

## بررسی سنتز ولاستونیت از ضایعات آهکی سنگبری

احمد منشی<sup>۱</sup>، کاظم صالحی<sup>۲</sup> و امیر عباس نوربخش<sup>۳</sup>

۱- استاد، هیأت علمی دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۳- استادیار، هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

a-monshi@cc.iut.ac.ir

### چکیده

کاربرد ولاستونیت ( $\text{CaSiO}_3$ ) در صنایع مختلف توجه محققان را بر تولید به صورت مصنوعی جلب کرده است. از طرفی با توجه به اهمیت بازیافت مواد در جوامع صنعتی کنونی با وجود تعداد قابل ملاحظه‌ای واحد صنعتی در زمینه برش سنگ و متعاقباً ایجاد چند میلیون تنی خاکه سنگ (لجن سنگ) در حین فرآیند برش به صورت سالیانه در کشور ایران، در این کار به مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی خاکه ایجاد و متقابلاً به بررسی امکان بکارگیری آن در سنتز ولاستونیت به عنوان یک منبع آهکی پرداخته شده است. رویه آزمایشگاهی با بکارگیری مواد اولیه خاکه سنگ، میکروسیلیس، سیلیس صنعتی، کربنات کلسیم با مش بندی‌های ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۵۰۰ به صورت مقایسه‌ای بر سه مبنای تغییرات نسبت مولی  $\text{CaO/SiO}_2$ ، تغییر مواد اولیه و بکارگیری مواد پرخلوص و تغییرات دمایی از ۱۱۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد پایه گذاری شده است. نتایج توسط فرآیند اتوکلاوینگ جهت اندازه گیری درصد اکسید کلسیم آزاد و آنالیز توسط میکروسکوپ نوری، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شده است. با توجه به نتایج نسبت مولی بهینه  $\text{CaO/SiO}_2$  برابر با ۰/۸۵ در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد حاصل گردیده است.

### واژه‌های کلیدی:

ولاستونیت، لجن سنگ، اتوکلاوینگ، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD).

### ۱- مقدمه

پیرو این مطالب و درک اهمیت بازیافت مواد، با توجه به اینکه در کشور ایران بنا بر آمار گرفته شده در سال ۱۳۸۷ تعداد ۴۹۲۵ واحد صنعتی کوچک و بزرگ در زمینه تولید، برش و شکل دادن سنگ که به نظر رقم قابل توجهی است فعالیت می کنند امکان بکارگیری خاکه سنگ ایجاد در حین فرآیند برش و شکل دادن سنگ، با توجه به اینکه حدوداً ۳۰ درصد از سنگ برش داده شده به خاکه یا لجن تبدیل می گردد مورد توجه این مطالعه است [۲]. این نکته قابل ذکر می باشد که نه تنها در کشور

در دهه‌های اخیر رشد صنعتی و افزایش تولید و در نتیجه مصرف، منجر به کاهش سریع ذخایر طبیعی مواد خام شده است. از طرف دیگر حجم بالای تولید باعث ایجاد مقدار قابل توجهی از مواد باطل و ضایعات گردیده که اثرات منفی زیادی بر محیط زیست دارند. بازیافت مواد در بسیاری از کشورها و سازمانهای بین المللی مورد توجه است [۱].

لجن‌ها و تولید کردن یک ماده اولیه مناسب برای صنعت سرامیک، رنگ‌سازی و پلیمرسازی انتخاب و بررسی گردیده‌است. ولاستونیت به‌خاطر مورفولوژی سوزنی شکل، ضریب شکست بالا، درخشندگی، پایداری حرارتی و ابعادی بالا و سختی زیاد امروزه کاربرد بسیار وسیع و گوناگون پیدا کرده‌است [۳]. ولاستونیت به‌طور معمول در تولید سرامیک‌های عایق حرارتی، آستر کارخانجات ذوب فلز، پوشش متالورژیکی، صنعت اتومبیل‌سازی و رنگ‌سازی به‌عنوان جایگزین مناسب برای آزبست که یک ماده سرطانی است و در پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرد، به‌کار می‌رود [۴]. تجزیه و تحلیل موارد مصرف ولاستونیت نشان می‌دهد که بکارگیری آن در صنایع مختلف افزایش یافته‌است. در صنعت سرامیک ولاستونیت به‌عنوان چینی الکتریکی ویژه (مقره) و ماده نسوز به‌کار می‌رود. کاربرد جدید ولاستونیت به‌عنوان مواد سرامیکی بایواکتیو در تحقیقات بیومواد می‌باشد [۵].

ولاستونیت یک مینرال سیلیکاتی طبیعی با ترکیب شیمیایی اکسید کلسیم ۴۸/۳ درصد و اکسید سیلیسیم ۵۱/۷ درصد است که در سال ۱۸۲۲ توسط شیمیدان و متالورژیست انگلیسی به‌نام ولاستون کشف و نامگذاری گردیده‌است [۶].

ولاستونیت را کلسیم متاسیلیکا با فرمول  $\text{CaSiO}_3$  نیز می‌خوانند. ولاستونیت خالص سفید رنگ بوده که در صورت وجود ناخالصی به‌صورت جانشینی یا بین‌نشینی رنگ آن به‌صورت کرمی، صورتی یا قرمز تغییر می‌کند. ولاستونیت طبیعی در اثر تغییرات ساختاری از واکنش سنگ آهک با سنگ سیلیکا در اثر دما و فشار اعمالی به‌وجود می‌آید.

