

بررسی خواص فیزیکوشیمیایی و کانی شناسی کائولن معدن قازانداغی تاکستان در تولید کاشی و انواع دیگر سرامیک های صنعتی

بیژن اعتمادی، مهناز ظریفنیا*

بخش علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۸۹/۱/۲۰، نسخه نهایی: ۸۹/۷/۲۸)

چکیده: در این پژوهش ویژگی های کائولن معدن قازانداغی تاکستان، واقع در استان قزوین را مورد بررسی قرار می دهیم. آنالیز فیزیکی، شیمیایی، فازی و ریز ساختاری این کائولن در حالت خام و پخته در دمای ۱۱۶۰ درجه سانتیگراد بررسی و با کائولن زنوز مرند در ایران و کائولن وارداتی از انگلستان و روسیه مقایسه شدند. آنالیزهای انجام شده با فلئورسانی پرتو ایکس، میزان میانگین اکسید آلومینیوم موجود در این کائولن ۲۰/۵۴ درصد، میزان متوسط اکسید سیلیسیم آن ۵۵/۶۶ درصد را نشان می دهد. این کائولن در حالت خام شامل فازهای کائولینیت، کوارتز و ایلیت است و در حالت پخته شده شامل کریستوبالیت و مولیت است. با توجه به آزمایش های انجام شده در این پژوهش و نتایج حاصل از این کائولن برای ساخت انواع کاشی و حتی در پاره های موارد برای ساخت چینی نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: کائولن؛ قازانداغی؛ مواد اولیه سرامیک؛ مولیت؛ کاشی؛ سرامیک.

مقدمه

کائولن از نظر صنعتی به رس هایی گفته می شود که حاوی مقادیر زیادی کانی کائولینیت باشند. کائولن دارای ویژگی های خاص فیزیکوشیمیایی است که یکی از این خواص مهم چسبندگی آن است که با افزایش میزان خلوص کانی بیشتر می شود. از دیگر خواص آن کلونیدی بودن، نفوذپذیری، قابلیت رسانندگی گرمایی و الکتریسیته کم، جذب آب فوق العاده و عدم تغییر آن در طیف گسترده ای از pH را می توان نام برد. این خواص باعث شده است که در صنایع مختلف به صورت گسترده به عنوان ماده اصلی و در پاره های از صنایع در کنار مواد دیگر به کار رود.

صنایع مصرف کننده ی کائولن شامل صنایع کاغذسازی، صنایع کاشی و سرامیک، چینی و لعاب، صنایع نسوز، مصالح

ساختمانی (سیمان سفید و سیمان پرتلند)، صنایع رنگ سازی، صنایع لاستیک، پلاستیک، صنایع دیگر نظیر (کاتالیزور FCC در صنایع نفت و ساخت زئولیت مصنوعی، صنایع آرایشی و بهداشتی و داروسازی و ...)، کودسازی و غیره است. بیشترین مصرف کائولن در صنایع کاغذسازی و سرامیک است که در حدود ۲۷ درصد کائولن تولید شده در جهان به مصرف صنعت سرامیک می رسد.

به طور کلی در کائولن همراه با کائولینیت، کوارتز، فلدسپات و کانی های دیگری نیز وجود دارند که این ناخالصی ها و کانی های همراه رفتار فیزیکی فرآیند تولید را به شدت تحت تأثیر قرار می دهند. لذا این ناخالصی ها باید با روش های مختلف تجزیه ای تعیین و در کاربرد این مواد در نظر گرفته شود [۲،۱].

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۳۰۱۷۳۲۶، نامبر: ۴۴۷۱۴۳۱۶ (۰۲۱)، پست الکترونیکی: mzarifnia@gmail.com

