

К. А. Мишагин, Е. С. Ямалеева, Е. М. Готлиб

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЛАСТОНИТА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ЦЕОЛИТ-КРЕМНИСТОЙ ПОРОДЫ

Ключевые слова: цеолиткремнистая порода, волластонит, твердофазный синтез, кислотная активация, пористость.

Перспективность использования для твердофазного синтеза волластонита цеолит-кремнистой породы (ЦКП) и кальцита (CaCO_3), рост удельной поверхности и объема пор, а также содержания аморфного кремнезема в результате кислотной активации, делает актуальным изучение синтеза волластонита на основе ЦКП, обработанной раствором соляной кислоты. При оптимальных температурно-временных условиях синтеза (3 часа, 1175°C) выход волластонита с использованием активированной цеолит-кремнистой породы ниже, чем при применении необработанной ЦКП. Это может быть связано с тем, что высокая пористость может создавать препятствия эффективному контакту компонентов, снижая скорость взаимодействия при сплавлении при высоких температурах. Свой вклад вносит, вероятно, и проходящая при этом декарбонизация CaCO_3 , так как выделяющийся углекислый газ на определенной стадии нагрева может механически разрушать формирующиеся кристаллы, особенно при весьма быстром протекании процесса. Следует регулировать молярное соотношение компонентов, которое из-за активации ЦКП и увеличения в ее составе аморфного диоксида кремния, становится не оптимальным, в результате которого образуются локальные области с неравномерным содержанием одного из ингредиентов. Это приводит к образованию силикатов, богатых кальцием, в областях с высокой концентрацией CaO , а также присутствию свободного кварца в областях с избытком SiO_2 . Причиной малого выхода конечного продукта может быть присутствие других элементов, таких как, алюминий и магний, способных изоморфно замещать кальций в кристаллической решетке. Таким образом, кислотная активация ЦКП с учетом энергетических и трудовых затрат не целесообразна при получении волластонита на основе данной породы.

К. А. Mishagin, E. S. Yamaleeva, E. M. Gotlib

OBTAINING WOLLASTONITE BASED ON ZEOLITE-SILICA ROCK ACTIVATED WITH HYDROCHLORIC ACID

Keywords: zeolite-siliceous rock, wollastonite, solid-phase synthesis, acid activation, porosity.

The potential for using zeolite-siliceous rock (ZSR) and calcite (CaCO_3) in the solid-phase synthesis of wollastonite, the increase in specific surface area and pore volume, as well as the content of amorphous silica resulting from acid activation, makes it relevant to study the synthesis of wollastonite based on ZSR treated with a hydrochloric acid solution. Under optimal temperature-time synthesis conditions (3 hours, 1175°C), the yield of wollastonite using activated zeolite-siliceous rock is lower than when using untreated ZSR. This may be due to the fact that high porosity can hinder effective contact between the components, reducing the reaction rate during high-temperature sintering. The decarbonization of CaCO_3 occurring during this process likely also plays a role, as the carbon dioxide released at a certain stage of heating can mechanically destroy the forming crystals, especially when the process proceeds very rapidly. The molar ratio of the components should be adjusted, as it becomes suboptimal due to the activation of the ZSR and the increase in amorphous silicon dioxide within it, resulting in the formation of local regions with uneven concentrations of one of the ingredients. This leads to the formation of calcium-rich silicates in regions with high CaO concentrations, as well as the presence of free quartz in regions with an excess of SiO_2 . The low yield of the final product may be due to the presence of other elements, such as aluminum and magnesium, which are capable of isomorphously substituting calcium in the crystal lattice. Thus, acid activation of the ZSR, taking into account energy and labor costs, is not feasible for the production of wollastonite based on this rock.

Введение

Химическая активация поверхности, как способ модификации структуры исходного вещества является одним из основных методов улучшения свойств материала. Под химическими способами понимают воздействие на материал химических реагентов, таких как щелочи и кислоты различной концентрации методами кипячения в растворе и пропитки. Наряду с физическими и механическими способами, этот способ позволяет не только повысить активность компонентов, но и удалить включения, оказывающее негативное влияние на синтез и конечные характеристики целевого продукта.

Известно [1-4], что в процессе кислотной активации происходит удаление отдельных компонентов, присутствующих в породах в виде включений, растворение свободных окислов железа, алюминия, ще-

лочнотемельных элементов и замещение обменных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ на протоны кислоты, также изменяется пористость и природа поверхности природного минерала. Так, авторы [5] показали возможность использования кислотоактивированного цеолита Татарского-Шатрашанского месторождения в качестве сорбента для очистки сточных вод, показав возросшую сорбционную активность по отношению к различным ионам.

