

## **Автоклавный синтез волластонита из природных соединений**

**Гриценко П.В.<sup>1</sup>, Ярусова С.Б.<sup>2</sup>, Достовалов Д.В.<sup>2</sup>, Авраменко А.С.<sup>3</sup>,  
Черепанова М.В.<sup>3</sup>, Шлык Д.Х.<sup>2</sup>, Гордиенко П.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Владивостокский государственный университет*

<sup>2</sup>*Институт химии ДВО РАН*

<sup>3</sup>*ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН*

*Научный руководитель:* к.х.н., доцент, с.н.с. Института химии ДВО РАН,

зав. базовой кафедрой ЭЭПХТ ВВГУ Ярусова С.Б.,

*e-mail:* yarusova\_10@mail.ru

Волластонит  $\text{CaSiO}_3$  относится к промышленно востребованному минеральному наполнителю, производство которого в России отсутствует. Этот минерал, моносиликат кальция (теоретический состав (в масс. %):  $\text{CaO} - 48,3$ ,  $\text{SiO}_2 - 51,7$ ), обладает химической инертностью, небольшим удельным весом, электроизоляционными и звукопоглощающими свойствами, низкой теплопроводностью, низкой степенью усадки и теплового расширения, термической и радиационной стабильностью и др. характеристиками. При сочетании вышеназванных свойств волластонит относится к экологически безопасному наполнителю, широко используемому в производстве керамики, строительных материалов, бумаги, красок, лаков, защитных покрытий, полимерных композиционных материалов, заменителей ряда материалов (например, асбеста, каолина, мела, талька, диоксида титана) [1-6].

Исходным сырьем для синтеза волластонита являются разнообразные соединения кальция и кремния (как природного, так и техногенного происхождения в виде различных отходов). В монографии [7] представлен обзор научно-технической литературы, связанной с получением синтетического волластонита из техногенных отходов за последние 50 лет. Интересным аспектом этих исследований является возможность получения синтетического волластонита из широкого спектра кальций- и кремнийсодержащих соединений природного происхождения. Так, источником кальция являются морские раковины, состоящие в основном из карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ . В качестве природного источника кремния используют диатомит – породу, состоящую более чем на 50 % из створок микроскопических диатомовых водорослей, некогда обитавших в древних водоемах, и представляющую собой высокодисперсный диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ .

В научной литературе можно встретить самые разнообразные сочетания природного и техногенного сырья, из которого готовят шихту для синтеза волластонита, например: отходы керамической

промышленности (шамот) и раковины мидии; отходы производства мрамора и диатомит; гранитный шлам и стеклобой; флотат-стекло от сноса зданий и морские раковины; диатомита и карбонат кальция (мел) и др. [7-11]. При синтезе волластонита из диатомитов и карбоната кальция (в том числе, морских раковин) часто используют расплавные (до 1450°C), твердофазные (900–1250°C) и гидротермальные методы синтеза (с предварительной обработкой реакционной смеси в автоклаве при 150–200°C и ее последующим обжигом). Время синтеза варьирует от 30 мин до 3 ч, в зависимости от предварительной обработки реакционной смеси и требований к конечному продукту.

С учетом специфики Приморского края РФ, наличие природного сырья в виде диатомита и морских раковин является предпосылкой для проведения исследований по получению синтетического волластонита, что является целью работы.

Диатомит Пионерского месторождения Приморского края (расположено в 2 км к северо-западу от с. Тереховка) представляет собой высокодисперсный диоксид кремния природного происхождения с содержанием  $\text{SiO}_2 > 80\%$ . Морские раковины спизулы сахалинской *Spisula sachalinensis* состоят преимущественно из фазы карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ .

Экспериментальные исследования проведены в химической лаборатории Владивостокского государственного университета и лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток) и ЦКП «Биотехнология и генетическая инженерия» (ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН, г. Владивосток).

Исходное сырье (диатомит и морские раковины) предварительно измельчали и сушили до постоянного веса. Морские раковины подвергались измельчению в шаровой мельнице. Мольное соотношение исходных компонентов соответствует стехиометрическому составу волластонита ( $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ ).

Гидротермальную обработку измельченной реакционной смеси диатомита и морских раковин проводили в лабораторном автоклаве в водной щелочной среде (гидроксид натрия) в интервале температур 150–200°C в течение 1–6 ч. После окончания заданного временного интервала осадки отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 85–90°C в течение нескольких часов. Волластонит получали обжигом полученных осадков в муфельной печи при температурах 900–1200°C.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Согласно данным РФА, в составе всех полученных осадков присутствует фаза волластонита моноклинной модификации. Цель

дальнейших исследований – выявление оптимальных режимов синтеза волластонита из указанного природного сырья и выработка дальнейших рекомендаций по его практическому использованию. Проведенные исследования предполагают определенную перспективу использования данного природного сырья с целью получения волластонита, который является многофункциональным минеральным наполнителем. Другим важным аспектом использования природного сырья является возможность получения экологически безопасных материалов.

#### Библиографический список

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: Изд-во «ИРИСБУК», 2011. 232 с.
2. Application of carbonaceous template for porous structure control of ceramic composites based on synthetic wollastonite obtained via Spark Plasma Sintering / E.K. Papynov, V.Yu. Mayorov, A.S. Portnyagin [et al.] // *Ceramics International*. 2015. Vol.41. P. 1171–1176. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.045
3. Mandrawalia A.K., Gaur A. Compressive and sorptivity characteristic of concrete modified with wollastonite fibre and waste granite fines // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 42, Part 2. P. 1012–1016. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.005
4. Effect of wollastonite extender on the properties of exterior acrylic paints / S.M. Somtürk, İ.Y. Emek, S. Senler [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 93. P. 34–40. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.12.014
5. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders / P.S. Gordienko, M.M. Mikhailov, S. Banerjee // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol.197. P. 266–271. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.033
6. UHMWPE/CaSiO<sub>3</sub> Nanocomposite: Mechanical and Tribological Properties / S.N. Danilova, S.B. Yarusova, Yu.N. Kulchin [et al.] // *Polymers*. 2021. 13. 570. DOI: 10.3390/polym13040570
7. Ярусова С.Б., Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Буравлев И.Ю., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Иванец А.И., Григорян К.Г., Хачатрян А.А., Охлопкова А.А., Данилова С.Н. Синтез волластонита и функциональных материалов на его основе с использованием отходов: краткий обзор (глава 3) // *Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение: монография / под науч. ред. акад. РАН В.И. Сергиенко; отв. ред.: Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. 246 с. DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0677-0/2022-246>*
8. M. Felipe-Sesé, D. Eliche-Quesada, F.A. Corpas-Iglesias The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium

silicates for use as insulating construction materials // *Ceramics International* 37 (2011) 3019–3028 doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.003

9. Kartal A., Akpinar S. Synthesis of wollastonite by using various raw materials // *Key Engineering Materials*. 2004. Vols. 264 – 268. P. 2469 – 2472.

10. Heriyanto, Farshid Pahlevani, Veena Sahajwalla, Synthesis of calcium silicate from selective thermal transformation of waste glass and waste shell // *Journal of Cleaner Production*, Volume 172, 2018, Pages 3019-3027, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.109>

11. Ярусова С.Б., Черепанова М.В., Гордиенко П.С., Пушкарь В.С. Синтез волластонита из природного диоксида кремния и техногенных отходов // *Экология и промышленность России*. Февраль, 2012. С. 24–27.