تجارب مختبرية لتقييم عينات من أطيان الفلنت والكاؤولين العراقية في انتاج الحراريات

ميـادة صبحي جودي*

المستخلص

يتضمن هذا البحث تقييم الطين الفلنتي الموجود في شمال شرق الحسينيات (الصحراء الغربية العراقية) وإظهار خواصه المعدنية والحرارية والكيميائية مقارنة بأطيان الكاؤولين البيضاء في تكوين الكعرة (منطقة دويخلة). تبين من فحوصات المواد الأولية بأن لأطيان الكاؤولين نسبة من الشوائب والمواد الصهورة التي لها تأثير سلبي على المنتوج الحراري مقارنة بالطين الفلنتي الذي يحتوي على نسب أعلى من أوكسيد الالمنيوم وأقل من الشوائب . على ضوء تقييم المواد الأولية تم تحديد الظروف المثلى لتهيئة النماذج النهائية اذ تم حرق جزء من المواد الأولية بدرجة حرارة (1400) ْم وتحويلها الى طين محروق وطحنها وغربلتها وخلطها بنسبتي خلط وزنية مختلفة مع الطين غير المحروق 75 /25 و 80 /20 (الطين المحروق / الطين غير المحروق). وتم اختبار طريقة الكبس شبه الجاف وبضغط تشكيل (49) نت / ملم^2 مع محتوى ترطيب (8 %) وتجفيفها بدرجة (110)ْم وحرقها بدرجة (1400) ْم وفق برنامج حرق معين مع ساعتين زمن إنضاج .

تم تحديد الأطوار المعدنية للمواد المحروقة باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية وتحديد البنية المجهرية والأشكال البلورية للمعادن المتكونة بالاستعانة بجهاز المجهر الالكتروني الماسح ، كما تم تحديد نسبة بلورات المولايت بالطريقة الكيميائية ، وأجراء فحصي مقاومة التغير الحراري المفاجئ والمقاومة الكيميائية لتحديد الخصائص الحرارية والكيميائية على التوالي .

لوحظ من نتائج البحث تفوق خصائص نماذج الطين الفلنتي مقارنة بنماذج طين الكاؤولين اذ أظهرت النتائج زيادة ملحوظة في نسبة بلورات المولايت التي ساهمت في توفير ثبات حراري ومقاومة كيميائية عالية وهذا ما حسن كفاءة المنتوج الحراري .

LABORATORY EXPERIMENTS TO EVALUATE SAMPLES OF IRAQI FLINT CLAY AND KAOLINITIC CLAY IN THE PRODUCTION OF REFRACTORIES

ABSTRACT

This paper deals with the evaluation of flint clay of the karst–fill deposits (North Hussainiyat, Western Desert) and white kaolinitic clay of the Ga´ara Formation (Dwaikhla area) in terms of mineral, refractory and chemical properties. Testing of raw materials revealed that the kaolinitic clay samples contain higher amounts of impurities and fluxes and lower alumina as compared to the flint clay samples.

Accordingly, these clays were prepared for the laboratory tests .Part of the samples was fired at (1400)°C to prepare a grog. The grog samples were subjected to grinding and sieving and were mixed with the unburned clay samples using two mixing ratios of (75 : 25) and 80 : 20 (burned clay: unburned clay). The samples were formed into small bricklets using semidry press at (49) N/mm^2 and (8 %) humidity. The samples were dried at (110)°C and fired at (1400)°C with (2) hrs soaking time.

The mineral phases of the burned samples were identified by X- ray diffraction and the microtextures were examined by scanning electron microscope .The amount of mullite formed after firing was estimated using chemical method. Thermal shock and chemical resistivety were determined for both types .

The results show the superiority of the samples prepared from flint clay in the properties examined which may be explained by the higher mullite formed in these clays after firing as compared to those prepared from kaolinitic clay. Mullite helped in maintaining thermal stability and high chemical resistance in the fired products.

* مهندس، الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين، ص. ب. 986 بغداد، العراق.

