Archive of SID

بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و مینرالوژیکی بوکسیت دیرگداز ناحیه لوشان

رحیم نقی‌زاده استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
علی بنی طباء مربی دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه کاشان
فرزین آریان پور دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
بهمن پناهی مربی دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده

در این تحقیق به بررسی خواص و ویژگی‌های نوعی بوکسیت دیرگداز حاصل از معادن ناحیه لوشان ایران پرداخته می‌شود. این بررسی‌ها که در دو حالت خام و نیز پس از کلسیناسیون در دماهای مختلف انجام شده است، شامل آنالیز خواص مختلف فیزیکی، شیمیایی، فازی و ریزساختاری بوکسیت معادن لوشان و مقایسه آن با یک نمونه بوکسیت تجاری چینی بوده است. پس از انجام آنالیزهای فوق، مشخص گردید که این بوکسیت در حدود ۶۶ درصد آلومینا دارد، در حالت خام شامل فازهای کائولینیت، دیاسپور و آناتاز و پس از کلسیناسیون، فازهای کوراندوم، مولایت و روتایل تشکیل دهنده آن می‌باشند. با توجه به اینکه این نوع ماده اولیه دیرگداز بوکسیتی دارای مقادیر قابل توجهی آلومینا بوده و نیز حضور ناخالصی‌های مضر در آن اندک می‌باشد، به نظر می‌رسد پس از کلسیناسیون در دماهای مناسب جهت استفاده در ساخت انواع محصولات دیرگداز شکل‌دار و منولیتیک آلومینا بالا مناسب باشد. در نهایت دست آوردهای فوق با انجام آنالیزهای ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت.

کلمات کلیدی: مواد دیرگداز، بوکسیت، دیاسپور، لوشان، آنالیز فازی، آنالیز شیمیایی، آنالیز ریزساختاری.

An Investigation on the Physical, Chemical and Mineralogical Properties of Iranian Loushan Refractory Bauxite

R. Naghizadeh Department of Metallurgy, Iran University of Science and Technology
A. Banitabaa Department of Mining, Kashan University
F. Arian pour Department of Metallurgy, Iran University of Science and Technology
B. Panahie Department of Metallurgy, Iran University of Science and Technology

Abstract

In this research project, the properties and characterization of Iranian bauxite extracted from Loushan mines is compared with one type of industrial China's refractory grade bauxite in order to be used in refractory industries. At first physical, chemical, thermal, phase and micro structural properties of as received and sintered samples of Iranian Bauxite at different temperatures were analyzed and then were compared with China's calcined bauxite properties. The results showed that the refractory bauxite minerals obtained from Iranian Loushan mines contains the proper amounts of alumina and other oxides. So it could be concluded that these properties are comparable to the China's one and this refractory grade bauxite is suitable for refractory industries for using in the production of many kinds of shaped and monolithic refractory products.

Key words: Refractory Materials, Bauxite, Loushan, Phase Analysis, Chemical Analysis, Microstructure.

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

ماده معدنی بوکسیت دارای محدوده وسیعی از کاربردها در صنایع مختلف می‌باشد. مهمترین کاربرد بوکسیت در بخش متالورژی و در تولید فلز آلومینیوم می‌باشد که مقدار ۸۵٪ کل تولید بوکسیت جهانی را شامل می‌شود. مابقی مقادیر بوکسیت تولید شده، در فرآیندهای تولید آلومینا، صنایع شیمیایی، دیرگداز و سایر کاربردها مصرف می‌شود. بوکسیت در تولید انواع خاص آلومینا نظیر هیدروکسید آلومینیوم، آلومینای کلسینه و آلومینای فعال نیز استفاده می‌شود که ۱۰٪ میزان بوکسیت مصرفی را تشکیل می‌دهد. سایر کاربردهای بوکسیت که ۵٪ مابقی را شامل می‌شود شامل کاربردهای مستقیم بوکسیت در صنایعی چون تولید مواد دیرگداز، سیمان، محصولات ساینده و مواد شیمیایی می‌باشد. تولید بوکسیت دیرگداز یکی از مهمترین موارد مصرف بوکسیت براساس حجم تولید و سهم تجارت در این بخش می‌باشد [۱].

امروزه بوکسیت نوع دیرگداز به یکی از مهمترین مواد اولیه در تولید آجرها و محصولات بی‌شکل (منولیتیک) دیرگداز تبدیل شده است. به طور کلی دیرگدازی بوکسیت براساس خواص فیزیکی و شیمیایی آن نظیر میزان آلومینا و ترکیبات ناخالصی مشخص می‌گردد. بنابر این انتخاب دقیق نوع بوکسیت برای هر کاربرد خاص بسیار مهم می‌باشد. به عبارت دیگر حضور ترکیباتی نظیر انواع قلیایی‌ها، تیتانیا و ترکیبات آهن بر رفتار زینترینگ و درنتیجه خواصی نظیر الاستیسیته و مقاومت به خوردگی سرباره در محصول نهایی مؤثر خواهد بود. به طور کلی بوکسیت مصرفی در تولید آجر و جرم‌های دیرگداز باید دارای خلوص بالا، دانسیته بالا و جذب آب اندک باشند. همچنین داشتن پایداری حجمی مناسب به هنگام حرارت دادن یکی از شرایط تولید دیرگدازهای بوکسیتی با کیفیت است [۲].

