (ریال)
۱۳۴۶۹۲۵۶	۱۴۳۰۶۴۰۰	قیمت تمام شده انگوب ۱۵۰۰۰ متر مربع کاشی (ریال)
۹۶۳۲۵۰		اختلاف قیمت تولید روزانه این شرکت با این جایگزینی (ریال)
۲۸۸۹۷۵۰۰		اختلاف قیمت تولید ماهانه این شرکت با این جایگزینی (ریال)
۳۴۶۷۷۰۰۰۰		میانگین صرفه جویی سالیانه تولید این شرکت با این جایگزینی (ریال)

۳-۴-۱- مطالعه رفتار گرمایی

یک نمونه از فلدسپات هندی و یک نمونه از شیرۀ نفلین سینیت، با دانه بندی زیر ۱۲۵ میکرون، برای بررسی رفتار گرمایی آنها از دستگاه (STA) دانشگاه آزاد میبد استفاده شد. از نمونه های فلدسپات هندی تا دمای ۱۱۶۰ درجه سانتیگراد و با آهنگ ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه و از نمونه شیرۀ آن تا دمای ۱۲۷۰ درجه سانتیگراد و با آهنگ ۲۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه (STA) به عمل آمد؛ لازم به یادآوری است که در این بررسی ها، آلومینا نمونه مرجع در آنالیز بوده است. رفتارهای مواد در این آنالیز ثبت شد (شکل ۲ و ۳). تفسیر نمودارهای ثبت شده در شکل های ۲ و ۳ عبارتند از:

۱- در گسترۀ دمایی ۹۵ تا ۲۳۱ درجه سانتیگراد خروج رطوبت و افت وزنی مشاهده می شود.

۲- در گسترۀ دمایی ۵۰۳ تا ۵۸۱ درجه سانتیگراد استحاله α کوآرتز به β کوآرتز صورت می گیرد.

۳- در گسترۀ دمایی ۶۷۴ تا ۷۳۰ درجه سانتیگراد تبدیل کائولینیت به متاکائولینیت همراه با جذب گروه OH^- مشاهده می شود.

در شکل ۳ آنالیز رفتار گرمایی شیرۀ نفلین سینیت به شرح زیر ارائه شده است:

۱- اولین قلۀ گرماگیر در دمای ۹۰ تا ۲۳۰ درجه سانتیگراد به خروج رطوبت باقیمانده در نمونه مربوط است.

۲- در نمودار (DTG) افت وزنی در گسترۀ دمایی ۲۶۴ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد ناشی از خروج آب های باقیمانده است که تا دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد ادامه دارد و باعث حدود ۴ درصد افت وزنی می شود.

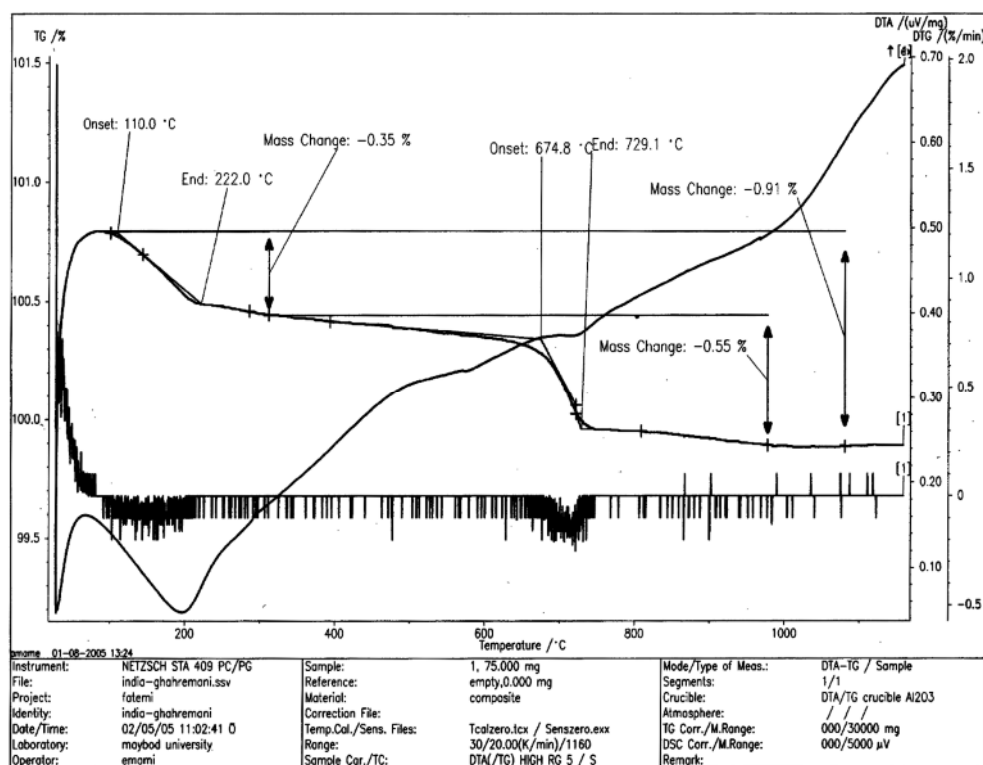
۳- قلۀ گرماگیر دیگر در گسترۀ دمایی ۷۶۷ تا ۸۹۸ درجه سانتیگراد ناشی از زدودن هیدروکسیل (OH^-) از مسکویت است که باعث افت وزنی در این گسترۀ می شود.