المقدمـة

تحظى المعادن الطينية بالاهتمام لأنها تعد مواد أولية وثانوية للعديد من الصناعات ومنها صناعة الحراريات التي تدخل في مجالات عديدة كالصناعات الغذائية والدوائية والبتروكيمائية والنفطية وفي افران السيراميك والزجاج والاسمنت وطابوق البناء والطابوق الناري والخزف والمراجل البخارية المختلفة والعوازل الكهربائية والحرارية وغيرهـا (Singer and Singer, 1971) .تحدد خصائص الحراريات اعتمادا على المواد الاولية المستخدمة والسيطرة النوعية على تكنولوجيا الانتاج ومن ثم قدرتها على تحمل الظروف التشغيلية بما يؤمن متانة ديمومة المنتوج (ريان ,1986).

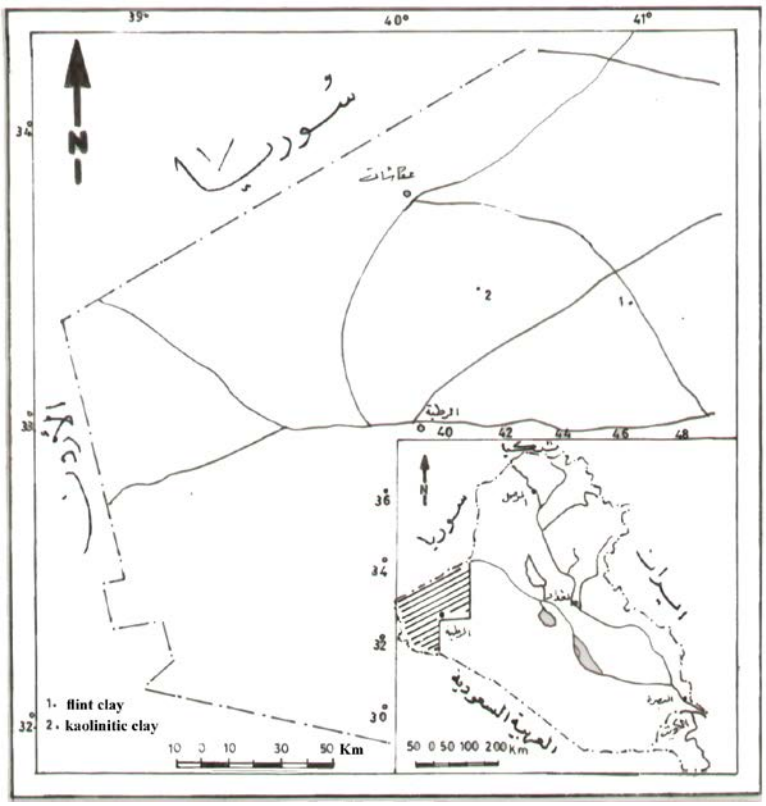
إن أغلب الأطيان المستخدمة في صناعة الحراريات تحتوي على معدن الكاؤولينايت كمعدن أساس في تركيبته الطينية وصيغته الكيميائية ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) ذي التبلور السداسي الكاذب كما أن مكونات معدن الكاؤولينايت الأساسية هي (14 %) H_2O، (39.5%) Al_2O_3 ، (46.5 %) SiO_2 ، ألا انه قلما يوجد بهذه النسب في الطبيعة اذ يحتوي على بعض الشوائب والمواد المصهورة (القلويات ومركبات الحديد) وهذه بدورها تؤثر على الخواص بشكل سلبي وتحد من استخدامه (Singer and Singer, 1971) . إن اختيار المادة الأولية الحرارية الأفضل يتم من خلال أيجاد الخصائص الجيدة والملائمة لكل صناعة بما يؤمن قدرتها على تحمل الظروف التشغيلية، لذا تم في هذا البحث اختيار الطين الفلنتي وطين الكاؤولين ، علما ان هذه المواد سبق وان استخدمت محليا وعالميا في إنتاج أنواع مختلفة من الحراريات كما في معمل الفلوجة ، وتم التطرق في كثير من البحوث الى أطيان الكاؤولين وخواصها كالدراسة التي قام بها (الطائي والرمضاني 1981 و1984) في تحسين الخواص الكيميائية والحرارية للطابوق الناري الطيني. اما الدراسات عن الطين الفلنتي فهي أقل مثل دراسة تراكيبه الكيميائيـة والمعدنيـة وموقـع وجوده في العراق من قبل (Tamar-Agha ، 1997) ، والدراسة التي قام بها (الخفاجي ، 2001) وتطرق إلى تحديد الخصائص الكيميائية والفيزيائية والحرارية والميكانيكية للطابوق المصنع من الطين الفلنتي .تم في هذا البحث مقارنة الخواص المعدنية والحرارية والكيميائية وتحديد الأشكال البلورية و نسبة معدن المولايت الفعلية المتكونة في النماذج المختبرية للطابوق الناري لكلا النوعين من الأطيان وذلك لدراسة تأثير هذه المتغيرات على الصفات النهائية للمنتوج الحراري .اعتمدت هذه الدراسة على عينات من الطين الفلنتي من شمال شرق الحسينيات (قرب التقاء وادي حوران مع وادي الحسينيات) وعينات من طين الكاؤولين الموجود في مقلع دويخلة شمال شرق الرطبة(منخفض الكعرة) (الشكل 1).

