

СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ ПРИРОДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ



**С.Б. Ярусова, М.В. Черепанова,
П.С. Гордиенко, В.С. Пушкарь**

**Институт химии ДВО РАН, Биолого-почвенный
институт ДВО РАН,
Дальневосточный геологический институт
ДВО РАН**

Волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ — моносилкат кальция, минерал класса цепочечных силикатов. Важными технологическими свойствами волластонита являются высокая химическая стойкость в различных средах, небольшая удельная масса, уникальные диэлектрические свойства и низкая теплопроводность, а также экологическая чистота и безопасность применения. Это обусловило широкое применение волластонита при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод. Этот минерал является эффективным заменителем асбеста, каолина, мела, талька, диоксида титана при производстве отделочных материалов, изделий на асбестоцементной основе, звуко- и теплоизоляционных материалов и т.д. Волластонит используется в каче-

стве различных добавок в материалы с целью увеличения их прочности, жаростойкости, химической стойкости и износостойкости, улучшения диэлектрических и электрических характеристик, сокращения длительности технологических процессов при их изготовлении, снижения температуры обработки. Волластонит — исключительно интересный, но пока мало изученный материал. Наиболее крупным производителем и потребителем природного волластонита являются США. Природный волластонит добывается в относительно небольших количествах: ежегодная добыча составляет 0,5 — 0,7 млн т в год [1]. В России известен ряд волластонитовых месторождений в Сибири, на Урале и в Карелии, но добыча его в нашей стране практически отсутствует, поэтому природный волластонитовый концентрат приходится закупать в Финляндии, США, Индии или в странах СНГ [2].

Высокая потребность в волластоните определила актуальность поиска экономически

целесообразных и экологически приемлемых путей его получения из природного и техногенного сырья. Расширение сфер использования синтетического волластонита обусловлено рядом преимуществ перед природным: высокая степень дисперсности, однородность химического состава, низкая стоимость. Кроме того, в процессе синтеза волластонита из различного кальций- и кремнийсодержащего сырья в зависимости от поставленных задач появляется возможность варьирования структуры и свойств (формы частиц, микротвердости, дисперсности, интервала разброса по размеру частиц, суммарного содержания примесей) получаемого продукта. Так, большое количество работ посвящено синтезу волластонита из аморфного диоксида кремния природного и техногенного происхождения ([8] Пат. 2090501 РФ; А.с. 986853 СССР). Целью данной работы является изучение возможности получения волластонита из высокодисперсного аморфного диоксида кремния. В качестве исходного сырья использовали природный диоксид кремния в виде диатомита, отобранного на м. Пузанова, о. Кунашир, Курильские о-ва (далее — Пу-

Исследования поддержаны грантами Президиума ДВО РАН (09-П-СО-08-001, 09-П-УО-08-003, 09-И-П15-02, 10-П-В-04-079). Авторы выражают искреннюю благодарность за помощь в изучении диатомей в СЭМ м.н.с. лаборатории палеоботаники БПИ ДВО РАН Нарышкиной Н.Н.

зановский диатомит), и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученный из фторсодержащих техногенных отходов Ярославского горно-обогатительного комбината (Россия, Приморский край).

Характеристика Пузановского диатомита

Материалом для настоящего исследования послужил аморфный кремнезем природного происхождения — диатомит из берегового разреза на мысе Пузанова (о. Кунашир, Курильские о-ва). Ранее в кремнистых органогенных отложениях Курильских о-вов изучался лишь таксономический состав диатомовой флоры, исследований химического состава и свойств этих пород не проводилось. Мощность изученного Пузановского диатомита составляет примерно 10 м. Он вскрывается на высоте около 50 м над уровнем моря в 70-метровом береговом обрыве. Видимая протяженность линзы диатомита — 50 м. Порода слабо сцементированная, белая со слегка желтоватым оттенком, пачкает руки, как мел, легкая.

