

Received: 31.01.2025

Revised: 24.04.2025

Accepted: 25.04.2025

DOI: 10.17804/2410-9908.2025.2.028-041

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE PRODUCTION OF CALCIUM SILICATE FROM ZEOLITE-SILICA ROCK

K. A. Mishagin^{1, a}, E. M. Gotlib^{2, b}, E. S. Yamaleeva^{3, c}, and V. S. Dutova^{4, d, *}

¹National Research Center “Kurchatov Institute” – VIAM,
17 Radio St., Moscow, 105005, Russia

²Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev –
KAI (Department of Synthetic Rubber Technology), 10 Karla Marksa St., Kazan, Tatarstan Rep., 420111, Russia

³Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev –
KAI (Department of Medical Engineering), 10 Karla Marksa St., Kazan, Tatarstan Rep., 420111, Russia

⁴Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI (Department of Materials Science,
Welding, and Industrial Safety), 10 Karla Marksa St., Kazan, Tatarstan Rep., 420111, Russia

^a  <https://orcid.org/0000-0002-8503-9312>  mishagin_kirill@mail.ru;

^b  <https://orcid.org/0000-0003-2318-7333>  egotlib@yandex.ru;

^c  <https://orcid.org/0000-0002-5754-205X>  curls888@yandex.ru;

^d  <https://orcid.org/0009-0007-4907-0359>  vary43791@yandex.ru

*Corresponding author. Email: vary43791@yandex.ru

Address for correspondence: ul. Zalesnaya, 2a, 124, Kazan, 420076, Russia
Tel.: +7 (917) 245-8535

Phase transformations in the *zeolite-containing rock – calcite* system during the synthesis of wollastonite in a temperature range of 800 to 1200 °C are studied. The components were mixed in a CaO/SiO₂ ratio of 0.7, and then, in order to increase the contact area of the phases, grinding was performed in a Fritsch Pulverisette 5/2 planetary mill for 5 min at 200 rpm. Solid-phase synthesis was carried out in SNOL 1100/7.2 and Nabertherm LH 120/13 muffle furnaces at temperatures ranging from 800 to 1200 °C with intervals of 50 °C and an isothermal holding time of 1 to 4 h. The phase composition of the component firing products is quantitatively evaluated by quantitative X-ray analysis. The process of wollastonite formation proves to begin at temperatures ranging between 800 and 900 °C. A smooth growth of calcium metasilicate content continues up to 1100 °C, and wollastonite becomes the main product at this temperature. The maximum yield of wollastonite (81%) is reached at 1175 °C isothermal holding for 3 hours. The temperature of phase transition from β- to α-wollastonite has been experimentally found to be 1190 °C.

Keywords: zeolite-silica rock, wollastonite, calcium silicate, phase formation, X-ray analysis, solid-phase synthesis

References

1. Akatyeva, L.V. *Razvitie khimiko-tehnologicheskikh osnov protsessov pererabotki syria dlya polucheniya silikatov kaltsiya i kompozitsionnykh materialov* [Development of the Chemical and Technological Foundations of Raw Materials Processing for the Production of Calcium Silicates and Composite Materials: Doctoral Thesis]. Moscow, 2014, 328 p. (In Russian).
2. Belyankin, D.S., Lapin, V.V., and Toropov, N.A. *Fiziko-khimicheskie sistemy silikatnoy tekhnologii* [Physicochemical Systems of Silicate Technology]. Promstroizdat Publ., Moscow, 1954, 372 p. (In Russian).

3. Islamova, G.G. *Tekhnologiya sinteticheskogo wollastonita iz prirodnnykh kaltsyi- i kremniysoderzhashchikh soedineniy* [Technology of Synthetic Wollastonite Derived from Natural Calcium- and Silicon-Containing Compounds: Synopsis of Candidate Thesis]. Kazan, 2012, 20 p. (In Russian).
4. Kukolev, G.V. *Khimiya kremniya i fizicheskaya khimiya silikatov* [Chemistry of Silicium and Physical Chemistry of Silicates]. Vysshaya Shkola Publ., Moscow, 1966, 463 p. (In Russian).
5. Mishagin, K.A., Tverdov, I.D., Gotlib, E.M., Yamaleeva, E.S., and Khatsrinov, A.I. Research of natural domestic raw materials for the production of silicate fillers. *Yuzhno-Sibirskiy Nauchnyi Vestnik*, 2022, 3 (43), 67–73. (In Russian).
6. Emrulloğlu, S.B., Emrulloğlu, C.B., and Emrulloğlu, Ö.F. Syntetic wollastonite production from raw and tailing materials. *Key Engineering Materials*, 2004, 264–268, 2485–2488. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.2485.
7. Islamova, G.G., Lygina, T.Z., and Gubajdullina, A.M. Researches of kinetics and mechanism of solid-phase synthesis of calcium silicates. In: *XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*, Kazan, Russian Federation, June 29–July 3, 2009: Abstracts in Two Volumes, Kazan, 2009, pp. 391.
8. Kartal, A. and Akpınar, S. Synthesis of wollastonite by using various raw materials. *Key Engineering Materials*, 2004, 264–268, 2469–2472. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.264-268.2469.