الجانب العملي

المواد الأولية

تم جلب نوعين من الأطيان (الطين الفلنتي وطين دويخلة الكاؤوليني) أجريت عليهما النمذجة والتقسيم والطحن والغربلة، إذ أصبحا مهيئين لأجراء فحصي التحليل الكيميائي الذي اجري في مركز بحوث البناء والزجاج / مجمع المراكز العلمية ، والتحليل المعدني الذي اجري في قسم هندسة الانتاج والمعادن / الجامعة التكنولوجية .

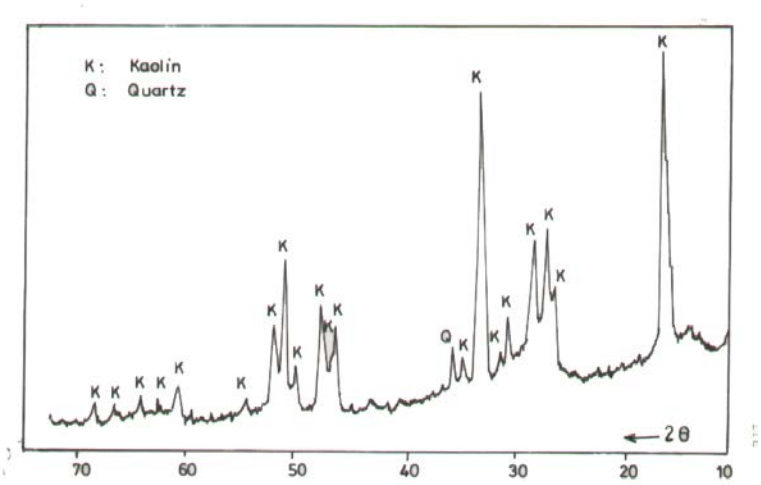
أثبتت نتائج التحليل الكيمائي للأطيان ان طين الكاؤولين يحتوي على نسبة أعلى من الشوائب والمواد الصهورة مقارنة بالطين الفلنتي كما مبين في الجدول (1). كما ان نتائج التحليل المعدني المبينة في الشكلين (2 و 3) أثبتت ان كلا النوعين من الأطيان يحتويان على معدني الكاؤولينايت والكوارتز، ولكن محتوى معدن الكاؤولينايت في الطين الفلنتي أكثر مما في طين الكاؤولين ، ولوحظ عدم ظهور التراكيب الأخرى في فحص حيود الأشعة السينية لوجودها بنسب أقل من (5 %).



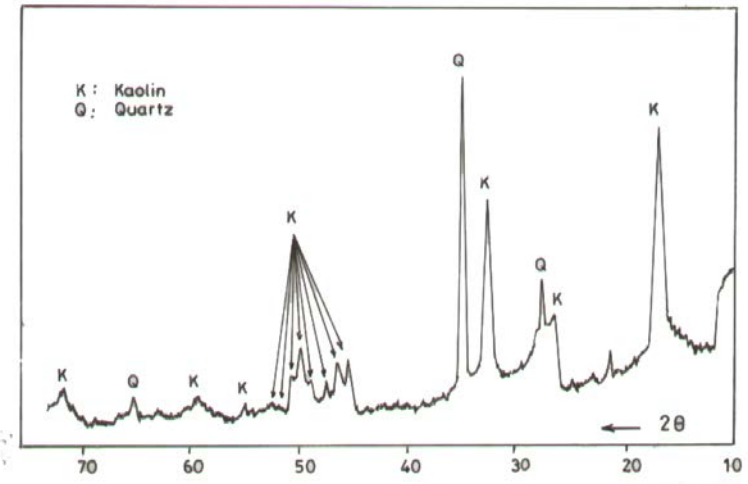
شكل (1): خريطة موقعية في الصحراء الغربية العراقية لأطيان الفلنت والكاؤولين