۴- کل تغییرات وزن نفلین سینیت در حدود ۵/۳ درصد است که با ادامه گرمادهی نمونه نفلین سینیت تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد استنباط یافته است.

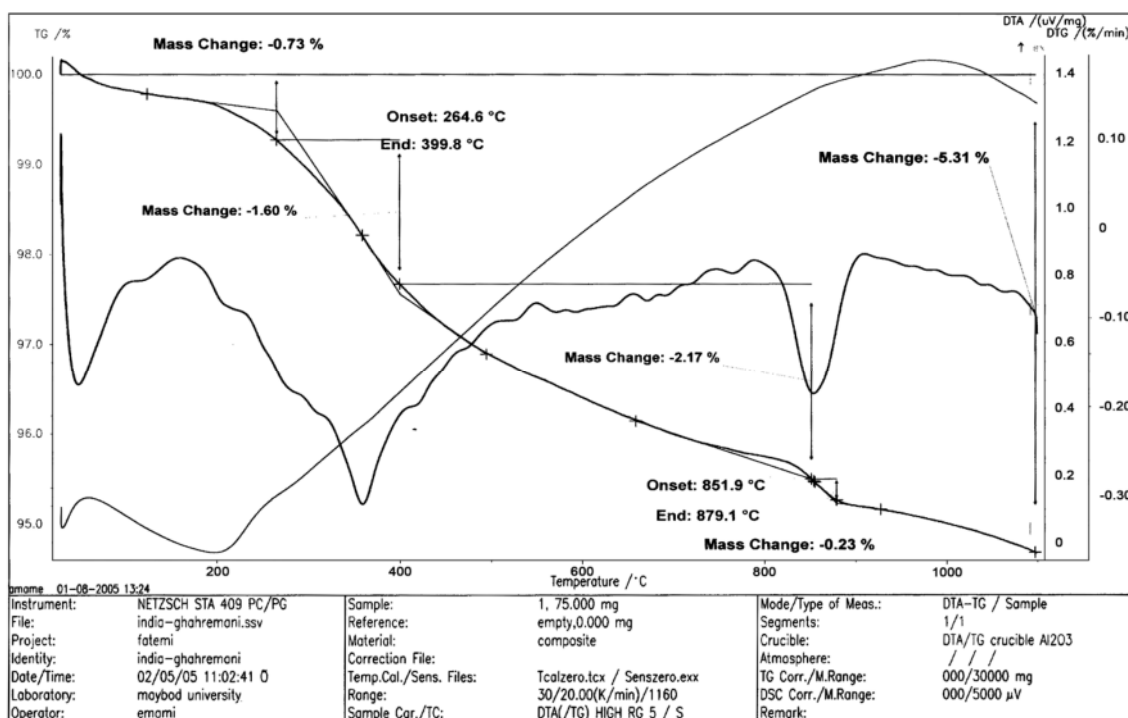
لازم به یادآوری است که رفتار گرمایی متفاوتی بین نفلین سینیت معمولی و نوع شیرۀ آن مشاهده نشد.