В формировании Пузановского диатомита большую роль играли водоросли, такие, как планктонные центрические диатомеи (рис. 1). Породообразующими факторами для него являются таксоны *Aulacoseira subarctica* (O. Muller) Nawort, доля которых в ископаемых сообществах диатомей составляет около 46 %, и *Stephanodiscus niagarae var. pusanovae* Genkal et Cherepanova — 26 %. Сохранность панцирей диатомей хорошая. Содержание створок в 1 г осадка достигает $9,6 \cdot 10^8$. Диаметр *S. niagarae var. pusanovae* изменяется от 19,7 до 61,9 мкм. Минимальный диаметр *A. subarctica* соответствовал 1,9 мкм, максимальный — 8,2 мкм, а высота створки — 6,8 и 17,4 мкм соответственно.

Получение аморфного кремнезема из фторсодержащих отходов

Аморфный диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получен в качестве побочного продукта при сернокислотной переработке фторсодержащих отходов Ярос-

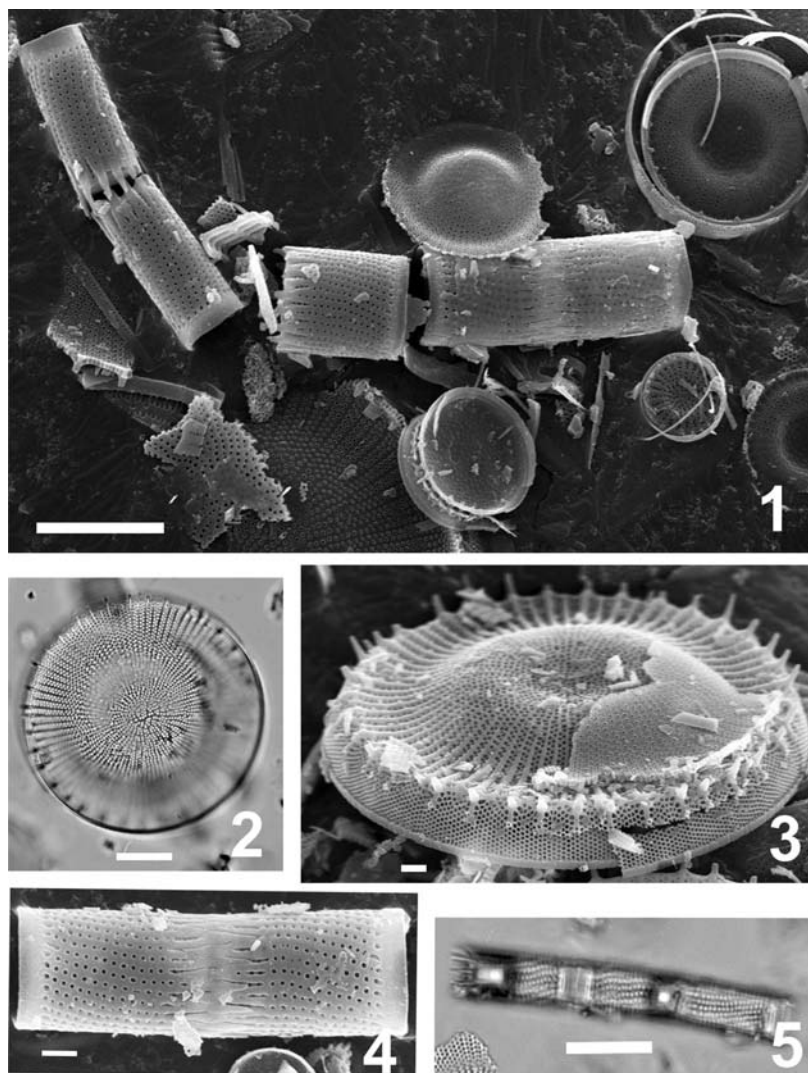
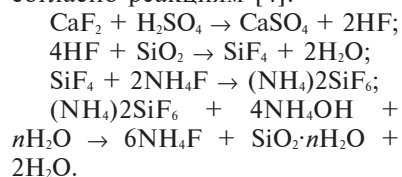


Рис. 1. Таксоны Пузановского диатомита:
1 — общий вид (×15000); 2, 3 — *Stephanodiscus niagarae var. pusanovae*;
4, 5 — *Aulacoseira subarctica*; 2, 5 — фотографии сделаны с помощью светового микроскопа (×2000); 3, 4 — сканирующего электронного микроскопа (×15000)