در اثر حضور مقادیر بالای TiO_2، ممکن است در دماهای بالا مقداری انقباض در بدنه روی دهد. همچنین انتخاب نوع بایندر رسی یا کائولن و نیز توزیع دانه‌بندی ذرات اگریگیت در کنترل میزان انبساط حجمی نهایی مؤثر می‌باشد. به طور کلی برای یک بوکسیت نسوز داشتن انقباض پایین و در برخی موارد اندکی انبساط مطلوب می‌باشد. بوکسیت‌هایی که دارای مقادیر بالایی فاز مولایت هستند، به هنگام حرارت دادن مجدد به لحاظ حجمی پایدارند و یا اندکی تمایل به انبساط دارند. این مسأله از آنجا ناشی می‌شود که انبساط حاصل از ادامه تشکیل و رشد کریستال‌های فاز مولایت ثانویه از فاز شیشه و کوراندوم، ادامه فرآیند زینتر درحضور فاز مایع را خنثی کند [۳].

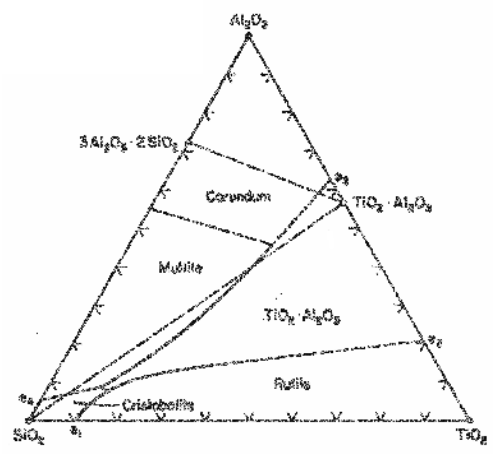
به طور کلی انواع بوکسیت‌های مصرفی در صنایع شیمیایی، ساینده و محصولات دیرگداز باید قبل از مصرف کلسینه شوند و در این میان کلسیناسیون بوکسیت دیرگداز در دماهای نسبتاً بالاتری صورت می‌گیرد. عملیات کلسیناسیون معمولاً در کوره‌های عمودی و یا دوار در دماهای ۱۶۵۰-۱۷۵۰°C صورت می‌گیرد. کنترل فرآیند کلسیناسیون جهت رسیدن به تغییرات فیزیکی و شیمیایی لازم و نیز به حداکثر رساندن دانسیته مواد به صورت یکنواخت جهت تولید محصولات دیرگداز با کیفیت ضروری است [۳].

درطی فرآیند کلسیناسیون تمام رطوبت و گروه‌های اتصال شیمیایی هیدروکسیل از بوکسیت خارج می‌شوند. مینرال‌های آلومینو سیلیکاتی که بصورت رس حضور دارند واکنش‌های حالت جامد را انجام داده و به مولایت تبدیل می‌شوند. این واکنش‌ها با آزاد شدن سیلیس همراه است. سیلیس آزاد شده با مقادیر اضافی آلومینای موجود در بوکسیت واکنش کرده تا فازهای مولایت ثانویه تشکیل شود. همچنین مینرال‌های آلومینایی موجود در بوکسیت شامل گیبسیت، بوهمیت و دیاسپور یک‌سری تغییرات فازی را همراه با ازدست دادن گروه‌های هیدروکسیل انجام می‌دهند. قسمتی از آلومینا همانطور که گفته شد صرف واکنش با سیلیس آزاد و تشکیل مولایت می‌گردد و باقیمانده آن فاز کوراندوم را تشکیل می‌دهد. انجام کلیه واکنش‌های فوق باعث چگالش اگریگیت‌های بوکسیت دیرگداز می‌گردد [۴].

باتوجه به دیاگرام سه‌تایی سیستم Al_2O_3 -SiO_2 -TiO_2 که در شکل (۱) نشان داده شده است، در گوشه نزدیک به آلومینا، دمای تشکیل اولین فاز مایع ۱۷۳۰ °C است. اما در محصولات بوکسیتی معمولاً فاز تیالیت (Al_2O_3 -TiO_2) به دلیل حضور ناخالصی‌های دیگر در دماهای بالاتر از ۱۳۵۰ °C-۱۳۰۰ به حالت مایع درمی‌آید و این مسأله می‌تواند در رفتار خزشی دیرگدازهای بوکسیتی تأثیر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. سایر ناخالصی‌های موجود در بوکسیت به ویژه ترکیبات قلیایی و قلیایی خاکی تماماً وارد فاز شیشه‌ای می‌شوند [۵].