۳-۴-۲- بررسی نتایج حاصل از اندازه گیری ضرایب انبساط گرمایی

با توجه به (جدول ۵) معلوم شد که با افزایش درصد نفلین سینیت در ترکیب انگوب، ضریب انبساط گرمایی خطی انگوب افزایش می یابد. نمونه های انگوب فلدسپاتی (مرجع) ضریب انبساط گرمایی متفاوتی نسبت به انگوب نفلین سینیتی نشان می دهد.



شکل ۲: منحنی آنالیز گرمایی (STA) و منحنی تغییرات وزنی (DTG) ضمن گرمادهی (DTG) به فلدسپات هندی.



شکل ۳: منحنی آنالیز گرمایی (STA) و منحنی تغییرات وزنی ضمن گرمادهی (DTG) شیره نفلین سینیت کلبیر.

جدول ۵ نتایج حاصل از آزمایش انبساط سنجی در گستره ۲۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد.

کد نمونه	فلدسپاتی	نفلین سینیتی
ضریب انبساط گرمایی ($10^{-7} / ^\circ\text{C}$)	۶۰٫۷۹	۶۵٫۳۲

فلدسپاتی (شکل ۵) بیانگر حضور کانی‌های متفاوتی در انگوپ نفلین سینیتی در مقایسه با انگوپ فلدسپاتی است. در (جدول ۷) انگوپ فرمولبندی شده با نفلین سینیت، علاوه بر کانیهای ارتوکلاز، آلبیت، مولایت، سیلیکات زیرکونیوم (همانند نمونه فلدسپاتی برای ساخت رنگ سفید که به فرمول اضافه می‌شود) کانیهای لوپسیت و نفلین وجود دارند، در نمونه فلدسپاتی کانیهای لوپسیت و نفلین وجود ندارد. لذا حضور این کانیها در نفلین سینیت می‌تواند باعث رفتار گرمایی متفاوتی در مقایسه با نمونه فلدسپاتی شوند، که این مشکل در طول بررسی رفتار گرمایی هر دو انگوپ صورت گرفت و رفتار گرمایی متفاوتی که مانع مصرف نفلین سینیت در تولید انگوپ شود مشاهده نشده است.

۵- بحث و برداشت

۵-۱- مقایسه رفتار گرمایی

در مقایسه رفتار گرمایی فلدسپات هندی با نفلین سینیت کلیبر می‌توان نتایج زیر را بیان کرد:

اولین مرحله خروج رطوبت و افت وزنی نمونه فلدسپاتی، در گستره دمایی ۹۵ تا ۲۳۱ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود. در حالیکه اولین تغییرات دمایی در نمونه نفلین سینیتی با خروج رطوبت باقی مانده در نمونه در قله گرماگیر در دمای ۹۰ تا ۲۳۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود.

از سوی دیگر در نمونه فلدسپاتی استحالة α کوارتز به β کوارتز در گستره دمایی ۵۰۳ تا ۵۸۱ درجه سانتیگراد صورت می‌گیرد. ولی در نمونه نفلین سینیتی افت وزنی در گستره دمایی ۲۶۴ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد ناشی از خروج آب‌های باقیمانده است که تا دمای 850°C ادامه دارد و باعث حدود ۴ درصد افت وزنی در این مرحله می‌شود.

در یک نمونه فلدسپاتی تبدیل کائولینیت به متاکائولینیت همراه با جذب گروه OH^- در گستره دمایی ۶۷۴ تا ۷۳۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود. در حالیکه در نمونه نفلین سینیتی قله گرماگیر در گستره دمایی ۷۶۷ تا ۸۹۸ درجه سانتیگراد