مشخصات ماکروسکوپی: سختی ۵ تا ۶ موهس، چگالی ۲/۸ تا  $2.9 \text{ gr/cm}^3$ ، جلای آن شیشه‌ای، بی‌رنگ تا خاکستری و حالتی نیمه شفاف دارد.

ولاستونیت دارای سه فرم کریستالی ۱- تری‌کلینیک (متوازی السطوح) یا فاز دمای پایین ۲- مونوکلینیک (کج وجهی) یا پارا ولاستونیت ۳- شبه هگزاگونال (منشور شش‌بر) یا شبه ولاستونیت یا فرم دمای بالا می‌باشد.

ایران بلکه در کشورهای توسعه یافته تاکنون کاربردی صنعتی برای بکارگیری این مواد به‌صورت عام در جهت رفع مشکلات زیست محیطی حاصله از دفع این ضایعات ثبت نگردیده‌است، بنابراین در صورت انتخاب و بکارگیری در یک محصول مناسب از نظر اقتصادی نیز قابل توجه می‌باشد.

رشد جمعیت جهان منجر به توسعه مسکن و صنایع ساختمانی گردیده‌است. به‌دلیل رشد قابل توجه صنعت سرامیک و تولید سنگهای تزئینی حجم زیادی لجن صنعتی در طول فرآیند برش صخره سنگها ایجاد گردیده‌است. سنگ‌چینی یا ماربل از جمله سنگهای تزئینی می‌باشد که به‌وفور در طبیعت وجود دارد. چین، ایتالیا، اسپانیا، یونان، هند و ایران از جمله کشورهایی هستند که تجارت آن را در اختیار دارند. اما دوغاب ماربل که در حین فرآیند برش سنگ ماربل تولید می‌گردد یک تهدید جدی برای این صنعت می‌باشد. نیمی از سنگ در طول فرآیند برش به ضایعات تبدیل می‌شود. مواد زائد حاصل از برش همراه با آب استفاده شده جهت خنک‌سازی، وارد حوضچه‌های تصفیه آب می‌شود در این حوضچه‌ها که به‌صورت سری قرار دارند رسوب‌گیری ثقلی انجام شده و آب صاف شده مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرد هر چند روز لجن حوضچه‌ها در چاله‌ها و زمینهای اطراف کارخانه تخلیه می‌شوند که پس از خشک شدن این ماده آبکی تبدیل به ذرات خیلی ریزی می‌شود که وجود این ذرات موجب به‌بار آمدن خسارات زیست محیطی و باعث آلودگی هوا و آلوده کردن زمین‌های حاصلخیز گردیده، سالیانه ۶ میلیون تن خاکه در اثر برش این سنگ در ایران تولید می‌گردد که این حجم بالای لجن تولیدی باعث اشغال ۱۷ میلیون مترمربع زمینهای حاصلخیز در سال می‌گردد بنابراین اهمیت بکارگیری این ضایعات ملموس به‌نظر می‌رسد.

با توجه به توسعه تکنیک‌های گرمایش این انگیزش برای بدست آوردن راه حلی مناسب برای کارگیری این دور ریزهای آهکی در صنعت سرامیک ایجاد گردیده که نهایتاً تولید ولاستونیت بر این اساس که لجن ماربل به‌عنوان منبعی برای کربنات کلسیم در نظر گرفته شود به‌عنوان راه حل برای فائق آمدن بر انباشتگی

جدول (۱): ترکیب شیمیایی لجن ماربل.

CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۵۳/۲۴	۲/۶۶	۰/۲۲۲	۰/۰۸۷	۰/۰۳۹
SO <sub>3</sub>	SrO <sub>3</sub>	CuO	LOI	Total
۰/۰۲۸	۰/۰۱۸	۰/۰۱۲	۴۳/۶۴	۹۹/۹۵

جدول (۲): ترکیب شیمیایی میکروسلیس.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O
۹۴/۶۸	۱/۱۹	۰/۷۵	۰/۱۹	۰/۰۶	۰/۶۰
C	S	CaO	Na <sub>2</sub> O	L.O.I	Total
۰/۳۲	۰/۰۶	۰/۳۵	۰/۶۰	۰/۹۶	۹۹/۷۶

## ۲- مواد و رویه آزمایشگاهی

میکروسلیس تولیدی در کارخانه فروآلیاژ ازنا با درجه خلوص ۹۴/۶۸ درصدی و لجن حاصله از فرآیند برش سنگ ماربل از کارخانه سنگبری وزین سنگ واقع در شهرستان الیگودرز با مد نظر قرار دادن این نکته که کیفیت سنگ برش داده شده در این کارخانه به صورت بهینه می باشد همراه با پودرهای کربنات کلسیم پرخلوص با مش بندی های ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۵۰۰، ۲۵۰۰ و سیلیس با مش ۱۰۰ به عنوان مواد اولیه جهت سنتز ولاستونیت استفاده شده اند.

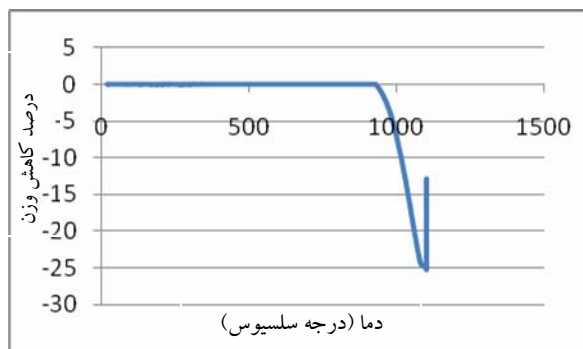
ترکیب شیمیایی لجن سنگ ماربل در جدول (۱) آمده است. همان طور که مشاهده می شود لجن ماربل حاوی مقدار ناچیز ناخالصی هایی به فرم سیلیکا، آلومینا، فلیاها، اکسید آهن و اکسید منیزیم می باشد که اندازه این ذرات نیز کوچکتر از ۱۰ میکرون متر می باشد.