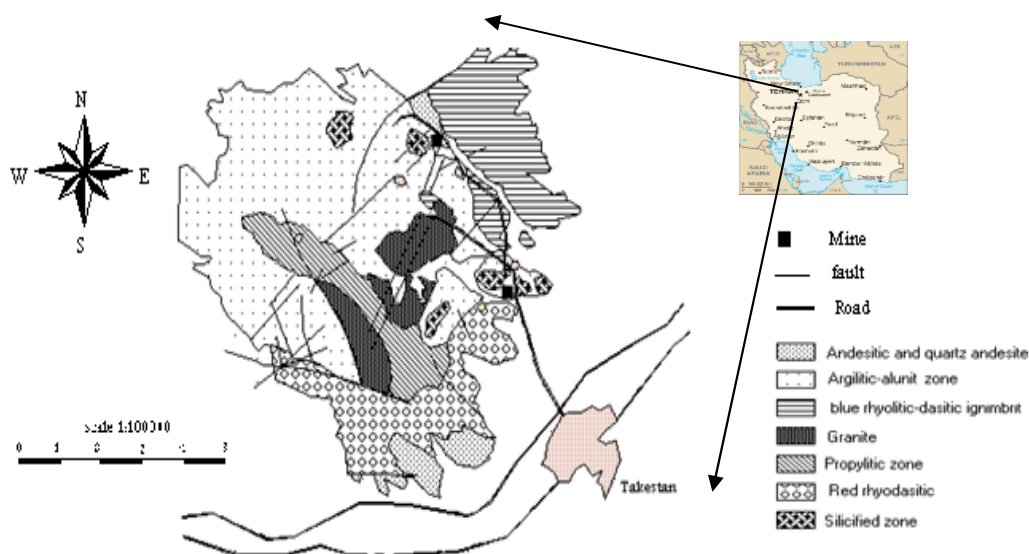
پرس به صورت قالب‌های کوچکی در آمدند، و ۱۰ عدد کاشی در ابعاد کوچک تهیه شدند ابعاد کاشی‌های تهیه شده در ۵×۱۰ cm با فشار 300 kgf/cm^2 با استفاده از پرس هیدرولیک چهار تن SACMI مدل 550-555N قرار گرفتند. این نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک و سپس در کوره‌ی پخت با دمای بیشینه‌ی ۱۱۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه پخته شدند. در این مراحل، روی کاشی‌های تهیه شده آزمون‌های سرامیکی انجام شد. در این تست‌ها میزان ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، رسانندگی الکتریکی (EC)، pH، میزان درصد رطوبت، انبساط پس از پرس، مقاومت مکانیکی خام و خشک در برابر تنش خمشی (CRF) قرار گرفتند که آزمون اخیر با استفاده از استحکام سنج مکانیکی مدل (Schenk) استفاده شد. انقباض خشک، افت اشتعال (PF)، رنگ پس از پخت، انقباض پخت (RF)، جذب آب پس از پخت، ضریب انبساط گرمایی ($\alpha 500$) گرانی، الک شدگی، اندازه‌گیری مومسانی. به دست آمده از این آزمون‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. لازم به یادآوری است که اندازه‌گیری تغییرات ابعاد پس از پرس و پس از پخت، با محاسبه‌ی میانگین تغییرات قطر ۵ کاشی تهیه شده از دو نمونه‌ی کائولن مورد آزمایش گزارش شدند. تمامی این آزمون‌ها برپایه‌ی با استاندارد EN87 گروه B با شماره 1-1-b انجام شدند [۴-۶].

کانسار قازانداغی در ۸ کیلومتری شمال غربی تاکستان در استان قزوین و در مختصات $32^{\circ} 32'$ شرقی و $36^{\circ} 6'$ شمالی قرار گرفته است. شکل ۱ نقشه زمین‌شناسی منطقه و موقعیت قرارگیری آن را نشان می‌دهد [۳]. این معدن به صورت رو باز بهره‌برداری می‌شود و کائولن استخراج شده به دو صورت کائولن درجه‌ی یک و کائولن درجه‌ی دو است که این دو نوع کائولن بر اساس تغییر رنگ در معدن از یکدیگر متمایز می‌گردند.

در این پژوهش سعی بر این بوده است که با توجه به داده‌های زمین‌شناسی به بررسی خواص این دو نوع کائولن پرداخته شود تا بدانیم که آیا می‌توان از این کائولن‌ها در مصارف دیگر صنایع سرامیک غیر از کاشی‌سازی استفاده کرد یا نه؟ در نهایت مقایسه‌ای بین این نوع کائولن با انواع داخلی (کائولن استخراج شده از معدن زوز مرند) و انواع وارداتی آن از انگلستان و روسیه انجام شد.