Такая активация способствует увеличению количества дефектов в структуре образца, приводит к росту и появлению новых активных центров, играющих ключевую роль в синтезе продуктов реакции. Так, исследования авторов [6] показывают, что выход волластонита из смеси кислотноак-

тивированного диатомита и кальцита выше на 60% по сравнению с исходным образцом.

Проведенные исследования [7-9], показали перспективность использования для твердофазного синтеза волластонита ЦКП, поэтому представлялось целесообразным изучить возможность его применения после активирования кислотами, которое оказывает [5] существенное влияние на состав и структуру кремнийсодержащих минералов.

Экспериментальная часть

Для синтеза волластонита применялись: - кальцит – мука известняковая; цеолитсодержащая кремнистая порода (ЦКП) Татарско-Шатрашанского месторождения [10] Дрожжановского района Республика Татарстан; оксид кальция, полученный обжигом кальцита при температуре 1000 °С в течение двух часов.

Активация ЦКП проводилась [11] соляной кислотой (ГОСТ 857-95). Для увеличения площади контакта фаз кислотоактивированную породу смешивали с кальцитом и производили совместный помол в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5/2 в течение 5 минут при 200 об/мин. Твердофазный синтез волластонита проводился в муфельной печи Nabertherm LN120/13 при температурах 1175 °С и 1190 °С.

Фазовый состав синтезированных продуктов изучался методом рентгенографического анализа на многофункциональном дифрактометре Rigaku SmartLab (Rigaku Corporation, Япония), со следующими параметрами съёмки: диапазон $2\theta=3-65^\circ$, шаг сканирования 0,02, экспозиция - 1 секунда в точке). Для идентификации соединений использовалось программное обеспечение Rigaku SmartLab Studio II.

Определение доли аморфной кремнекислоты проводили спектрофотометрическим методом путем сравнения значений оптической плотности испытуемого раствора кремнемолибденовой кислоты с аналогичными значениями стандартного образца.

Распределение пор по размерам и определение пористости ЦКП проводилось с применением ртутной порометрии и газопоглощения. Анализ мезопор и макропор методом газопоглощения (ISO 15901-2:2006) проводился на приборе Quantachrome Nova 1200e.

Обсуждение результатов

В результате активации ЦКП раствором соляной кислоты, согласно проведенным исследованиям, происходит увеличение, как площади удельной поверхности, так и объема пор. При этом средний диаметр пор практически не меняется.

Изотермы адсорбции активированных образцов демонстрируют заметное отличие от таковых для исходного образца (рис.1, табл. 1), особенно при обработке 10 % раствором соляной кислоты. Наибольшие изменения пористой структуры наблюдаются у образца, активированного 10 % раствором HCl, где удельная поверхность пор повысилась на 40 % (с 87 м²/г до 124 м²/г), а суммарный объем пор увеличился на 30 % (с 0,224 до 0,294 см³/г).

На графике (рис.2) можно наблюдать значительное увеличение суммарного объема пор во всем диапазоне их размеров. Данный факт говорит о более пол-

ном растворении компонентов активируемого образца, и, соответственно, о формировании новых микрополостей внутри исследуемой цеолит - кремнистой породы.

При обработке ЦКП соляной кислотой образуются, в основном, растворимые соли, легко вымываемые водой.

Таблица 1 – Адсорбционные характеристики кислотоактивированной и исходной ЦКП

Table 1 – Adsorption characteristics of acid-activated and raw ZSR

Определяемый показатель	Материалы		
	ЦКП исх.	ЦКП+ 5% HCl	ЦКП+ 10% HCl
SiO ₂ аморф, % масс.	43,99	50,84	63,21
Уд. поверх. (БЭТ), м ² /г	87,793	93,345	124,467
Объем пор (ВН), см ³ /г	0,226	0,257	0,294
Средний диаметр пор (ВН), нм	6,985	6,474	6,997
Объем пор, см ³ /г	0,224	0,255	0,299