جدول (1): التحليل الكيميائي للأطيان

المكونات %	الطين الفلنتي	طين الكاؤولين
SiO_2	42.92	49.64
Al_2O_3	35.92	31.82
Fe_2O_3	0.90	1.65
CaO	3.47	2.50
MgO	1.46	0.61
Na_2O	0.10	0.20
K_2O	0.15	0.23
SO_3	-	0.19
L . O . I	13.90	12.30
المجموع	98.82	99.14



شكل (2): التحليل المعدني للطين الفلنتي



شكل (3): التحليل المعدني لطين الكاؤولين

تحضير النمـاذج

تـم تحويـل جـزء مـن الطـين الفلنتـي والكـاؤولين إلـى طـين محـروق إذ تـم حرقهـا بدرجـة حـرارة (1400) ^{0}م وبمعـدل (60) ^{0}م / سـاعة ولمـدة سـاعتين علـى الدرجـة القصـوى للـتخلص مـن الانكمـاش الحاصل للمنتوج نتيجة لعمليتي التجفيف والحرق بفقدان ماء التبلور للأطيان مصـحوبا بـالتغيرات الفيزيائيـة والتفـاعلات الكيميائيـة مكونـا أطـوار بلوريـة مسـتقرة وأطـوار زجاجيـة نتيجـة لوجـود الشـوائب والمـواد المصـهورة التي تتفاعل مع المركبات الأخرى الملامسة لها. تـم إجـراء عمليـات التكسـير والطـحن والغربلـة علـى الأطيـان المحروقـة وتقسـيمها إلـى ثـلاث مجـاميع ذوات مقاسـات مختلفـة والجـدول (2) يبـين تـدرج المقاس الحبيـبي للطين المحروق .

جدول (2): تدرج المقاس الحبيبي للطين المحروق

المكونات %	المقاس الحبيبي (ملم)	النسبة المئوية
خشن	0.355 – 1.00	% 30
وسط	0.15 – 0.355	% 20
ناعم	0.075 – 0.15	% 50

لتحضير النماذج النهائية تم استخدام الطين المحروق المتدرج مع طين الكاؤولين كمادة رابطة وبنسبتي خلط كما مبين في الجدول (3) ، ولتشكيل النماذج تم استخدام قالب أسطواني بأبعاد (50 × 50) ملم قطرا وارتفاعا مع استخدام مكبس هيدروليكي بتسليط ضغط (49) نت / ملم ^{2} ، وتم تجفيف النماذج بدرجة (110)^{0}م وحرقها بدرجة حرارة (1400)^{0}م بنفس البرنامج السابق، علما ان ظروف التشغيل تم اعتمادها من دراسات سابقه لملائمتها لهذه الأطيان (الطائي والرمضاني ، 1981).

جدول (3): نسب الخلط المستخدمة لتحضير النماذج

رمز الخلط	الطين الناري المتحجر (محروق) %	طين الكاوؤلين (محروق) %	طين الكاووْلين (غير محروق) %
F_1	75	-	25
F_2	80	-	20
K_1	-	75	25
K_2	-	80	20