روش کار

در این کار پژوهشی نخست حدود ۲۰ کیلوگرم سنگ معدن کائولن قازانداغی انتخاب و پس از خرد کردن و آسیاب با دستگاه‌های سنگ شکن فکی، آسیاب سایشی و بال میل، با رعایت اصول نمونه برداری پودر شدند و مقداری از نمونه‌ی پودر شده خام برای آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انتخاب شد. سپس بخشی از این نمونه‌ها با استفاده از



شکل ۱ نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه و موقعیت کانسار [۳].

جدول ۱ نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های انجام شده روی کائولن‌ها [۶].

آزمون‌ها	تعیین میزان رطوبت (%)	انقباض بعد از پرس (E%)		مقاومت مکانیکی در برابر تنش (CRF) خمشی kg/cm^2		درصد انقباض خشک		انقباض پخت $RF\%$	
		عرض	طول	خشک	خام	طول	عرض	طول	
کائولن درجه‌ی یک	۴٫۹۷	۰٫۶۸	۰٫۷۴	۱۶٫۷۷	۶٫۶۳	۰٫۱	۳٫۳۲	۳٫۱۹	
کائولن درجه‌ی دو	۵٫۰۹	۰٫۶۸	۰٫۷۱	۲۲٫۱	۶٫۶۳	۰٫۳	۲٫۶۱	۲٫۴۵	
محدوداستاندارد برای کاشی سفید	۵-۱۰	۰٫۴-۰٫۸		۱۵-۲۱	۴-۸	۰٫۰۱-۱	۳-۶		

ادامه جدول ۱

آزمون‌ها	افت اشتعال	جذب آب بعد از پخت (A%)	ضریب انقباض حرارتی α_{500}	گرانروی	الک شدگی	جرم حجمی برحسب g	شاخص خمیرایی	رنگ بدنه بعد از پخت
کائولن درجه‌ی یک	۹٫۲۶	۱۶٫۲۳	50.90×10^{-6}	۴۳٫۶۶	۷٫۶۶	۱۵۳۸	۲۳	سفید تا استخوانی
کائولن درجه‌ی دو	۷٫۶۳	۱۳٫۸۷	54.9×10^{-6}	۴۲٫۸۶	۸٫۱	۱۵۵۸	۲۸	صورتی کم رنگ
محدوداستاندارد برای کاشی لعابدار	۱۰-۱۳٫۴	۱۰٫۱۷	-	-	-	-	۱۹٫۱۶-۳۴٫۸۰	سفید

بحث و بررسی

بررسی خواص کانی‌شناسی

با پراش پرتو ایکس روی این کائولن‌ها مشخص شد که آن‌ها از فازهای کانیایی چون کائولینیت و کوارتز و به مقدار کمی ایلیت تشکیل شده‌اند.

کائولینیت با فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ غنی از Si, Al است، که این کانی منبع اصلی وجود اکسید آلومینیوم در بدنه‌ی سرامیکی است. حضور اکسید آلومینیوم موجب افزایش مقاومت فرآورده‌های سرامیکی در مقابل ضربه-های گرمایی فشارشی و نیز افزایش مومسانی می‌شود.

کوارتز چشمه‌ی اصلی وجود اکسید سیلیسیم موجود در مواد اولیه باعث ایجاد پیوندی محکم بین ذرات کائولینیت در بدنه‌های سرامیکی می‌شود و نیز زبری و شفافیت آن را افزایش می‌دهد [۴].

کانی ایلیت نیز به دلیل دارا بودن اکسید پتاسیم به‌عنوان ماده‌ی گداز آور در بدنه سرامیکی است، ولی اغلب مقداری آهن در شبکه‌ی خود دارد. این آهن در دمای پخت ۹۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به‌صورت هماتیت آزاد می‌شود که سبب سرخ شدن بدنه‌ی سرامیکی می‌شود.

حضور مونت موریلونیت در کائولن باعث افزایش میزان مومسانی و مقاومت خام آن شده ولی از طرف دیگر به دلیل وجود آهن در ساختار آن روی رنگ پس از پخت تاثیر گذاشته، و نیز باعث می‌شود که طی فرآیند ساخت سرامیک به‌مقدار بیشتری روان کننده نیاز باشد [۲، ۶].