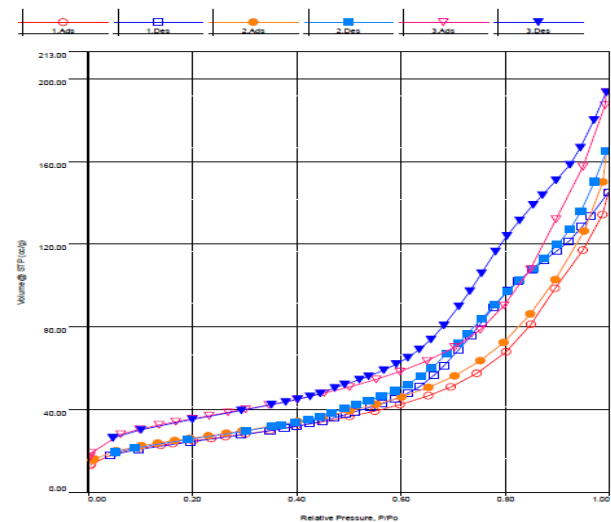


Рис. 1 – Изотермы адсорбции-десорбции: 1 – ЦКП исх.; 2 – ЦКП+5% HCl; 3 – ЦКП+10% HCl

Fig. 1 – Adsorption-desorption isotherms: 1 – ZSR init. sample; 2 – ZSR +5% HCl; 3 – ZSR +10% HCl

Важно отметить, что после обработки ЦКП соляной кислотой, содержание в ее составе аморфного диоксида кремния увеличивается, причем, оно растет с повышением концентрации раствора соляной кислоты (табл.1).

Учитывая, что активность твердофазных компонентов зависит не только от их химического состава и структуры фаз, но и от состояния кристаллической решетки, проведенные исследования изменений структурного состояния ЦКП после химической активации показывают важность изучения твердофазного процесса получения волластонита.

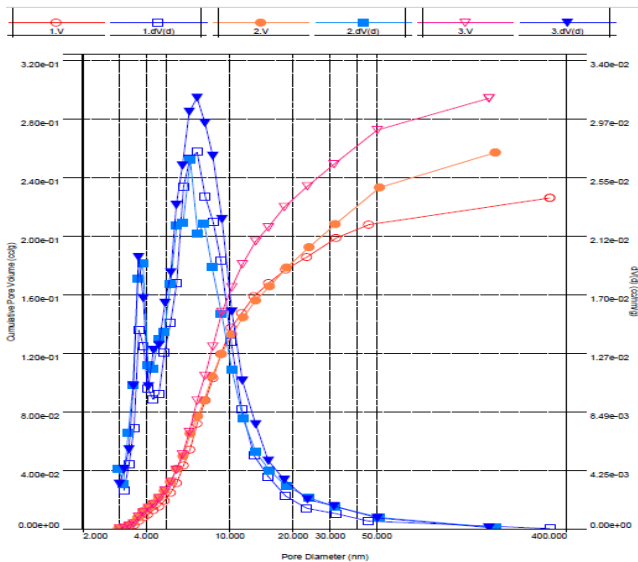


Рис. 2 – Распределение пор по размерам: 1 - ЦКП исх.; 2 – ЦКП+5% HCl; 3 – ЦКП+10% HCl

Fig. 2 – Pore size distribution: 1 – ZSR init. sample; 2 – ZSR +5% HCl; 3 – ZSR +10% HCl

С этой целью были подготовлены пробы и выбраны следующие составы и режимы термической обработки сырьевой шихты:

Таблица 2 - Фазовый состав синтезированных продуктов на основе CaCO₃ и ЦКП, активированной 10% HCl
Table 2 - Phase composition of synthesized products based on CaCO₃ and CCP activated with 10% HCl

Температурно-временной режим синтеза	Фазовый состав получаемого продукта, %						
	Волластонит	Оксид кальция	Ларнит	Кварц	Тридимит	Кристобалит	Псевдоволластонит
1175 °С-1ч	39	8	24	5	-	25	-
1175 °С-2ч	43	6	21	8	-	23	-
1175 °С-3ч	52	4	21	4	-	19	-
1190 °С-1ч	51	7	-	5	-	22	16
1190 °С-2ч	46	4	-	1	20	13	18
1190 °С-3ч	41	2	-	3	12	10	31