همان طور که در جدول (۲) مشاهده می شود سیلیکای موجود در میکروسلیس ۹۴/۶۸ درصد می باشد که البته این XRF برآمده از میانگین گیری پانزده تست XRF انجام شده بر روی میکروسلیس در هفته های متوالی می باشد. مساحت سطح ذرات سیلیکا فوم  $21 \text{ m}^2/\text{g}$  و اندازه ذرات آن کوچکتر از  $0.1 \mu\text{m}$  می باشد.

ترکیب شیمیایی کربنات کلسیم خالص به کار گرفته شده نیز در جدول (۳) آمده است.

روشهای صنعتی معمول جهت سنتز ولاستونیت عبارتند از روش هیدروترمال و روش سنتز حالت جامد، از آنجایی که فرآیند هیدروترمال در یک محفظه بسته تحت فشار بخار بالا انجام می گیرد استفاده از این روش مستلزم استفاده از تجهیزات خاصی می باشد و معمولاً جهت تولید در تناژ بالا روش مطلوبی به حساب نمی آید. روش معمول دیگری که برای سنتز در مقیاس صنعتی وجود دارد روش سنتز حالت جامد می باشد، اصل این فرآیند بر پایه فرآیند نفوذی بنا نهاده شده است. بدین معنی که جهت انجام فرآیند نیازی به ذوب کامل مواد نمی باشد و با توجه به اینکه ذوب کامل صورت نمی گیرد ماده حاصله ساختاری کریستالی خواهد داشت و درصد کمی از آن به فاز شیشه ای یا آمورف تبدیل می شود. البته به صورت مقایسه می توان گفت در روش هیدروترمال کنترل انجام فرآیند نسبتاً راحت تر و محصول حاصله خلوص بالاتری خواهد داشت در ضمن دمای انجام واکنش نیز با توجه به اینکه فرآیند تحت فشار بالا صورت می گیرد، پایین تر خواهد بود [۷].

از آنجایی که تقریباً نیمی از ماده اولیه به کار رفته خاکه سنگ می باشد، با توجه به احتمال حضور اکسید کلسیم و سیلیسیم به صورت آزاد در محصول، تعیین دقیق نسبت مولی مخلوط کردن مواد، از اهمیت قابل ملاحظه ای برخوردار است به همین منظور در این کار ابتدا به بررسی و شناخت خاکه سنگ پرداخته شده و در ادامه با توجه به اینکه هدف تعیین شرایط بهینه جهت سنتز و مقایسه موردی نتایج بدست آمده در شرایط مشابه در صورت بکارگیری مواد پرخلوص می باشد نمونه هایی با نسبت مولی  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  از ۰/۸ تا ۱/۲ از مخلوط کربنات کلسیم خالص همراه با میکروسلیس، کربنات کلسیم خالص همراه با سیلیس خالص، خاکه سنگ همراه با میکروسلیس و خاکه سنگ همراه با سیلیس خالص تهیه و در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد پخت داده شده است. نتایج حاصله توسط فرآیند اتوکلاوینگ جهت اندازه گیری درصد اکسید کلسیم آزاد و توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی و همچنین توسط XRD و آنالیز حرارتی (TG) مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است.

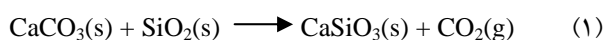


شکل (۱): آنالیز TG نمونه با نسبت مولی CaO/SiO<sub>2</sub> برابر با ۱.

میکرو ساختار بدنه‌های به وجود آمده به وسیله SEM مدل LEO VP ۴۳۵، ولتاژ ۲۰ کیلو ولت و آمپراژ ۲/۷ آمپر بررسی گردیده است.

### ۳- نتایج و مباحث

وزن مخصوص حجمی و تخلخل ظاهری نمونه‌های پخت داده شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت‌های مولی ۰/۸، ۰/۹، ۱/۰، ۱/۱ و ۱/۲ در جدول (۴) آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تخلخل موجود در نمونه‌ها ۳۰ تا ۵۰ درصد می‌باشد که درصد بالای تخلخل عمدتاً به دلیل خروج گاز CO<sub>2</sub> ایجاد شده در حین انجام فرآیند کلسیناسیون می‌باشد. وزن مخصوص نمونه‌ها بین ۱/۰ تا ۱/۴ gr/cm<sup>3</sup> می‌باشد این در حالی است که دانسیته و لاستونیت طبیعی ۲/۵ gr/cm<sup>3</sup> بوده، این اختلاف دانسیته به دلیل درصد بالای تخلخل در نمونه‌ها می‌باشد. بنابر آنالیز TG نشان داده شده در شکل (۱) و همان‌طور که در واکنش زیر مشاهده می‌گردد در اثر انجام فرآیند کلسیناسیون ۲۵ درصد کاهش وزن در اثر خروج گاز CO<sub>2</sub> ایجاد می‌گردد.



وجود تخلخل ایجاد شده در حین انجام واکنش را نیز می‌توان توسط میکروسکوپ نوری مشاهده کرد.

جدول (۳): ترکیب شیمیایی کربنات کلسیم.

