

## Research Paper

# Synthesis of barium carbonate by mechanochemical method

Tahereh Shayanzadeh Moghadam<sup>1</sup>, Nader Setoudeh<sup>2\*</sup>, Raziye Hayati<sup>3</sup>, Abbas Mohassel<sup>3</sup>

1-M. Sc Student-Materials Engineering Department- School of Engineering-Yasouj University, Yasouj, Iran.

2\*-Associate Professor-Materials Engineering Department- School of Engineering-Yasouj University-Yasouj, Iran.

3- Assistant Professor-Materials Engineering Department- School of Engineering-Yasouj University, Yasouj, Iran.

Received: 2023/02/01

Revised: 2023/03/07

Accepted: 2023/03/07

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31509.1985](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31509.1985)

### Keywords:

Barite, Barium carbonate, Acid washing, Mechanochemical, Structural analysis.

### Abstract

**Introduction:** In this research, barium carbonate was synthesized via mechanochemical method from the mixture of barite concentrate-sodium carbonate. The producing of barium carbonate from barite concentrate and the evaluation of the phases/products were the goal of this research.

**Methods:** After crushing the barite concentrate, the acid washing process was done with 1 N of HCl. The mixtures of barite concentrate-sodium carbonate with different molar ratios ( $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:1, 1:2, 1:2.5$ ) were prepared and milled in a planetary mill for different times (2 and 5 hours). The as-milled samples and the heated products were dissolved in distilled water and then the solid residues were dried in an oven. The isothermal heating of the samples was done into the alumina and zirconia crucibles. The unmilled mixture of barite concentrate-sodium carbonate was also prepared. The findings of this research were evaluated using XRF, XRD and STA methods and the microstructures of the samples were studied by SEM method.

**Findings:** The 2 and 5 h-milled mixtures showed the sign of chemical reaction between the starting materials (barite concentrate-sodium carbonate) at 720°C in STA results. This sign however was observed at 735°C in the unmilled mixture. According to XRD patterns, the chemical reaction between barite concentrates and sodium carbonate was not completed in the milled mixtures. The signs of orthorhombic phase of barium carbonate were observed in the products after isothermal heating at 700°C for 1 h. The results indicated that the isothermal heating of the milled mixture of barite concentrate-sodium carbonate with a molar ratio of 1:2.5 at 750°C for 2 h was the suitable conditions for synthesizing of barium carbonate. Additionally, the weak signs of an intermediate phase ( $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) were observed in the XRD patterns of the barite concentrate-sodium carbonate mixture. For comparison, the experiments were performed with pure barium sulfate sample (Barex). In the product of isothermal heating (750°C, 2 h) for the mixture of barium sulfate (Barex)-sodium carbonate (molar ratio :1:2.5), barium carbonate phase was produced and no trace of the intermediate phase was observed. The results of this research showed that it is possible to synthesis barium carbonate phase from the mixture of barite concentrate-sodium carbonate using ball milling process and isothermal heating.

**Citation:** Tahereh Shayanzadeh Moghadam, Nader Setoudeh, Raziye Hayati, Abbas Mohassel. Synthesis of barium carbonate by mechanochemical method. Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (48): 53-72.

**\*Corresponding author:** Nader Setoudeh

**Address:** Associate Professor-Materials Engineering Department- School of Engineering-Yasouj University-Yasouj, Iran.

**Tell:** +98-9177171372

**Email:** [nsetoudeh@yu.ac.ir](mailto:nsetoudeh@yu.ac.ir)

## Extended Abstract

### Introduction

Barium carbonate with the chemical formula  $\text{BaCO}_3$  is one of the most important compounds of barium. This chemical compound has many industrial and commercial applications. It is used for the production of barium titanate used in the electronics industry for ceramic capacitors and positive temperature coefficient devices [1,2,3]. Barium carbonate exists in nature as Witherite; But in most of the processes, barite ( $\text{BaSO}_4$ ) is used to prepare this compound due to its abundant resources in nature compared to Witherite [4]. The most important industrial method to prepare barium carbonate from barite concentrate is the black ash process. It is also possible to produce barium carbonate product by passing carbon dioxide gas at a temperature of  $40^\circ\text{C}$  to  $90^\circ\text{C}$  through a solution containing barium sulfide [5, 6]. The main problem of this process is high energy consumption, production of undesirable by-products and environmental pollution [7]. In addition to the above-mentioned methods, other routes such as the reaction between sodium carbonate and barite in alkaline hydrothermal conditions are also

reported in the literature [1]. Previous studies have shown that the milling process of the precursor mixture influences the kinetic of the endothermic reactions [13-16]. The mechanical energy of the milling process results in various structural changes such as phase transition, strain production, dislocations, and deformation of the crystal lattice [17]. The mechanochemical process has several advantages over conventional production processes, including the wet chemical method; namely, the inexpensive precursors and the simplicity of the production process [18]. In this research, the production of barium carbonate from barite concentrate by mechanochemical method is investigated. The dry milling process of barite concentrate - sodium carbonate mixture was carried out in a planetary mill at room temperature, and phase transitions and the structural and microstructural characteristics of the final product were investigated. For comparison, the production of barium carbonate from the mixture of commercial barium sulfate (Barex)-sodium carbonate was also investigated.

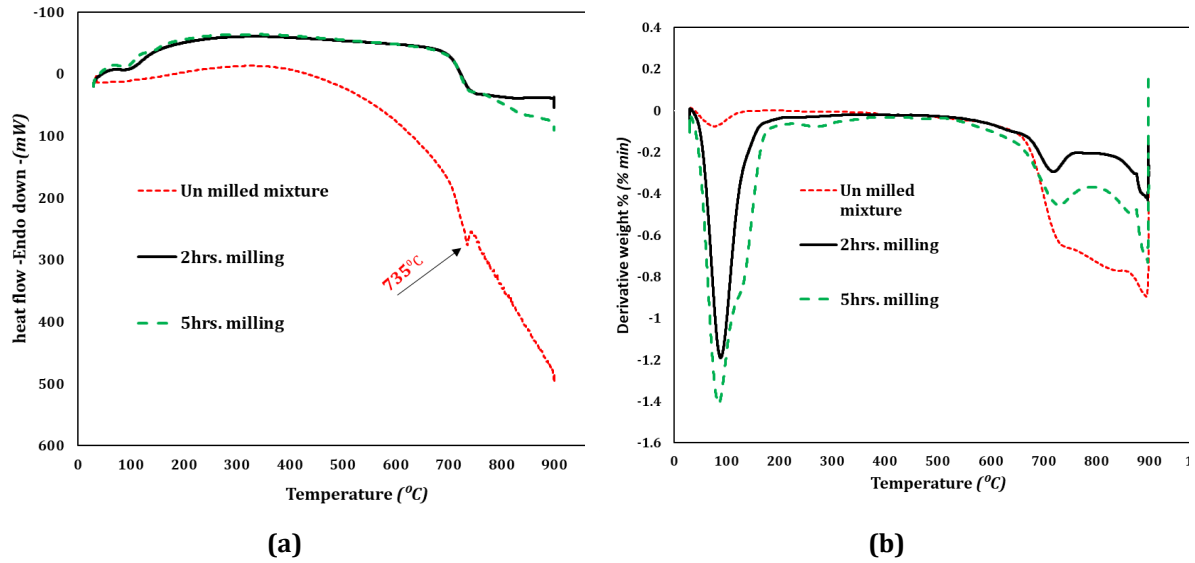
**Table (1): Chemical composition of barite concentrate before acid washing ( $B_1$ ) and after acid washing ( $B_2$ ) with diluted HCl solution (1 N).**

Sample	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	$\text{BaO}$	$\text{Cl}$	$\text{SrO}$	$\text{La\&Lu}$
$B_1(\%)$	3.5	1.5	0.3	6.2	1.7	0.2	0.2	<0.01	29.5	56.4	<0.01	0.5	<0.01
$B_2(\%)$	3.7	1.5	0.2	<0.01	0.4	0.3	0.1	<0.01	32.2	61.3	<0.01	0.4	<0.01

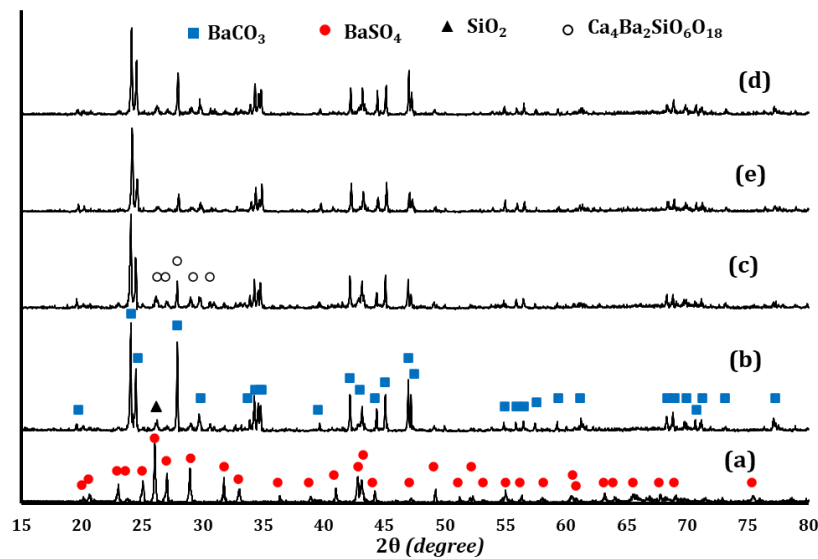
### Findings and Discussion

The results of XRF analysis of barite concentrate before acid washing ( $B_1$ ) and after acid washing ( $B_2$ ) are presented in table (1). According to this Table, acid washing was highly effective in removing some impurities, especially  $\text{CaO}$ . To investigate the phase changes in the isothermal conditions, isothermal heating treatments were performed at different temperatures for barite concentrate-sodium

carbonate mixture. At the end of the heating process, the residue dissolution in water was performed, then the sediments were dried in a laboratory oven. The DTA results of Figure (1) implies that it is necessary to increase the temperature to complete the reaction (1). The optimal amount of sodium carbonate was also about 2.5 times the stoichiometric value of reaction (1).



**Figure (1):** The results of the thermal analysis for the un-milled mixture of barite concentrate -sodium carbonate with a stoichiometric ratio (molar ratio 1:1), after 2 hours and 5 hours of milling (a) DTA curve, (b) DTG.



**Figure (2):** X-ray diffraction patterns, (a) barite concentrate after acid washing, the solid product of mixture of barite concentrate -sodium carbonate with a molar ratio of 1:2.5 after heating at (b) 700 °C for 1 h and 750 °C for (c) 1 h, (d) 2 h and (e) 5 h in an alumina crucible.