الفحوصات ومناقشة النتائج

1. تحديد نسبة المولايت بالطريقة الكيميائية

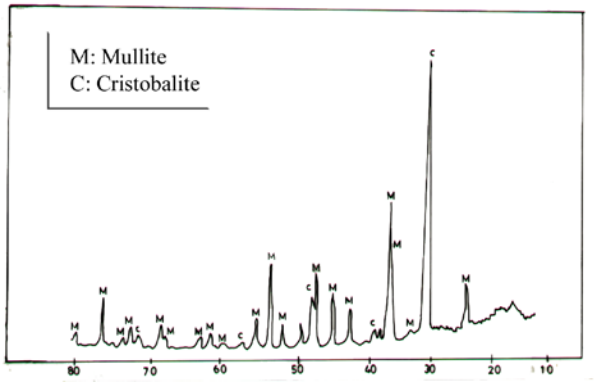
تم تحديد نسبة بلورات المولايت ($3Al_2O_3 .2SiO_2$) للعينات المهيأة للفحص بالتحليل الكيميائي الطريقة الرطبة، وتتلخص عملية الفحص بمعاملة العينات بالحوامض (حامض الهيدروفلوريك HF) وبتركيز (10 %) ، اذ يعمل على تحلل المعادن السليكية بتفاعلها مع الحامض تكون فلوريد السيلكون (SiF_4) المتطاير بالتسخين، وحامض الهيدروكلوريك (HCl) بتركيز (1:1) إذ يعمل على إزالة بقية المركبات الموجودة بالعينة بعد الحرق والمادة المتبقية هي بلورات المولايت (Al-Taie and Tahir, 1975).

تبين أن نسبة بلورات المولايت في عينتي الطين الفلنتي (F_1، F_2) (68.78 % ، 68.9 %) على التوالي أعلى من نسبة المولايت في العينتين (K_1 ، K_2) (59.2 % ، 60.10 %) عل التوالي، مما يدل على ان ارتفاع نسبة الالومينا في الطين الفلنتي مع الخلط بالنسب المذكورة في الجدول (3)

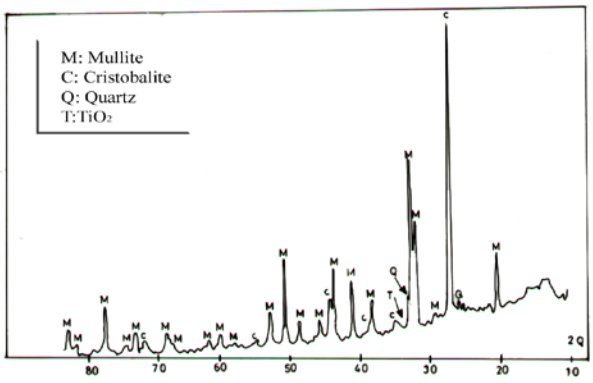
والتشكيل والحرق الجيدين تعمل على زيادة نسبة بلورات المولايت التي تتنامى بارتفاع درجات حرارة الحرق ، اما بالنسبة للعينتين (K_1 ، K_2) فان انخفاض نسبة بلورات المولايت هي نتيجة لوجود الشوائب والمواد الصهورة(ولو بنسب ضئيلة) اذ تنفصل عن المركبات الأساسية مجتمعة مكونة أطوار زجاجية بعد الحرق ، بالإضافة إلى وفرة السليكا في الطين التي تزال جميعا بمعاملتها بالحوامض المذكورة آنفا (Budnikov ، 1964).

2. الفحوصات المعدنية

استخدم فحص حيود الأشعة السينية لتحديد الأطوار المعدنية ، حيث تم اختيار العينة (F_1) والعينة (K_1) لهذا الغرض بالنظر لتقارب نسبة المولايت في كل من العينتين المحضرتين من الطين الفلنتي وكذلك في العينتين المحضرتين من الكاؤولين. لوحظ وجود طوري المولايت والكرستوبلايت في العينة (F_1) كما في الشكل (4) فضلا عن وجود معدن الكوارتز في العينة (K_1) بسبب وفرة السليكا الحرة في طين الكاؤولين كما في الشكل (5) ، اذ ان درجة التبلور الجيدة لكل من المولايت والكرستوبلايت الناتجين يرجع إلى ارتفاع محتوى الالومينا والسليكا في الطابوق الناتج كما أشار إلى ذلك (Grim ، 1968).