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
۵۵/۴۱	۰/۱۴	Trace	۰/۰۰۸	۰/۰۰۹
MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	L.I.O
۰/۷۵	۰/۲۰	۰/۰۳	۰/۰۰۳	۴۳/۴۲

پنج سری نمونه با نسبت مولی CaO/SiO<sub>2</sub> برابر با ۰/۸، ۰/۹، ۱/۰، ۱/۱ و ۱/۲ جهت بدست آوردن نسبت بهینه از مخلوط لجن با میکروسیلیس و ۵ سری نمونه با همین نسبت جهت مقایسه نتایج حاصله با یکدیگر، از مخلوط کربنات کلسیم خالص و میکروسیلیس تهیه شده است. مراحل نمونه‌سازی به این صورت می‌باشد که با توجه به اینکه لجن ایجاد شده به شکل کلوخه می‌باشد توسط بال میل به مدت ۱ ساعت تحت عملیات خردایش قرار گرفته و پس از خردایش همراه با میکروسیلیس بر اساس نسبت‌های مولی ذکر شده به صورت کامل مخلوط گردیده و جهت چسبندگی ذرات به یکدیگر به مقدار ۶ درصد وزنی آب به مخلوط تهیه شده اضافه گردیده است. مخلوط تهیه شده در قالب استوانه‌ای شکل تحت پرس تک محوری با فشاری معادل ۵۰ Kg/cm<sup>2</sup> به شکل قرص‌هایی به قطر ۳ و ارتفاع ۱/۵ سانتی‌متر پرس گردیده است.

نمونه‌های تهیه شده در خشک‌کن در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک و سپس در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در کوره آزمایشگاهی حرارت داده شده‌اند.

سه سری آزمایش جهت اندازه‌گیری درصد اکسید کلسیم آزاد در نمونه پخت شده توسط انجام فرآیند اتوکلاوینگ به مدت ۲ ساعت تحت فشار بخار آب، درصد تخلخل ظاهری و وزن مخصوص بر اساس قانون ارشمیدس و آنالیز توسط میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی‌های ۱۰۰، ۱۵۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۷۵۰ برابر انجام گرفته است.

فازهای کریستالی ایجاد شده بعد از پخت توسط آنالیز XRD با مشخصات نوع Xpert Philips، اندازه گام ۰/۵ درجه در هر ثانیه، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و آمپراژ ۳۰ میلی‌آمپر بررسی شده است.

جدول (۴): وزن مخصوص حجمی و تخلخل ظاهری نمونه‌ها.

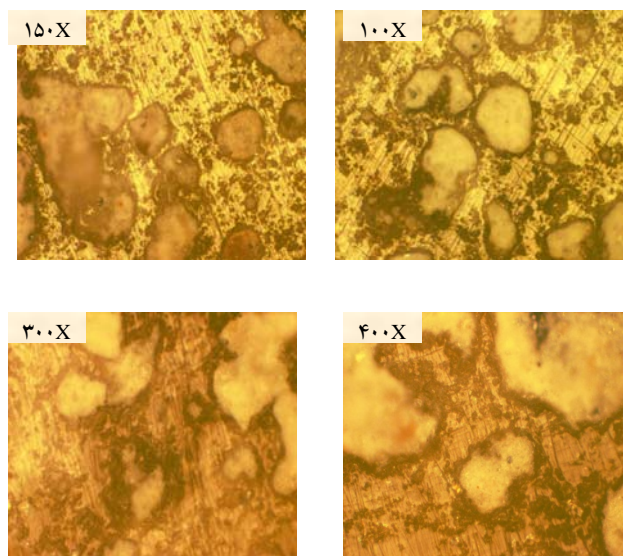
نوع کربنات	CaO/SiO <sub>2</sub>	وزن اولیه	وزن مرطوب	وزن معلق در نفت	وزن مخصوص حجمی gr/cm <sup>3</sup>	درصد تخلخل ظاهری
لجن	۰/۸	۲۱/۱۱	۲۶/۳۱	۱۲/۶۶	۱/۱۶۷	۴۱/۰۷
لجن	۰/۹	۲۳/۳۵	۲۷/۵۶	۱۳/۶۴	۱/۱۹۸	۳۰/۸۶
لجن	۱/۰	۲۰/۵۵	۲۷/۹۹	۱۳/۹۸	۱/۰۲۷	۵۲/۹۳
لجن	۱/۱	۲۰/۵۰	۲۶/۳۳	۱۳/۱۱	۱/۰۹۴	۴۴/۴۷
لجن	۱/۲	۲۰/۳۲	۲۶/۳۱	۱۳/۰۰	۱/۰۹۴	۴۶/۰۸
مش ۴۰۰	۰/۸	۲۳/۱۱	۲۷/۰۱	۱۲/۲۹	۱/۳۲۰	۳۱/۰۸
مش ۴۰۰	۱/۰	۲۳/۴۴	۲۸/۵۹	۱۳/۶۶	۱/۲۰۰	۳۷/۷۰
مش ۴۰۰	۱/۲	۲۳/۸۰	۳۱/۲۰	۱۵/۱۵	۱/۰۹۹	۴۸/۸۴
مش ۸۰۰	۰/۸	۲۳/۴۶	۲۷/۵۲	۱۲/۴۲	۱/۳۲۲	۳۲/۶۹
مش ۸۰۰	۱/۰	۲۳/۰۰	۲۸/۲۵	۱۳/۵۹	۱/۱۸۶	۳۸/۶۳
مش ۸۰۰	۱/۲	۲۲/۲۸	۲۹/۱۳	۱۴/۲۰	۱/۰۹۸	۴۸/۲۳
مش ۱۵۰۰	۰/۸	۲۱/۰۹	۲۴/۵۲	۱۰/۶۶	۱/۳۸۵	۳۲/۱۸
مش ۱۵۰۰	۱/۰	۲۳/۸۶	۲۷/۹۴	۱۳/۰۳	۱/۲۸۲	۳۱/۲۴
مش ۱۵۰۰	۱/۲	۲۲/۱۵	۲۸/۷۱	۱۳/۵۰	۱/۱۴۸	۳۹/۳۴
مش ۲۵۰۰	۰/۸	۲۴/۴۲	۲۸/۴۱	۱۲/۵۴	۱/۳۶۳	۳۱/۸۱
مش ۲۵۰۰	۱/۰	۲۰/۴۹	۲۵/۰۵	۱۱/۵۹	۱/۲۳۷	۳۹/۳۴

جدول (۵): میزان درصد اکسید کلسیم آزاد در نمونه‌ها.