۴- تفاوت فازها و خواص فلدسپات با نفلین سینیت پس از تفجوشی

فلدسپات هندی تقریباً از ۶۵ درصد ارتوکلاز، ۱۸ درصد آلبیت، ۸٫۵ درصد آنورتیت، ۸ درصد کائولن، و بقیه از کانی‌های جانبی دیگر مثل کوارتز آزاد و غیره تشکیل شده و آنالیز کانی‌شناختی (XRD) شیرو نفلین سینیت (شکل ۱) نشان دهنده وجود ۳۷٫۵ درصد ارتوکلاز، ۳۳٫۱ درصد آلبیت، ۱۲ درصد نفلین، ۹٫۵ درصد آنورتیت و ۶٫۵ درصد مسکویت است. برای جایگزینی نفلین سینیت بجای فلدسپات هندی یا هر فلدسپات دیگر، لازم است که نفلین سینیت بتواند ضمن فرایند آماده سازی و هنگام پخت در کوره کاشی (به طول ۱۱۲ متر با دوره ۴۶ دقیقه پخت و با بیشترین دمای ۱۱۶۰ درجه سانتیگراد) فازها کانیایی مشابه فلدسپات با رفتار گرمایی مناسب ایجاد نماید، بطوریکه محصول دارای خواص و کیفیت مناسب کاربرد باشد.

بررسی‌های اولیه نشان داد دوغاب فلدسپات دارای خواص دگرروانی است و باید در تهیه آن از آب زیاد استفاده کرد و برای جلوگیری از لخته شدن این دوغاب ضمن فرایند گرانول سازی، نیاز به استفاده از روانسازهایی مثل تری‌پلی فسفات (TPP) دارد. در حالیکه دوغاب نفلین سینیت فاقد ترکیبات دگرروانی است، لذا با مقدار آب کمتر به سیالیت مناسب می‌رسد. و چون دوغاب آن ضمن فرایند دانه‌سازی دستخوش حالت لخته‌گی نمی‌شود، نیاز به استفاده از روانسازها را ندارد. این تفاوت باعث صرف آب و انرژی کمتر در تولید دانه و توزیع دانه‌بندی طبیعی در طول استفاده از نفلین سینیت می‌شود.

بررسی مقایسه‌ای برخی از خواص فلدسپات و نفلین سینیت تفجوشی شده در دماهای ۱۰۵۰ الی ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد (جدول ۶) نشان دهنده خواص بهتر مقاومت خمشی، انقباض و چگالی بدنه‌های نفلین سینیتی است، در حالی که جذب آب بدنه نفلین سینیتی نسبت به فلدسپات کمتر شده است.

مقایسه آنالیز کانیایی (XRD) نمونه‌های پخته شده انگوپ فرمولبندی شده با نفلین سینیت (شکل ۴) با انگوپ مرجع (نوع

جمع بندی بررسی رفتار گرمایی (STA) فلدسپات هندی و نفلین سینیت در (جدول ۸) ارائه شده است.

۵-۲- مقایسه حالت خام

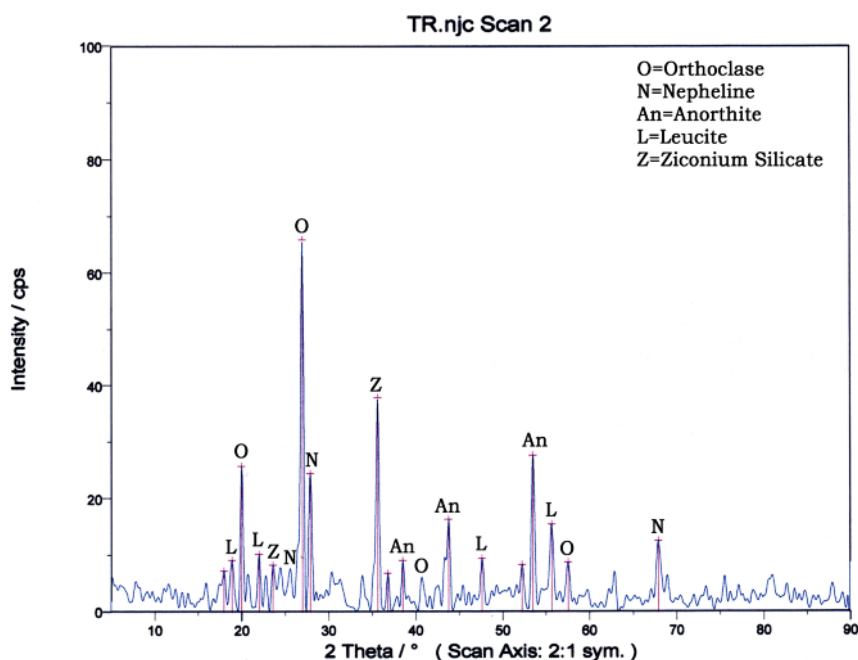
بدنه‌های خشک شده در 105°C طی ۴ ساعت نفلین سینیتی در مقایسه با بدنه‌های خشک شده فلدسپاتی دارای مقاومت خمشی کمتری است. ولی در گستره مجاز قرار دارد.