$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$  (1)

Samples of barite concentrate - sodium carbonate mixture with a molar ratio  $BaSO_4:Na_2CO_3 = 1:2.5$  were prepared by two hours of grinding and isothermal heating at 700°C and 750°C and soaking times of 1, 2 and 5 hours. The results of XRD analysis of these samples are shown in Figure (2). According to this figure, there is no difference in the location of the peaks and angles related to the barium carbonate phase in this group of samples, but the relative intensity of the peaks related to the intermediate phase and the impurity phase for the temperature of 750 degrees Celsius and the heating time of two hours compared to the temperature of 700 degrees Celsius and other heating times are less. Accordingly, there is no difference in the peak positions of barium carbonate phase in this group of samples, but the relative intensity of the peaks related to the intermediate and/or the impurity phase at 750 °C for 2h is lower than the corresponding peaks at 700 °C.

### Conclusion

The results of this research showed that the occurrence of the chemical reaction is difficult in the as-milled sample of barite concentrate-sodium carbonate with a stoichiometric ratio and the reaction requires a heating process. The signs of barium carbonate were observed in the matures after heating at 700°C for 1 h. The results also indicated that the parameters such as heating temperature/time and amount of sodium carbonate have an important role in the progressing of reaction (1). The 2-h milled mixture of the barite concentrate-sodium carbonate with a molar ratio of  $BaSO_4:Na_2CO_3 = 1:2.5$  after heating at 750°C for 2 hours was the suitable sample for the formation of barium carbonate phase. The barium carbonate phase was also observed in the mixture of commercial barium sulfate (Barex)-sodium carbonate with a molar ratio of  $BaSO_4:Na_2CO_3 = 1:2.5$  after heating at 750°C for 2 hours. The signs of  $Ca_4Ba_2Si_6O_{18}$  phase however were not observed in the mixture of commercial

barium sulfate (Barex)-sodium carbonate. As a result, the role of impurities in the barite concentrates also the type of ceramic crucible are the crucial factors in the heating process. The results of this research showed that it is possible to synthesis barium carbonate phase from barite concentrate using ball milling process and isothermal heating.

### Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The coauthors and the participants in the present study were voluntary and accompanied by their consent.

### Funding

This research study was a part of Tahereh Shayanzadeh Moghadam's master of thesis. The authors would like to thank Deputy of research of Yasouj University for financial supporting of this research.

### Authors' contributions

This article is a part of M.Sc thesis of Tahereh Shayanzadeh Moghadam and related to master research plan of corresponding author (Nader Setoudeh). The authors have actively participated in this article, have read and approved the submitted manuscript. The stated authors are aware of its content and approve its submission.

### Conflicts of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence this paper.

## مقاله پژوهشی

## سنتز کربنات باریم به روش مکانوشیمیایی

طاهره شایانزاده مقدم<sup>۱</sup>، نادر ستوده<sup>۲\*</sup>، راضیه حیاتی<sup>۳</sup>، عباس محصل<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

## چکیده

**مقدمه:** در این پژوهش، کربنات باریم به روش مکانوشیمیایی از مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم تولید شد. هدف از این پژوهش، تولید کربنات باریم از کنسانتره باریت و ارزیابی فازها و محصولات بود.

**روش:** پس از خرد کردن کنسانتره باریت، فرایند اسیدشویی با اسید کلریدریک یک نرمال انجام شد. سپس مخلوط‌هایی از کنسانتره باریت-کربنات سدیم با نسبت‌های مولی متفاوت (۱:۲، ۱:۱، ۱:۰.۵)  $(\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3)$  تهیه و آسیاکاری در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای در زمان‌های گوناگون (۲ و ۵ ساعت) انجام شد. نمونه‌های پس از آسیاکاری و محصولات پس از گرمایش، در آب مقطر حل شدند، سپس باقی‌مانده جامد در آون خشک شد. گرمایش همدمای نمونه‌ها درون بوته‌های آلومینایی و زیرکونیایی انجام شد. مخلوطی از نمونه کنسانتره باریت-کربنات سدیم در شرایط بدون آسیاکاری تهیه شد. یافت‌های این پژوهش با روش‌های XRF، XRD و STA ارزیابی شدند و ریزساختارهای میکروسکوپی محصولات به روش SEM بررسی شدند.

**یافته‌ها:** بر اساس نتایج آزمون STA، نشانه‌های مرتبط به انجام واکنش بین مواد اولیه (کنسانتره باریت-کربنات سدیم) در مخلوط‌های پس از ۲ و ۵ ساعت آسیاکاری در دمای حدود ۷۲۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد. در مخلوط بدون آسیاکاری، در دمای حدود ۷۳۵ درجه سانتیگراد، این نشانه‌ها مشاهده شد. بر اساس نتایج (XRD) واکنش شیمیایی بین کنسانتره باریت و کربنات سدیم در مخلوط‌های پس از آسیاکاری بطور کامل انجام نشد. پس از گرمایش همدمای در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت، نشانه‌های فاز اورترومبیک کربنات باریم در محصولات مشاهده شد. نتایج نشان داد گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان دو ساعت برای مخلوط پس از آسیاکاری کنسانتره باریت-کربنات سدیم با نسبت مولی ۱:۲/۵، شرایط مناسبی برای تولید فاز کربنات باریم است. نشانه‌های ضعیفی از یک فاز میانی  $(\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18})$  در الگوهای XRD مرتبط به مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم مشاهده شد. برای مقایسه، آزمایش‌هایی با نمونه سولفات باریم خالص (بارکس) انجام شد. در محصول گرمایش همدمای (۷۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ۲ ساعت) برای مخلوط سولفات باریم (بارکس)-کربنات سدیم با نسبت مولی (۱:۲/۵)، فاز کربنات باریم تولید شد و اثری از این فاز میانی مشاهده نگردید.

**نتیجه‌گیری:** نتایج این پژوهش نشان داد می‌توان با فرایند آسیاکاری و گرمایش همدمای از مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم به فاز کربنات باریم رسید.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۲

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۱۲/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۱۶

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31509.1985](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31509.1985)

## واژه‌های کلیدی:

آنالیز ساختاری، اسیدشویی، باریت، کربنات باریم، مکانوشیمیایی.

\* نویسنده مسئول: نادر ستوده

نشانی: دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

تلفن: ۰۹۱۷۷۱۷۱۳۷۲

پست الکترونیکی: [nsetoudeh@yu.ac.ir](mailto:nsetoudeh@yu.ac.ir)

## مقدمه

کربنات باریم با فرمول شیمیایی  $BaCO_3$  از مهمترین ترکیبات باریم است. این ترکیب شیمیایی کاربردهای صنعتی و تجاری زیادی دارد. از جمله مهمترین کاربرد آن، تولید باریم تیتانات برای استفاده در صنعت الکترونیک برای خازن های سرامیکی و دستگاه های ضریب دمایی مثبت است [۱، ۲]. از دیگر کاربردهای کربنات باریم می توان به استفاده از آن در تولید شیشه های نوری، رنگدانه ها، خشک کن ها، مواد آتش نشانی، کندانسورهای الکتریکی، فلز باریم و سایر ترکیبات باریم اشاره کرد [۱]. کربنات باریم سه نوع چندشکلی با ساختارهای بلوری ارتورومبیک، هگزاگونال و مکعبی دارد که فاز پایدار آن در دمای اتاق، ارتورومبیک است [۳]. کربنات باریم در طبیعت به صورت مینرال ویتريت موجود است اما در اکثر فرایندها برای تهیه این ترکیب از مینرال باریت ( $BaSO_4$ ) به دلیل فراوانی منابع آن در طبیعت در مقایسه با ویتريت، استفاده می شود [۴]. مهمترین روشی که در مقیاس صنعتی برای تهیه کربنات باریم از کنسانتره باریت ارائه شده است، فرایند خاکستر سیاه است. برای تولید کربنات باریم در این فرایند، ابتدا باریت با کک در دمای حدود ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد احیا می شود (احیا کربوترمیک) تا ماده سیاه رنگ سولفید باریم تولید شود ( $BaS$ ) که این ماده، محلول در آب است. فرایند احیا در کوره های بستر سیال یا کوره های دوار انجام می شود. با انجام فرایند لیچینگ و فیلتراسیون، سولفید باریم از ناخالصی های نامحلول در آب (مانند باریت، باقی مانده کک، ترکیبات سیلیکاتی، مواد معدنی دارای آهن و ...) جدا می شود. در فرایند لیچینگ، محصول حاصل از فرایند احیا کربوترمیک باریت را با آب داغ شسته و فیلتر می کنند. در نهایت محلول دارای سولفید باریم با کربنات سدیم در دمای ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد (روش خاکستر سودا) واکنش داده تا کربنات باریم تولید شود. می توان با عبور گاز دی اکسید کربن در دمای ۴۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد از محلول دارای سولفید باریم، کربنات باریم را تولید کرد [۵، ۶]. مشکل اصلی این فرایند مصرف زیاد انرژی، تولید محصولات جانبی نامطلوب و آلودگی محیط زیست است [۷].

علاوه بر روش بالا، گزارش هایی برای تبدیل باریت به کربنات باریم با روشهای دیگر از جمله واکنش بین کربنات سدیم و باریت در شرایط هیدروترمال قلیایی، وجود دارد. در پژوهش انجام شده توسط سواز-اوردیونا و همکاران، تبدیل کامل باریت به کربنات باریم در محلول کربنات سدیم با نسبت مولی  $CO_3^{2-}/SO_4^{2-}=10$  در دمای ۵۲۳ کلوین و زمان ۱۹۲ ساعت انجام شد [۱]. روش های دیگری مانند، روش میسل های معکوس [۸]، روش رسوب گذاری الکتریکی [۹]، روش سل - ژل [۱۰] و روش مایکروویو [۱۱] در مقیاس آزمایشگاهی، برای تولید کربنات باریم استفاده شده است. تانگم و همکاران، تولید

کربنات باریم را با استفاده از مخلوط مواد اولیه  $Ba(NO_3)_2$  و  $Na_2CO_3$  در اتیلن گلیکول با امواج التراسونیک گزارش کردند [۱۲]. زلاتی و همکاران نانو ذرات کربنات باریم را با مواد اولیه نیترات باریم و اسید سیترات (نسبت مولی  $citrate/nitrate=1.3$ ) به روش سل ژل در سه دمای متفاوت کلسیناسیون ۴۵۰، ۶۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتیگراد تولید کردند [۱۰].

