

An Investigation on the Physical, Chemical and Mineralogical Properties of Iranian Biglar Refractory Bauxite Mines for Refractories Application

R. Naghizadeh, H. R. Rezaie, F. Golestani-Fard

*Department of Metallurgy, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
E-mail: rnaghizadeh@iust.ac.ir*

(Received: 20/2/2007, in revised form: 19/7/2007)

Abstract: In this research, the properties and characteristics of Biglar refractories bauxite mines have compared with two types of industrial China's and Iranian (Doplan super) refractory grade bauxite in order to use in refractory industries. At first, physical, chemical and thermal properties, phase and microstructural characteristics have been measured and sintered samples of Biglar Bauxite at different temperatures were analyzed and then were compared with China's and Doplan calcined bauxite properties. The results showed that the refractory bauxite minerals obtained from Iranian Biglar mines contains the proper amounts of alumina and other oxides. So it could be concluded that these properties are comparable to the China's and Doplan bauxite and this refractory grade bauxite is suitable for refractory industries for using in the production of many kinds of shaped and monolithic refractory product.

Key words: *Refractory Materials, Bauxite, Diaspore, Biglar, Doplan, Phase Analysis.*



بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و مینرالوژیکی خاک بوکسیت معدن بیگلر قزوین برای استفاده در تولید مواد دیرگداز

رحیم نقی‌زاده، حمید رضا رضایی، فرهاد گلستانی فرد

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
پست الکترونیکی: rnaghizadeh@iust.ac.ir

(دریافت مقاله ۱۳۸۵/۱۲/۱، نسخه نهایی ۱۳۸۶/۵/۲۸)

چکیده: در این کار پژوهشی به بررسی خواص و سرشتیهای خاک بوکسیت دیرگداز حاصل از معدن بیگلر قزوین پرداخته شده است. این بررسی‌ها در دو حالت خام و نیز پس از تکلیس در دماهای مختلف صورت گرفت که شامل آنالیز خواص مختلف فیزیکی، شیمیایی، فازی، و ریزساختاری خاک بوکسیت معدن بیگلر و مقایسه آن با دو نمونه بوکسیت مرغوب ایرانی و چینی بوده است. پس از آنالیزهای یاد شده، معلوم شد که این خاک که در حدود ۶۶ درصد آلومینا دارد، در حالت خام شامل فازهای کائولینیت، دیاسپور، و آنتاز است و پس از تکلیس، فازهای کوراندوم، مولایت، تیالیت و روتیل، ساختار آن را تشکیل می‌دهند. با توجه به اینکه این نوع خاک دیرگداز بوکسیتی دارای مقادیر قابل توجهی آلومینا بوده و نیز حضور ناخالصی‌های زیانبار اندک، به نظر می‌رسد که پس از تکلیس در دماهای بالا، برای استفاده در ساخت انواع محصولات دیرگداز شکل‌دار و بی شکل با آلومینای بالا مناسب باشد. همچنین نمونه‌های آجر دیرگداز ساخته شده از آن، در مقایسه با نمونه‌های ساخته شده از بوکسیت‌های صنعتی ایرانی و چینی، دارای خواص مناسب فیزیکی، مکانیکی و ترمومکانیکی است. در نهایت این دستاوردها با آنالیزهای ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: مواد دیرگداز، بوکسیت، دیاسپور، بیگلر، دوپلان، آنالیز فازی.

مقدمه

بوکسیت ماده‌ای طبیعی و ناهمگن شامل کانی‌های هیدروکسید آلومینیوم از قبیل گیسیت، دیاسپور و بوهمیت، و ناخالصی‌هایی نظیر سیلیس فعال و نافعال، اکسید آهن، اکسید تیتانیوم، کائولینیتها، کربناتها، و بعضی مواد دیگر نظیر ترکیبات آلی است. بوکسیت از هوازدگی شیمیایی سنگهای آلومینیوم دار نظیر بازالت، نفلین سیانیت و یا رس حاصل می‌شود و معمولاً پس از برداشت از بخشهای مرغوب معدن و تغلیظ، در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. به طور کلی بوکسیت به مخلوطی از اکسیدها با مقدار Al_2O_3 بیش از ۴۰٪، Fe_2O_3 کمتر از ۳٪، SiO_2 کمتر از ۱۵٪، و نسبت مولی Al_2O_3/SiO_2 بزرگتر از یک گفته می‌شود [۲، ۳].

خاک معدنی بوکسیت دارای گستره گسترده‌ای از کاربردها در صنایع مختلف است. مهمترین کاربرد بوکسیت در بخش متالورژی و در تولید آلومینای متالورژیکی و فلز آلومینیوم است که مقدار ۸۵٪ کل مصرف بوکسیت جهانی را شامل می‌شود. ده درصد بوکسیت استخراج شده در تولید انواع آلومینا (بجز آلومینای نوع متالورژیکی) نظیر هیدروکسید آلومینیوم، آلومینای تکلیس شده و آلومینای فعال استفاده می‌شود. کاربردهای دیگر بوکسیت در تولید مواد دیرگداز، سیمان، محصولات ساینده و مواد شیمیایی است. تولید بوکسیت دیرگداز یکی از مهمترین موارد مصرف بوکسیت بر اساس حجم تولید و سهم تجارت در این بخش است [۱].

جدول ۱ آنالیز شیمیایی مهمترین انواع بوکسیت‌های تکلیس شده تجارتي جهان [۷].

نوع بوکسیت اکسید (%wt)	چین				
	گوپان RASC	برزیل MSL	Shanxi	Guinzuo(1)	Guinzuo(2)
Al ₂ O ₃	۸۹٫۷۷	۸۵٫۶	۸۶٫۴۱	۹۰٫۰۷	۸۹٫۶۵
SiO ₂	۵٫۷۳	۱۰٫۰۱	۷٫۳۸	۳٫۱۷	۳٫۳۳
Fe ₂ O ₃	۰٫۹۴	۱٫۸۸	۱٫۲۵	۳٫۴۱	۱٫۴۳
TiO ₂	۲٫۴۳	۲٫۲۶	۳٫۷۹	۴٫۱۳	۴٫۲
CaO	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۱۷	۰٫۱	۰٫۰۹
MgO	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۱	۰٫۱۲	۰٫۰۹
ZrO ₂	۰٫۱۲	۰٫۰۸	۰٫۱۹	۰٫۱۷	۰٫۱۸
Na ₂ O+K ₂ O	۰٫۰۳	۰٫۰۳	۰٫۲	۰٫۳۳	۰٫۵۲
L.O.I	۰٫۰۸	۰٫۰۶	۰٫۱۲	۰٫۰۰	۰٫۱۶

جدول ۲ آنالیز شیمیایی تعدادی از معادن بوکسیت ایران [۱۰].