بررسی خواص فیزیکی کائولن‌ها

نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های سرامیکی را که با ویژگی‌های فیزیکی کائولن‌ها در ارتباطند در جدول ۱ مشاهده می‌کنید [۶].

حضور ناخالصی ایلیت در کائولن باعث ایجاد انبساط پس از پخت در بدنه‌ی سرامیکی می‌شود و نیز به دلیل حضور آهن در شبکه‌ی ساختاری آن، رنگ پس از پخت بدنه‌ی سرامیکی را قرمز می‌کند [۲]. حضور آل‌بیت در کائولن باعث بالا رفتن میزان گدازآوری آن می‌شود [۴]. به دلیل بالا بودن میزان ناخالصی‌ها در نمونه‌ی درجه‌ی دو نسبت به نمونه‌ی درجه یک، رنگ پس از پخت این نمونه صورتی است.

به‌طور کلی با مشاهده‌ی آنالیز شیمیایی کائولن‌ها و بالا بردن میزان Al_2O_3 در نمونه‌ی درجه یک نسبت به نمونه‌ی درجه دو نشان می‌دهند که مرغوبیت کائولن درجه ۱ نسبت به درجه ۲ است.

چنانکه در جدول ۳ دیده می‌شود، نمونه‌های مورد بررسی دارای SiO_2 بالا و Al_2O_3 پایین‌تری نسبت به نمونه‌های وارداتی هستند [۷]، ولی نسبت به نمونه‌ی کائولن زنون مرند دارای SiO_2 کمتر و Al_2O_3 بیشتری‌اند. با توجه به اینکه در ترکیب شیمیایی کائولینیت ایده آل میزان سیلیس $46/51$ درصد، آلومینیم $30/53$ درصد است، این بالا بودن میزان سیلیس در نمونه‌های کائولن قازانداغی می‌تواند به دلیل سیلیس و یا کوارتز آزاد در آن باشد [۳]. نتایج کانی‌شناسی و شیمیایی به دست آمده از دو نمونه نشان می‌دهد که بیشترین درصد کانی موجود در این نمونه از خاک‌ها، کائولینیت است.

تعیین میزان رطوبت مواد خام برای تعیین وزن دقیق مواد در زمان مصرف و نیز اگر مواد به‌شکل اولیه از معدن استخراج و مصرف می‌شوند بایستی دقیقاً مورد بررسی قرار گیرند. همچنین کنترل دقیق رطوبت مواد که برای پرس‌های کاشی به‌کار می‌رود از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چنانکه در جدول ۱ مشاهده می‌کنید میزان رطوبت این کائولن‌ها کم است و این امر برای این مواد امتیازی محسوب می‌شود، همچنین دیگر ویژگی‌های این دو نوع کائولن در حد استاندارد برای تهیه‌ی کاشی‌های استون و ر مورد استفاده قرار می‌گیرد. رنگ پس از پخت نمونه‌ی درجه‌ی یک سفید تا استخوانی، نمونه‌ی درجه دو صورتی کم رنگ به‌دست آمد که نشان دهنده‌ی این است که میزان ناخالصی آهن در نمونه‌ی دو بیشتر است. علاوه بر این با توجه به اینکه کائولن نوع یک دارای رنگ پخت سفید است و دارای خصوصیات فیزیکی مناسبی است با کمی فرآوری می‌توان آن را برای تهیه‌ی چینی نیز استفاده کرد.

بررسی خواص شیمیایی و کائولن‌ها

ترکیب کانی‌شناسی و شیمیایی ماده‌ی معدنی قازانداغی با روش‌های XRF, XRD مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب کانی-شناسی نمونه‌های مورد بررسی در جدول ۲ دیده می‌شوند که نشان می‌دهد علاوه بر کائولینیت ناخالصی‌هایی با ترکیب کانی-شناسی ایلیت، آل‌بیت و مونتموریلونیت در این نمونه‌ها وجود دارد.

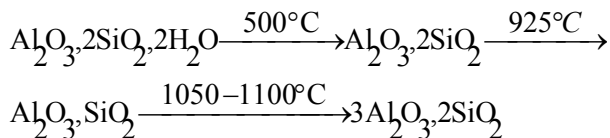
جدول ۲ ترکیب کانی‌شناسی کائولن‌های مورد بررسی.