лавского горно-обогатительного комбината с содержанием основных компонентов, % по массе: 29,6 CaF_2 ; 10,3 CaCO_3 ; 24,8 SiO_2 на стадии гидролиза гексафторсиликата аммония водным раствором аммиака согласно реакциям [4]:



Синтез волластонита

Для получения волластонита из Пузановского диатомита использовали карбонат кальция аналогично способам, предложенным в работах (А.с. 480676 СССР, Пат. 2205792 РФ), с некоторой модификацией продол-

жительности обработки исходной смеси. В реакционный сосуд вносили навески диатомита и карбоната кальция квалификации "ч." в мольном соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ и суспендировали их в дистиллированной воде при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:4. Затем в суспензию добавляли 0,5 % по массе метасиликата натрия Na_2SiO_3 квалификации "х.ч." (содержание кремния 22,4 %; силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$) и 1 % по массе углекислого натрия Na_2CO_3 квалификации "х.ч." и перемешивали ее с указанными добавками при помощи магнитной мешалки в течение 4 ч при температуре 60 °С. Осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр "синяя лента",

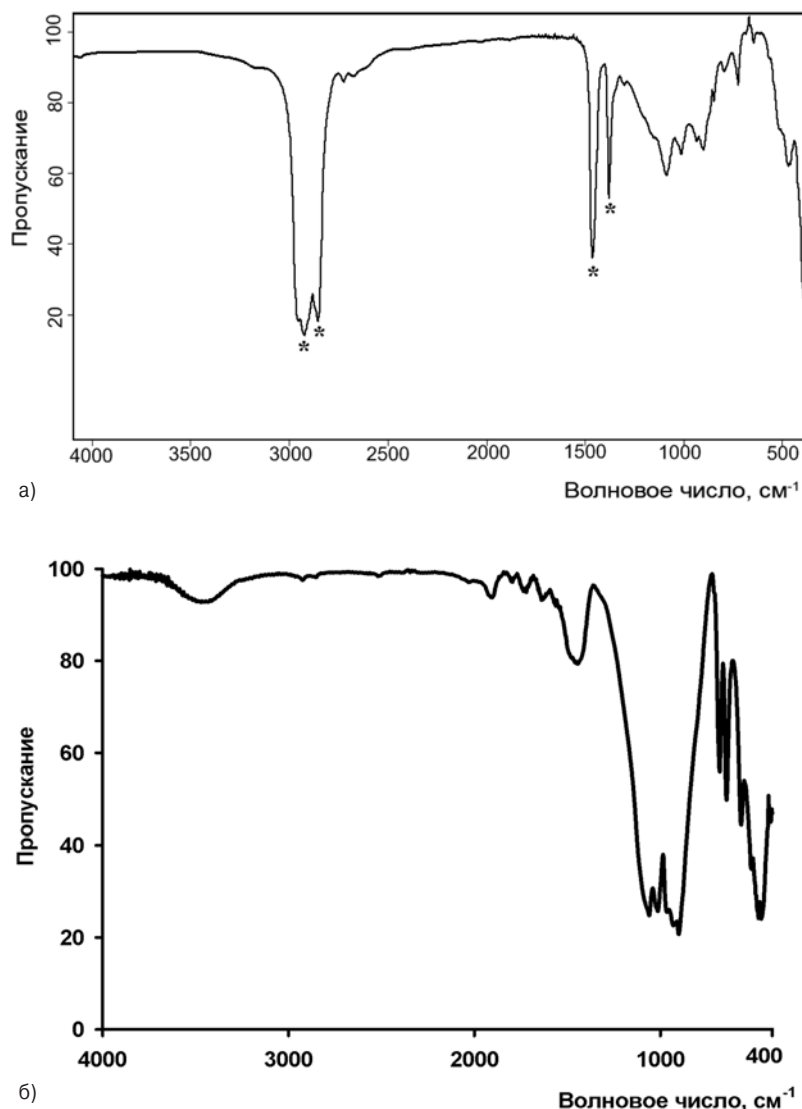


Рис. 2. ИК-спектры волластонита, полученного из Пузановского диатомита и карбоната кальция (а) (* — полосы поглощения вазелина) и природного волластонита (Горный Алтай, Синюхинское месторождение) (б)

затем подвергали двукратной промывке дистиллированной водой при соотношении Т:Ж = 1:3 и сушили при температуре 100 °С. В качестве затравки в шихту вводили 1 % по массе природного волластонита (Синюхинское месторождение, Горный Алтай). С целью получения волластонита шихту обжигали при температуре 1050 °С в течение 30 мин.