نوع کربنات	CaO/SiO <sub>2</sub>	وزن اولیه	وزن ثانویه	اختلاف وزن	وزن CaO در نمونه	درصد CaO باقیمانده	درصد CaO در نمونه
لجن	۰/۸	۴۴/۳۷	۴۵/۵۳	۰/۱۶	۰/۴۹۸	۲/۷۱۳	۱/۱۲۲
لجن	۰/۹	۴۳/۹۹	۴۴/۱۹	۰/۲۰	۰/۶۲۲	۳/۱۹۵	۱/۴۱۴
لجن	۱/۰	۴۶/۲۰	۴۶/۴۱	۰/۲۶	۰/۸۰۹	۳/۷۳۶	۱/۷۵۱
لجن	۱/۱	۴۵/۱۱	۴۵/۴۷	۰/۳۶۰	۱/۱۲۰	۵/۰۴۱	۲/۴۸۳
لجن	۱/۲	۴۵/۴۰	۴۶/۷۰	۰/۴۶	۱/۴۳۱	۶/۱۳۰	۳/۱۵۲

با عنایت به اینکه پایه اصلی مواد استفاده شده برای ساخت نمونه، کربنات کلسیم می‌باشد وجود اکسید کلسیم آزاد در نمونه‌ها امری غیر قابل اجتناب به نظر می‌رسد به همین خاطر جهت تعیین و تعریف شرایط بهینه، میزان اکسید کلسیم آزاد واکنش نداده در نمونه‌ها توسط فرآیند اتوکلاوینگ تحت فشار بخار آب

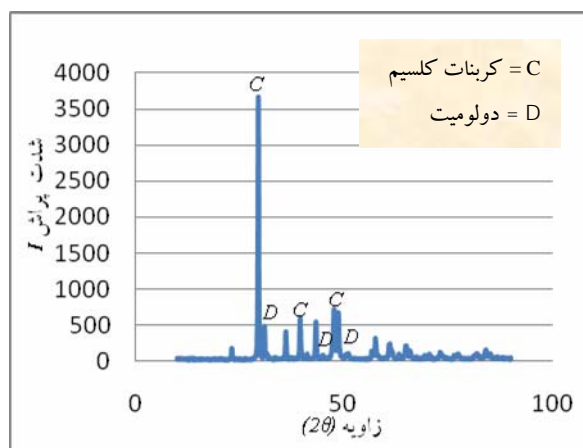
سطوح تاریک دیده شده در تصاویر شکل (۲) نشان‌دهنده تخلخل و سطوح روشن نشان‌دهنده سطح نمونه می‌باشند. با توجه به آنالیز تصویری برای میزان تخلخل می‌توان درصدی بین ۳۵ تا ۵۰ درصد قائل شد.



شکل (۲): عکس میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی‌های ۱۰۰، ۱۵۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ برابر.

جهت بررسی کامل شرایط نمونه‌های ساخته‌شده با نسبت‌های مولی ۰/۸، ۰/۸۵، ۰/۹، ۰/۹۵، ۱/۰، ۱/۲ و خاکه سنگ (لجن) مورد آنالیز XRD قرار گرفته‌اند.

همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود با توجه به الگوی پراش لجن سنگ حاوی دو فاز کربنات کلسیم و دولومیت می‌باشد که با توجه به آنالیز XRF به عمل آمده از آن، می‌توان خلوص ۹۵/۰۷ درصدی برای کربنات کلسیم قائل شد.



شکل (۳): الگوی پراش خاکه سنگ (لجن سنگ).

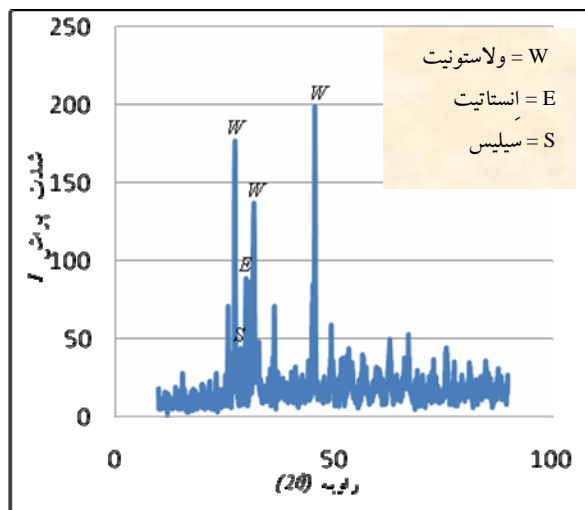
محاسبه و اندازه‌گیری گردیده‌است. در جدول (۵) میزان درصد اکسید کلسیم آزاد در نمونه‌ها با نسبت‌های مولی مختلف آمده است.

بنابر نتایج ذیل به نظر وجود اکسید کلسیم آزاد در محصول با نسبت‌های مولی مختلف غیر قابل اجتناب است و در مینیمم مقدار خود به ۱/۱۲۲ درصد می‌رسد.