نمونه‌ها	عناصر اصلی	عناصر فرعی	عناصر جزئی
کائولن درجه‌ی یک	کائولینیت - کوارتز	ایلیت - آل‌بیت - مونت موریلونیت	-
کائولن درجه‌ی دو	کائولینیت - کوارتز - آل‌بیت - مونت موریلونیت	-	-

جدول ۳ مقایسه ترکیب شیمیایی کائولن مورد نظر با نمونه‌های وارداتی و زنون [۷].

sampels	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	Mg (%)	TiO_2 (%)	L.O.I (%)
کائولن درجه یک	۵۹,۱۴	۲۵,۶۴	۱,۰۱	۰,۱۳	۱,۱۹	۰,۰۱	۰,۰۸	۰,۷۹۰	۱۰,۰۸
کائولن درجه دو	۶۴,۰۳	۲۰,۵۹	۲,۹۳	۰,۲۷	۰,۱۹	۲,۰۳	۰,۴۰	۱,۶۱۷	۶,۱۸
کائولن وارداتی از انگلستان	۴۸,۷	۳۶,۶۰	۰,۶۵	۰,۱۴	۰,۱	۲,۹	۰,۳۵	۰,۰۲	۱۱,۴
کائولن وارداتی از روسیه	۴۷,۴۰	۳۷,۲۰	۰,۳۵	۰,۲۵	۰,۲	۰,۵۶	۰,۱۲	۰,۲۲	۱۳,۷۰
کائولن زنون	۶۶,۳۷	۱۶,۸۷	۱,۵۸	۳,۱۶	۰,۰۹	۰,۲۷	۰,۳۶	۰,۰۱	۸,۰۴

به‌منظور بررسی بیشتر روی بیسکویت‌های تهیه شده از دو نوع کائولن، و واکنش‌های انجام شده حین پخت، این بیسکویت‌ها برای آنالیزهای XRD و (SEM + EDS) فرستاده شدند. (شکل‌های ۲ و ۳) کانی‌های تشکیل شده در دمای پخت ۱۱۶۰ درجه‌ی سانتیگراد کریستوبالیت و مولیت تشخیص داده شدند. سیدیتی و دیگران واکنش احتمالی کریستوبالیت و مولیت را به‌صورت زیر ارائه کرده‌اند [۸].

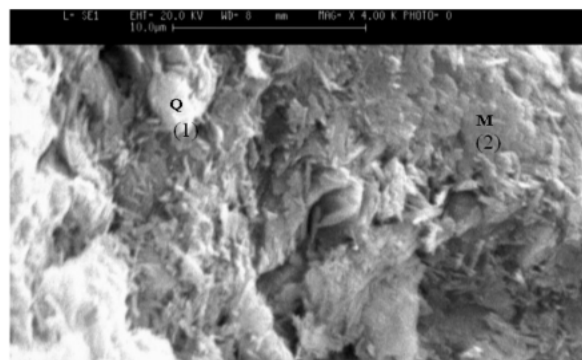


مولیت + کریستوبالیت اسپینل متاکائولینیت کائولینیت

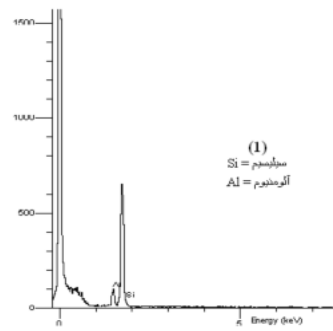
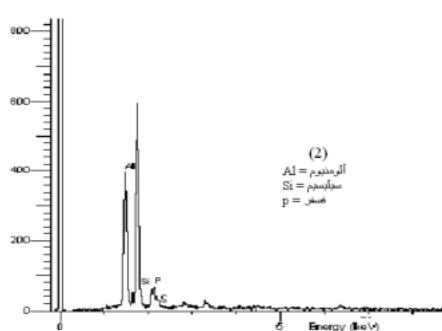
نتایج ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، رسانندگی الکتریکی (EC) و pH نمونه‌های کائولن مورد آزمایش در جدول ۴ ارائه می‌شود. با توجه به اینکه CEC کائولینیت بین ۳ تا ۱۵ است، نتایج به‌دست آمده از دو نمونه نیز نشان می‌دهد که بیشترین درصد کانی موجود در این نمونه کائولینیت است. EC نمونه‌ها بسیار پایین است که حاکی از پایین بودن میزان نمک‌های محلول در نمونه‌هاست. وجود سولفات‌های محلول در خاک‌ها و یا به‌عبارت دیگر بالا بودن EC، زیان آور بوده و باعث شورزنی، و سخت شدن پوسته‌ی خارجی فرآورده‌های سرامیکی پس از خشک شدن و یا پس از پخت می‌شود. EC این نمونه‌ها پایین است چنین مشکلی در تولید کاشی و سرامیک با این کائولن‌ها رخ نمی‌دهد [۴].