www.SID.ir

Archive of SID

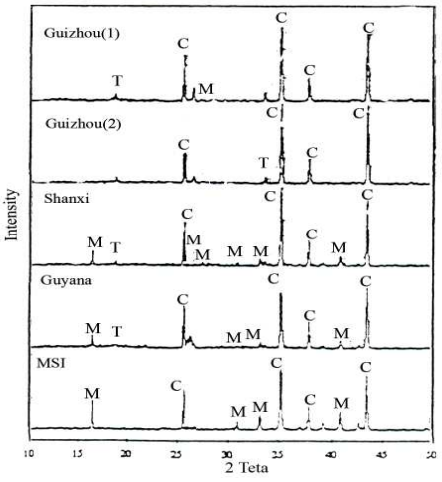


شکل ۱- دیاگرام فازی تعادلی سه‌جزیی TiO_2- SiO_2-Al_2O_3 [۵]

رفتار انبساطی بوکسیت‌ها دراثر تشکیل فاز مولایت ثانویه فرآیندی پیچیده است و یکی از مهمترین خواص قابل توجه به هنگام تولید و کاربرد آجرهای دیرگداز بوکسیتی می‌باشد. این انبساط در اثر واکنش ذرات بوکسیت با سیلیس موجود در بایندر رسی و تشکیل فازهای سوزنی شکل مولایت روی می‌دهد. از آنجا که مولایت تشکیل شده دارای چگالی کمتری نسبت به آلومینا می‌باشد، پدیده انبساط روی داده و ساختار بازتری در آجر ایجاد می‌کند. از طرف دیگر در اثر حضور ناخالصی‌هایی نظیر ترکیبات زود ذوب، فرآیند تشکیل مولایت فعالتر می‌گردد. در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۱۴۰۰°C آلومینا از دانه‌های کوراندوم تا حد اشباع به داخل فاز مایع نفوذ می‌کند و سپس فاز مولایت ثانویه رسوب می‌نماید. درنتیجه این فرآیند انبساطی در اثر کاهش کلی چگالی به میزان ۴/۲٪ روی می‌دهد. این پدیده با مقایسه مجموع مقادیر چگالی آلومینا (۳/۹۹ gr/cm^3) و سیلیس (۲/۲۱ gr/cm^3) با چگالی فاز مولایت (۳/۱۵ gr/cm^3)آشکار می‌گردد. پدیده انبساط ثانویه در بوکسیت‌های نوع گیبسیت-کائولینیتی قابل توجه‌تر می‌باشد، چرا که این نوع بوکسیت‌ها معمولاً دارای مقادیر بیشتری سیلیس بوده و فاز مولایت بیشتری تشکیل خواهند داد [۶].

هم‌اکنون پنج کشور چین، گویان، برزیل، روسیه و هند مهمترین تولیدکنندگان بوکسیت دیرگداز در جهان می‌باشند. به طور کلی معادن مرغوب بوکسیت‌های دیرگداز در جهان که از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب باشند، اندک بوده و در کشورهای خاصی پراکنده می‌باشند. هم‌اکنون در بازارهای جهانی، دو کشور گویان و چین در صنعت تولید بوکسیت دیرگداز نقشی اساسی بازی می‌کنند و در چند سال اخیر کشور برزیل نیز به این مجموعه پیوسته است. هرچند تولید کنندگان عمده‌ای نظیر روسیه و هند هنوز در بازارهای جهانی بوکسیت دیرگداز نقش خاصی ایفا نمی‌کنند. جدول (۱) آنالیز شیمیایی مهمترین انواع بوکسیت‌های تجاری جهان را نشان می‌دهد [۷].

همانطور که ملاحظه می‌گردد معمولاً درصد سیلیس موجود در بوکسیت‌های چینی کمتر و مقدار تیتانیا بیشتر از بقیه می‌باشد. شکل (۲) الگوهای پراش اشعه X حاصل از این نوع بوکسیت‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد بوکسیت‌های MSL برزیل و RASC گویان بدلیل حضور مقادیر بالاتر سیلیس در مواد اولیه دارای فاز مولایت بیشتری می‌باشند.



شکل۲- الگو پراش اشعه X مهمترین بوکسیت‌های خارجی[۷]

در شکل (۳) مقادیر چگالی و تخلخل بوکسیت‌های فوق بررسی‌شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد بوکسیت کلسینه شده MSL برزیل پایین‌ترین میزان تخلخل را نسبت به سایر بوکسیت‌ها دارا می‌باشد. شرایط عالی کلسیناسیون شامل دما، زمان و اتمسفر برای این محصول ممکن است از دلایل چنین خصوصیتی باشد. در مقابل بوکسیت نوع RASC گویان دارای‌بیشترین میزان تخلخل می‌باشد. بوکسیت‌های چینی اساساً از آنجا که دارای مقادیر کوراندوم بیشتری می‌باشند، چگالی بالاتری دارند [۷].