ناشی از زدودن هیدروکسیل (OH^-) از مسکویت است که باعث افت وزنی در این گستره می‌شود.

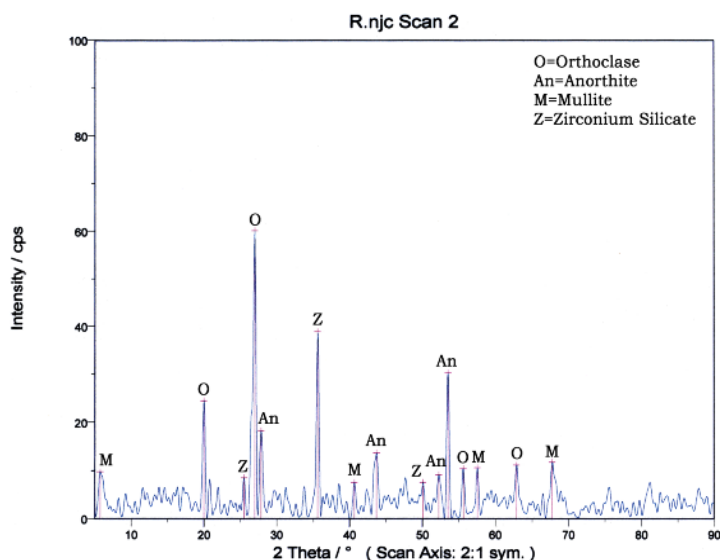
تغییرات کلی وزنی در فلدسپات مربوط به آب باقی مانده در نمونه و مقدار آب موجود در کائولینیت همراه آن است. و تغییرات کلی وزنی نفلین سینیت مربوط به آب باقی مانده در نمونه و آب ساختاری مسکویت همراه آن است که با ادامه گرمادهی به نمونه نفلین سینیت تا دمای 900°C استنباط شده است. لازم به یاد آوری است رفتار گرمایی متفاوتی بین نفلین سینیت معمولی و نوع آهن زدایی شده آن مشاهده نشد.

جدول ۶ نتایج مقایسه خواص شیره نفلین سینیت کلبیر و فلدسپات هندی تفجوشی شده در دماهای مختلف [۷].

نوع آزمایش دما	1050°C		1100°C		1150°C	
	نفلین سینیت	فلدسپات	نفلین سینیت	فلدسپات	نفلین سینیت	فلدسپات
مقاومت خمشی پس از پخت kg/cm^2	۲۰۵	۱۷۳	۳۵۳	۲۷۵	۴۱۳	۳۲۰
تراکم پخت (درصد)	۶۱	۵۴	۱۰۵	۷۷	۱۱۲	۸۳
چگالی gr/cm^3	۲٫۵	۲٫۲	۳٫۵	۳٫۱	۴٫۵	۴٫۱
جذب آب (درصد)	۶۱	۷۳	۳۲	۳۴	۱۱	۲۳
L.O.I	۱٫۶	۰٫۴۵۳	۱٫۶۱	۰٫۴۵۵	۱٫۶۳	۰٫۵۸۴



شکل ۴ آنالیز فازی (XRD) انگوب فرمولبندی شده با نفلین سینیت پس از تفجوشی.



شکل ۵ آنالیز فازی (XRD) نمونه انگوب مرجع پس از تفجوشی.

جدول ۷ آنالیز کانیانی فازهای موجود پس از تفجوشی انگوب فرمولبندی شده با نفیلین سینیت کلیبر و نمونه انگوب فرمولبندی شده با فلدسپات هندی.

