

Автоклавный синтез волластонита из природных соединений

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

¹*Владивостокский государственный университет*

²*Институт химии ДВО РАН*

³*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 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 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 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; флоат-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 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/CaSiO₃ 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., Akpınar 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.