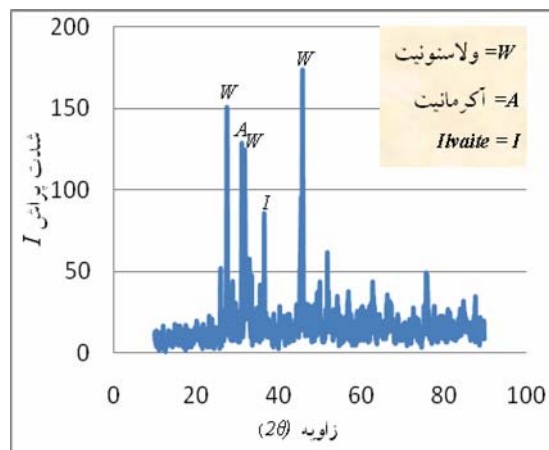
### ۳-۱- آنالیز اشعه ایکس

جهت به دست آوردن بهترین نسبت مولی  $CaO/SiO_2$  در مخلوط از آنجایی که هدف از انجام کار تعیین و تعریف شرایط بهینه جهت سنتز ولاستونیت بدون ایجاد فازهای ناخواسته در محصول نهایی می‌باشد بر این اساس نمونه‌ها با نسبت‌های مولی مختلف مورد آنالیز اشعه ایکس قرار گرفته‌اند.

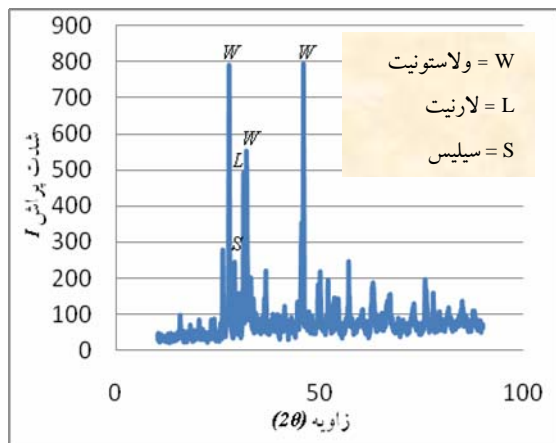
بر طبق واکنش (۱) در شرایط استاندارد و استفاده از مواد پرخلوص در صورتی که نسبت مولی  $CaO/SiO_2$  برابر با یک باشد، بیشترین مقدار فاز ولاستونیت تشکیل خواهد شد. اما در این کار با توجه به اینکه مواد اولیه به صورت خلوص نمی‌باشند شرایط حاکم در مقایسه با استفاده از مواد پرخلوص و شرایط استاندارد آزمایشگاهی انحراف خواهد داشت، به همین منظور



شکل (۵): الگوی پراش نمونه‌ای با نسبت مولی  $\text{CaO/SiO}_2$  برابر با ۱.



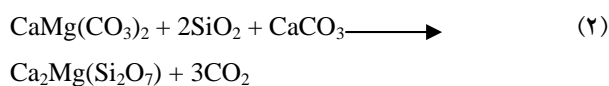
شکل (۴): الگوی پراش نمونه‌ای با نسبت  $\text{CaO/SiO}_2$  برابر با ۱/۲.



شکل (۶): الگوی پراش نمونه‌ای با نسبت مولی  $\text{CaO/SiO}_2$  برابر با ۰/۹۵.

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود در این نسبت مولی ۱/۲ فازهای آکرمانیت، ولاستونیت و همچنین به‌علت وجود اکسیدهای آهن و آلومینیوم فاز ایلوایت توسط XRD شناسایی گردیده، در این حالت از آنجایی که مقدار مولی کربنات بیشتر از سیلیس می‌باشد به‌طور حتم درصدی از کربنات به‌صورت اکسید کلسیم آزاد در نمونه بجای خواهد ماند که وجود این فاز به‌علت قابلیت شدید هیدراته شدن جهت ساخت نمونه در شکل‌های مختلف مضر بوده و سبب متلاشی شدن نمونه پس از جذب مقدار کمی رطوبت می‌گردد. پیرو این مطلب این نسبت مولی نه از نظر تشکیل فاز ولاستونیت و نه از نظر پایداری ابعادی نمونه نسبت مطلوبی نمی‌باشد.

در مورد نمونه با نسبت مولی ۰/۹۵ با توجه به‌افزایش میزان اکسید سیلیس در مخلوط اولیه بر طبق واکنش زیر همانگونه که در شکل (۶) نشان داده شده‌است ما منتظر ایجاد فاز آکرمانیت هستیم این در حالی است که به‌دلیل وجود مقدار بالای اکسید کلسیم ایجاد مقدار کمی فاز لارنیت نیز با توجه به‌شرایط مخلوط کردن مواد محتمل به‌نظر می‌رسد.



برای الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌ای با نسبت مولی  $\text{CaO/SiO}_2$  برابر با یک همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌گردد دو فاز  $\text{CaSiO}_3$  (ولاستونیت) و  $\text{MgSiO}_3$  (انستاتیت) شناسایی شده‌اند این بدان معنی است که اکسید سیلیس موجود در مخلوط تنها با اکسید کلسیم وارد واکنش نشده بلکه مقداری از آن به‌همراه اکسید منیزیم وارد واکنش گردیده که بالطبع با توجه به‌واکنش  $\text{SiO}_2$  با  $\text{MgO}$  باقی‌ماندن مقداری اکسید کلسیم به‌صورت آزاد در نمونه با توجه به‌این نسبت استوکیومتری امری غیر قابل اجتناب است.