نتایج پژوهش های گذشته نشان داده است، فرایند آسیاکاری مخلوط مواد اولیه برای واکنش های گرماگیر موثر است. فرایند آسیاکاری در این دسته از واکنش ها نقش بسیار زیادی در افزایش سرعت واکنش (تاثیر سینتیکی) دارد [۱۳-۱۶]. انرژی مکانیکی فرایند آسیاکاری موجب تغییرات ساختاری مختلف مانند انتقال فاز، تولید کرنش، نابجایی ها و تغییر شکل شبکه بلوری می شود [۱۷]. فرایند مکانوشیمیایی دارای مزایای متعددی نسبت به فرایندهای متداول تولید از جمله روش شیمیایی تر است از جمله این مزایا می توان به استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت و سادگی فرایند تولید اشاره کرد [۱۸].

با توجه به مطالعات، اطلاعاتی از پژوهش های مرتبط با تولید کربنات باریم از مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم به روش آسیاکاری مکانیکی و یا روش مکانوشیمیایی پیدا نشد. ژانگ و همکاران، کربنات باریم را به طور غیر مستقیم با کربناته کردن  $Ba(OH)_2$  تهیه کردند. آنها  $Ba(OH)_2$  را به روش آسیاکاری خشک مخلوط باریت و  $KOH$  در آسیای گلوله ای سیاره ای تولید کردند [۱۹].

یکی از ویژگی های روش مکانوشیمیایی استفاده از تجهیزات ساده و ارزان قیمت برای سنتز و تهیه ترکیبات پیشرفته است. از طرف دیگر، استفاده از مواد خام معدنی برای تهیه ترکیبات با ارزش افزوده، از نظر اقتصادی ارزش زیادی دارد. پژوهش هایی در رابطه با تولید کربنات استرانسیم و یا استرانسیم تیتانات از کنسانتره سلسیت به روش مکانوشیمیایی انجام شده است و برخی از نتایج پژوهش های مرتبط منتشر شده است [۱۶، ۲۰-۲۲]. در این پژوهش، تولید کربنات باریم از نمونه کنسانتره باریت به روش مکانوشیمیایی بررسی می شود. فرایند آسیاکاری مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم در یک آسیای سیاره ای در دمای محیط و شرایط خشک انجام شد و تغییرات فازها و ارزیابی محصولات مورد بررسی قرار گرفت. برای مقایسه، تولید کربنات باریم از مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم در شرایط بدون آسیاکاری بررسی شد تا تاثیر فرایند آسیاکاری بر تغییرات فازها و دمای تشکیل محصولات مطالعه شود. همچنین از نمونه سولفات باریم خالص (با نام تجاری بارکس) برای تولید کربنات باریم استفاده شد و تغییرات فازها با نتایج مرتبط به مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم مقایسه شد.

(۱) و نسبت های مولی برابر با  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2$  و  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2/5$  انجام شد.

آزمونهای گرمایش همدمای برای نمونه ها درون کوره (Azar Furnaces Co.Iran, F2L-1500) در دماهای ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمانهای ۱ ساعت، ۲ ساعت و ۵ ساعت در اتمسفر هوا انجام شد. مخلوط مواد را درون بوتلهای سرامیکی از جنس آلومینا و یا زیرکونیا قرار داده سپس بوتلهای سرامیکی حاوی مخلوط مواد درون کوره قرار گرفت تا آزمونهای گرمایش همدمای در شرایط مورد نظر انجام شود. پس از سرد شدن کوره و رسیدن به دمای اتاق، محصول نهایی برای آزمونهای تکمیلی از درون بوتلهای سرامیکی جمع آوری شد.

پس از فرآیندهای آسیاکاری و یا آزمونهای گرمایش، فرایند انحلال در آب در دمای اتاق انجام شد تا فازهای قابل حل در آب مانند  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و یا  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  از سایر فازها جدا شوند. شکل (۱-الف) مسیر فرایند سنتز کربنات باریم از کنسانتره باریت را نشان می دهد. مطالعات مقدماتی نشان داد فازهایی مانند کربنات باریم ( $\text{BaCO}_3$ ) و سولفات باریم (مواد مرتبط به واکنش ۱) در دمای اتاق در آب قابل حل نیستند اما فازهای کربنات سدیم و سولفات سدیم در آب حل می شوند [۲۳]. بنابراین فرایند انحلال در آب برای مخلوط های پس از آسیاکاری و یا نمونه های پس از گرمایش می تواند در جداسازی فازهای نامحلول در آب موثر باشد. پس از پایان فرایند انحلال در آب و عملیات فیلتراسیون، جامد باقی مانده روی کاغذ صافی چند بار با آب مقطر شسته سپس رسوب جامد درون آون آزمایشگاهی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان ۹۰ دقیقه خشک شد.

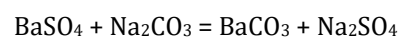
برای ارزیابی فازهای جامد از آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD, Rigaku Ultima IV, Japan, Cu -K $\alpha$  radiation, 40kV, 20mA, step size 0.05) و برای آنالیز شیمیایی کنسانتره باریت و نمونه سولفات باریم خالص (بارکس) از روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF, Philips, PW1410, Netherlands) استفاده شد. ارزیابی ریزساختار نمونههای جامد با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, TESCAN-VGGA3) و آنالیز حرارتی نمونهها با دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA, PerkinElmer STA6000, USA) در شرایط ناهمدمای با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر نیتروژن، انجام شد.

## نتایج و بحث

شکل (۱-ب) الگوی XRD کنسانتره باریت را پیش از فرایند اسیدشویی و پس از فرایند اسیدشویی (محلول اسیدکلریدریک رقیق - یک نرمال)،

در این پژوهش از نمونه کنسانتره باریت (معدن رعنا باریت آباده-استان فارس)، نمونه سولفات باریم (با نام تجاری بارکس، تهیه شده از شرکت کارخانجات داروسازی تهران - ایران) و کربنات سدیم (Merck, 99.9%) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. پس از تهیه نمونه هایی از کنسانتره باریت، ابتدا کنسانتره خرد شد سپس با استفاده از یک آسیای تامبلر، فرایند ریز کردن ذرات انجام شد تا ذراتی در محدوده زیر میکرون تهیه شوند. سپس نمونه کنسانتره باریت با اسید کلریدریک (HCl) رقیق (یک نرمال) شسته شد تا ناخالصیهای موجود در آن حذف شود. پس از فرآیند اسیدشویی و فیلتراسیون، باقیمانده جامد چندین بار با آب مقطر دو بار تقطیر شسته شد، سپس رسوب جامد در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۹۰ دقیقه در آون خشک گردید. لازم به ذکر است که سولفات باریم خالص در اسید کلریدریک رقیق حل نمی شود [۲۳]. بنابراین انتظار است در اثر اسیدشویی کنسانتره باریت، ناخالصی های قابل حل در اسید کلریدریک رقیق حل شود. برای مشخص کردن ترکیب شیمیایی نمونه کنسانتره باریت پیش از اسیدشویی، نمونه پس از اسیدشویی همچنین نمونه سولفات باریم خالص (بارکس) از روش XRF استفاده شد.

پس از فرایند اسیدشویی، مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم با نسبت استوکیومتری مطابق با واکنش (۱) تهیه شد سپس مخلوط مواد درون محفظه آسیا قرار داده و آزمونهای آسیاکاری در زمانهای ۲ ساعت و ۵ ساعت انجام شد. پس از پایان هر مرحله از آسیاکاری، دستگاه خاموش و مخلوط جامد از محفظه آسیا خارج شد.

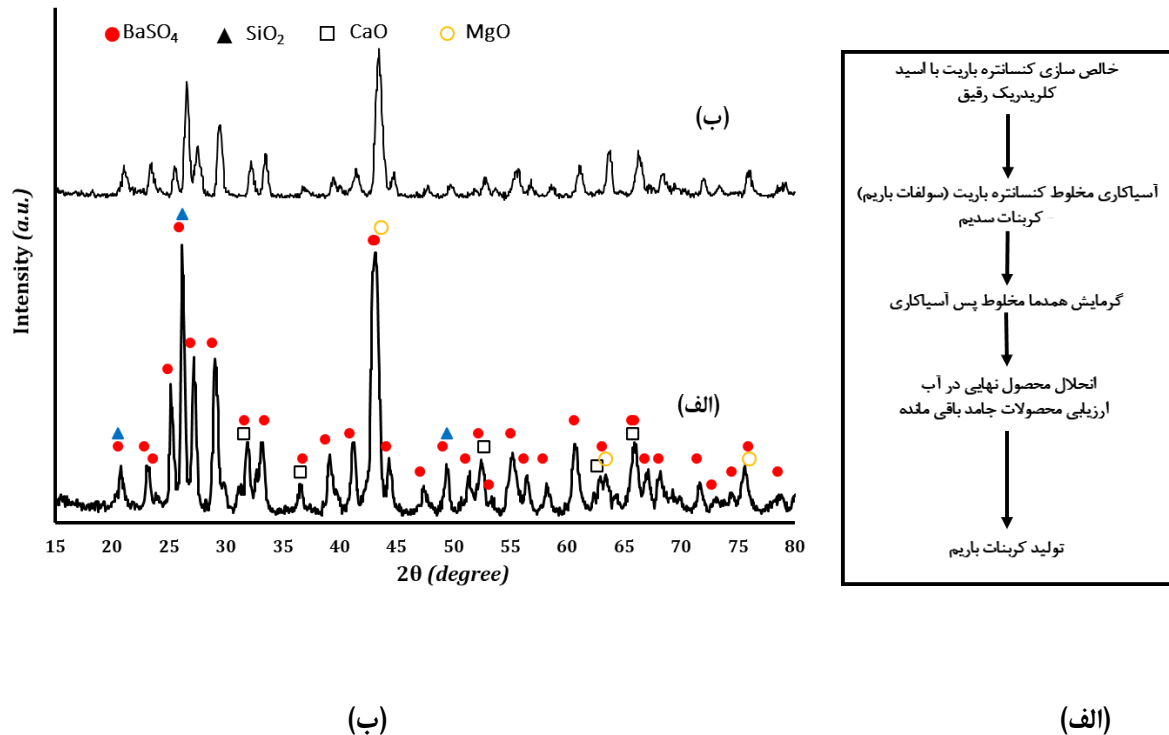


(۱)

آزمونهای آسیاکاری با استفاده از یک آسیای گلوله ای سیاره ای (NARYA-MPM-2\*250H, AMIN ASIA FANVAR) با گلوله های آلومینایی و در محفظه آلومینا انجام شد. با انجام آزمونهای مقدماتی، شرایط بهینه برای آسیاکاری با سرعت چرخش آسیا ۲۵۰ rpm/min، ۱۰ عدد گلوله آلومینا با قطر ۱۸ میلی متر و نسبت وزن گلوله به پودر ۴۰:۱ بدست آمد. فرایند آسیاکاری برای مخلوط مواد اولیه با نسبت استوکیومتری، نسبت مولی  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2$  انجام شد تا تأثیر افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط مواد ارزیابی شود. برای مقایسه نتایج، آزمونهایی نیز با مخلوط سولفات باریم خالص (نمونه بارکس)-کربنات سدیم با نسبت استوکیومتری بر اساس واکنش

اسیدشویی با اسید کلریدریک رقیق در کاهش مقدار برخی از ناخالصی ها به خصوص CaO تاثیر داشته است. با توجه به نتایج شکل (۱-ب) و جدول (۱)، از نمونه کنسانتره باریت پس از فرایند اسیدشویی در مخلوطهای کنسانتره باریت-کربنات سدیم استفاده شد.

نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۱-ب) نشانه‌های مرتبط به فاز سولفات باریم (JCPDS No. 969004486) به همراه برخی از ناخالصی‌ها در کنسانتره باریت مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز XRF کنسانتره باریت پیش از اسیدشویی (B1) و پس از اسیدشویی (B2) در جدول (۱) ارائه شده است. با توجه به نتایج جدول (۱)، آنالیز XRF نشان می‌دهد فرایند



شکل (۱-الف): مسیر فرایند سنتز کربنات باریم از کنسانتره باریت. (۱-ب) الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) کنسانتره باریت پیش از فرایند اسیدشویی (الف) و پس از فرایند اسیدشویی (ب)

جدول ۱- ترکیب شیمیایی کنسانتره باریت پیش از فرایند اسید شویی (B1) و پس از فرایند اسیدشویی (B2) با محلول اسیدکلریدریک HCl رقیق (یک نرمال).

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	BaO	Cl	SrO	La&Lu
B <sub>1</sub> (%)	۳/۵	۱/۵	۰/۳	۶/۲	۱/۷	۰/۲	۰/۲	<۰/۰۱	۲۹/۵	۵۶/۴	<۰/۰۱	۰/۵	<۰/۰۱
B <sub>2</sub> (%)	۳/۷	۱/۵	۰/۲	<۰/۰۱	۰/۴	۰/۳	۰/۱	<۰/۰۱	۳۲/۲	۶۱/۳	<۰/۰۱	۰/۴	<۰/۰۱

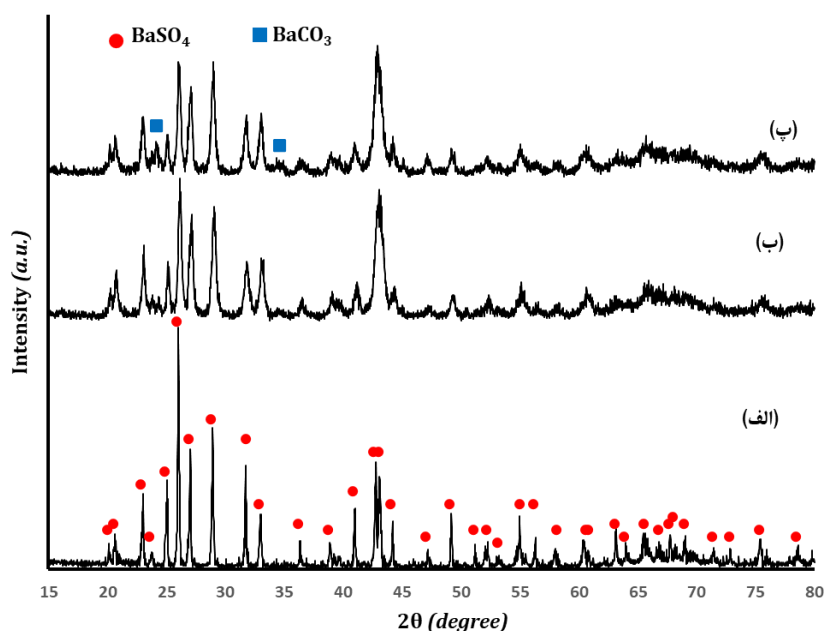


مکانوشیمیایی در مخلوط‌های پس از ۲ ساعت آسیابکاری بطور کامل انجام نشده است. نتایج شکل (۲) نشان می‌دهند، افزایش مقدار کربنات سدیم اثر چندانی بر پیشرفت واکنش بین سولفات باریوم و کربنات سدیم در مخلوط پس از ۲ ساعت آسیابکاری ندارد. البته نشانه‌هایی از پهن شدگی در پیک‌های سولفات باریوم در شکل (۲) مشاهده می‌شود. پهن شدن پیک‌ها به علت ریز شدن اندازه بلورک‌ها و افزایش کرنش‌های شبکه‌ای در اثر فرآیند آسیابکاری مکانیکی است [۲۵، ۲۶، ۲۷].

محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد واکنش (۱) در دمای اتاق گرمای است ( $\Delta H_{298K}^0 = -12/134 \text{ kJ}$ ) و این واکنش در دمای اتاق قابل انجام است [۲۸، ۲۹]. مواد اولیه در واکنش (۱) در فاز جامد هستند و با توجه به نتایج شکل (۲) به نظر می‌رسد موانع سینتیکی در واکنش‌های جامد - جامد، نقش مهمی در سرعت و پیشرفت واکنش (۱) دارند.

نشانه‌های فاز کربنات باریوم در مخلوط پس از ۵ ساعت آسیابکاری کنسانتره باریت-کربنات سدیم در آزمون‌های تکمیلی مشاهده نگردید و تفاوتی در نتایج (XRD) این مخلوط با نمونه پس از ۲ ساعت آسیابکاری مشاهده نشد. این مورد نشان می‌دهد افزایش زمان آسیابکاری تا ۵ ساعت، تاثیری چندانی در پیشرفت واکنش (۱) ندارد.

پس از ۲ ساعت آسیابکاری مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم با نسبت‌های مولی متفاوت، فرایند انحلال در آب برای مخلوط پس از آسیابکاری، انجام شد. در شکل (۲) نتایج آنالیز XRD باقی مانده‌های جامد پس از انحلال در آب برای مخلوط‌های سولفات باریوم-کربنات سدیم پس از دو ساعت آسیابکاری با دو نسبت مولی متفاوت آمده است. برای مقایسه نتایج XRD مرتبط به نمونه کنسانتره باریت پس از اسیدشویی نیز در شکل (۲) ارایه شده است. نتایج الگوهای XRD در شکل (۲) نشان می‌دهند پیک‌های اصلی سولفات باریوم واکنش نداده با ساختار بلوری اورتورمبیک همچنان در باقی مانده‌های جامد پس از انحلال در آب وجود دارند. البته نشانه‌های ضعیفی از فاز کربنات باریوم ( $\text{BaCO}_3$ ) با شماره کارت فایل (JCPDS No.969013805) برای مخلوط استوکیومتری (واکنش ۱) در زاویه حدود ۲۴ درجه و برای مخلوط دو برابر استوکیومتری ( $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2$ ) در زوایای حدود ۲۴ درجه و ۳۵ درجه در شکل (۲) مشاهده می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد فاز غالب در باقی مانده‌های جامد پس از انحلال در آب، عمدتاً سولفات باریوم است. با توجه به عدم انحلال فازهای سولفات باریوم و کربنات باریوم در آب، نتایج شکل (۲) نشان می‌دهد واکنش‌های



شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) (الف) کنسانتره باریت پس از فرایند اسیدشویی. (ب) باقی مانده جامد پس از انحلال در آب برای مخلوط‌های دو ساعت آسیابکاری سولفات باریوم-کربنات سدیم با نسبت مولی ۱:۱ و (پ) باقی مانده جامد پس از انحلال در آب برای مخلوط با نسبت مولی ۱:۲ بر اساس واکنش (۱).

شکل (۳) نشان می دهد واکنش (۱) در دماهای بالاتر رخ می دهد. با وجود مشاهده نشانه های ضعیفی از فاز کربنات باریم در شکل (۲)، نتایج نشان می دهد تکمیل واکنش (۱) به صورت مکانوشیمیایی در دمای اتاق در شرایط آسیاکاری فراهم نیست. البته نتایج شکل (۳) نشان می دهد انجام آسیاکاری در مخلوط مواد اولیه منجر به تغییراتی در دمای انجام واکنش می شود اما تفاوت چندانی بین زمان ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری مشاهده نمی شود. با توجه به نتایج شکل (۳)، زمان دو ساعت آسیاکاری برای مخلوط مواد اولیه (کنسانتره باریت-کربنات سدیم) انتخاب شد. برای مقایسه و ارزیابی نتایج آزمون های گرمایش، مخلوط مواد اولیه (کنسانتره باریت-کربنات سدیم) در شرایط بدون آسیاکاری و پس از دو ساعت آسیاکاری تهیه شدند. برای بررسی تغییرات فازها در شرایط همدم، آزمون های گرمایش همدم در دماهای مختلف برای مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم انجام شد. آزمون های گرمایش همدم در دو نوع بوتله سرمایی از جنس آلومینا و زیرکونیا درون کوره انجام شد. پس از پایان فرایند گرمایش، عملیات انحلال در آب انجام شد، سپس رسوب ها در یک آون آزمایشگاهی خشک شدند. آنالیزهای XRD محصولات جامد برای این دسته از نمونه ها انجام شد.

با توجه به نتایج آزمون های (DTA) (شکل ۳) به نظر می رسد برای تکمیل واکنش (۱) لازم است دما افزایش یابد. مواد اولیه در واکنش (۱) همگی جامد هستند و با توجه به موانع سینتیکی در واکنش های جامد-جامد، به نظر می رسد افزایش مقدار کربنات سدیم می تواند در سینتیک واکنش موثر باشد. در این پژوهش، تاثیر مقدار کربنات سدیم بیشتر از مقدار استوکیومتری مرتبط به واکنش (۱) ارزیابی گردید. همچنین آزمون های گرمایش در دماها و زمان های متفاوت انجام شد. البته بر اساس نتایج شکل (۳) و نتایج آزمون های مقدماتی، فرایند گرمایش همدم ابتدا در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت انجام شد.

شکل (۴) نتایج آنالیز اشعه ایکس (XRD) برای مخلوط کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت های مولی متفاوت از کربنات سدیم پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱ ساعت درون بوتله آلومینایی را نشان می دهد. برای مقایسه، الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط بدون آسیاکاری نیز در شکل (۴) آمده است. با توجه به نتایج شکل (۴)، پیک اصلی کربنات باریم (JCPDS No. 969013805) با ساختار بلوری اورتورومبیک در زاویه حدود ۲۴/۴ درجه، در مخلوط کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت های مولی متفاوت مشاهده می شود. اما با افزایش نسبت مولی کربنات سدیم، شدت پیک های سولفات باریم کاهش و در مقابل شدت نسبی پیک های کربنات باریم، افزایش می یابد. وجود نشانه هایی از فاز سولفات باریم (JCPDS No. 969004486) در مخلوط های پس از آسیاکاری با نسبت استوکیومتری (۱:۱)  $BaSO_4:Na_2CO_3$  و دو برابر استوکیومتری (۱:۲)  $BaSO_4:Na_2CO_3$  بیانگر کامل نشدن واکنش (۱) در این دسته از مخلوط ها پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد است.