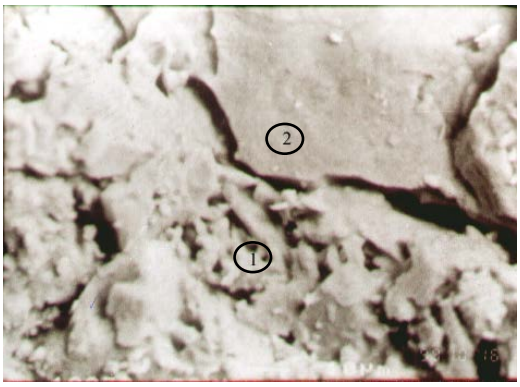


شكل (4): تحليل حيود الأشعة السينية لعينة من نماذج طين الفلنت (F_1) بعد الحرق

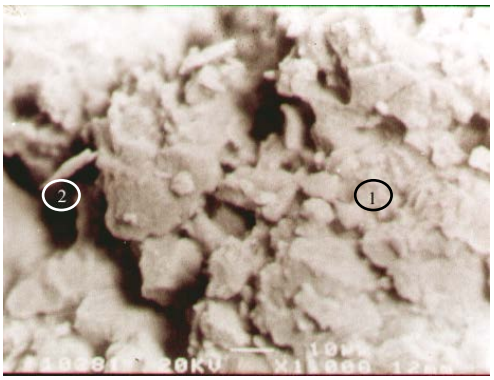


شكل (5): تحليل حيود الأشعة السينية لعينة من نماذج طين الكاؤولين (K1) بعد الحرق

لدراسة البنية المجهرية للمعادن المتكونة للجسم الحراري تم استخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح، إذ تم تشخيص الأشكال البلورية بعد الحرق ، يبين الشكلين (6 و7) إن معدن المولايت يتميز بالنظام البلوري المعيني ذي الشكل الابري المتداخل أما معدن الكرستوبلايت فيتميز بسطحه الأملس وحافاته الحادة ، كما هو واضح في الشكل (6) للعينة (K_1)، ويلاحظ أن زيادة بلورات المولايت وتداخلها مع بعضها أدى إلى زيادة تلبيد بلورات المولايت كما في الشكل (7) للعينة (F_1) إذ يظهر النظام البلوري وكأنه كتلة واحدة وهذا يكسب الجسم قوة ومتانة (Davies ، 1990). كما نلاحظ في الشكل (8) للعينة (K_1) وبتكبير 3000 مرة تأثير المواد المصهورة بارتفاع درجات الحرارة مكونا الطور الزجاجي بأشكال عنقودية الذي ينفصل من التراكيب الأساسية متجمعا داخل الفجوات والأخاديد الفاصلة بين الأطوار البلورية (Singer and Singer, 1971).



شكل (6): عينة من النموذج (K_1) (1000 X)
1. بلورات المولايت 2. بلورة الكرستوبلايت



شكل (7): عينة من النموذج (F_1) (1000 X)
1. تلبيد بلورات المولايت 2. الشكل الأبري للمولايت

شكل (8): عينة من النموذج (K_1) توضح الطور الزجاجي (1000 X)

3. مقاومة التغير الحراري المفاجئ

تعد هذه الخاصية من الخصائص المهمة لمعظم الحراريات ، اذ ان تعرض المنتوج الحراري أثناء الاستخدام إلى دورات تسخين وتبريد يسبب اختلاف في درجات الحرارة عبر الجسم الحراري وخاصة مابين السطح والداخل ، وجراء ذلك تظهر اجهادات داخلية تؤدي بمرور الوقت إلى ظهور التشققات. اذ ان تحمل الصدمة الحرارية يزداد بزيادة نسبة بلورات المولايت لما يمتلكه هذا المعدن من قابلية واطئة للتمدد الحراري (Budnikov, 1964).