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	۱۵	۳٫۵-۵	۶۵-۷۰	سمنان

معادن بوکسیت دویپلان یا شهید نیلچیان در ۲۲۰ کیلومتری جنوب غربی اصفهان و در نزدیکی شهر اردل در استان چهارمحال و بختیاری واقع شده است. این معدن در سال ۱۳۴۶ شمسی از سوی سازمان زمین‌شناسی کشور کشف و پی‌جویی مقدماتی در آن به وسیله این سازمان صورت گرفت. همچنین پی‌جوهایی تفصیلی و نیمه تفصیلی آن نیز از سوی شرکت ملی فولاد ایران انجام گرفت. از نظر ترکیب کانی-شناسی، دیاسپور ۶۵ تا ۸۷ درصد و کائولینیت ۱٫۵ تا ۱۷٫۵ درصد ترکیب این سنگ معدن را تشکیل می‌دهند. این معدن شامل آرژیلیت و بوکسیت بوده و استخراج آن به روش زیرزمینی است. ذخیره قطعی آرژیلیت این معدن ۱۰ میلیون تن و ذخیره بوکسیت آن ۷ میلیون تن برآورد شد. با حفر یک تونل جدید به طول ۱۰۰۰ متر انتظار می‌رود که در سال‌های آینده سالیانه ۲۰ هزار تن بوکسیت از این معدن استخراج شود. با اینکه معدن بوکسیت بیگلر از لحاظ تقسیم‌بندی جغرافیایی جزء استان قزوین است، ولی به خاک بوکسیت بیگلر همدان نیز شهرت دارد. نوع بوکسیت این معدن از نوع تراکم ته‌نشست‌های بادی درون لگنهای آهکی ذکر شده و میزان قطعی ذخیره آن نیز در حدود ۳۰۰۰۰۰ تن است. همچنین میزان استخراج سالیانه معدن بیگلر در حدود ۸۰۰۰ تن گزارش شد، و

به طور کلی انواع بوکسیت‌های مصرفی در صنایع ساینده و محصولات دیرگداز باید پیش از مصرف تکلیس شوند و در این میان تکلیس بوکسیت دیرگداز در دماهای بالاتری صورت می‌گیرد. تکلیس معمولاً در کوره‌های قائم یا دوار و در دماهای ۱۷۵۰-۱۶۵۰ °C صورت می‌گیرد. کنترل فرایند تکلیس برای رسیدن به تغییرات فیزیکی و شیمیایی لازم و نیز به بیشینه رساندن چگالی مواد به صورت یکنواخت، برای تولید محصولات دیرگداز با کیفیت ضروری است [۳]. در فرآیند تکلیس، کانیهای گیبسیت، دیاسپور و بوهمیت رشته‌ای تغییرات فازی را همراه با از دست دادن گروه‌های هیدروکسیل انجام می‌دهند و در نهایت در دمای ۱۲۰۰ °C به فاز آلومینای نوع آلفا یا کوراندوم تبدیل می‌شوند. کانیهای آلومینوسیلیکاتی که به صورت رس حضور دارند، واکنشهای حالت جامد را انجام داده و به مولایت و سیلیس تبدیل می‌شوند. سیلیس آزاد شده با مقادیر اضافی آلومینای موجود در بوکسیت واکنش می‌کند و فازهای مولایت ثانویه تشکیل می‌شوند [۴، ۵]. فاز آبگون سیلیکاتی حاصل از ناخالصی‌ها در دمای ۱۴۰۰-۱۲۰۰ °C به دلیل انحلال بخشی از آلومینای فاز کوراندوم و اشباع شدن از آن، ته‌نشین شدن فاز مولایت ثانویه را تسریع می‌کند. تشکیل مولایت ثانوی همراه با انبساط حجمی به میزان ۴۲٪ است که با تغییرات چگالی همراه است. پدیده انبساط ثانویه در بوکسیت‌های نوع گیبسیت-کائولینیتی چشمگیرتر است، زیرا این نوع بوکسیت‌ها معمولاً دارای سیلیس بیشتری بوده و فاز مولایت بیشتری تشکیل خواهند داد. جدول ۱ آنالیز شیمیایی مهمترین انواع بوکسیت‌های تجارتي جهان را پس از تکلیس نشان می‌دهد [۸-۶].

مهمترین معادن بوکسیت ایران در نواحی دویپلان، بوکان، دهدشت، سمنان، و جاجرم واقع شده‌اند. بوکسیت اولین بار در ایران در سال ۱۹۶۶ میلادی در کرمان کشف شد. در سالهای بعد معادن دیگری چون سد فاریاب زاگرس، یزد، سد داریوش شیراز، دویپلان، و ... نیز کشف شدند. هم‌اکنون ذخیره تقریبی کلیه معادن کشف شده در حدود ۲۵ میلیون تن برآورد می‌شود. معمولاً بوکسیت‌های ایرانی از فاز اصلی دیاسپور تشکیل شده و سیلیس، آهن و تیتانیای بالایی دارند که با بررسی بیشتر و فرآوری مناسبی می‌توان بوکسیت‌هایی مناسب در کاربردهای دیرگداز به دست آورد. آنالیز شیمیایی تعدادی از مهمترین معادن بوکسیت ایرانی در جدول ۲ آمده است [۹، ۱۰]. در ادامه چگونگی دو نوع بوکسیت ایرانی دویپلان و بیگلر بررسی شده‌اند.

قرار گرفتند. همچنین به منظور مقایسه، دو نوع خاک بوکسیت تجارتی ایرانی (بوکسیت سوپر دوپلان) و چینی تکلیس شده که در بسیاری از کارخانجات تولید مواد دیرگداز کشور برای ساخت انواع محصولات شکل‌دار و بی شکل آلومینایی و بوکسیتی استفاده صنعتی دارند نیز به روشهای مشابه مورد آنالیزهای خواص فیزیکی، پرتو X، شیمیایی، تر، و ریز ساختاری قرار گرفتند. نتیجه‌های آنالیز شیمیایی بوکسیت‌های بیگلر، دوپلان، و چینی در جدول ۳ گزارش شدند، و نیز تعدادی از خواص فیزیکی این انبوه‌های (اگرلیته‌های) بوکسیتی نظیر چگالی کلی، تخلخل ظاهری، و درصد جذب آب نیز اندازه گیری و در جدول ۴، با یکدیگر مقایسه شدند.