در مورد الگوی اشعه ایکس نمونه با نسبت مولی ۰/۹ همانطور که در شکل (۷) مشخص شده نتایجی مشابه با حالت قبل به دست آمده است این در حالی است که متناسب با کاهش نسبت مولی، میزان اکسید منیزیم و اکسید کلسیم موجود در نمونه کاهش می یابد به همین دلیل می توان گفت که با توجه به معادلات واکنش زیر از درصد فازهای آکرمائیت و لارنیت کاسته شده و درصد فاز ولاستونیت افزایش یافته است.



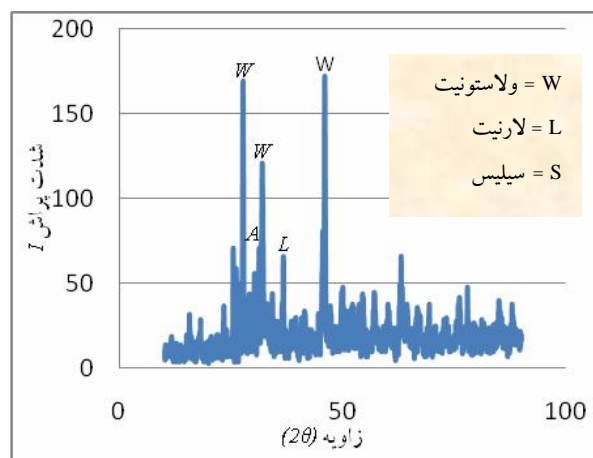
با توجه به شکل (۸) با کاهش نسبت مولی به ۰/۸۵ دیگر فاز لارنیت پایدار نبوده و تنها مقدار کم MgO موجود در نمونه با اکسید سیلیس واکنش داده و تشکیل فاز  $\text{MgSiO}_3$  می دهد بنابراین از آنجایی که درصد فاز لارنیت به اندازه ای نیست که توسط XRD تشخیص داده شود این نسبت مولی نسبتی ایده آل به نظر می رسد.

و اما در مورد الگوی پراش نمونه با نسبت مولی ۰/۸ همانگونه که در شکل (۹) مشاهده می شود تنها فازی که شناسایی شده ولاستونیت می باشد. اگر نگاهی اجمالی به این نتیجه داشته باشیم می توان گفت که این نسبت مولی نسبت بهینه بوده اما از آنجایی که میکروسلیس با توجه به ریزدانه گی بالای خود ماده ای زود ذوب می باشد با افزایش درصد آن مقدار فاز شیشه ای ایجاد می یابد و از طرفی نیز با توجه به وجود اکسیدهای ناخالصی مانند اکسید آهن تغییر رنگ عمده ای در نمونه به وجود آمده و از شفافیت آن کاسته شده، در ضمن در نمونه پخت شده مقداری تغییر فرم ابعادی نیز ایجاد گردیده است.

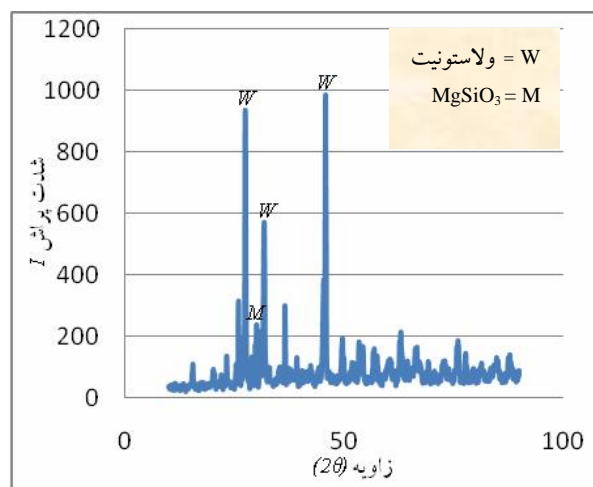
### ۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

ولاستونیت مورفولوژی فیبری شکل دارد و به خاطر همین ویژگی امروزه کاربردهای فراوانی پیدا کرده است. در شکل (۱۰) مورفولوژی فیبری شکل ولاستونیت سنتز شده به وضوح مشخص می باشد.

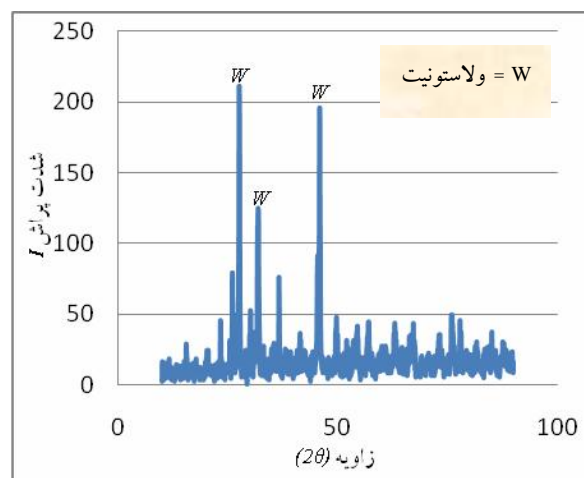
از آنجایی که اندازه ذرات مواد اولیه بسیار کوچک می باشد (میکروسلیس  $0.1 \mu\text{m}$ ، لجن  $20 \mu\text{m}$ ) همان طور که در شکل (۱۱- الف) دیده می شود پهنای فیبرهای ولاستونیت سنتز



شکل (۷): الگوی پراش نمونه ای با نسبت مولی  $\text{CaO/SiO}_2$  برابر با ۰/۹.