Для синтеза волластонита из аморфного кремнезема техногенного происхождения (фторсодержащие отходы) в качестве кальцийсодержащего компонента использовали оксид кальция CaO, полученный предварительным обжигом карбоната кальция при 1000 °С.

Оксид кальция и аморфный диоксид кремния $SiO_2 \cdot nH_2O$ в мольном соотношении 1:1 вносили в реакционный сосуд и добавляли 2 %-ный раствор гидроксида натрия. Синтез вели в закрытом сосуде в течение 5 ч с перемешиванием реагирующих компонентов магнитной мешалкой при комнатной температуре. Полученный осадок отделяли от раствора путем декантации, затем промывали до нейтральной реакции промывных вод дистиллированной водой, нагретой до 60 — 70 °С. После промывания осадок отфильтровывали через бумажный фильтр "синяя лента" и сушили при температуре 85 °С в сушильном шкафу в течение

нескольких часов. Волластонит получали путём обжига осадка при 1050 °С в течение 30 мин.

Содержание массовой доли гигроскопической влаги в диатомите определяли путем высушивания навески вещества при 110 °С до постоянной массы. Массу гигроскопической влаги, содержащейся в исходной навеске, рассчитывали по разности в массе навески до и после высушивания.

Содержание карбоната кальция $CaCO_3$ в волластоните определяли газообъемным методом согласно известной методике.

Содержание примесей в диатомите определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo. Количественный элементный анализ аморфного кремнезема, полученного из фторсодержащих отходов Ярославского горнообогатительного комбината, выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) на спектрометре Plasmaquant 110.

Рентгенограммы веществ снимали на рентгеновском дифрактометре "Bruker D8 ADVANCE" в $Cu K_{\alpha}$ -излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

ИК-спектры образцов регистрировали в области 400 — 4000 cm^{-1} с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 при комнатной температуре. Образцы для регистрации растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и тщательно перемешивали с порошком КВг с последующим прессованием смеси в таблетки либо в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложку из КВг.

Таксономический анализ, подсчет створок диатомей, измерение диаметра, длины, ширины створок проводились с помощью световых микроскопов Amplival-Carl-Zeiss и Axioskop 40 Carl Zeiss на стекле 18×18 мм при увеличении ×2000 с иммерсионной жидкостью.

Изучение створок диатомей проводилось сканирующим электронным микроскопом Carl Zeiss EVO 40 при увеличении 15000.

Пузановский диатомит, использованный для получения волластонита, представляет собой высокодисперсный порошок желтоватого цвета с суммарным содержанием микропримесей 10,75 % по массе и содержанием основного компонента — аморфного диоксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до 85 % по массе. Влажность исследуемого материала составляет ~ 5 %. Содержание примесей в используемом диатомите следующее, % по массе: 0,23 TiO_2 ; 4,64 Al_2O_3 ; 3,43 Fe_2O_3 ; 0,03 MnO ; 0,35 MgO ; 1,27 CaO ; 0,61 Na_2O ; 0,17 K_2O ; 0,02 P_2O_5 .

В результате обжига шихты, содержащей Пузановский диатомит и карбонат кальция, при 1050 °С в течение 30 мин рентгенограмма содержит характерные дифракционные пики, характерные для CaSiO_3 — волластонита триклинной модификации. Содержание свободного CaO в волластоните, определенное газообъемным методом по содержанию CaCO_3 в исследуемом образце, составляет 3 % по массе.