تم أجراء الفحص على جميع النماذج المنتجة اعتمادا على المواصفة البريطانية (B. S. S., 1902, part 1 – A)، إذ تم وضع النماذج داخل فرن كهربائي ، ثم تسخينه إلى درجة حرارة (1000)^0 م وإبقاءه عند هذه الدرجة مدة (30) دقيقة، ثم ترفع النماذج من الفرن مدة (10) دقائق وبعدها يتم إرجاع النماذج إلى الفرن لمدة مماثلة ، وهكذا يحدد مقدار تحمل الصدمة الحرارية من عدد الدورات التي بقي عندها النموذج ثابتا دون أي تهشم ، وقد حددت المواصفة صلاحية النموذج بتحمله لعشر دورات من ارتفاع وانخفاض للحرارة على أقل تقدير . عند اتمام الفحص لوحظ ان النماذج المحضرة من الطين الفلنتي (F_1 ، F_2) لم يظهر عليها أي تأثير اما النماذج المحضرة من طين الكاؤولين (K_1 ، K_2) فقد ظهرت عليها بعض التكسرات في حافات النماذج نتيجة عمليات التسخين والتبريد، مما يدل على ان نماذج الطين الفلنتي أفضل والسبب يعود إلى تكون نسبه عالية من بلورات المولايت ذات التمدد الحراري الواطئ كما ان وجود السليكا غير المتفاعلة في العينة K_1 ادى الى ظهور اجهادات داخلية مسببة بعض التشققات والتكسرات كما اظهر ذلك الفحص بحيود الأشعة السينية (الشكل 5) ويعود ذلك الى ان أطوار السيليكا تتأثر أثناء عمليتي التسخين والتبريد مسببة التغير بالحجم، كما تعد الأطوار البلورية المستقرة للأجسام الحرارية كما في العينة (F_1) أعلى مقاومة للصدمة الحرارية مقارنة بالأجسام التي تملك أطوار زجاجية كما في العينة (K_1) (ريان ، 1986).

4 . المقاومة الكيميائية

تعد هذه الخاصية من الخصائص المهمة بالنسبة للحراريات التي تتأثر بظروف التشغيل كملامستها لبعض المنصهرات (الزجاج ، المعادن ، الخبث) أو بتعرضها للغازات والأبخرة المتحررة من العمليات الإنتاجية مؤدية إلى حدوث تفاعلات كيميائية ، فبمرور الوقت يؤدي إلى تلف وتآكل وانهيار البنية الهيكلية للمادة الحرارية ، لذا تم أجراء فحص المقاومة الكيميائية لمنصهر الزجاج ذي الصفة الحامضية ويبين الجدول (4) التركيب الكيميائي للزجاج المستخدم للفحص اذ اعتمدت طريقة الفحص على بحوث منشورة مسبقا(الطائي والرمضاني ، 1981) . تم تحضير أوعية حرارية مصنوعة من الطين الناري ووضع مسحوق الزجاج داخلها وغرس النموذج داخل المسحوق الى حد ثلث النموذج ووضعت داخل فرن كهربائي إلى درجة حرارة (1450)^0 م وتركت لمدة ساعة على الدرجة القصوى، وبعد التبريد تم قطع النموذج مع المنصهر الزجاجي (الملتصق) طوليا مارا بالقطر ، وتم مقارنة القطر قبل وبعد الفحص ثم حساب مقاومة العينة (R %) للتفاعل مع منصهر الزجاج وحسب المعادلة الآتية (الطائي والرمضاني ، 1984).

$$R\ \% = \frac{Daft.}{Dbef.} \times 100$$

R % : مقاومة النموذج ضد منصهر الزجاج

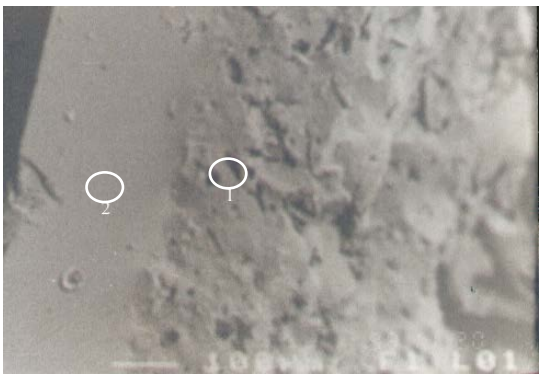
Daft. : قطر النموذج بعد الفحص (سم)

Dbef. : قطر النموذج قبل الفحص (سم)

جدول (4): التحليل الكيميائي للزجاج المستخدم لفحص المقاومة الكيميائية

المكونات %	النسبة المئوية
SiO_2	72.24
Al_2O_3	1.65
Fe_2O_3	0.145
CaO	6.01
MgO	4.43
Na_2O	15.2
SO_3	0.27