جدول ۴ بعضی از خواص شیمیایی کائولن‌ها.

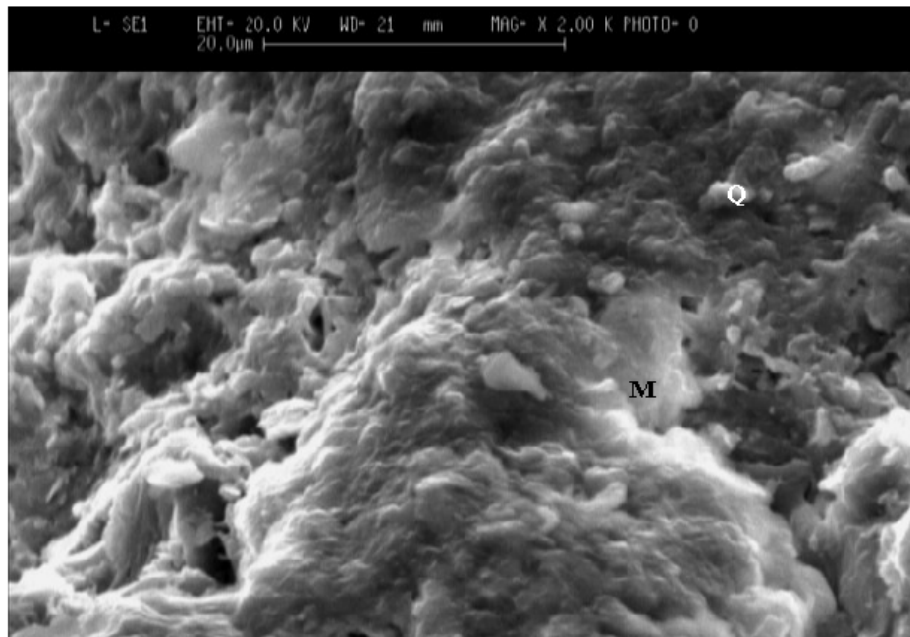
sampels	pH	EC $\mu\text{s}/\text{cm}$	CEC ($\frac{\text{meq}^+}{100\text{gr}}$)
نمونه‌ی کائولن درجه یک	۶٫۱۶	۰٫۳۸	۸٫۳۵
نمونه‌ی کائولن درجه دو	۵٫۸۳	۲٫۹۸	۱۴