لازم به یادآوری است که شناسایی فازهای کانی موجود در نمونه‌ها با استفاده از روش آنالیز پراش پرتو X (XRD) و X-Ray Philips Xpert، بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM+EDS) و دستگاه Cambridge 360، آنالیزهای شیمیایی با استفاده از روش آنالیز شیمیایی تر و آنالیز گرمایی افتراقی (DTA) با استفاده از دستگاه Shimadzu 50 انجام پذیرفت.

استخراج آن به صورت روباز است. شکل ۱ موقعیت جغرافیایی معدن بوکسیت بیگلر قزوین را نشان می‌دهد. در ادامه این کار پژوهشی خواص فیزیکی و کانیایی خاک بوکسیت حاصل از معدن بیگلر بررسی و سپس کاربردهای آن در ساخت آجرهای دیرگداز، با دو نوع بوکسیت دیرگداز مرغوب ایرانی و چینی مقایسه شدند.

روش کار

در این کار پژوهشی نخست تقریباً مقدار ۲۰ کیلوگرم سنگ معدن بوکسیت بیگلر انتخاب و پس از خرد و آسیاب با سنگ شکن فکی، آسیاب سایشی، و بال میل، با رعایت اصول نمونه‌برداری، مقداری از نمونه پودر شده از خاک معدنی خام برای آنالیزهای فازی، ریزساختاری و گرمایی انتخاب شد. سپس به منظور بررسی تغییرات فازی خاک معدنی در اثر گرما، مقداری از خاک خام را برای تکلیس و پخت، درون بوتله‌های سرامیکی ریخته و در کوره الکتریکی در دمای 1600°C به مدت ۵ ساعت پخت شدند. سپس نمونه‌های خام و پخت شده، آسیاب و به روش پراش پرتو X (XRD) آنالیز و ریزساختار آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM+EDS) مورد بررسی



شکل ۱ (راست) نقشه طرحوار زمین‌شناسی منطقه بیگلر آبگرم آوج و (چپ) موقعیت جغرافیایی معدن بوکسیت بیگلر قزوین (مقیاس ۱/۱۰۰۰۰۰): Q: کوارترنری، QMQ: الیکومولسن، JI و JS: ژوراسیک، Te: تریاس؛ P: پرمین، Cm, Cq, Cl, icz, icbt: کامبرین).

جدول ۳ آنالیز شیمیایی بوکسیت‌های تکلیس شده و کائولن.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	L.O.I
بوکسیت چینی	۸۵٫۳	۵٫۰۵	۴٫۸۱	۳٫۵۳	۱٫۱	۰٫۲	۰٫۱	۰٫۱۲
بوکسیت بیگلر	۶۴٫۸	۲۱٫۷	۱٫۱۳	۱۲٫۱۵	۰٫۲	۰٫۱۹	۰٫۱۲	۰٫۱
بوکسیت دوپلان	۸۱٫۱۲	۱۰٫۹	۱٫۳۶	۳٫۵۹	۱٫۱	۱٫۲	۰٫۲۸	۰٫۱
کائولن CC31	۳۶٫۳	۴۷٫۸	۰٫۹	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۲	۱۳٫۲

جدول ۴ مقایسه خواص فیزیکی انبوه‌های بوکسیت تکلیس شده.

	تخلخل ظاهری (%)	جذب آب (%)	دانسیته کلی (gr/cm ³)
بوکسیت چینی	۷٫۶۱	۳٫۴۶	۳٫۱۲
بوکسیت بیگلر	۸٫۷	۳٫۵	۳٫۰۸
بوکسیت دوپلان	۷٫۶۹	۳٫۷۸	۳٫۱

ساخت انبوهه‌ها بوده است، مقادیر چگالی نسبت به نمونه‌های صنعتی کمتر است.

آنالیز گرمایی

شکل ۲ منحنی آنالیز گرمایی DTA حاصل از بوکسیت بیگلر خام را نشان می‌دهد. با توجه به بوکسیت‌های ایرانی و چینی که بیشتر از نوع دیاسپور-کائولینیتی و یا دیاسپور-رسی هستند، خروج هیدروکسیدها از آنها در فرآیند تکلیس منجر به افت وزنی در حدود ۱۰٪ می‌شود، در حالیکه در مورد بوکسیت‌های آمریکای لاتین که از نوع گیبسیتی هستند در حدود ۳۰٪ است. افت وزنی دیاسپور (ALO(OH))، معادل ۱۵ درصد، کائولینیت (Al₂Si₄O₁₀(OH)₂) برابر ۱۳/۹ و در مورد گیبسیت (Al(OH)₃) معادل ۳۴/۶ درصد وزنی است. در منحنی DTA قله گرماگیر حوالی ۵۰۰ تا ۵۵۰ °C مربوط به تغییر فازی دیاسپور است. دیاسپور در حوالی ۶۰۰ °C آب از دست داده و به آلومینا تبدیل می‌شود.

جدول ۵ توزیع دانه‌بندی انبوهه‌های بوکسیت برای ساخت نمونه‌های آجر دیرگداز.

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



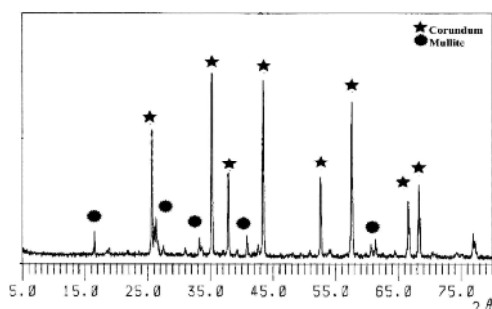
شکل ۲ منحنی آنالیز گرمایی (DTA) حاصل از خاک بوکسیت بیگلر.