بعد إتمام الفحص لم يلاحظ أي تأثير للمنصهر الزجاجي على جميع النماذج. ويمكن أن يعزى ذلك لوجود بلورات المولايت ذي الصيغة الكيميائية المتعادلة ، كما ان التدرج الجيد للجسم الحراري يحد من نفاذ الصهرة الزجاجية إلى داخل الحراريات (Davies, et.al., 1990). للتأكد من النتائج تم فحص سطوح النماذج المعرضة لمنصهر الزجاج باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح كما في الشكلين (9 و 10) للعينتين (K_1 , F_1) على التوالي ، علماً أن المقاومة تقل كلما زاد وقت التلامس بين الصهرة الزجاجية والنموذج ، ولكن وجود بلورات المولايت يعمل على زيادة مقاومة النماذج لمنصهر الزجاج وبالأخص نماذج الطين الفلنتي لمحتواها العالي من بلورات معدن المولايت (AL-Kseeva and Valkaya, 1970).



شكل (9): مقطع للنموذج (F_1) بعد إجراء فحص المقاومة الكيمياوية
1. النموذج 2. الزجاج

شكل (10): مقطع للنموذج (K_1) بعد اجراء فحص المقاومة الكيمياوية
1. النموذج 2. الزجاج

الاستنتاجات

أثبت عملياً أن الطين الفلنتي أكثر ملائمة لإنتاج الحراريات مقارنة بطين الكاؤولين كما تبين من الفحوصات المعدنية والكيمائية والحرارية ، إذ أن زيادة نسبة الالومينا تحسن من كفاءة المنتوج الحراري بعد الحرق مكونة معدن المولايت الذي يضفي مقاومة كيميائية وثبات حراري بسبب بناء هيكله البلوري الذي يساعد على تشتت درجات الحرارة إذ يظهر هذا المعدن وكأنه كتلة واحدة وهذا ما يكسب الجسم قوة ومتانة ، وبذلك يمكن الحصول على منتوج عالي الأداء .

المصادر

الخفاجي، ستار جبار، 2001. معدنية وجيوكيميائية أطيان الفلنت العراقية في الصحراء الغربية وصلاحيتها لصناعة الحراريات . اطروحة دكتوراه ، كلية العلوم / جامعة بغداد ، 143 صفحة.

الطائي، محمد حيدر والرمضاني، خيرية، 1981. تحسين نوعية الطابوق الناري الطيني. مركز بحوث البناء ، النشرة العلمية 65 / 81 ، ص 1 - 57 .

الطائي، محمد حيدر و الرمضاني، خيرية، 1984. تحسين الخواص الكيميائية والحرارية للطابوق الناري. مجلة بحوث البناء ، المجلد (3) ، العدد (2) ، ص 1 - 64.

ريان، ترجمة (فاضل بندر عيسى ، ماجد عكاشه ، فوزي عبد الهادي)، 1986. خواص المواد الخام السيراميكية. مؤسسة المعاهد الفنية / المعهد الفني ، 112 صفحة.

Al-Kseeva, A .N. and Valkaya, L .I., 1970. Effect of some properties of alumina silicate refractories and their glass resistance. Refractoriness, No. 5 – 6, May – Jun, pp. 375 – 379.

Al-Taie, M. and Tahir, N., 1975. Manufacture of refractory clay brick (Chamotte) from local material. B. R. C. Baghdad, R. p. 34 / 75, Aug., pp. 2 – 47.

Budnikov, P. P., 1984. The Technology of ceramic and refractories. The M. I. T. Press, Cambridge, pp. 415 – 478 .

Davies, T. J., Emblem, H. G., Jones, K. and Mohd, M. A., 1990. Preparation and properties of mullite grain. Brit. Ceram. Trans. J., Vol. 89, pp. 44 - 48.

Grim, E. R., 1968. Clay Mineralogy .McGraw Hill Book Company, pp. 223.

Tamar-Agha, M. Y., 1997. Assessment of some kaolinitic clays from western Iraq for ceramic and refractory industries. 2nd Jordanian Mining Congress, Engineers Union, Jordan, Amman .pp. 1-17.

Singer, F. and Singer, S., 1971. Industrial Ceramic. Printed by photo lithography German, pp. 988-1011.