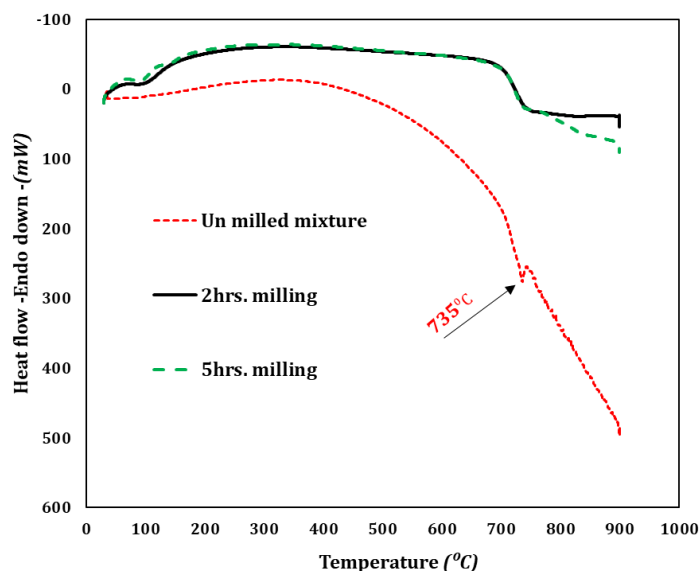
برای ارزیابی دقیق تر واکنش (۱) و مشخص کردن دمای رخداد واکنش، آزمون حرارتی (DTA) برای مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم با نسبت استوکیومتری در شرایط بدون آسیاکاری، ۲ ساعت آسیاکاری و مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری انجام شد. نتایج شکل (۳-الف)، یک پیک گرماگیر را در دمای حدود ۷۳۵ درجه سانتیگراد برای مخلوط بدون آسیاکاری نشان می دهد که می توان آن را به واکنش (۱) نسبت داد. نشانه این پیک برای منحنی های مرتبط به مخلوط ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری به طور واضح مشاهده نمی شود، اما تغییراتی در منحنی های DTA این نمونه ها در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۳-الف) مشاهده می شود. شکل (۳-الف) نشان می دهد آسیاکاری مخلوط سولفات باریم - کربنات سدیم به مدت ۲ و ۵ ساعت، می تواند تغییراتی در منحنی DTA ایجاد کند و نشانه مرتبط به پیک گرماگیر در دمای حدود ۷۳۵ درجه سانتیگراد در منحنی های DTA در مخلوط های پس از آسیاکاری دیده نمی شود. پیک های گرماگیر که در منحنی های DTA نمونه ها در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده می شوند (شکل ۳-الف)، عمدتاً مرتبط به تبخیر رطوبت در مخلوط مواد است.

برای بررسی دقیق تر تغییرات رخ داده در آزمون حرارتی، نمودار DTG برای مخلوط بدون آسیاکاری، مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری و مخلوط پس از ۵ ساعت آسیاکاری رسم شد. با توجه به شکل (۳-ب)، برای هر سه دسته از نمونه ها یک پیک در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد که عمدتاً مرتبط با تبخیر رطوبت موجود در مخلوط پودرها است. پیک مربوط به تبخیر رطوبت در مخلوط های پس از ۲ و ۵ ساعت آسیاکاری نسبت به نمونه بدون آسیاکاری شدیدتر است. احتمالاً دلیل ریز شدن اندازه ذرات در اثر آسیاکاری، میزان جذب رطوبت در مخلوط پودرهای پس از آسیاکاری بیشتر است. اندازه ذرات پس از آسیاکاری ریزتر می شود و دلیل افزایش مساحت سطحی ذرات، سطح انرژی آنها بالاتر است [۶، ۲۵، ۲۷]، بنابراین در ذرات ریز پس از آسیاکاری تمایل به جذب رطوبت از اتمسفر بیشتر است. رطوبت جذب شده توسط ذرات، در هنگام گرمایش آزاد می شود و پیک های مرتبط به تبخیر رطوبت در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد در منحنی های (DTG) مشاهده می شود. با توجه به شکل (۳-ب) در محدوده دمایی ۶۷۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد روند تغییرات هر سه مخلوط تقریباً یکسان است. تغییراتی در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد در هر سه مخلوط مشاهده می شود. برای مخلوط های پس از ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری و در دماهای بالاتر از ۷۲۰ درجه سانتیگراد، نشانه های یک پیک گرماگیر مشاهده می شود که می تواند مرتبط به انجام واکنش (۱) باشد. با توجه به نتایج شکل (۳-الف)، برای مخلوط بدون آسیاکاری نشانه ای از یک پیک گرماگیر در دمای حدود ۷۳۵ درجه سانتیگراد دیده می شود.

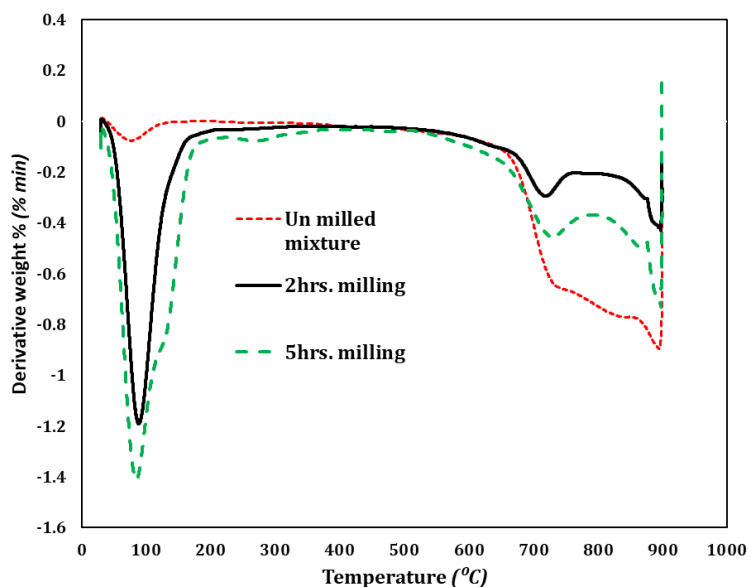
با توجه به نتایج شکل (۳) به نظر می رسد انجام واکنش شیمیایی بین کربنات سدیم و کنسانتره باریت (سولفات باریم) نیاز به دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد دارد. علیرغم داده های ترمودینامیکی که امکان پذیر بودن رخداد این واکنش را در دمای اتاق نشان می دهد، نتایج

به وجود ناخالصی هایی مانند سیلیس و اکسید کلسیم در محصول کنسانتره باریت پس از اسیدشویی (نتایج جدول ۱)، امکان تشکیل این فاز در محصولات پس از گرمایش را می توان توجیه کرد. البته به دلیل همپوشانی برخی از پیک های این فاز با فازهایی مانند سیلیس، سولفات باریم و کربنات باریم در محدوده زوایای ۲۶/۲ تا ۳۰/۵۷ نمی توان به طور دقیق مشخص کرد این پیک ها به کدام یک از این فازها مرتبط است.

با توجه به شکل (۴)، در محصولات پس از گرمایش نشانه هایی از فاز سیلیس (JCPDS No. 969005034) در زاویه حدود ۲۶/۲ درجه و یک فاز در محدوده زوایای ۳۰/۵۷-۲۶/۲ درجه در نمونه های پس از ۲ ساعت آسیاکاری و مخلوط بدون آسیاکاری، مشاهده می شود. نتایج فازبندی با نرم افزار اکسپرت (HighScore. Plus.3.0.5) و (X'Pert, این فاز جدید را با ترکیب شیمیایی  $Ca_4Ba_2Si_6O_{18}$  و با شماره (JCPDS No. 969016695) شناسایی کرد. با توجه



(الف)

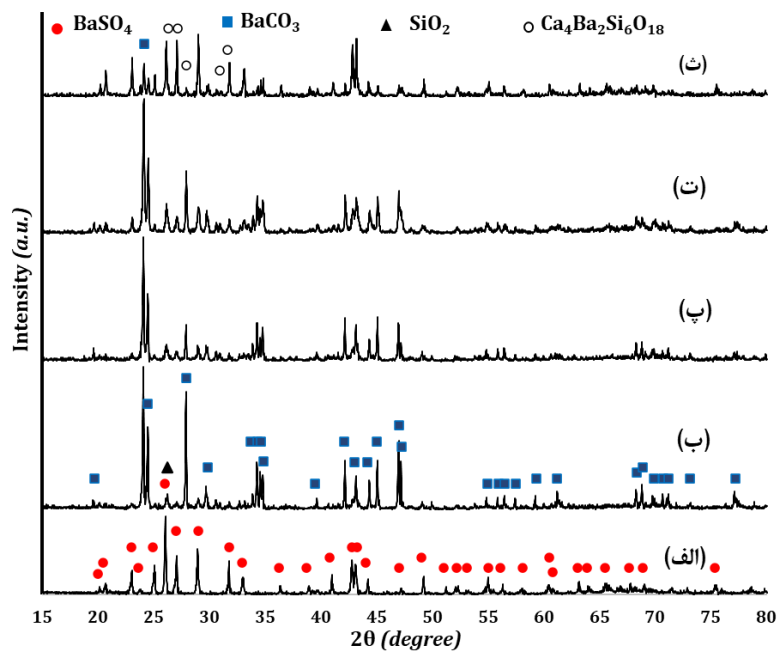


(ب)

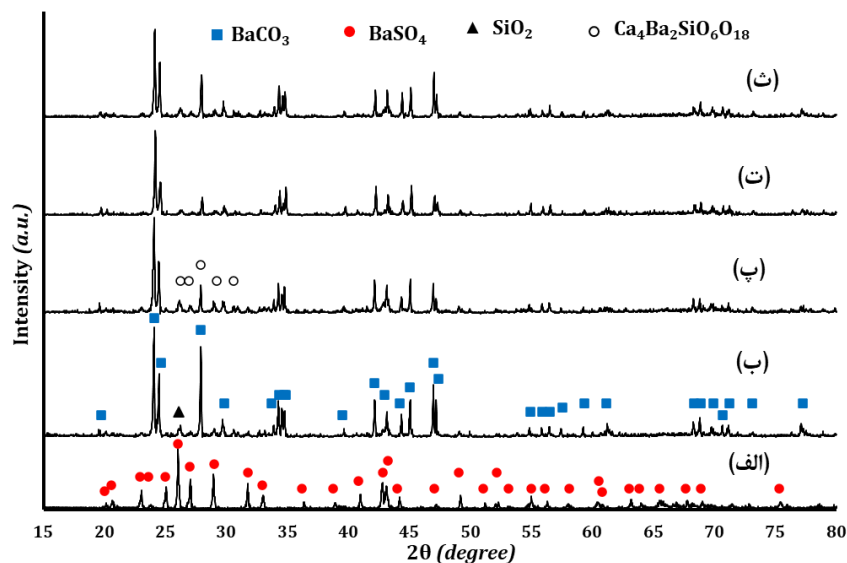
شکل ۳- نتایج آنالیز حرارتی برای مخلوط کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت استوکیومتری مطابق با واکنش (۱) در شرایط بدون آسیاکاری، دو ساعت و پنج ساعت آسیاکاری (الف) منحنی DTA، (ب) منحنی DTG.