در ادامه به منظور مقایسه خواص کاربردی بوکسیت‌های تکلیس شده ایرانی و چینی، فرمولبندی آجر دیرگداز مطابق جدول ۵ تهیه شد. نخست هر کدام از بوکسیت‌ها مطابق جدول ۵ دانه‌بندی شده و با ۱۵ درصد کائولن CC31 به همراه ۵ درصد آب مخلوط شدند. کائولن یاد شده ۹۸٪ کانی کائولینیت دارد و مقدار آلومینای آن پس از تکلیس کردن به حدود ۴۵٪ خواهد رسید. مقدار عناصر قلیایی آن نیز بسیار اندک است و از آن به عنوان بایندر برای بهبود پرس پذیری و نیز ایجاد استحکام خام و تشکیل فاز مولایت در زمینه استفاده می‌شود. سپس فرمولبندی‌های تهیه شده با پرس هیدرولیک دو محوره به صورت قرص‌های استوانه‌ای در ابعاد ۶cm×۶cm و با فشار نهایی ۷۰۰ kgf/cm² پرس شدند. پس از خشک کردن نمونه‌ها در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۲۴ ساعت و پخت در دمای ۱۴۵۰ °C و ۵ ساعت نگهداری در دمای بیشینه و آهنگ گرمایش ۱۵۰ °C/h در کوره الکتریکی انجام شد. سپس خواصی نظیر چگالی بالک (BD)، استحکام فشاری سرد (CCS)، تغییرات ابعادی پس از پخت از حداقل ۵ نمونه از هر فرمولبندی اندازه‌گیری و میانگین نتایج گزارش شد. خواص فیزیکی انبوهه‌ها و نمونه‌ها (چگالی 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) و مطابق استاندارد (ASTM C133-97) اندازه‌گیری شد. لازم به یادآوری است که اندازه‌گیری تغییرات ابعادی پس از پخت، با محاسبه میانگین تغییرات قطر نمونه‌ها پیش و پس از پخت انجام گرفت. همچنین اندازه‌گیری خواص گرم آجرها نظیر دیرگدازی (PCE) و استحکام خمشی گرم (HMOR) به ترتیب مطابق استانداردهای (ASTM C133-90) و (ASTM C133-84) انجام گرفت.

بحث و بررسی

بررسی خواص فیزیکی انبوهه‌ها

به طور کلی چگالی بالک بوکسیت‌های تکلیس شده دیرگداز در حدود ۳-۳/۲ gr/cm³ است. چگالی بالک بوکسیت‌ها تابعی از فازهای کانیایی تشکیل دهنده و میزان تخلخل آنها بوده و با افزایش مقدار کوراندوم افزایش می‌یابد. بنابراین تکلیس مناسب باعث رسیدن به تخلخل و چگالی مورد نظر در بوکسیت‌ها خواهد شد. بنابر جدول ۴ در نمونه بوکسیت بیگلر، به علت دمای تکلیس پایین که ناشی از استفاده از شرایط آزمایشگاهی در



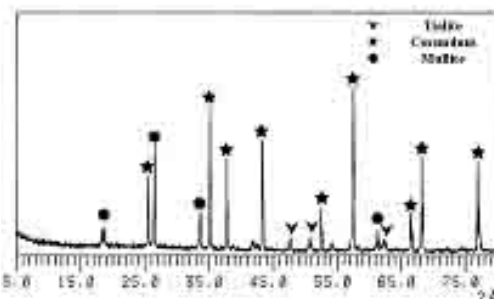
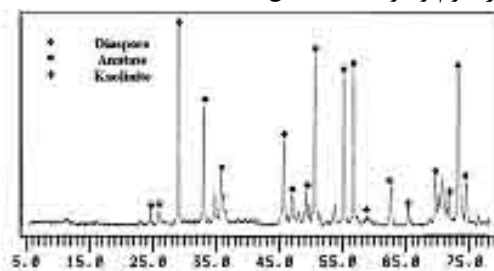
شکل ۴ الگوی پراش پرتو X حاصل از خاک بوکسیت چینی.

آنالیزهای ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی

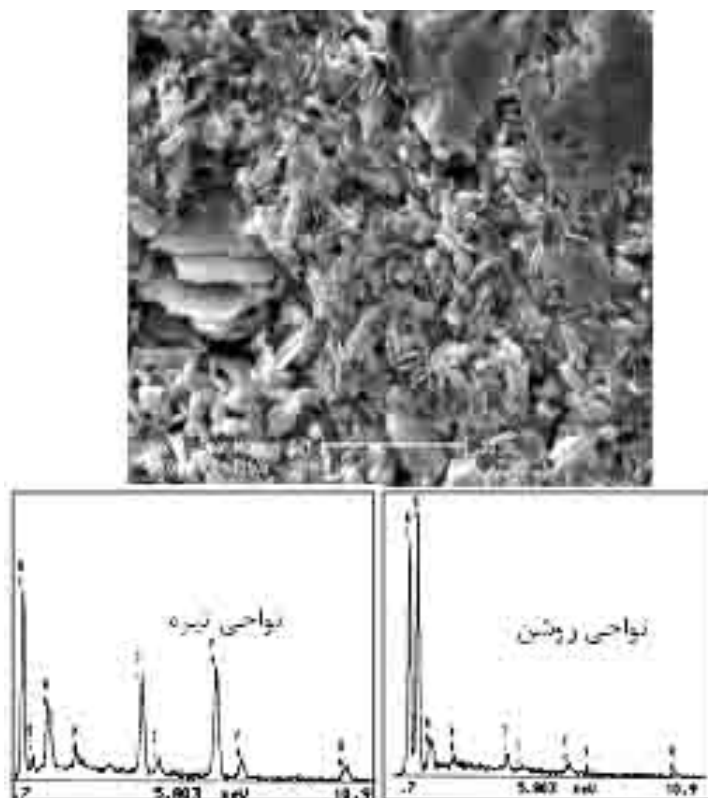
شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS حاصل از ذره بوکسیت بیگلر خام را نشان می‌دهد. در این شکل می‌توان دو نوع ذرات سفید و تیره رنگ را مشاهده کرد. با توجه به آنالیزهای EDS، ملاحظه می‌شود که ذرات تیره که زمینه تصویر را تشکیل می‌دهند، غنی از عناصر Al و Si و ذرات سفید که به صورت پراکنده هستند حاوی مقادیر قابل توجهی Ti هستند. بنابراین با توجه به داده‌های حاصل از آنالیزهای پراش پرتو X (شکل ۳)، می‌توان انتظار داشت که ذرات تیره زمینه عموماً حاوی فازهای آلومینایی (دیاسپور) و یا آلومینو سیلیکاتی (کائولن) و ذرات سفید شامل فازهای اولیه تیتانیوم‌دار (آناناز) باشند. شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات بوکسیت بیگلر را پس از پخت در دمای 1600°C نشان می‌دهد. در این شکل نیز ذرات تیره زمینه و سفید پراکنده قابل تشخیص‌اند. با توجه به آنالیزهای EDS مربوطه و نیز داده‌های حاصل از آنالیزهای پرتو X، مشخص می‌شود که فازهای تیره، فازهایی حاوی آلومینا (کوراندوم و مولایت) و ذرات سفید حاوی فازهای تیتانیوم‌دار (روتیل و یا تیالت) باشند که در الگوی پراش پرتو X نیز قابل تشخیص‌اند. به طور کلی فاز مولایت با داشتن نقطه ذوب بالا و ضریب انبساط گرمایی کم، می‌تواند به عنوان یک فاز مفید در این نوع از محصولات محسوب شود [۱۰]. ضمناً این فاز دارای مقاومت بسیار خوبی در برابر بسیاری از انواع مذابها به ویژه مذاب آلومینیوم است [۱۲]. حضور این فازهای ناشی از روی دادن واکنشهای گرمایی بوکسیت در دماهای بالاست که قبلاً به آن اشاره شد. برای مقایسه‌های ریزساختاری، در شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات بوکسیت تکلیس شده چینی نیز آورده شده است. در این ساختار حضور غالب دو فاز کوراندوم و مولایت با توجه به آنالیز فازی این ماده (شکل ۴) قابل انتظار است.