Аморфный кремнегель, полученный при аммиачном гидролизе гексафторсиликата аммония, представлял собой высокодисперсный порошок белого цвета с суммарным содержанием примесей 0,05 % по массе (без учета воды и фтора) и развитой удельной поверхностью, которая составила 267,6 м²/г [5]. Содержание элементов в полученном аморфном диоксиде кремния составляет, % по массе: 0,0103 Al; 0,0024 Ca; 0,0044 Cr; 0,0065 Cu; 0,0158 Fe; 0,0085 Mg; 0,0004 Mn; 0,0005 Pb; 0,0012 Zn.

После обжига шихты, содержащей оксид кальция и аморфный диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при 1050 °С в течение 30 мин рентгенограмма содержит характерные дифракционные пики, относящиеся к CaSiO_3 . Содержание свободного CaO в волластоните, определенное газообъемным методом по содержанию CaCO_3 в исследуемых образцах, составляет 1,6 % по массе.

В ИК-спектрах образцов, полученных из аморфного диоксида кремния природного и техногенного происхождения, полосы поглощения в области 850 — 1100 см⁻¹ (асимметричные колебания мостиковых связей Si-O-Si; асимметричные и симметричные колебания концевых связей Si-O), 550 — 750 см⁻¹ (симметричные колебания мостиковых связей Si-O-Si в $[\text{SiO}_4]$ — тетраэдрах), 400 — 550 см⁻¹ (деформационные колебания концевых связей O-Si-O и колебания связей кальция с кислородом в $[\text{CaO}_6]$ — октаэдрах) свидетельствуют об образовании волластонита (рис. 2, а).

Для сравнения на рис. 2, б приведен ИК-спектр природного волластонита (Горный Алтай, Синюхинское месторождение). В ИК-спектре природного минерала наблюдаются полосы поглощения, аналогичные полосам поглощения в ИК-спектрах волластонита, полученного из аморфного диоксида кремния различного происхождения: интенсивная полоса в области 850 — 1100 см⁻¹, группа полос в области 550 — 750 и 400 — 550 см⁻¹.

Таким образом, высокодисперсный диоксид кремния природного (Пузановский диатомит) и техногенного (фтор-

содержащие отходы Ярославского горно-обогатительного комбината) происхождения можно использовать для синтеза волластонита.

Волластонит, полученный из аморфного диоксида кремния техногенного происхождения (фторсодержащие отходы), характеризуется высокой степенью белизны (92 — 98 %) и высокой отражательной способностью в диапазоне длин волн 190 — 900 нм, что является подтверждением его высокой устойчивости к воздействию ультрафиолетового облучения и делает перспективным применение при производстве светоотражающих покрытий и различных композиционных материалов (например, композитов на основе поливинилхлорида [6]).

Волластонит, полученный из Пузановского диатомита, имеет коричнево-красный оттенок за счет присутствия в исходном сырье примесей железа. Тем не менее такой материал может использоваться при производстве пигментов, строительных красок, наполнителей при производстве бетонов, а также эффективных, дешевых и экологически безопасных сорбентов для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Литература

1. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Перспективы создания производства синтетического волластонита // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 5.
2. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Издательский дом "Руда и металлы", 2003.
3. Григорян К.Г., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г., Григорян Г.О. Синтез гидромносоиликата кальция из диатомита в гидротермальных условиях и превращение в волластонит // Химическая технология. 2008. Т. 9. № 3.
4. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Колзунов В.А. и др. Перспективы комплексной переработки фторсодержащего сырья и техногенных отходов / П.С. Гордиенко, Г.Ф. Крысенко, В.А. Колзунов, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова, А.П. Супонина, Е.В. Пашнина // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. № 4.
5. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Зорина Л.Г. и др. Получение неорганических материалов из фторсодержащего сырья / П.С. Гордиенко, В.А. Колзунов, Л.Г. Зорина, Т.А. Кайдалова, В.А. Достовалов, С.Б. Ярусова // Матер. Междунар. симпозиума "Принципы и процессы создания неорганических материалов", 12 — 15 апр. 2006 г., Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2006.
6. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б. и др. Моносиликаты кальция как компоненты композиционных материалов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова, В.А. Колзунов, А.П. Супонина, К.Н. Галкин // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 3. ■