هستند. هر عاملی که تماس فیزیکی بین ذرات جامد واکنش دهنده را افزایش دهد، تاثیر قابل توجهی در سینتیک واکنش دارد. از طرف دیگر با پیشرفت واکنش (۱)، محصولات جامد تشکیل می شوند و این محصولات می توانند تماس بین سطوح مواد واکنش دهنده را از بین ببرند. در حالت کلی سرعت واکنش های حالت جامد به عواملی از جمله، دما، سطح فصل مشترک، انرژی داخلی، اندازه مسافت نفوذ و چگالی عیوب بلوری وابسته است [۳۰]. نتایج نشان داده است فرآیند آسیاکاری به دلیل افزایش چگالی عیوب، ریزش اندازه ذرات و افزایش سطوح تماس، نقش بسیار مهمی در تسریع سرعت واکنش های حالت جامد دارند [۱۶]. نقش فرآیند آسیاکاری مخلوط مواد اولیه در بهبود شرایط سینتیکی واکنش های جامد-جامد در پژوهش های پیشین ثابت شده است [۳۱، ۳۲].

در نتایج شکل (۴)، الگوی پراش مرتبط به محصول گرمایش برای مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم پس از ۲ ساعت آسیاکاری با نسبت مولی  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2/5$  آمده است. نتایج شکل (۴) نشان می دهد پیک های مرتبط با فاز  $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  همچنین فازهای سیلیس و سولفات باریم در این مخلوط شدت کمتری نسبت به سایر مخلوطها دارند. بنابراین نتایج شکل (۴) نشان می دهد افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط اولیه منجر به مصرف فاز سولفات باریم (کنسانتره باریت) واکنش نداده و در نتیجه تکمیل واکنش (۱) می شود و نسبت مولی  $1:2/5$  از مخلوط مواد اولیه می تواند نسبت مناسبی برای واکنش (۱) باشد. از طرف دیگر مقایسه فازها در محصولات پس از گرمایش در مخلوط بدون آسیاکاری با مخلوط آسیاکاری در شکل (۴) نشان می دهد، دو ساعت آسیاکاری مقدماتی مخلوط مواد اولیه می تواند منجر به بهبود شرایط سینتیکی برای انجام واکنش (۱) در هنگام گرمایش برای مخلوط با نسبت مولی  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2/5$  شود. واکنش دهنده ها و فرآورده های واکنش (۱) همگی به صورت جامد



شکل ۴- الگوهای XRD، (الف) کنسانتره باریت پس از اسیدشویی. محصول گرمایش در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت درون بوتله آلومینایی برای (ب) مخلوط بدون آسیاکاری کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت مولی (۱ : ۲/۵) و مخلوط پس از دو ساعت آسیاکاری از کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت مولی (پ)  $1:2/5$ ، (ت)  $1:2$  و (ث)  $1:1$ .



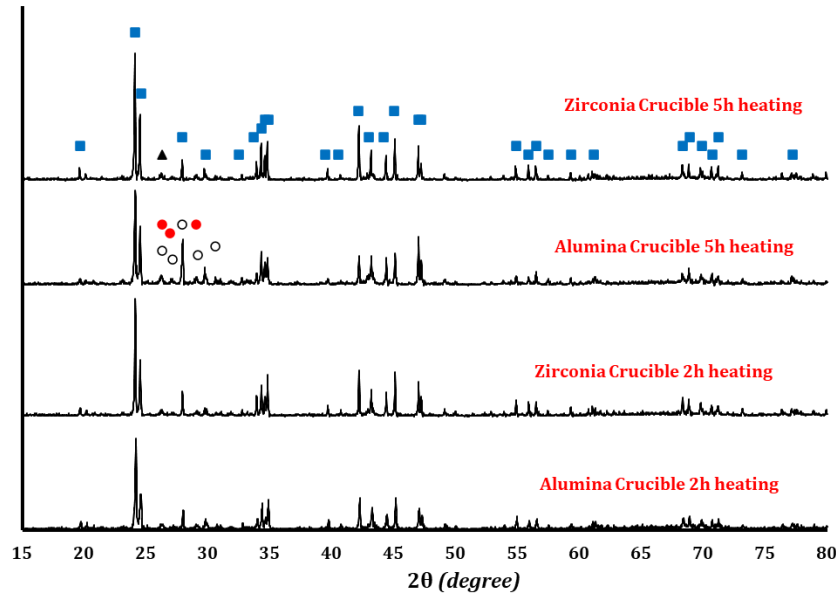
شکل ۵- الگوهای XRD، (الف) کنسانتره باریت پس از اسیدشویی. محصول جامد گرمایش در (ب) دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد و زمان گرمایش ۱ ساعت و دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان های گرمایش (پ) ۱ ساعت، (ت) ۲ ساعت و (ث) ۵ ساعت در بوته آلومینا برای مخلوط های پس از ۲ ساعت آسیاکاری کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت مولی ۲/۵ : ۱.

بین بوته آلومینایی با ترکیبات موجود در مواد اولیه در هنگام فرایند گرمایش همدم است. برای ارزیابی این مسئله، فرایند گرمایش همدم درون بوته سرامیکی از جنس زیرکونیا انجام و نتایج با حالت گرمایش در بوته های آلومینایی مقایسه شد.

شکل (۶)، الگوهای پراش اشعه ایکس محصول جامد پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان های ۲ ساعت و ۵ ساعت برای مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت مولی  $BaSO_4:Na_2CO_3 = 1:2/5$  را نشان می دهد. فرایند گرمایش این نمونه ها درون دو نوع بوته سرامیکی متفاوت از جنس آلومینا و زیر کونیا انجام شده است. با توجه به شکل (۶)، شدت نسبی پیک های اصلی فاز کربنات باریت در زوایای ۲۴/۱ و ۲۴/۶ درجه برای محصول گرمایش درون بوته زیرکونیایی نسبت به محصول گرمایش درون بوته آلومینایی، بیشتر است. با توجه به شکل (۶)، تفاوت چندانی بین شدت نسبی پیک های کربنات باریت پس از گرمایش نمونه ها درون بوته زیرکونیایی در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد در زمان های ۲ ساعت و ۵ ساعت، مشاهده نمی شود. با توجه به نتایج شکل (۶) و علیرغم تغییر نوع بوته سرامیکی، همچنان نشانه هایی از فاز با ترکیب شیمیایی  $Ca_4Ba_2Si_6O_{18}$  در محصولات پس از گرمایش درون بوته زیرکونیایی مشاهده می شود.

برای ارزیابی تاثیر دما/زمان گرمایش، نمونه هایی از مخلوط کنسانتره باریت-کربنات سدیم با نسبت مولی  $BaSO_4:Na_2CO_3 = 1:2/5$  در شرایط ۲ ساعت آسیاکاری تهیه و آزمون گرمایش هم دما در دماهای ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتیگراد در زمان های گرمایش ۱، ۲ و ۵ ساعت درون بوته آلومینایی صورت گرفت. نتایج آنالیز XRD این دسته از نمونه ها در شکل (۵) آمده است. با توجه به نتایج شکل (۵)، تفاوتی در مکان پیک ها و زوایای مرتبط با فاز کربنات باریت در این دسته از نمونه ها وجود ندارد، اما شدت نسبی پیک های مربوط به فاز با ترکیب شیمیایی  $Ca_4Ba_2Si_6O_{18}$  برای دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان گرمایش دو ساعت نسبت به دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد و سایر زمان های گرمایش، کمتر است.

نشانه هایی از ذوب پس از گرمایش مخلوط مواد درون بوته آلومینایی مشاهده شد. محصولات جامد پس از عملیات گرمایش در دماهای ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتیگراد به چاره و دیواره بوته چسبیده و به سختی از آن جدا شدند. دمای ذوب مواد اولیه از جمله کربنات سدیم (۸۵۸ درجه سانتیگراد)، سولفات باریت (۱۵۸۰ درجه سانتیگراد) و محصولات واکنش (سولفات سدیم ۸۸۴ و کربنات باریت ۱۵۵۵ درجه سانتیگراد) [۲۹، ۵]، [۳۳، ۳۴] همگی بالاتر از دمای گرمایش نمونه ها است. تشکیل فاز مذاب درون بوته آلومینایی می تواند بواسطه وجود ناخالصی ها در کنسانتره باریت (جدول ۱) و واکنش های شیمیایی بین آنها در فرایند گرمایش باشد. احتمال دیگر تشکیل فاز مذاب، به دلیل واکنش شیمیایی



شکل ۶- الگوهای XRD محصول جامد پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد در زمان‌های ۲ ساعت و ۵ ساعت درون بوته‌های آلومینایی و زیرکونیایی برای مخلوط پس از آسیاکاری کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت مولی ۲/۵ : ۱.

سولفات باریم (بارکس) در جدول (۲) آمده است. مقایسه آنالیز شیمیایی این نمونه در جدول (۲) با نمونه کنسانتره باریت در جدول (۱) نشان می‌دهد مقدار ناخالصی سیلیس در نمونه سولفات باریم (بارکس) بسیار کمتر است.