آنالیز پراش پرتو X

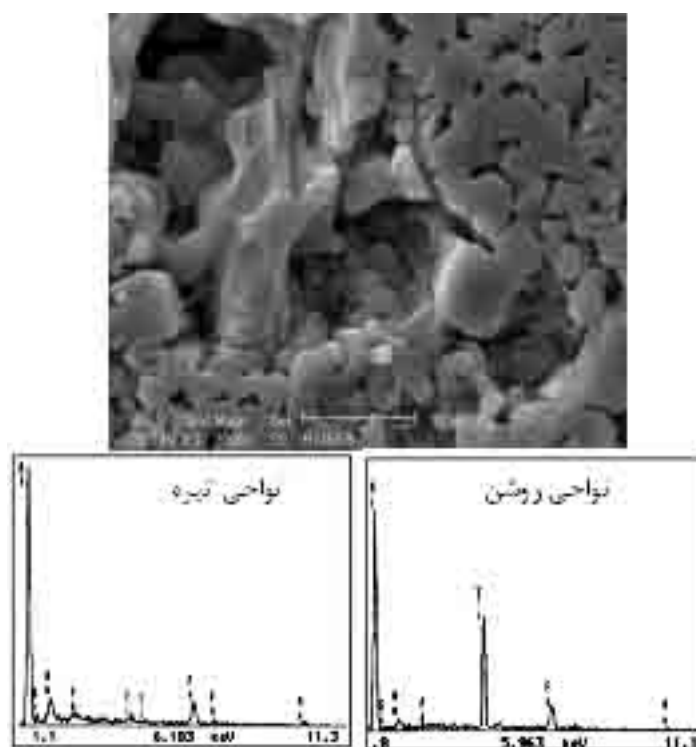
شکل ۳ الگوهای پراش پرتو X خاک بوکسیت بیگلر را در حالت خام و پس از پخت در دمای 1600°C نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌شود، این نوع بوکسیت در حالت خام حاوی فازهای دیاسپور، آناناز و روتیل به عنوان فازهای اصلی و ایلیت به عنوان فاز فرعی است. در دمای 1200°C احتمالاً در اثر تبدیل فازهای آلومینو سیلیکاتی به مولایت که همراه با آزاد شدن مقادیری سیلیس آمورف است و نیز ذوب شدن برخی از ناخالصی‌ها، میزان فاز آمورف زیاد می‌شود. از دمای 1400°C به بالا، فازهای موجود شامل کوراندوم، مولایت، تیالت و روتیل‌اند و مقدار فاز آمورف کاهش می‌یابد. زمینه آمورف غنی از SiO_2 با Al_2O_3 موجود واکنش کرده و فاز مولایت ایجاد می‌شود. ضمناً بخشی از TiO_2 در واکنش با Al_2O_3 موجود، فاز تیالت تشکیل می‌دهد. وجود فاز مولایت علاوه بر افزایش مقاومت به شوک گرمایی و دیرگدازی زیر بار، به دلیل انحلال برخی از ترکیبات ناخالصی مانند TiO_2 (تا $3/3\%$ و $1/2\%$) می‌تواند مفید باشد [۱۱]. وجود فازهای تیالت و مولایت به صورت کامپوزیتی در کنار یکدیگر می‌تواند رفتار مناسب گرمایی در محصول ایجاد کند [۹]. شکل ۴ الگوی پراش پرتو X حاصل از خاک بوکسیت چینی را نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌شود این بوکسیت نیز از فازهای اصلی کوراندوم و مولایت تشکیل شده است.



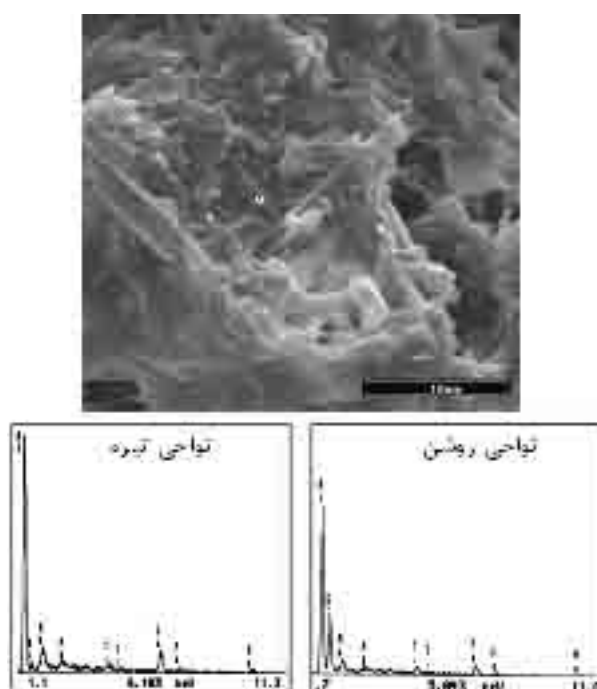
شکل ۳ الگوهای پراش پرتو X بوکسیت بیگلر: (الف) در حالت خام و (ب) پس از پخت در 1600°C .



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDS حاصل از ذرات بوکسیت بیگلر خام.