نمونه	انگوب فلدسپاتی	انگوب نفیلین سینیتی
نوع فازها	ارتوکلاز آنورتیت مولایت سیلیکات زیرکونیوم	ارتوکلاز آنورتیت سیلیکات زیرکونیوم لوپسیت نفیلین

جدول ۸ جمع بندی آنالیزهای گرمایی (STA) فلدسپات هندی و شیرۀ نفیلین سینیت کلیبر

جمع بندی نتایج حاصل از آنالیز STA			
نفیلین سینیت		فلدسپات هندی	
محدوده دمایی	رخداد	محدوده دمایی	رخداد
۹۰-۲۳۰	خروج رطوبت	۹۵-۲۳۱	خروج رطوبت
۲۶۴-۸۰۰	خروج آب های ساختاری	۵۰۳-۵۸۱	استحاله α کوارتز به β کوارتز
۸۱۸-۱۰۷۵	تشکیل آلومینا سیلیکات قلیایی	۶۷۴-۷۳۰	تبدیل کائولینیت به متاکائولینیت

۳-۵- مقایسه خواص آمیزه انگوب نهائی فرمولبندی شده با شیرۀ نفیلین سینیت کلیبر

مقایسه رفتار گرمایی نمونه های انگوب فلدسپاتی (مرجع) با نمونه های انگوب نفیلین سینیتی (شکل ۶) نشان دهنده ضریب انبساط گرمایی متفاوت آنهاست. ولی مقایسه رفتار گرمایی نمونه با آمیزه جدول (۳) در حد میانگین و نزدیک به نمونه فلدسپاتی و نفیلین سینیتی قرار دارد. البته در نمونه بالا به

هیچوجه اصلاً از فلدسپات استفاده نشده، و به جای آن در فرمول انگوب از ۳۵ درصد شیرۀ نفیلین سینیت کلیبر همراه با مواد اولیه دیگر یاد شده (جدول ۳) استفاده شد، یعنی از مقادیر اکسید سدیم و اکسید پتاسیم، نفیلین سینیت در بررسی مطالعه رفتار و خواص نمونه فرمولبندی شده نهایی که در آن ۳۵ درصد شیرۀ نفیلین سینیت کلیبر به کار برده شد در می یابیم که اولاً انگوب فرمولبندی شده مذاب با نفیلین سینیت کلیبر

۳- در نمونه انگوب حاوی نفلین سینیت کلیبر فازهای ارتوکلاز، آنورتیت، لوسیت، و نفلین تشکیل شد، در حالیکه آنالیز فازی نمونه انگوب فلدسپاتی نشاندهنده حضور فازهای ارتوکلاز، آنورتیت و مولایت است.

۴- مقاومت خمشی، تراکم، و چگالی کاشی‌های داری انگوب نفلین سینیتی کلیبر بهتر از نمونه‌های ساخته شده از فلدسپات هندی است.

۵- انگوب فرمولبندی شده با نفلین سینیت کلیبر، نسبت به انگوب فرمولبندی شده با فلدسپات هندی آب کمتری جذب می‌کند.

۶- آنالیز (STA) و انبساط سنجی (DTA) نشان دهنده رفتار گرمایی تقریباً مشابه انگوب فرمولبندی شده با نفلین سینیت کلیبر در مقایسه با فلدسپات هندی است که نشان دهنده امکان جایگزینی این ماده در صنعت کاشی بدون نیاز به تغییرات فناوری در خط تولید است.

۷- تشکر و قدردانی

از همکاری‌های دکتر یوزباشی زاده، همکاران آزمایشگاههای مواد دانشگاه‌های علم و صنعت، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد و دانشگاه آزاد میبد تشکر و قدردانی می‌شود.

دارای وشکسانی بیشتری نسبت به انگوب فرمولبندی شده مذاب با فلداسپات هندی است.