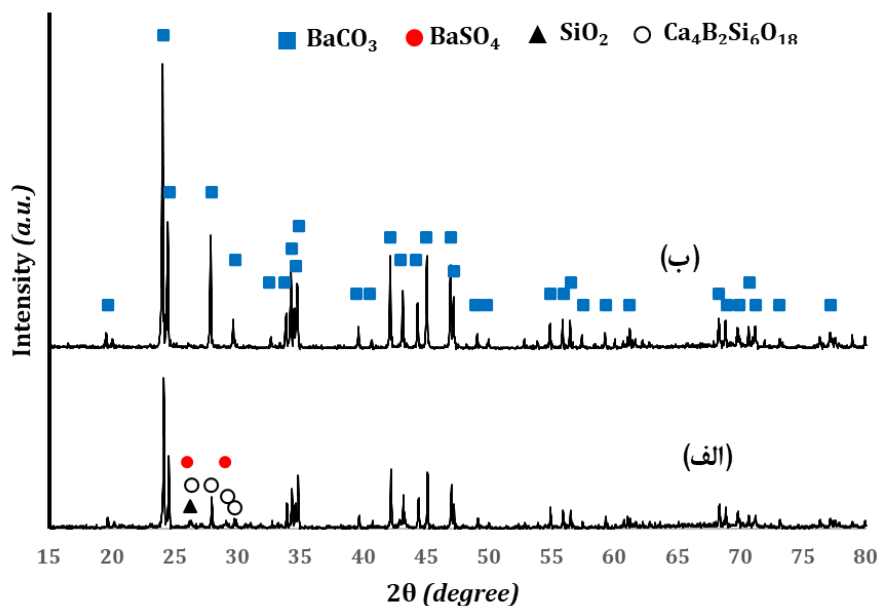
برای ارزیابی تاثیر ناخالصی‌ها در نمونه باریت مصرفی (به خصوص سیلیس)، مخلوطی از کنسانتره باریت-کربنات سدیم همچنین مخلوطی از سولفات باریم خالص (نمونه بارکس)-کربنات سدیم با نسبت مولی  $BaSO_4:Na_2CO_3 = 1:2/5$  تهیه شدند. پس از ۲ ساعت آسیاکاری مخلوط‌ها، فرایند گرمایش این دسته از نمونه‌ها درون بوته زیرکونیایی در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان ۲ ساعت مشابه نمونه‌های پیشین انجام شد.

با اینکه نشانه‌های ذوب و چسبندگی مواد پس از گرمایش در بوته‌های زیرکونیایی مشاهده نشد، اما نتایج شکل‌های (۴) تا (۶) نشان می‌دهد علیرغم افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط مواد اولیه نسبت به مقدار استوکیومتری (واکنش ۱)، تغییرات دما/زمان گرمایش یا نوع بوته سرامیکی (آلومینا و یا زیرکونیا)، نشانه‌های فاز ناخالصی با ترکیب شیمیایی  $Ca_4Ba_2Si_6O_{18}$  در محصولات پس از گرمایش مشهود است. با توجه به وجود ناخالصی‌هایی از جمله سیلیس و اکسیدکلسیم در نمونه کنسانتره باریت پس از فرایند اسیدشویی (جدول ۱)، به نظر می‌رسد تشکیل این فاز اجتناب ناپذیر است.

نمونه‌ای از سولفات باریم خالص به صورت پودر و با نام تجاری بارکس (Barium Sulfate Barex®) از شرکت کارخانجات داروپخش تهران (ایران) تهیه شد. نتایج آنالیز XRF این نمونه از

## جدول ۲- ترکیب شیمیایی نمونه سولفات باریم (بارکس).

sample	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	BaO	LOI	Mo	Sr	Ni	Zr	Pb
(%)	۰/۴۹	۰/۲۷۳	۰/۱۵۹	۰/۲۳۸	۰/۱۱	۰/۰۰۹	<۰/۰۱۱	۳۲/۹	۶۳	۴/۸۲	-	-	-	-	-
ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۲۴	۳۴۲۱	۴	۲۱۰	۱۴۳



شکل ۷- الگوهای XRD محصول گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان ۲ ساعت درون بوته زیرکونیایی برای (الف) مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری کنسانتره باریت - کربنات سدیم (نسبت مولی ۲/۵ : ۱) و (ب) مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری سولفات باریم (بارکس) - کربنات سدیم (نسبت مولی ۲/۵ : ۱).

نشانه‌های ذوب و چسبندگی مواد پس از گرمایش در بوته های زیرکونیایی مشاهده نشد، اما نتایج به دست آمده حاکی از آن است که خلوص نمونه سولفات باریم مصرفی و ناخالصی سیلیس اهمیت زیادی دارد. نتایج شکل (۷) نشان داد استفاده از نمونه سولفات باریم با خلوص بالاتر و مقدار بسیار کمتر از ناخالصی سیلیس (آنالیز شیمیایی جدول ۲)، منجر به کاهش شدت نسبی فاز  $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  در محصول نهایی کربنات باریم می شود. بنابراین نتایج فازی با نرم افزار (X'Pert, HighScore. Plus.3.0.5) تایید کننده حضور این فاز در نتایج (XRD) این پژوهش است.

شکل (۸) ریز ساختار میکروسکوپی مربوط به کنسانتره باریت پس از اسیدشویی، باقی مانده های جامد آزمون گرمایش همدمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان دو ساعت برای مخلوط کنسانتره باریت (پس از اسیدشویی) - کربنات سدیم و مخلوط سولفات باریم (بارکس) - کربنات سدیم با نسبت مولی  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:2/5$  آمده است. فرایند آسیاکاری مقدماتی به مدت دو ساعت برای مخلوط های مورد نظر پیش از فرایند گرمایش انجام شد. ریزساختار میکروسکوپی نمونه ها در شکل (۸) شامل مخلوطی از ذرات ریز و درشت با مورفولوژی های متفاوت و همراه با توده های آگلومره است. با توجه به شکل (۸-الف)، اندازه ذرات در نمونه کنسانتره باریت پس از اسیدشویی متفاوت است و توزیعی از ذرات درشت و ریز مشاهده می شود. ریزساختار

شکل (۷) نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس محصولات جامد را پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان ۲ ساعت درون بوته زیرکونیایی برای مخلوط کنسانتره باریت - کربنات سدیم (نمودار الف) و مخلوط سولفات باریم (بارکس) - کربنات سدیم (نمودار ب)، نشان می دهد. این دسته از نمونه ها مرتبط به مخلوط با نسبت مولی  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:2/5$  بر اساس واکنش (۱) است که در آن ها آسیاکاری در ابتدا به مدت ۲ ساعت انجام شده است. با توجه به شکل (۷)، به نظر می رسد واکنش (۱) برای مخلوط سولفات باریم (بارکس) - کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری با نسبت مولی  $1:2/5$  =  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3$  پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و زمان ۲ ساعت، به طور کامل انجام شده است. الگوهای پراش اشعه ایکس در شکل (۷) و مقایسه آنها با نتایج شکل های (۴) تا (۶) نشان می دهد ناخالصی سیلیس در نمونه کنسانتره باریت نقش اساسی در تشکیل فاز ناخالصی با ترکیب شیمیایی  $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  دارد. پیک های الگوی (XRD) در شکل (۷-ب) با پیک های فاز کربنات باریم (JCPDS No.969013805) تطابق خوبی دارند. اما در نتایج (XRD) در شکل (۷-الف) همچنان نشانه های ضعیفی از فاز ناخالصی با ترکیب شیمیایی  $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  دیده می شود. پیک -های اصلی فاز کربنات باریم در نمودار (ب) در مقایسه با پیک های مرتبط به نمودار (الف)، شدت نسبی بیشتری دارند. با توجه به اینکه

مشاهده نشد و این مورد بدلیل مقدار بسیار کم فاز ناخالصی سیلیس در نمونه بارکس است. بنابراین با توجه به نتایج این پژوهش، خلوص نمونه سولفات باریم مصرفی و نوع ناخالصی موجود در آن اهمیت زیادی دارد. فاز کربنات باریم در مخلوط سولفات باریم (بارکس)-کربنات سدیم با نسبت مولی  $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2/5$  پس از گرمایش در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت مشاهده شد. نتایج این پژوهش نشان داد می توان با فرایند آسیاکاری و گرمایش همدماً از کنسانتره باریت به فاز کربنات باریم رسید. البته نقش ناخالصی‌ها در نمونه کنسانتره باریت و نوع بوته سرامیکی برای فرایند گرمایش اهمیت زیادی دارند.

### تشکر و قدردانی

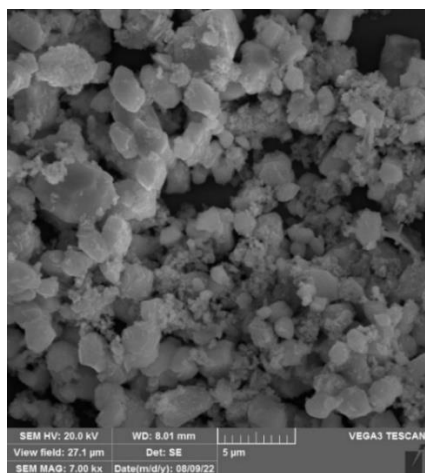
این پژوهش بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد طاهره شایان زاده مقدم و در راستای برنامه جامع علمی مصوب نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله از حمایت مالی و معنوی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یاسوج برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می کنند.

محصول گرمایش در شکل های (ب-۸) و (ج-۸) متفاوت با نمونه کنسانتره باریت (شکل ۸-الف) است و این مورد نشان می دهد در اثر گرمایش فاز (فازهای) جدیدی تشکیل شده است. ریزساختار نمونه‌های محصول گرمایش در شکل‌های (ب-۸) و (ج-۸) با تصاویر SEM در پژوهش‌های پیشین شباهت زیادی دارد [۳۵]. در شکل‌های (ب-۸) و (د-۸) آنالیز اندازه ذرات برای محصول پس از گرمایش ارایه شده است. با توجه به نتایج، توزیع اندازه ذرات برای ریزساختارهای مرتبط عمده‌تاً در محدوده  $1-2\ \mu\text{m}$  است. البته با توجه ریزساختارهای میکروسکوپی و آنالیز اندازه ذرات در شکل (۸)، به نظر می رسد اندازه ذرات برای ریزساختار مرتبط به شکل (ج-۸) ریزتر است که احتمالاً بدلیل نوع سولفات باریم (بارکس) مصرفی در سنتر محصول کربنات باریم باشد.