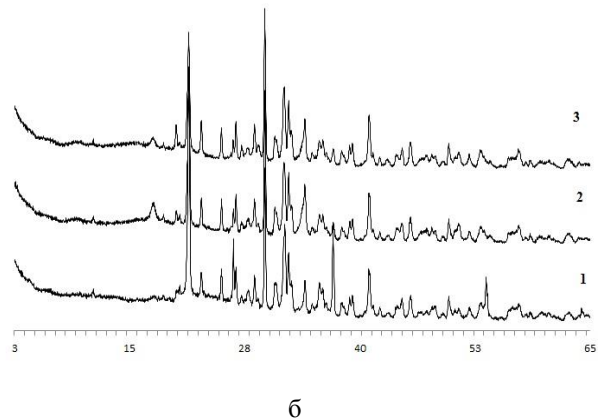
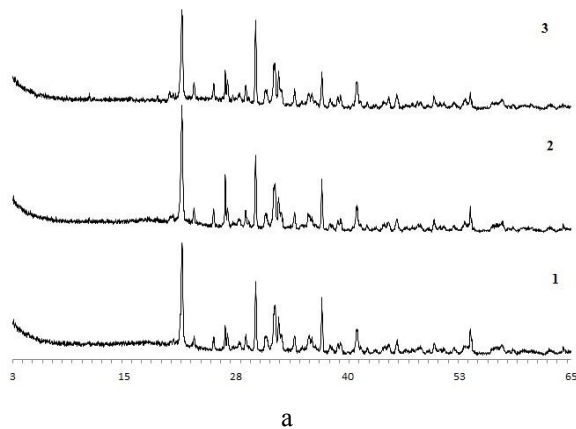


Рис. 3 - Дифрактограммы образцов, обожжённых при 1175 °С (а) и 1190 °С (б) с использованием кислотообработанной ЦКП и кальцита: 1 - 1 час; 2 - 2 часа; 3 - 3 часа
Fig. 3 - Diffractograms of samples fired at 1175 °C (a) and 1190 °C (b) using acid-treated CCP and calcite: 1 - 1 hours; 2 - 2 hours; 3 - 3 hours

- оптимальное соотношение компонентов CaO:SiO₂=0,8.

- нагрев до температур 1175 °С и 1190 °С, с выдержкой 1-3 часа.

Полученные результаты, представленные в табл. 2 и рис. 3, показывают, что при температурах 1175 °С и 1190 °С содержание волластонита в продуктах твердофазного синтеза при применении ЦКП, активированной 10 % HCl, несколько ниже (на 20-25 %), чем в случае не обработанной породы [7].

Это может быть обусловлено тем [12-14], что рост пористости ЦКП при сплавлении компонентов при высоких температурах способен отрицательно влиять на скорость взаимодействия ее с карбонатом кальция по следующим причинам:

- пористость уменьшает плотность и контакт между зернами минералов, что снижает эффективность теплового и массового обмена между их частицами, и уменьшает диффузию компонентов;

- пористая структура породы может приводить к локальному перегреву или охлаждению, ухудшая однородность температурного поля и отрицательно влияя на кинетику протекания реакций в шихте.

Таким образом, высокая пористость может создавать препятствия для эффективного контакта компонентов, снижая скорость взаимодействия при сплавлении при высоких температурах.

Свой вклад вносит, вероятно, и проходящая при этом декарбонизация [15] CaCO_3 , так как выделяющийся углекислый газ на определенной стадии нагрева может механически разрушать формирующиеся кристаллы, если процесс идет слишком быстро.

При использовании оксида кальция, вместо его карбоната, количество волластонита практически не изменяется при использовании обработанной соляной кислотой ЦКП (табл. 2 и 3, рис.3 и 4).

Можно также отметить, идентичную температуру полиморфного превращения волластонита в псевдоволластонит, при обжиге с активированной ЦКП. Это свидетельствует о том, что кислотная активация сама по себе не изменяет температуру фазового превращения.

Однако, более низкий выход волластонита, по сравнению с неактивированной ЦКП, может быть связан не только с пористостью, и, следовательно, недостаточным контактом реагентов, что могло привести к локальным отклонениям от стехиометрии и образованию посторонних фаз.

Таблица 3 - Фазовый состав синтезированных продуктов на основе CaO и ЦКП, активированной 10 % HCl
Table 3 - Phase composition of synthesized products based on CaO and ZSR activated with 10% HCl

Температурно-временной режим синтеза	Фазовый состав получаемого продукта, %						
	Волластонит	Оксид кальция	Ларнит	Кварц	Тридимит	Кристаллит	Псевдоволластонит
1175 °C-1ч	37	9	17	6	-	32	-
1175 °C-2ч	36	8	27	4	-	25	-
1175 °C-3ч	51	7	19	3	-	20	-
1190 °C-1ч	53	7	-	2	-	22	16
1190 °C-2ч	41	8	-	3	5	14	29
1190 °C-3ч	37	7	-	3	8	-	46