شکل (۸): الگوی پراش نمونه ای با نسبت مولی  $\text{CaO/SiO}_2$  برابر با ۰/۸۵.

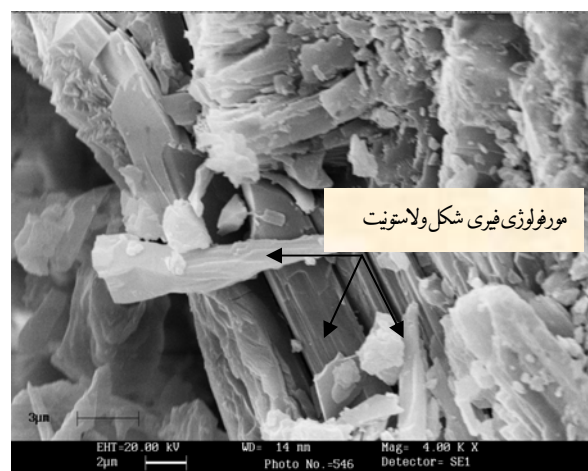


شکل (۹): الگوی پراش نمونه ای با نسبت مولی  $\text{CaO/SiO}_2$  برابر با ۰/۸.





شکل (۱۱): تصویر SEM نمونه پخت شده در ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد با نسبت مولی C/S برابر با یک یا بزرگنمایی الف) ۱۰۰۰۰ برابر، ب) ۷۰۰۰ برابر و ج) ۴۰۰۰ برابر.



شکل (۱۰): تصویر SEM نمونه پخت شده در ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد با نسبت مولی C/S برابر با یک با بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر.

شده از چند میکرومتر تجاوز نمی کند. با توجه به دمای سنتز مورفولوژی ولاستونیت تغییر می کند. چنانچه نفوذ سطحی و توده های افزایش یابد ذرات منفرد به طور آهسته از شکل سوزنی به شکل بشقابی یا لایه ای در می آیند بگونه ای که در گرمایش در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد ذرات سوزنی شکل ایجاد و رشد می کنند و در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد ذرات صفحه ای شکل در میکروساختار بدنه های زینتر شده دیده می شود و در دمای بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد فضاهای بین ذرات و گهگاه حفره های بزرگ ایجاد می شود از پل بندی ذرات به علت انقباض زیاد نمونه ها فرو ریخته و از بین می روند [۸]. بر همین اساس همانگونه که در تصویرهای (ب) و (ج) مشاهده می شود مورفولوژی سوزنی شکل از بین رفته و تنها درصد کمی از ذرات مورفولوژی سوزنی شکل خود را حفظ کرده اند.

[۲] ح. نادری، مطالعات امکان‌سنجی طرح بازیافت ضایعات سنگی، وزارت صنایع و معادن، جهاد دانشگاهی تربیت مدرس، صفحه ۱-۳۷، تابستان ۱۳۸۶.

- [3] J. F. Shackelford and R. H. Doremus, "Handbook of Ceramics and Materials, Structure, Properties and Processing", Springer, February 2008.
- [4] P. A. Ciullo, "Industrial Minerals and their Uses: a Handbook and Formulary", Published in the United States of American by Noyes Publication, 1996.
- [5] A. G. Romashin, M. Y. Rusin, L. N. Rusanova, M. K. Alekseev, I. N. Bizin, L. I. Gorchakova, G. I. Kulikava and A. Y. Konanova, "Wollastonite Based Ceramics Developed at the Technological Research and Production Enterprise", Refractory's and Industrial Ceramics, Vol. 45, No. 2, pp. 134-140, January 2004.
- [6] N. S. Nikonova, I. N. Tikhomirova, A. V. Belyakov and A. I. Zakharov, "Wollastonite in Silica Matrices", Glass and Ceramics, Vol. 60, pp. 9-10, 2003.
- [7] E. Mazzucato and A. F. Gualtieri, "Wollastonite Polytypes in the CaO-SiO<sub>2</sub> System", Physical Chemical Mineral 27, pp. 565-574, 2000.
- [8] T. Endo, S. Sugiura, M. Sakamaki, H. Takizawa and M. Shimada, "Sintering and Mechanical Properties of  $\beta$ -Wollastonite", Journal of Materials Science 29, pp. 1501-1506, 2004.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- در نسبت‌های مولی C/S بیشتر از یک و نسبت‌های ۱/۰، ۰/۹۵ و ۰/۹ تشکیل فاز لارنیت و آکرمائیت و وجود اکسید کلسیم به صورت آزاد در کنار فاز ولاستونیت درصد خلوص ماده سنتز شده را کاهش داده‌است.

۲- جهت ایجاد فاز ولاستونیت به صورت یک فاز منفرد مقدار سیلیکای مخلوط باید بیشتر از نسبت استوکیومتری باشد بهترین نسبت برای لجن به میکرو سیلیس ۱/۲۵ و ۱/۱ می‌باشد.

۳- می‌توان از ولاستونیت به عنوان محصولی مناسب در جهت رفع انباشتگی لجن سنگ استفاده کرد.

#### ۵- پیشنهادات

۱- بررسی سنتز ولاستونیت به وسیله روش هیدروترمال.

۲- بررسی اثر میرالایزرها بر سنتز ولاستونیت.

۳- بررسی سنتز ولاستونیت در صورت به کارگیری مواد پرخلوص در کنار لجن سنگ جهت بالا بردن خلوص ولاستونیت تولیدی.

#### ۶- مراجع

- [1] W. M. N. Nour, A. A. Mostafa and D. M. Ibrahim, "Recycle Wastes as Precursor for Synthesizing Wollastonite", Ceramics International 34, pp. 101-105, 2008.