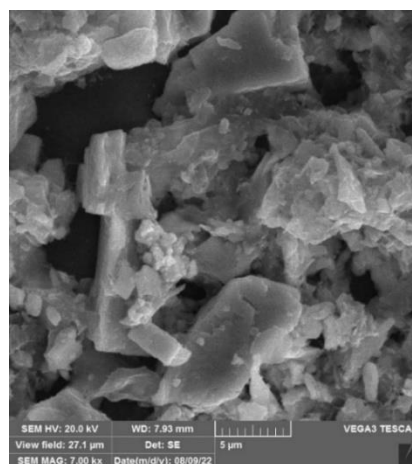
### نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد واکنش شیمیایی در مخلوط کنسانتره باریت - کربنات سدیم با نسبت استوکیومتری پس از آسیاکاری به سختی انجام می شود و انجام واکنش نیاز به فرایند گرمایش دارد. نشانه‌های فاز کربنات باریم در نمونه های پس از گرمایش در دمای  $700^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت مشاهده شد. نتایج نشان داد عواملی مانند دما/زمان گرمایش و مقدار کربنات سدیم نقش بسیار مهمی در پیشرفت واکنش (۱) دارند. با توجه به نتایج، مخلوط دو ساعت آسیاکاری از کنسانتره باریت-کربنات سدیم با نسبت مولی  $2/5$   $\text{BaSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:$  پس از گرمایش در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد و زمان دو ساعت برای تشکیل فاز کربنات باریم بر اساس واکنش شیمیایی (۱)، گزارش شد. وجود فاز ناخالصی با ترکیب شیمیایی  $\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  عمده‌تاً مرتبط به ناخالصی های درون کنسانتره باریت است و نوع بوته سرامیکی (علیرغم نشانه های ذوب و چسبندگی مواد در بوته آلومینایی) تاثیری در این رابطه ندارد. نشانه‌های این فاز ناخالصی در نمونه سولفات باریم با خلوص بالاتر (با نام تجاری بارکس)

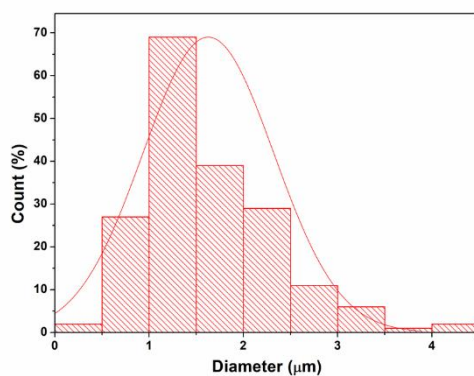




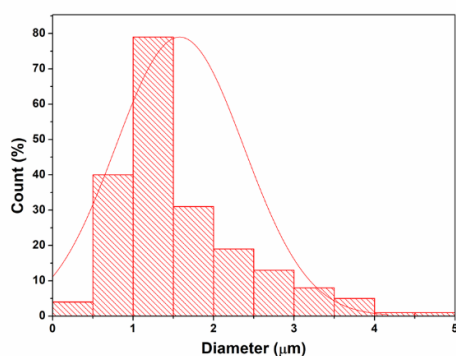
(ب)



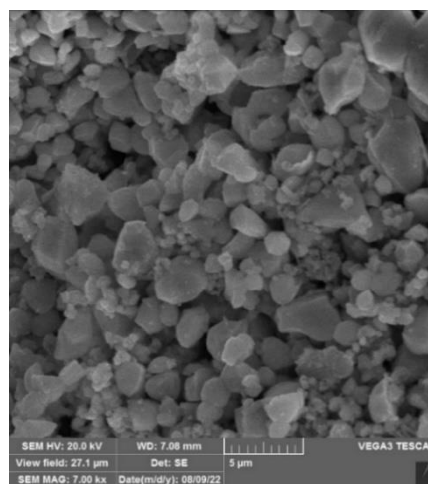
(الف)



(پ)



(د)



(ج)

شکل ۸- تصاویر SEM مربوط به (الف) نمونه کنسانتره باریت پس از فرآیند اسیدشویی، (ب) کنسانتره باریت (پس از اسیدشویی) - کربنات سدیم (نسبت مولی ۲/۵ : ۱) پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و (پ) آنالیز اندازه ذرات برای ریزساختار شکل (ب)، (ج) سولفات باریم (بارکس) - کربنات سدیم (نسبت مولی ۲/۵ : ۱) پس از گرمایش در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت، (د) آنالیز اندازه ذرات برای ریزساختار شکل (ج)

## References

- [1] Suárez-Orduña, R., Rivas-Vazquez, L. P., Rendón-Angeles, J. C., & Yanagisawa, K. Kinetic study of the conversion of mineral barite to barium carbonate under alkaline hydrothermal conditions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, (2009); 118(1): 18-22.
- [2] Sabet, M., Salavati-Niasari, M., & Fard, Z. A. Synthesis and characterization of barium carbonate nanostructures via simple hydrothermal method. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, (2016); 46(3): 317-322.
- [3] Tai, C. Y., & Liu, H. S. Synthesis of submicron barium carbonate using a high-gravity technique. *Chemical engineering science*, (2006); 61(22): 7479-7486.
- [4] سالم، ا.، توکلی اسکویی، ی. بررسی تأثیر خواص سینتیکی کاتالیزور  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  در فرآوری سنگ معدن باریت. کنفرانس مهندسی معدنی ایران دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۳؛ ۱ - ۱۰.
- [5] Patnaik, P. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill; (2003), Vol. 529.
- [6] Guzmán, D., Fernández, J., Ordoñez, S., Aguilar, C., Rojas, P. A., & Serafini, D. Effect of mechanical activation on the barite carbothermic reduction. *International Journal of Mineral Processing*, (2012); 102: 124-129.
- [7] Malysh, L. A., Gaisin, L. G., Volkova, M. F., Prokhorov, A. G., & Tkachev, K. V. Reduction of recycled barium sulfate. *Russian journal of applied chemistry*, (2002); 75(1): 14-17.
- [8] Karagiozov, C., & Momchilova, D. Synthesis of nano-sized particles from metal carbonates by the method of reversed mycelles. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, (2005); 44(1): 115-119.
- [9] Dinamani, M., Kamath, P. V., & Seshadri, R. Electrodeposition of  $\text{BaCO}_3$  coatings on stainless steel substrates. *Crystal growth & design*, (2003); 3(3): 417-423.
- [10] Zelati, A., Amirabadizadeh, A., & Kompany, A. Preparation and characterization of barium carbonate nanoparticles. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, (2011); 2(4): 299.
- [11] Guru, S., Bajpai, A. K., & Amritphale, S. S. Influence of nature of surfactant and precursor salt anion on the microwave assisted synthesis of barium carbonate nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, (2020); 241: 122377.
- [12] Thongtem, T., Tipcompor, N., Phuruangrat, A., & Thongtem, S. Characterization of  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{BaCO}_3$  nanoparticles synthesized by sonochemical method. *Materials Letters*, (2010); 64(4): 510-512.
- [13] Behmanesh, N., Heshmati-Manesh, S., & Ataie, A. Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase. *Journal of Alloys and Compounds*, (2008); 450(1-2): 421-425.
- [۱۴] ستوده، ن. تاثیر آسیا کاری پر انرژی روی دمای تشکیل فازهای محصول در سیستم آلومینیم-آلومینا-زیرکن. نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته در مهندسی، ۱۳۹۲؛ (۲) ۳۲-۷۷-۸۹.
- [۱۵] ستوده، ن.، عسکری زمانی، م. ع.، محصل، ع. تاثیر فرآیند آسیا کاری مکانیکی بر احیا کربوترمیک زیرکن. فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین، ۱۳۹۲؛ (۱۱) ۴-۸۹-۱۰۰.

- [۱۶] احرامیاف، ل.، ستوده، ن.، علی عسکری زمانی، م. ع. و حیاتی، ر. سنتز استرانسیم تیتانات از کنسانتره سلسیت. فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین، ۱۳۹۸؛ (۳۷): ۱۰: ۱۰۵-۱۱۸.
- [17] Miclea, C., Tanasoiu, C., Spanulescu, I., Miclea, C. F., Gheorghiu, A., Amarande, L., & Miclea, C. T. Microstructure and properties of barium titanate ceramics prepared by mechanochemical synthesis. Rom. J. Inform. Sci. Technol, (2007); 10(4): 335-345.
- [18] Ohara, S., Kondo, A., Shimoda, H., Sato, K., Abe, H., & Naito, M. Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles. Materials Letters, (2008); 62(17-18): 2957-2959.
- [19] Zhang, Q., & Saito, F. Non-thermal production of barium carbonate from barite by means of mechanochemical treatment. Journal of chemical engineering of Japan, (1997); 30(4): 724-727.
- [20] Alimohammadi, E., Sheibani, S., & Ataie, A. Preparation of nano-structured strontium carbonate from Dasht-e kavir celestite ore via mechanochemical method. Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, (2018); 51(2): 147-152.
- [21] Dayani, N., AmirArjmand, A., Nouri-Khezrabad, M., & Hasani, S. High-efficiency mechanochemical synthesis of Strontium carbonate nanopowder from Celestite. International Journal of Applied Ceramic Technology, (2021); 18(1): 24-31.
- [22] Setoudeh, N., Welham, N. J., & Azami, S. M. Dry mechanochemical conversion of SrSO<sub>4</sub> to SrCO<sub>3</sub>. Journal of Alloys and Compounds, (2010); 492(1-2): 389-391.
- [23] Bageri, B. S., Mahmoud, M. A., Shawabkeh, R. A., & Abdulraheem, A. Evaluation of Barium Sulfate (Barite) Solubility Using Different Chelating Agents at a High Temperature. Journal of Petroleum Science and Technology, (2017); 7(1): 42-56.
- [24] Ali, A. M., & Messaoud, H. Barium sulphate deposits. Energy Procedia, (2019); 157: 879-891.
- [25] C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and Milling. Progress in Materials Science, (2001); 46, 1-184.
- [26] Gomez-Yañez, C., Benitez, C., & Balmori-Ramirez, H. Mechanical activation of the synthesis reaction of BaTiO<sub>3</sub> from a mixture of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> powders. Ceramics International, (2000); 26(3): 271-277.
- [27] Singh, K. C., & Nath, A. K. Barium titanate nanoparticles produced by planetary ball milling and piezoelectric properties of corresponding ceramics. Materials Letters, (2011); 65(6): 970-973.
- [28] Zumdahl, S. S. Chemical Principles. Sixth Edition. Boston New York. Charles Hartford; 2009.
- [29] HSC Chemistry for Windows, version 6.12, Outotec Research. Oy, (1974-2007).
- [30] Calos, N. J., Forrester, J. S., & Schaffer, G. B. The mechanisms of combustion and continuous reactions during mechanical alloying. Journal of Solid State Chemistry, (2001); 158(2): 268-278.
- [۳۱] بخشنده، س. ستوده، ن.، عسکری زمانی، م. ع. و محصل ع. احیا کربوترمیک اکسید نیکل. فصلنامه علمی - پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، ۱۳۹۸؛ (۲): ۱۳: ۶۳-۷۵.
- [32] Setoudeh, N., & Welham, N. J. Metallothermic reduction of zinc sulfide induced by ball milling. Journal of Materials Science, (2017); 52(11): 6388-6400.

[33] Dong, J., Li, J., Zhu, F., Li, Z., & FaRawi, R. Melting curve minimum of barium carbonate BaCO<sub>3</sub> near 5 GPa. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, (2019); 104(5): 671-678.

[34] Li, Z., Li, J., Lange, R., Liu, J., & Militzer, B. Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth's transition zone pressures with

implications for the deep carbon cycle. Earth and Planetary Science Letters, (2017); 457: 395-402.

[35] Dadkhah, M., Salavati-Niasari, M., & Davar, F. A new inorganic framework in the synthesis of barium carbonate nanoparticles via convenient solid state decomposition route. Advanced Powder Technology, (2013); 24(1): 14-20.