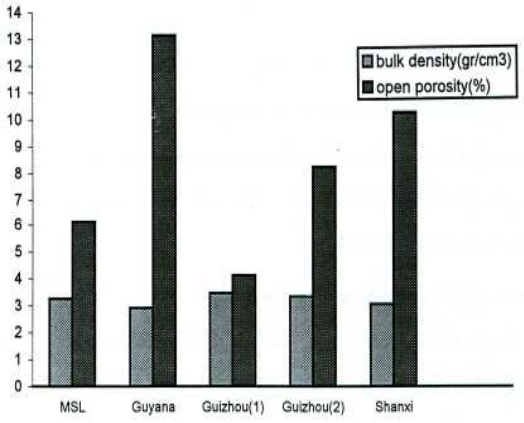
www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مهمترین انواع بوکسیت‌های تجاری جهان [۷]

نوع بوکسیت / اکسید (%wt)	گویان	برزیل	چین		
	RASC	*MSL*	*Shanxi*	*Guinzuo(1)*	*Guinzuo(2)*
Al_2O_3	۸۹/۷۷	۸۵/۶	۸۶/۴۱	۹۰/۰۷	۸۹/۶۵
SiO_2	۵/۷۳	۱۰/۰۱	۷/۳۸	۳/۱۷	۳/۳۳
Fe_2O_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_2O+K_2O	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۲	۰/۳۳	۰/۵۲
$L.O.I$	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۱۲	۰/۰۰	۰/۱۶

دیرگدازهای آلومینا بالامحصولاتی با بیش از ۴۵٪ آلومینا هستند که می‌توان از آنها در دماهایی بالاتر از محدوده کاربردی محصولاتی چون آجرهای شاموتی استفاده نمود و خود به انواع سیلیمانیتی، مولایتی، بوکسیتی و کوراندومی تقسیم می‌شوند. امروزه محصولات مختلف دیرگداز آلومینا بالا و قلیایی مهمترین دیرگدازهایی هستند که بصورت تجارتی در مقیاس وسیع تولید و مصرف می‌گردند. معمولاً در انتخاب محصولات دیرگداز براساس خواصی چون مقاومت به پوسته‌ای شدن، فرسایش و خوردگی در برابر سرباره‌ها و مذاب‌های اسیدی و قلیایی، دیرگدازهای آلومینا بالا اهمیت خاصی دارند. دلیل این امر تنوع محصولاتی است که آنها را در کاربردهای چند منظوره قابل استفاده می‌نماید. بطور کلی کیفیت آجرها و جرم‌های منولیتیک تولید شده، با مواد اولیه آلومینایی مصرفی و پارامترهای خط تولید ارتباط مستقیم دارد. نتایج تحقیقاتی که توسط تولیدکنندگان آجرهای دیرگداز آلومینایی انجام شده است آشکار می‌سازد که نوع اگریگیت‌های آلومینایی مورد استفاده و میزان خلوص آنها در کیفیت نهایی محصول دیرگداز نقش اساسی دارد. تغییرات فیزیکی روی داده به هنگام پخت اگریگیت‌های آلومینایی بدنه‌هایی حاوی بایندرهای رسی و نیز مقدار و آنالیز فاز شیشه تشکیل شده، درخواص مختلف فیزیکی و مکانیکی آجر دیرگداز تولید شده نظیر چگالی و یا دیرگدازی مؤثر می‌باشد. در ادامه به بررسی و مقایسه خواص مختلف بوکسیت ناحیه لوشان ایران با یک نمونه بوکسیت تجاری چینی پرداخته می‌شود [۸ و۷].



شکل۳- چگالی و تخلخل مهمترین بوکسیت‌های خارجی [۷]

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۲- آنالیز شیمیایی بوکسیت‌های کلسینه لوشان و چینی

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	MgO	L.O.I
بوکسیت لوشان	۶۶/۲	۱۷/۱	۲/۵	۱۳/۲	۰/۲	۰/۱	۰/۷۵	۰/۱۵
بوکسیت چین	۸۲/۹	۹/۰۶	۲/۴۱	۴/۵۲	۰/۳۵	۰/۱۸	۰/۱۲	۰/۱

۲- روش تحقیق

برای انجام این تحقیق ابتدا مقدار تقریبی ۲۰ کیلوگرم سنگ معدن بوکسیت لوشان انتخاب گردید. سپس سنگ‌های انتخاب شده با استفاده از یک دستگاه سنگ شکن فکی و آسیاب چکشی و بال میل خرد و آسیاب گردیدند. سپس با رعایت اصول نمونه‌برداری، مقداری نمونه پودر شده از ماده معدنی خام جهت انجام آنالیزهای فازی، ریزساختاری و حرارتی انتخاب گردید. پس از آن به منظور بررسی تغییرات فازی ماده معدنی در اثر حرارت دادن و پدیده زینتر، مقادیری نمونه از ماده خام جهت انجام عملیات کلسیناسیون و پخت، درون ساگارهای سرامیکی ریخته شده و در کوره الکتریکی در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰، ۱۶۰۰ و ۱۷۵۰°C هر یک به مدت ۲ ساعت زینتر شدند. پس از پخت، نمونه‌ها آسیاب شده و مورد آنالیزهای پراش اشعه X (XRD) و شناسایی ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM+EDS) قرارگرفتند. همچنین به منظور مقایسه، نوعی بوکسیت چینی کلسینه شده که در بسیاری از کارخانجات تولید کننده مواد دیرگداز کشور جهت ساخت انواع محصولات شکل دار و بی‌شکل استفاده صنعتی دارد نیز انتخاب گردید. این نوع بوکسیت نیز مورد آنالیزهای اشعه X، شیمیایی‌تر و ریزساختاری با روش‌هایی مشابه با نمونه ایرانی قرار گرفت. آنالیز شیمیایی بوکسیت لوشان و چینی در جدول (۲) گزارش شده است. همچنین تعدادی ازخواص فیزیکی اگریگیت‌های بوکسیت چینی و ایرانی نظیر دانسیته کلی، تخلخل ظاهری و درصد جذب آب نیز مطابق جدول (۳)، با یکدیگر مقایسه شده است. همچنین دیرگدازی (PCE) بوکسیت لوشان بالاتر از ۱۷۳۰°C تعیین شد.