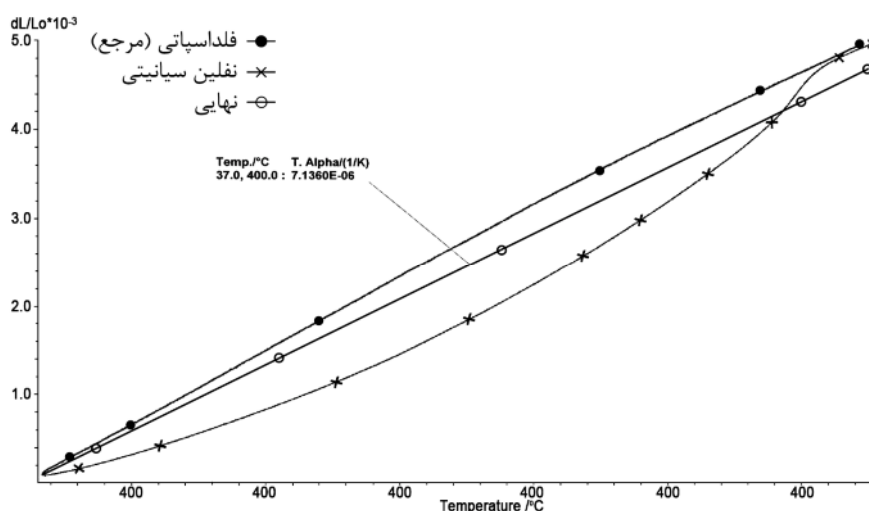
از طرف دیگر حین تفجوشی انگوب فرمولبندی شده با شیره نفلین سینیت کلیبر، فازهای ارتوکلاز، آنورتیت، لوسیت و نفلین تشکیل شدند، و در حالیکه در نمونه انگوب فلدسپاتی فازهای ارتوکلاز، آنورتیت و مولایت شکل گرفتند.

پس از تفجوشی جذب آب در نمونه انگوب فرمولبندی شده با نفلین سینیت کلیبر کمتر از نمونه انگوب فرمولبندی شده با فلدسپات هندی است. آنالیز (STA) و انبساط سنجی (DTA) نشان دهنده رفتار گرمایی تقریباً مشابه انگوب فرمولبندی شده با نفلین سینیت کلیبر در مقایسه با انگوب فرمولبندی شده با فلدسپات هندی است.

۶- برداشت

۱- رفتار کمک ذوبی اکسید سدیم و اکسید پتاسیم نفلین سینیت کلیبر با رفتار کمک ذوبی اکسید سدیم و اکسید پتاسیم فلدسپات هندی شبیه یکدیگرند، گرچه انگوب نفلین سینیت آگون کلیبر وشکسانی بیشتری نشان می‌دهد.

۲- وشکسانی مناسب انگوب فرمولبندی شده آگون با نفلین سینیت کلیبر می‌تواند به صورت یک آگون غلیظ، مانع عبور حباب گازهای فرار از بدنه و ورود آنها به درون لعاب شده و نهایتاً باعث کاهش عبوب در لعاب شود.



شکل ۶ نمودار مقایسه‌ای منحنی انبساطی انگوب نمونه مرجع با نمونه‌های نفلین سینیتی. نمونه انگوب نفلین سینیتی "نهائی" آمیخته جدول (۳) است.

مراجع

- [6] Li H., Hrma P., Vienna J.D., Qian M., Su Y., Smith D.E., "Effects of Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O , and SiO_2 on Nepheline Formation in Borosilicate Glasses", Chemical and physical correlations, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, (2003).
- [7] Esposito L., Salemi A., Tucci A., Gualtieri A., Jazayeri S.H., "The Use of Nepheline Syenite in a Body Mix for Porcelain Stoneware Tile", Ceramic International, (2004).
- [۸]- "مجموعه مقالات سمینار معرفی قابلیت‌های فنی و اقتصادی نفلین سینیت"، وزارت صنایع و معادن؛ طرح اکتشاف و فراوری نفلین سینیت کلیبر، (۱۳۸۱).
- [1] Stephen A. Nelson, "General Classification of Igneous Rocks", Tulane University, (2003).
- [2] Klein C., Hurlbut C.S., "Manual of Mineralogy", The University of New Mexico, Havard University, 21, (1999) 532-548.
- [3] Frank W.A., "Quick Assays In Mineral Identification", Freie University Berlin, Germany, (1977).
- [4] Singer F., Singer S.S., "Industrial Ceramics", M.I. Chem., (1963) 101-107.
- [5] Woolly A.R., Biohop A.C., Hamilton W.R., "Der Kosmos Steinfueurer", Frank Scheverlag, Stuttgart, (2005) 158-160.