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDS حاصل از ذرات بوکسیت بیگلر تکلیس شده در 1600°C .



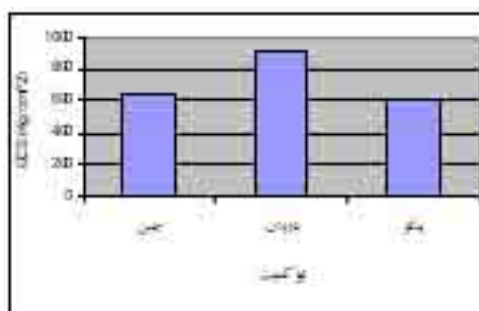
شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات بوکسیت چینی.

بررسی خواص آجرهای دیرگداز

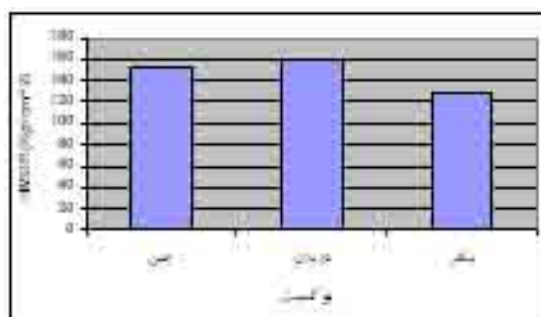
خواص فیزیکی و مکانیکی سرد

نمودارهای موجود در شکل‌های ۸ تا ۱۰ به ترتیب نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد، تغییرات ابعادی پس از پخت و چگالی کلی مربوط به نمونه‌های آجر دیرگداز ساخته شده از سه نوع بوکسیت مورد مطالعه را پس از پخت در دمای 1450°C به مدت ۵ ساعت نشان می‌دهد. استحکام نمونه‌های سرد بوکسیتی بستگی به توزیع دانه بندی، شکل دانه‌ها، فشار پرس، دما و زمان پخت، نوع فازهای حاصل، میزان انبساط و انقباض حین پخت، و نیز نوع عیوب موجود در قطعه دارد. استحکام فشاری نمونه‌های حاوی بوکسیت بیگلر تقریباً معادل 60.0 kgf/cm^2 است که عدد قابل قبولی از نظر صنعتی در مقایسه با بوکسیت چینی است.

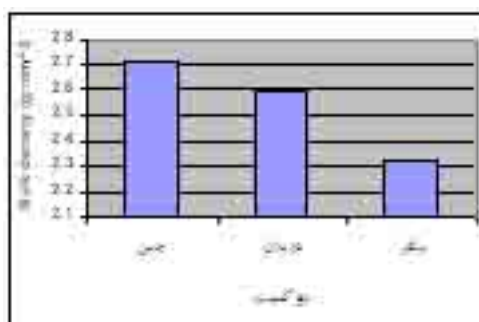
استحکام نمونه‌های حاوی بوکسیت دوپلان به دلیل بالا بودن مقدار فاز مولایت بالاتر از بوکسیت چینی است. انبساط پخت نمونه‌های حاوی بوکسیت بیگلر معادل 1.5% است که در مقایسه با انبساط نمونه‌های بوکسیت دوپلان و چینی بالاست. به احتمال زیاد دلیل آن به تشکیل فاز مولایت ثانویه و تیالیت مربوط می‌شود. چگالی نمونه‌های حاصل از بوکسیت بیگلر معادل 2.39 gr/cm^3 ، نمونه‌های حاوی بوکسیت دوپلان معادل 2.6 gr/cm^3 و نمونه‌های حاصل از بوکسیت چینی معادل 2.7 gr/cm^3 است. در چگالی بالک علاوه بر نوع فازها، تخلخل نیز نقش مهمی دارد و از آنجا که بوکسیت بیگلر دارای انبساط پخت زیادی است (شکل ۹)، بنابراین ساختار بازتر و چگالی بالک کمتری دارد.



شکل ۸ نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد نمونه‌های آجر بوکسیتی.



شکل ۹ نتایج حاصل از اندازه‌گیری تغییرات ابعادی پس از پخت نمونه‌های آجر بوکسیتی.



شکل ۱۰ نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی کلی نمونه‌های آجر بوکسیتی.

خواص فیزیکی و مکانیکی گرم

جدول ۶ نتایج حاصل از آزمون دیرگدازی (PCE) انبوهه‌های بوکسیت ایرانی و چینی را که مطابق با استاندارد ASTM اندازه‌گیری شده است، نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود، همه بوکسیت‌های مورد مطالعه، دمای دیرگدازی بالاتری از مخروط ۱۹ زگر را دارند که معادل دمای 1520°C است. شکل ۱۱ نیز نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام خمشی گرم (HMOR) نمونه‌های آجر بوکسیتی ساخته شده را نشان می‌دهد.

در این بخش در مورد تأثیر ترکیب‌های و فازهای مشاهده شده در انبوهه‌های بوکسیت بر خواص دیرگدازی آنها نکاتی ذکر می‌شود. اگر نسبت مولی Al_2O_3 به SiO_2 کمتر از ۲.۲۵ و یا درصد وزنی آلومینا بیشتر از ۶۵٪ باشد، در این صورت فاز اصلی نمونه پس از تکلیس در دمای بالا، فاز کوراندوم خواهد بود. ولی در نسبت‌های پائین‌تر، مولایت و فاز شیشه‌ای بیشتری تشکیل می‌شود. در مورد اندازه بلورهای فاز کوراندوم و نیز اندازه تخلخل‌های نمونه بایستی چند نکته از جمله دمای تکلیس، میزان فاز شیشه، و تاریخچه تشکیل فاز کوراندوم را در نظر گرفت. در بوکسیت‌های گیبسیتی، هنگام تکلیس بلورهای