شناسایی فازهای مینرالی موجود در نمونه‌ها با استفاده از روش آنالیز پراش اشعه X (XRD) با دستگاه X-Ray Philips Xpert و بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM+EDS) با دستگاه Cambridge 360 انجام گردید. آنالیزهای شیمیایی نیز با استفاده از روش آنالیز شیمیایی‌تر و نیز آنالیز فلوئورسانس اشعه X (XRF) با استفاده از دستگاه (Philips PW 1480) انجام شد. همچنین آزمایشات آنالیز حرارتی (DTA+TG) با استفاده از دستگاه Shimadzu 50 انجام پذیرفت. اندازه‌گیری خواص فیزیکی اگریگیت‌های بوکسیتی ایرانی و خارجی مطابق با استانداردهای ASTM به عمل آمد.

جدول ۳- مقایسه خواص فیزیکی اگریگیت‌های بوکسیت کلسینه لوشان و چینی

	چگالی کلی (gr/cm^3)	**جذب آب** (٪)	**تخلخل ظاهری**(٪)
بوکسیت لوشان	۲/۹۵	۵/۱	۸/۷۷
بوکسیت چینی	۳/۱۲	۴/۵	۸/۷

۳- نتایج و بحث

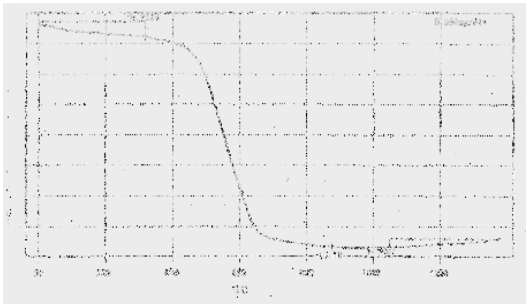
به طورکلی چگالی کلی بوکسیت‌های کلسینه دیرگداز در حدود gr/cm^2 ۳-۳/۲ می‌باشد. همچنین چگالی بوکسیت‌ها تابعی از فازهای مینرالی تشکیل دهنده آنها بوده و با افزایش مقدار کوراندوم افزایش می‌یابد. تخلخل ظاهری نیز وابسته به چگالی بوده و هرچه کمتر باشد باعث افزایش مقاومت به نفوذ مذاب در شرایط کاربردی خواهد گردید. بنابراین انجام عملیات کلسیناسیون مناسب باعث رسیدن به تخلخل و چگالی مورد نظر در بوکسیت‌ها خواهد گردید. در نمونه‌های ایرانی به علت دمای کلسیناسیون پایین و استفاده از شرایط آزمایشگاهی در ساخت اگریگیت‌ها، مقادیر چگالی نسبت به نمونه‌های چینی کمتر می‌باشد.

شکل‌های (۴) و (۵) منحنی‌های آنالیز حرارتی TG و DTA حاصل از بوکسیت لوشان خام را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه 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 درمورد بوکسیت‌های آمریکای لاتین که از نوع گیبسیتی هستند در حدود۳۰ ٪ است. در منحنی TG شکل (۴) در مجموع ۱۴/۲