(1) Q = کریستوبالیت
(2) M = مولیت

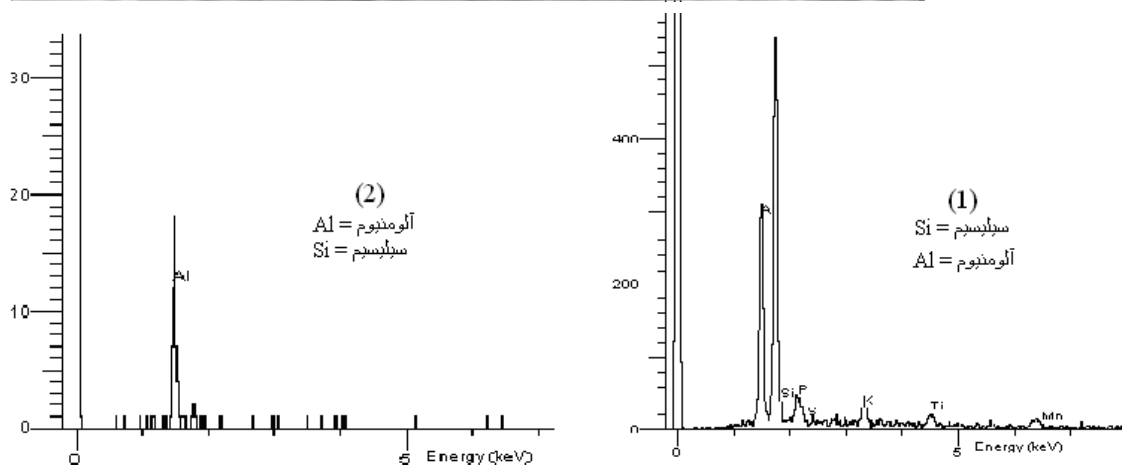


شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و آنالیز EDS بیسکویت تهیه شده از نمونه‌ی درجه یک.



(1) Q = کریستوبالیت

(2) M = مولیت



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و آنالیز EDS بیسکویت تهیه شده از نمونه‌ی درجه دو.

برداشت

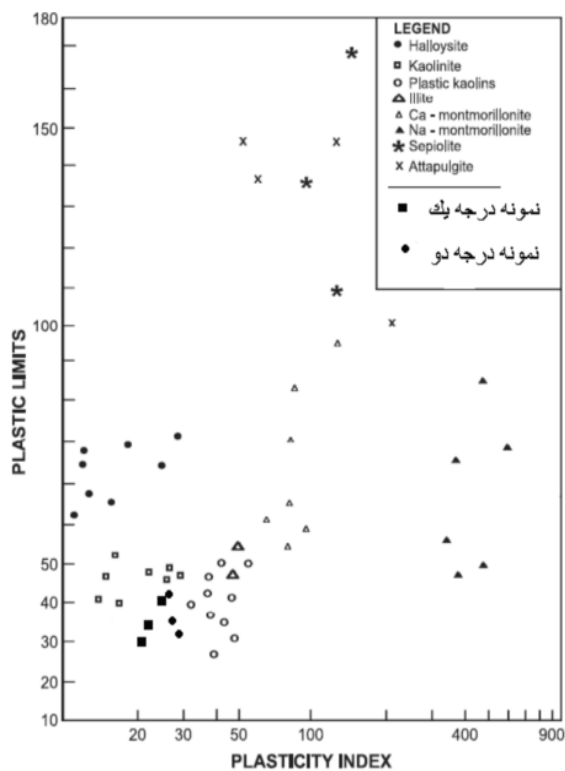
نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های سرامیکی روی نمونه‌ی قازانداغی و مقایسه آن با انواع مختلف کاشی و سرامیک (جدول ۵)، به‌نظر می‌رسد که از این نوع کائولن‌ها می‌توان در انواع کاشی دیوار و کف استفاده کرد.

چنانکه در شکل ۴ دیده می‌شود میزان شاخص خمیریایی این نمونه‌ها در گستره‌ی کائولن و کائولن‌های پلاستیک قرار می‌گیرند، کائولن‌ها برای ساخت سرامیک مناسب‌اند [۸]. در شکل ۵ میزان جذب آب نسبت به درصد انقباض نشان داده شد، بنابراین این دو ویژگی رابطه‌ای مستقیم دارند و با افزایش یکی، دیگری نیز افزایش می‌یابد. در این شکل گستره‌ی انقباض