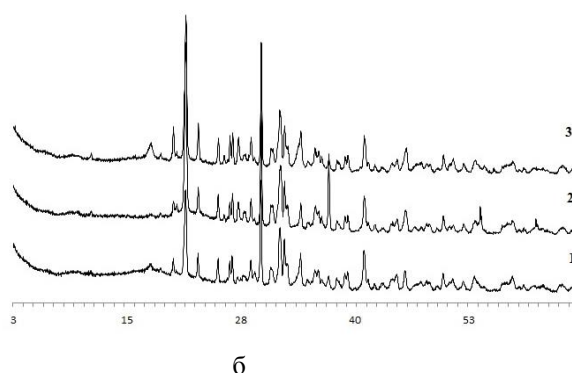
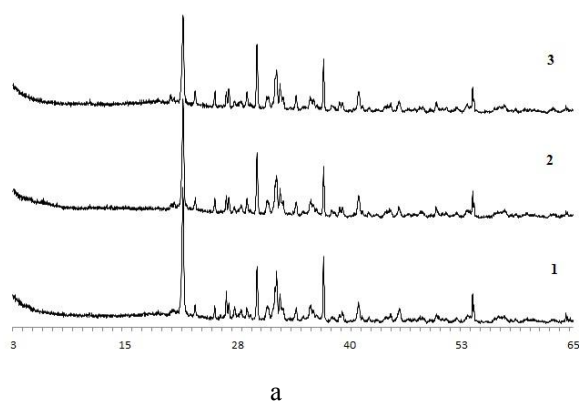


Рис. 4 - Дифрактограммы образцов обожжённых при 1175 °C (а) и 1190 °C (б) с использованием кислотообработанной ЦКП и оксида кальция: 1 - 1 час; 2 - 2 часа; 3 - 3 часа

Fig. 4 - Diffractograms of samples treated at 1175 °C (a) and 1190 °C (b) using acid-treated CCP and calcium oxide: 1 - 1 hours; 2 - 2 hours; 3 - 3 hours

Вероятно, следует регулировать мольное соотношение компонентов, которое из-за активации ЦКП и увеличения в ее составе аморфного диоксида кремния, становится неоптимальным, в результате чего образуются локальные области с неравномерным содержанием одного из ингредиентов. Это приводит к образованию силикатов, богатых кальцием, в областях с высокой концентрацией CaO , а также присутствию свободного кварца в областях с избытком SiO_2 .

Еще одной возможной причиной малого выхода конечного продукта может быть присутствие других элементов, таких, как алюминий и магний, способных изоморфно замещать кальций в кристаллической решетке.

Выводы

Роль пористости ЦКП в процессе получения волластонита на ее основе зависит от температурно-временных условий спекания и состава шихты.

Из полученных результатов следует, что при применении активированной 10% раствором соляной кислоты ЦКП, количество образовавшегося волластонита уменьшается, по сравнению с необработанной цеолитсодержащей породой. Это связано, как с ростом пористости ЦКП, так, возможно, и с неоптимальным мольным соотношением компонентов шихты.

Таким образом, кислотная активация ЦКП при получении волластонита из данной породы, учитывая все энергетические и трудовые затраты, не целесообразна.

Исследования проведены с использованием приборной базы Аналитического исследовательского центра ФГБОУ ВО "Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Литература