www.SID.ir

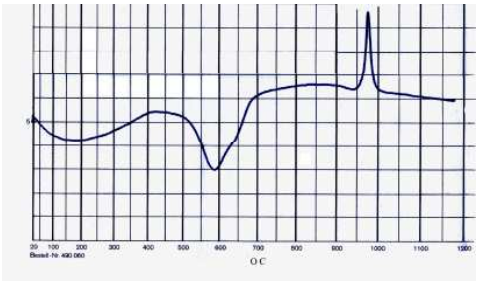
Archive of SID

درصد افت وزنی برای بوکسیت ایرانی مشاهده می‌گردد. در منحنی DTA، ابتدا یک پیک گرماگیر پهن از ۲۵ تا حوالی ۴۰۰ درجه 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(۶))، در منحنی DTA دو پیک گرماگیر دیگر در حوالی ۵۶۵ و ۶۱۰°C و یک پیک گرمازا در ۹۸۰ °C وجود دارد. پیک گرماگیر اول در ۵۶۵ مربوط به دیاسپور و پیک‌های گرماگیر ۶۱۰ و گرمازای ۹۸۰ °C مربوط به کائولینیت است. دیاسپور در حوالی ۶۰۰ °C دی هیدراته شده و به آلومینا تبدیل می‌شود. واکنش تبدیل متاکائولن به مولایت و سیلیس آزاد نیز با توجه به منحنی DTA در ۹۸۰ °C روی می‌دهد. در ادامه در ۱۲۰۰ °C کریستال های کوراندوم و مولایت‌های اولیه تشکیل می شود و سپس در دماهای بالاتر از ۱۴۰۰ تا ۱۵۰۰°C، تشکیل مولایت ثانویه کامل می‌شود [۷]. به طورکلی در مورد بوکسیت‌های دیاسپور-کائولینینی می‌توان گفت که قابلیت زینترپذیری بستگی به مقدار آلومینا دارد و هرچه ترکیب بوکسیت به مولایت نزدیکتر باشد، زینتر آن مشکل است.



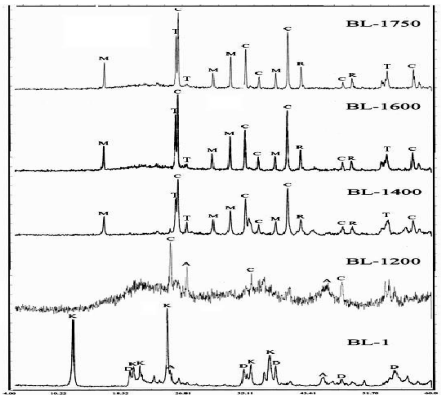
شکل۴ - منحنی تغییرات وزنی در اثر حرارت (TG) حاصل از بوکسیت لوشان

شکل(۶) الگوهای پراش اشعه X بوکسیت لوشان را در حالت خام و پس از پخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، در این نوع بوکسیت فازهای دیاسپور ،کائولینیت و آناتاز (باتوجه به حضور مقدار زیاد TiO_2) وجود دارند. در دمای ۱۲۰۰°C احتمالاً در اثر تبدیل فازهای آلومینوسیلیکاتی به مولایت که همراه با آزاد شدن مقداری سیلیس آمورف می‌باشد و نیز ذوب شدن برخی از ناخالصی‌ها، میزان فاز آمورف زیاد شده است که این موضوع از پهن شدن پیک‌ها و زمینه منحنی پراش اشعه X مربوط به این نمونه در شکل (۶) آشکار است.



شکل ۵- منحنی آنالیز حرارتی (DTA) حاصل از بوکسیت لوشان

در دمای ۱۴۰۰°C به بالا مطابق شکل (۶) فازهای موجود شامل کوراندوم، مولایت، تیالیت و روتایل می‌باشند و زمینه فاز آمورف حذف شده است. این موضوع نشان می‌دهد که زمینه آمورف غنی از SiO_2 با Al_2O_3 موجود واکنش کرده و فاز مولایت ایجاد می‌شود. ضمناً بخشی از TiO_2 با Al_2O_3 موجود، فاز تیالیت تشکیل می‌دهد. وجود فاز مولایت علاوه بر افزایش خواص مقاومت به شوک حرارتی و دیرگدازی تحت بار، به دلیل انحلال برخی از ترکیبات ناخالصی مانند TiO_2 تا ۳/۳٪ و Fe_2O_3 تا ۱/۲٪ می‌تواند مفید باشد [۹].

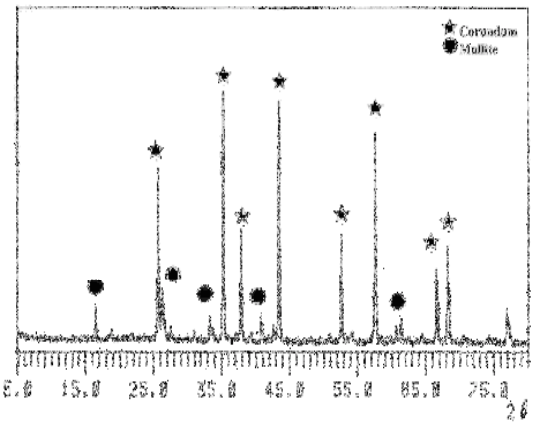


شکل ۶ - مقایسه الگوهای پراش اشعه X بوکسیت لوشان در حالت خام (BL-1) و پس از زینتر در دماهای مختلف

K: Kaolinite D: Diaspore A: Anatas
C: Corundum M: Mullite R: Rutile
T: Tielite

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۷- الگوی پراش اشعه X حاصل از بوکسیت چینی

وجود فازهای تیالیت و مولایت در کنار یکدیگر به صورت کامپوزیتی می‌تواند رفتار مناسب حرارتی در محصول ایجاد کند [۱۰]. شکل (۷) الگوی پراش اشعه X حاصل از بوکسیت کلسینه شده چینی را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد این نوع بوکسیت همانند سایر بوکسیت‌های چینی از فازهای کوراندوم و مولایت تشکیل شده است.