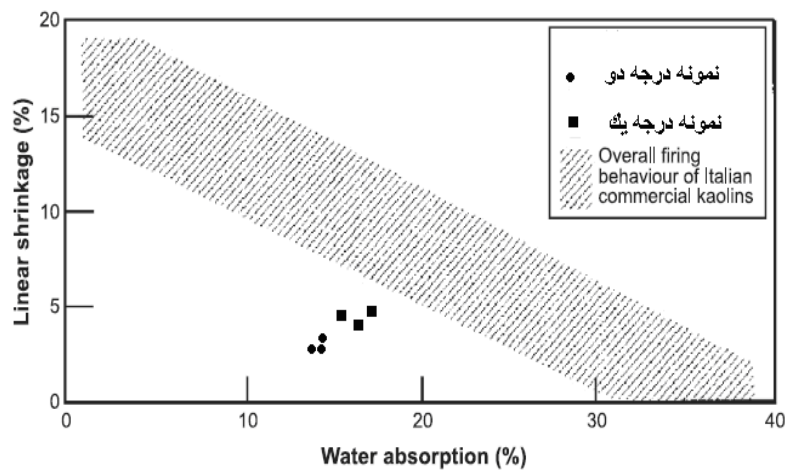
و درصد جذب آب برای نمونه‌ی چینی باواریا در ایتالیا نشان داده شده است (میزان جذب آب بین ۱۲ تا ۲۱ و میزان انقباض بین ۶ تا ۱۰ است) [۹]. برای نمونه‌های کائولن کانسار قازانداغی، پایین بودن میزان جذب آب و درصد انقباض به‌دلیل حضور فلدسپارها و ایلیت است، که امر باعث می‌شود تا این کائولن‌ها برای مصارف کاشی مناسب باشند [۴]. ولی نمونه‌ی درجه یک با کمی تخلیص برای مصارف چینی نیز مناسب می‌شود. همچنین این کائولن‌ها نسبت به نمونه‌های وارداتی از روسیه و انگلستان میزان Al_2O_3 پایین‌تر و میزان SiO_2 بالاتری دارند، ولی نسبت به نمونه‌ی کائولن زنوز مرند مرغوب‌ترند.

جدول ۵ مقایسه‌ی ویژگی‌های مختلف انواع کاشی و کائولن معدن قازانداغی [۴].

مشخصه	تک پخت شیشه ای	استون ور	کوتوفورته	ماجولیکا	نمونه قازانداغی
دمای پخت °C	۱۰۶۰-۱۱۲۰	۱۰۵۰	۱۰۴۰	۱۰۰۰	۱۱۱۶
جذب آب %	۱۲-۱۶	۷	۱۰-۱۸	۱۹-۲۴	۱۳-۱۶
انقباض %	۰-۱	۸-۵	۴٫۵-۱۰	۲-۰٫۵	۲٫۳۰-۳٫۳۰
رنگ بعد از پخت	قرمز- سفید	سفید	صورتی-قرمز	صورتی-زرد	سفید- صورتی
کاربرد	کاشی دیواری و کف	کاشی دیواری	کاشی کف	کاشی کف	-



شکل ۴ نمودار شاخص خمیری استاندارد برای انواع رس، [۸].



شکل ۵ نمودار میزان درصد انقباض به میزان جذب آب، [۹].

مراجع

[6] Singer F., "Industrial ceramics", Chapman and Hill Ltd London, (1967). 14-31.

[۷] ابراهیمی خ، "صنایع سرامیک ایران (نگاهی بر مشکلات و تنگناهای مواد اولیه معدن"، دهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، زاهدان: دانشگاه سیستان و بلوچستان. (۱۳۸۵).

[8] Ashraf Siddiqui M., Zulfiqar A., Saleemi A. "Evaluation of Swat kaolin deposits of Pakistan for industrial uses ", Applied Clay Science 29 (2005) 55– 72.

[9] Kolli M., "Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin", Ceramics International 33 (2007), 1435–1443.

[۱] آوانز آ، مترجم مرف، مدبری س، مقدسی ج، "مبانی زمین‌شناسی کانسنگ‌ها و کانی‌های صنعتی"، شیراز، انتشارات دانشگاه شیراز، (۱۳۷۹)، ۴۷۰ص.

[۲] رحیمی ا، متین م، "تکنولوژی سرامیک‌های ظریف"، چاپ دوم، تهران شرکت سهامی انتشار، (۱۳۸۵)، ۵۷۲ص.

[۳] آلالی مهبودی س، فندی م، "نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ تاکستان"، سازمان زمین‌شناسی ایران، تهران، (۱۳۷۵).

[۴] صانع خ، "فن آوری تولید کاشی‌های سرامیکی"، شیراز، انتشارات نوید شیراز، (۱۳۸۴)، ۵۰۴ص

[۵] گرجستانی س، "صنعت سرامیک"، تهران، جاویدان خرد، (۱۳۸۴)، ۴۸۰ص