1. А.С. Колосова, М.К. Сокольская, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов, *Фундаментальные исследования*, 10-3, 459-465 (2017).
2. А.С. Колосова, М.К. Сокольская, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов, *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 5-1, 245-256 (2018).
3. О.В. Ершова, С.К. Ивановский, Л.В. Чупрова, А.Н. Бахаева, *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 4-1, 14-18. (2015).
4. М.А. Мельниченко, О.В. Ершова, Л.В. Чупрова, *Молодой ученый*, 16, 199-202 (2015).
5. Ю.А. Тунакова, Г.Н. Габдрахманова, В.С. Валиев, О.В. Стоянов, *Вестник Технологического университета*, 27, 1, 47-51 (2024).
6. Г.Г. Исламова. Автореф. дисс. канд. тех. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2012. 20 с.
7. К.А. Мишагин, Е.С. Ямалеева, Е.М. Готлиб, А.И. Хацринов, *Вестник ВГУИТ*, 85, 3, 101-106 (2023).
8. K. Mishagin, E. Gotlib, E. Yamaleeva, A. Sokolova, A. Khatsrinov, *E3S Web of Conferences*, 410, 01001 (2023).
9. К.А. Мишагин, Е.М. Готлиб, Е.С. Ямалеева, В.С. Дутова, *Diagnostics, resource and mechanics of materials and structures*, 2, 28-41 (2025).
10. Д.Р. Шарафиев, А.И. Хацринов, *Вестник технологического университета*, 19, 12, 95-98 (2016)
11. К.А. Мишагин, Е.С. Ямалеева, Е.М. Готлиб, А.И. Хацринов, *Вестник технологического университета*, 25, 6, 73-81 (2022).
12. О.А. Шкода, О.В. Лапшин, *Журнал физической химии*, 97, 10, 1406-1414 (2023).
13. Г.Г. Исламова, Т.З. Лыгина, *Вестник Казанского технологического университета*, 4, 37-40 (2012).
14. Г.Г. Исламова, Т.З. Лыгина, А.М. Губайдуллина, *Вестник Казанского технологического университета*, 8, 257-262 (2010).
15. Д.А. Мирзаев, В.В. Копцев, *Вестник ИГТУ им Носова*, 15, 4, 23-28, (2017).

References

1. A.S. Kolosova, M.K. Sokolskaya, I.A. Vitkalov, A.S. Torlova, E.S. Pikalov, *Fundamental Research*, 10-3, 459-465 (2017).
2. A.S. Kolosova, M.K. Sokolskaya, I.A. Vitkalov, A.S. Torlova, E.S. Pikalov, *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 5-1, 245-256 (2018)
3. O.V. Ershova, S.K. Ivanovsky, L.V. Chuprova, A.N. Bakhaeva, *International Journal of Applied Fundamental Research*, 4-1, 14-18. (2015)
4. M.A. Melnichenko, O.V. Ershova, L.V. Chuprova, *Young Scientist*, 16, 199-202 (2015)
5. Yu. A. Tunakova, G. N. Gabdrakhmanova, V. S. Valiev, O. V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, 27, 1, 47-51 (2024).
6. G.G. Islamova. Abstract of Cand. Sci. (Eng.) Dissertation, Kazan National Research Technological University, Kazan, 2012. 20 p.
7. K.A. Mishagin, E.S. Yamaleeva, E.M. Gotlib, A.I. Khatsrinov, *VSUET Bulletin*, 85, 3, 101-106 (2023)
8. K. Mishagin, E. Gotlib, E. Yamaleeva, A. Sokolova, A. Khatsrinov, *E3S Web of Conferences*, 410, 01001 (2023)
9. K.A. Mishagin, E.M. Gotlib, E.S. Yamaleeva, V.S. Dutova, *Diagnostics, Resource, and Mechanics of Materials and Structures*, 2, 28–41 (2025)
10. D.R. Sharafiev, A.I. Khatsrinov, *Herald of Technological University*, 19, 12, 95–98 (2016)
11. K.A. Mishagin, E.S. Yamaleeva, E.M. Gotlib, A.I. Khatsrinov, *Herald of Technological University*, 25, 6, 73–81 (2022)
12. O. A. Shkoda, O. V. Lapshin, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 97, 10, 1406-1414 (2023)
13. G. G. Islamova, T. Z. Lygina, *Herald of Kazan Technological University*, 4, 37-40 (2012)
14. G. G. Islamova, T. Z. Lygina, A. M. Gubaydullina, *Herald of Kazan Technological University*, 8, 257-262 (2010)
15. D. A. Mirzaev, V. V. Koptsev, *Bulletin of Nosov Moscow State Technical University*, 15, 4, 23-28, (2017)

© **К. А. Мишагин** – инженер 1 категории, лаборатория 620, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия, mishagin_kirill@mail.ru; **Е. С. Ямалеева** – доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры Медицинской инженерии, КНИТУ, curls888@yandex.ru; **Е. М. Готлиб** – доктор технических наук, профессор кафедры Технологии синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, egotlib@yandex.ru.

© **К. А. Mishagin** – 1st category Engineer, Laboratory 620, All Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Scientific Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia, mishagin_kirill@mail.ru; **E. S. Yamaleeva** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the Department of Medical Engineering, KNRTU, curls888@yandex.ru; **E. M. Gotlib** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor in the Department of Synthetic Rubber Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, egotlib@yandex.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 01.03.26.

Дата принятия рукописи в печать – 14.04.26.