شکل (۸) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS حاصل از ذرات بوکسیت خام لوشان را نشان می‌دهد. در این شکل می‌توان دو نوع ذرات سفید و تیره رنگ را مشاهده نمود. با توجه به آنالیزهای EDS مربوطه که در شکل آورده شده است، ملاحظه می‌گردد که ذرات تیره رنگ که زمینه تصویر را تشکیل می‌دهند، غنی از عناصر Al و Si و ذرات سفید رنگ که به صورت پراکنده می‌باشند حاوی مقادیر قابل توجهی تیتانیوم هستند. بنابراین با توجه به داده‌های حاصل از آنالیزهای پراش اشعه X (شکل (۶))، می‌توان انتظار داشت که ذرات تیره رنگ زمینه عموماً حاوی فازهای آلومینایی (دیاسپور) و یا آلومینو سیلیکاتی (کائولن) و ذرات تیره رنگ شامل فازهای اولیه تیتانیوم‌دار نظر آناتاز باشند.

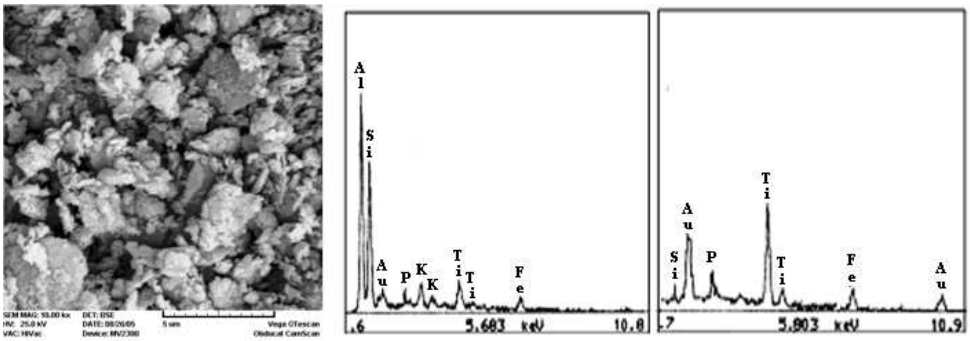
شکل (۹) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات بوکسیت لوشان پس از پخت در ^{o}C ۱۷۵۰ را نشان می‌دهد. در این شکل نیز ذرات تیره رنگ زمینه و سفید رنگ پراکنده قابل تشخیص می‌باشند. با توجه به آنالیزهای EDS مربوطه و نیز داده‌های حاصل از آنالیزهای اشعه X، مشخص می‌گردد که فازهای تیره رنگ حاوی آلومینا و ذرات سفید رنگ حاوی عناصر Ti و Al، فازهای تیتانیوم داری نظیر روتایل و یا تیالیت باشند که این موضوع در الگوی پراش اشعه X داده شده نیز قابل تشخیص می‌باشد. به طور کلی فاز مولایت با داشتن نقطه ذوب بالا و ضریب انبساط حرارتی اندک، می‌تواند به عنوان یک فاز مفید در این نوع از محصولات محسوب گردد [۱۱]. ضمناً این فاز مقاومت بسیار خوبی در برابر بسیاری از انواع مذاب‌ها به ویژه مذاب آلومینیوم دارا می‌باشد [۱۲]. حضور فازهای فوق ناشی از روی دادن واکنش‌های حرارتی بوکسیت در دماهای بالا است که قبلاً به‌طور کامل توضیح داده شده‌اند. به منظور انجام مقایسه‌های ریزساختاری، درشکل (۱۰) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات بوکسیت کلسینه شده چینی نیز آورده شده است. در این ساختار حضور دو فاز عمده کوراندوم و مولایت باتوجه به آنالیز فازی این ماده (شکل (۷)) قابل انتظار می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