کوراندوم تقریباً از دمای 1000°C به بعد و پس از رشته‌ای از استحاله‌های حالت جامد ایجاد می‌شوند. در حالی که در بوکسیت‌های دیاسپوری، بلورهای کوراندوم به هنگام تکلیس در دماهای $550-500^{\circ}\text{C}$ و در یک مرحله تشکیل می‌شوند. بنابراین در بوکسیت‌های دیاسپوری فرایند افزایش چگالی از دماهای پائین‌تری شروع می‌شود. بوکسیت‌های ایرانی و چینی هر دو جزء بوکسیت‌های دیاسپوری هستند. مسئله دیگر در اندازه دانه و میزان تخلخل‌های بوکسیت‌های تکلیس شده، این است که بوکسیت‌های گیبسیتی افت وزنی در حدود ۳۰٪ و بوکسیت‌های دیاسپوری افت وزنی در حدود ۱۰٪ دارند. بنابراین میزان تخلخل بوکسیت‌های دیاسپوری چنانچه در دمای مناسب تکلیس شده باشند بایستی کمتر باشد. میزان ناخالصی‌ها نیز در میزان و اندازه تخلخل‌ها مهم است. چنانچه میزان ناخالصی‌های قلیایی زیاد باشد، تشکیل فاز شیشه در دمای پائین‌تر و یا به میزان بیشتر، موجب افزایش چگالی از طریق ساز و کارهای مختلف و جریان ویسکوز، انحلال و ته‌نشست و افزایش سرعت نفوذ می‌شود. البته میزان، ویسکوزیته و نحوه توزیع فاز شیشه‌ای بایستی طوری باشد که دیرگدازی و استحکام گرم را خیلی کم نکند.

آهن داشته باشد. در صورتی که میزان اکسید آهن کم و محیط اکسیدی باشد، Fe^{+3} به دلیل کوچکی یون می‌تواند به صورت محلول جامد در آید. در حالتی که یونهای بزرگتر Fe^{+2} وجود داشته باشند، معمولاً رفتار فلاکسی از اکسید آهن مشاهده می‌شود [۱۰، ۱۱].

به طور کلی ارتباط خواص گرما به ریز ساختار در دیرگدازهای بوکسیتی بسیار پیچیده است. به نظر می‌رسد که در ارتباط با خواص گرمایی مشاهده شده، یادآوری آنالیز شیمیایی همراه با ساختار میکروسکوپیکی نیز مفید باشد. در ساختار میکروسکوپی بوکسیت دوپلان فاز مولایت بیشتری نسبت به بوکسیت چینی قابل مشاهده است. ولی چون دمای تکلیس آن پائین‌تر از بوکسیت چینی است، بنابراین ذرات انبوهه دارای تخلخل بالایی هستند. به طوری که تأثیر حضور بیشتر فاز مولایت در استحکام گرم نمونه‌های حاوی بوکسیت دوپلان چندان نمود پیدا نکرده است، و تقریباً استحکام خمشی گرم آنها نزدیک به هم هستند. بوکسیت بیگلر حاوی فازهای کوراندوم، مولایت، تیالیت، و مقدار جزئی روتیل و فاز شیشه است. با توجه به آنالیز بوکسیت بیگلر و داشتن مقدار ناچیز اکسیدهای قلیایی چون K_2O و Na_2O و نیز حضور سیلیس بالا، تشکیل فاز مولایت در آن تقویت می‌شود. با این وجود دیرگدازی پائین آن نسبت به بوکسیت‌های چینی و دوپلان احتمالاً به دلیل تشکیل مقدار جزئی فاز Fe_2TiO_5 است که استحکام خمشی گرم پائین‌تری نیز نسبت به نمونه‌های حاوی بوکسیت دوپلان و چینی دارد [۹، ۱۰].

با توجه به نمودار سه تایی سیستم $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، در گوشه نزدیک به آلومینا، دمای تشکیل اولین فاز مذاب $1730^\circ C$ است. ولی در محصولات بوکسیتی معمولاً فاز تیالیت ($Al_2O_3-TiO_2$) به دلیل حضور ناخالصی‌های دیگر در دماهای بالاتر از $1350^\circ C$ به حالت مذاب در می‌آید و این مسئله می‌تواند در رفتار خزشی دیرگدازهای بوکسیتی تأثیر چشمگیری داشته باشد. ناخالصی‌های دیگر موجود در بوکسیت به ویژه ترکیبهای قلیایی و قلیایی خاکی همه وارد فاز شیشه‌ای می‌شوند [۱۰، ۱۲].

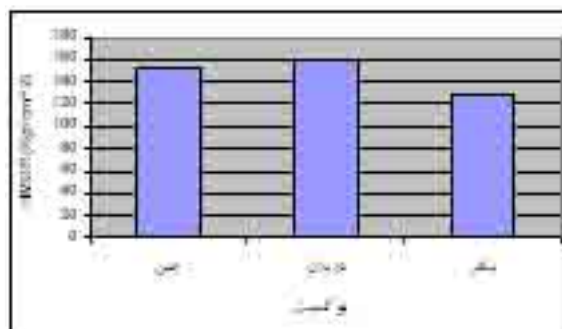
در مورد تأثیر فاز بعدی یعنی مولایت در بوکسیت‌ها باید توجه داشت که این فاز موجب افزایش دیرگدازی، مقاومت به شوک گرمایی، استحکام مکانیکی، و مقاومت خزشی می‌شود. به شرط اینکه شکل سوزنی بلورهای مولایت و میزان آنها طوری باشد که تقریباً شبکه سه بعدی را در زمینه انبوهه‌ها ایجاد کند و فازهای دیگر شامل شیشه، تیالیت، سیلیس آزاد، روتیل، و غیره درون شبکه‌های آن حبس شده باشند [۸-۱۰].

اکسید تیتانیوم موجود در بوکسیت پس از تکلیس به صورت بلورهای تیالیت، روتیل، ترکیبهای تیتانیومی آهن‌دار، محلول-های جامد و فاز شیشه‌ای خود را نشان می‌دهد. تیالیت ($Al_2O_3.TiO_2$) با نقطه ذوب بالا ($1850^\circ C$) فاز دیرگداز است که ضریب انبساط گرمایی آن ناهمسانگرد بوده و میزان آن نیز کم است. در صورتی که تیالیت در بوکسیت تکلیس شده به مقدار زیاد وجود داشته باشد، سه حالت ممکن است روی دهد. اول اینکه فاز تیالیت به دلیل داشتن ضریب انبساط گرمایی کم موجب افزایش خاصیت مقاومت در برابر شوک گرمایی شود. دوم اینکه به دلیل پیدایش ریز ترک‌های بیش از حد در بخشی از زمینه که تردی بالایی دارد موجب افت استحکام مکانیکی سرد و گرم شود. سومین تأثیر آن این است که چنانچه این فاز به شکل رشته ایجاد شده باشد، به دلیل داشتن نقطه ذوب بالا، استحکام گرم مناسبی را ایجاد می‌کند. در صورت وجود مقدار زیاد اکسید آهن و TiO_2 به طور همزمان ممکن است فاز Fe_2TiO_5 با نقطه ذوب پایین ایجاد شود و خواص ترمو مکانیکی کاهش یابد. روتیل می‌تواند به صورت آزاد نیز در بوکسیت تکلیس شده وجود داشته باشد. روتیل دارای نقطه ذوب $1830^\circ C$ ، چگالی 4.2 g/cm^3 ، سختی ۶-۶/۵، موهس و ساختار چهار گوشه است. بلورهای آن ممکن است به صورتهای مختلف مثل سوزنی، رشته‌ای و دانه‌ای دیده شوند. روتیل اگر شکل بلوری مناسبی داشته باشد، می‌تواند تأثیر مثبتی بر خواص ترمو مکانیکی داشته باشد [۸-۱۰].