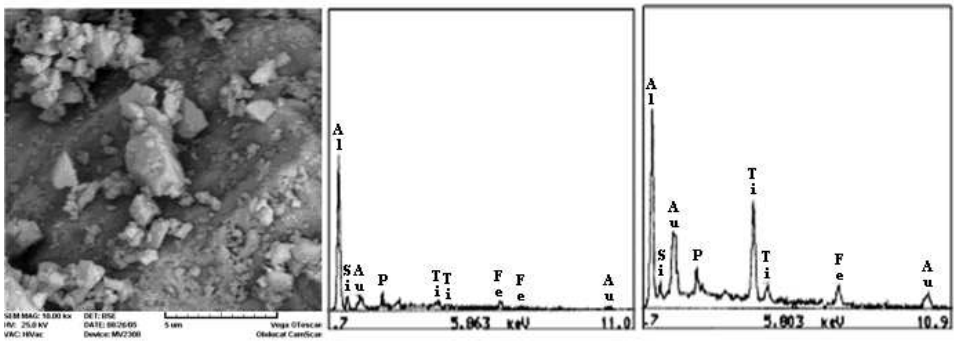
با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی بوکسیت معدن لوشان، مشخص گردید این ماده از نوع دیاسپور-کائولینتی به همراه مقداری فاز آناتاز می‌باشد. همچنین این بوکسیت دارای حدود ۷۰ درصد آلومینا می‌باشد و پس از زینتر در دماهای بالا، حاوی مقادیر قابل توجهی فازهای کوراندوم، مولایت و تیالیت خواهد بود. بررسی خواص این نوع بوکسیت، نشان می‌دهد که خواص آن قابل مقایسه با بوکسیت‌های خارجی می‌باشد. همچنین باید درنظر داشت در صورتی‌که این بوکسیت در شرایط مناسب‌تری (در کوره دوار و دمای کلسینه بالاتر از ^{o}C ۱۶۵۰) زینتر گردد، خواص مطلوب‌تری به دست خواهد داد. در نهایت با توجه به دست آوردهای این تحقیق و نیز با درنظر گرفتن مرغوبیت نسبی و ذخیره مناسب این معدن، استفاده از این نوع بوکسیت در آینده بیشتر مورد توجه صنایع تولید کننده مواد دیرگداز ایران برای تولید دیرگدازهای آلومینا بالای حاوی۵۰-۶۰٪ آلومینا قرار خواهد گرفت.

www.SID.ir

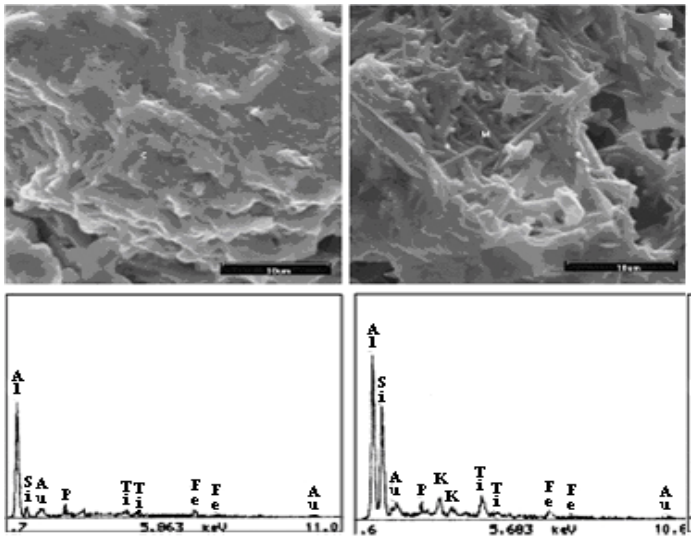
Archive of SID



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات خام بوکسیت لوشان (تصویر سمت چپ: ریزساختار، وسط: آنالیز EDS از ذرات تیره رنگ و راست: آنالیز EDS از ذرات سفید رنگ می‌باشد).



شکل۹ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات بوکسیت لوشان پس از پخت در ۱۷۵۰ °C (تصویر سمت چپ: ریزساختار، وسط: آنالیز EDS از ذرات تیره رنگ و راست: آنالیز EDS از ذرات سفید رنگ می‌باشد).



شکل۱۰ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای EDS از ذرات بوکسیت کلسینه شده چینی

www.SID.ir

Archive of SID

مراجع

[1] B. Gatman, Bauxite Mineral Review, Ceramic Bulletin, June, P.P. 245-252, 1998.

[2] A. Caballero, J. Requena, Refractory Bauxite, Ceramic International, Vol. 12, P. P. 27 - 35, 1986.

[3] A. Russell, Refractory Bauxite Changing Face of Supply, Industrial Minerals, October, P. P. 52 - 67, 1997.

[4] A. Molin, K. Ganbari Ahari, High Temperature Property Development of Bauxite Bricks, 45th Colloquium on Refractories, Aachen, P.P. 141-146, 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. 16-21, 1988.

[6] Y. Yuanfen, C. Hongchen, Monolithic Refractory Based on Chinese Raw Materials, Interceram, Vol. 45,No.1, P.P. 52-57, 1996.

[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. 79-84, 2004.

[8] E. Nasr, D. Neshima, High Alumina Refractories Made of Calcined Bauxite and Synthetic Alumina Mixture, Interceram, No.5, P.P. 85-91, 1981.

[9] C. R. Green, J. Wite, solid solubility of TiO2 in Mullite in the system Al2O3-TiO2-SiO2, Br. Cer. Trans. Vol. 73, No.3, P. P. 73-75, 1979.

[10] 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.

[11] S. Msitra, s. Bahatacharya, Role of MgO and Fe2O3 Additives on the synthesis and Properties of Aluminum Titanate Ceramics, Industrial ceramics, Vol. 25, No. 1, P. P. 37-40, 2005.

[12] P. Jeschke, I. Elestner, Aluminum Titanate: Anew Material for Non-Ferrous Metal Industry, UNITECR Congress, P. P. 877 - 888, Brazil, 1993.

www.SID.ir