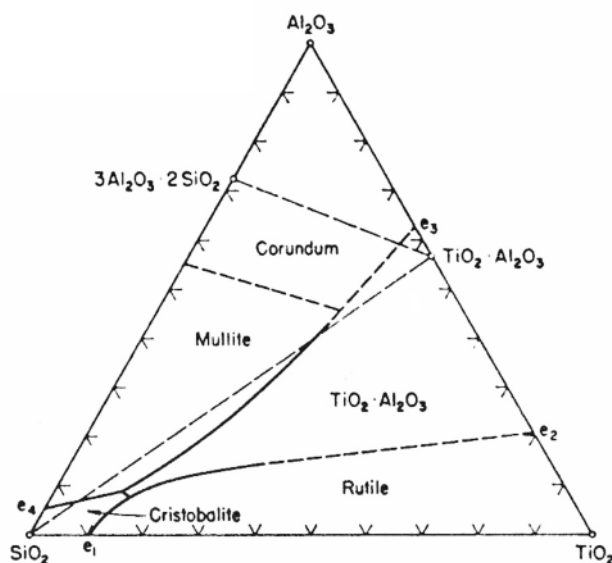
اکسید آهن موجود در بوکسیت به صورتهای مختلف محلول جامد در کوراندوم، تیالیت و مولایت، فاز $FeTiO_3$ یا ایلمنیت، فاز $FeAl_2O_3$ یا هرسنیت، فاز Fe_2TiO_4 و بیشتر به صورت فاز Fe_2TiO_5 ($Mp=1300^\circ C$) و یا در فاز شیشه دیده می‌شود. تشکیل این ترکیبها هنگامی صورت می‌گیرد که بوکسیت از نوع آهن بالا باشد و مثلاً حوالی ۱۰٪ وزنی اکسید

جدول ۶ نتایج حاصل از اندازه‌گیری دیرگدازی (PCE) انبوهه‌های بوکسیت.

نوع بوکسیت	PCE (°C)	شماره مخروط
بیگلر	$1730 >$	۳۳
دوپلان	$1750 >$	۳۴
چینی	$1750 >$	۳۴



شکل ۱۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام خمشی گرم (HMOR) نمونه‌های آجر بوکسیتی در دمای 1200°C .



شکل ۱۲ نمودار فازی تعادلی سه جزیی TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 [۱۲].

برداشت

با توجه به بررسی‌های انجام شده روی خاک بوکسیت معدن بیگلر، معلوم شد که این خاک از نوع دیاسپور-کائولینیتی و به همراه فازهای آناتاز و روتیل است. همچنین این بوکسیت دارای حدود ۶۵ درصد آلومینا بوده و پس از پخت در دماهای بالا، حاوی مقادیر چشمگیری فازهای کوراندوم، مولایت و تیالیت خواهد بود. بررسی خواص مختلف این نوع بوکسیت نشان

می‌دهد که خواص آن از نظر کاربردهای دیرگداز در گستره قابل قبولی قرار دارد. با توجه به دست آوردهای این کار پژوهشی و نیز با در نظر گرفتن مرغوبیت نسبی این معدن، به نظر می‌رسد که استفاده از این نوع بوکسیت در آینده بیشتر مورد توجه صنایع تولید کننده مواد دیرگداز ایران برای تولید دیرگدازهای آلومینایی بالا حاوی ۵۰ - ۶۰٪ آلومینا قرار خواهد گرفت.

مراجع

- [7] R. Naghizadeh, J. Javadpour, M. Naeemi, "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, p.p. 4-11, 2004.
- [8] E. Nasr, D. Neshima, "High Alumina Refractories Made of Calcined Bauxite and Synthetic Alumina Mixture", Interceram, No.5, p.p. 15-22, 1981.
- [9] N. F Popofskaya, N.M. Bobkova, "Mullite-Tielite Ceramic Materials Based on Chemically Precipitated Mixtures", Glass Ceramic, Vol. 59, No. 7-8, P.P. 234-236, 2002.
- [10] S.Mitra, s. Bahatacharya, "Role of MgO and Fe_2O_3 Additives on the synthesis and Properties of Aluminum Titanate Ceramics, Industrial ceramics", Vol. 25, No. 1, P.P. 37-40, 2005.
- [11] C.R.Green, J. Wite, "solid solubility of TiO_2 in Mullite in the system Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 ", Br. Cer. Trans. Vol. 73, No.3, P.P. 73-75, 1979.
- [12] P.Jeschke, I. Elestner, Aluminum Titanate, "Anew Material for Non-Ferrous Metal Industry", UNITECR Congress, P.P. 877-888, Brazil, 1993.
- [1] B.Gatman, Bauxite Mineral Review, "Ceramic Bulletin", June, p.p. 49-52, 1998.
- [2] A. Caballero, J. Requena, Refractory Bauxite, "Ceramic International", Vol. 12, p.p. 10-18, 1986.
- [3] A. Russell, "Refractory Bauxite Changing Face of Supply", Industrial Minerals, p.p. 102-112, 1997.
- [4] A. Molin, K. Ganbari Ahari, "High Temperature Property Development of Bauxite Bricks", 45th Colloquium on Refractories, Aachen, p.p. 22-28, 2000.
- [5] B. Y. Huang, T.D. McGeen, "Secondary Expansion of Mullite Refractories Containing Calcined Bauxite and Calcined Clay", Ceramic Bulletin, Vol. 67, No. 7, p.p. 47-50, 1988.
- [6] Y. Yuanfen, C. Hongchen, "Monolithic Refractory Based on Chinese Raw Materials", Interceram, Vol. 45, No. 1, p.p. 109-112, 1996.