Подана в журнал: 31.01.2025

УДК 620.18:620.19

DOI: 10.17804/2410-9908.2025.2.028-041

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ЦЕОЛИТ-КРЕМНИСТОЙ ПОРОДЫ

К. А. Мишагин^{1, а}, Е. М. Готлиб^{2, б}, Е. С. Ямалеева^{3, в}, В. С. Дутова^{4, г, *}

¹Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
ул. Радио, д. 17, Москва, 105005, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ»,
кафедра технологии синтетического каучука,
ул. Карла Маркса, д. 10, Казань, Республика Татарстан, 420111, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ»,
кафедра медицинской инженерии,
ул. Карла Маркса, д. 10, Казань, Республика Татарстан, 420111, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ»,
кафедра материаловедения, сварки и производственной безопасности,
ул. Карла Маркса, д. 10, Казань, Республика Татарстан, 420111, Россия

^а  <https://orcid.org/0000-0002-8503-9312>  mishagin_kirill@mail.ru;

^б  <https://orcid.org/0000-0003-2318-7333>  egotlib@yandex.ru;

^в  <https://orcid.org/0000-0002-5754-205X>  curls888@yandex.ru;

^г  <https://orcid.org/0009-0007-4907-0359>  vary43791@yandex.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: vary43791@yandex.ru
Адрес для переписки: ул. Залесная, 2а, 124, Казань, 420076, Россия
Тел.: +7 (917) 245-85-35

Изучены фазовые превращения в системе «цеолитсодержащая порода – кальцит» при синтезе волластонита в интервале температур 800–1200 °С. Компоненты смешивали в соотношении CaO/SiO₂ 0,7, после чего для увеличения площади контакта фаз был произведен помол в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5/2 в течение 5 минут при 200 об/мин. Твердофазный синтез проводили в муфельных печах SNOL 7,2/1100 и Nabertherm LH 120/13 при температурах от 800 до 1200 °С с интервалами в 50 °С и изотермической выдержкой в течение 1–4 ч. Количественная оценка фазового состава продуктов обжига компонентов проводилась методом рентгенографического количественного анализа. Установлено, что процесс образования волластонита начинается в интервале температур 800–900 °С. Плавный рост содержания метасиликата кальция продолжается до 1100 °С, и при этой температуре волластонит становится основным продуктом. Максимальный выход волластонита (81 %) достигается в процессе изотермической выдержки при температуре 1175 °С в течение 3 часов. Опытным путем установлена температура фазового перехода β-волластонита в α-волластонит, которая составляет 1190 °С.

Ключевые слова: цеолит-кремнистая порода, волластонит, силикат кальция, фазообразование, рентгенографический анализ, твердофазный синтез

1. Введение

В настоящее время высокотемпературный синтез кальциевых силикатов осуществляется [3] в области 900–1400 °С. Такой широкий диапазон температур обусловлен не только различными методами получения (кристаллизация из расплава, твердофазный синтез), но и различием в минералогическом составе исходных реагентов, применением в ряде случаев инициаторов направленного синтеза и плавней [7].

Важно отметить, что основным условием протекания твердофазных реакций является наличие массообмена между реагирующими твердыми веществами за счет процесса диффузии. Как известно [8], процесс взаимодействия оксида кремния с карбонатом кальция начинается при температурах 700–800 °С, а процесс перехода β -волластонита в α -волластонит происходит в интервале 1000–1260 °С.

Наличие примесей, фазовый состав исходных компонентов, содержание аморфного кремнезема, а также время реакции существенно влияют на процесс образования кальциевых силикатов в указанных температурных промежутках [1].

Особый интерес представляет получение синтетического волластонита из ранее не использовавшихся видов отечественного ископаемого сырья, в частности цеолитсодержащей кремнистой породы (ЦКП) Татарско-Шатрашанского месторождения, определенные пласты которой содержат большие количества аморфного диоксида кремния.

В связи с этим целью нашей работы было изучение фазовых превращений в процессе твердофазного синтеза волластонита из кальцита и цеолитсодержащей кремнистой породы в зависимости от температуры реакции и времени изотермической выдержки.

2. Экспериментальная часть

В данной работе использованы следующие сырьевые компоненты:

- кальцит – мука известняковая (доломитовая), ГОСТ 14050–93;
- цеолитсодержащая кремнистая порода (ЦКП) Татарско-Шатрашанского месторождения.

Характеристики этих исходных материалов были изучены нами в предыдущих исследованиях [6].

Компоненты смешивали в соотношении CaO/SiO_2 0,7, после чего для увеличения площади контакта фаз был произведен помол в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5/2 в течение 5 минут при 200 об/мин.

Твердофазный синтез проводился в муфельных печах SNOL 7,2/1100 и Nabertherm LH 120/13 в температурных интервалах 800–1200 °С с интервалами в 50 °С и выдержкой 1–4 часа.

Рентгенографический количественный анализ проводили с применением дифрактометра Rigaku SmartLab со следующими параметрами съемки: угловой интервал 2θ – 3–65°, шаг сканирования – 0,02, экспозиция – 1 секунда в точке. Погрешность определения содержания фаз составляет 5 %.

Этот метод использовали для количественной оценки фазового состава продуктов обжига компонентов.

3. Результаты и обсуждение

Изучение процесса фазообразования при получении волластонита из ЦКП позволяет более детально понять механизм этого процесса, определить начало образования кальциевых силикатов и оптимизировать условия их синтеза.

Результаты, полученные при обжиге шихты при температуре 800 °С и изотермической выдержке в течение 4 часов, представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Установлено, что при температуре 800 °С в системе «кальцит – цеолит-кремнистая порода» еще не происходит образование силикатов кальция, в то же время наблюдаются полное разложение кальцита и полиморфные превращения тридимита, кристобалита и кварца.

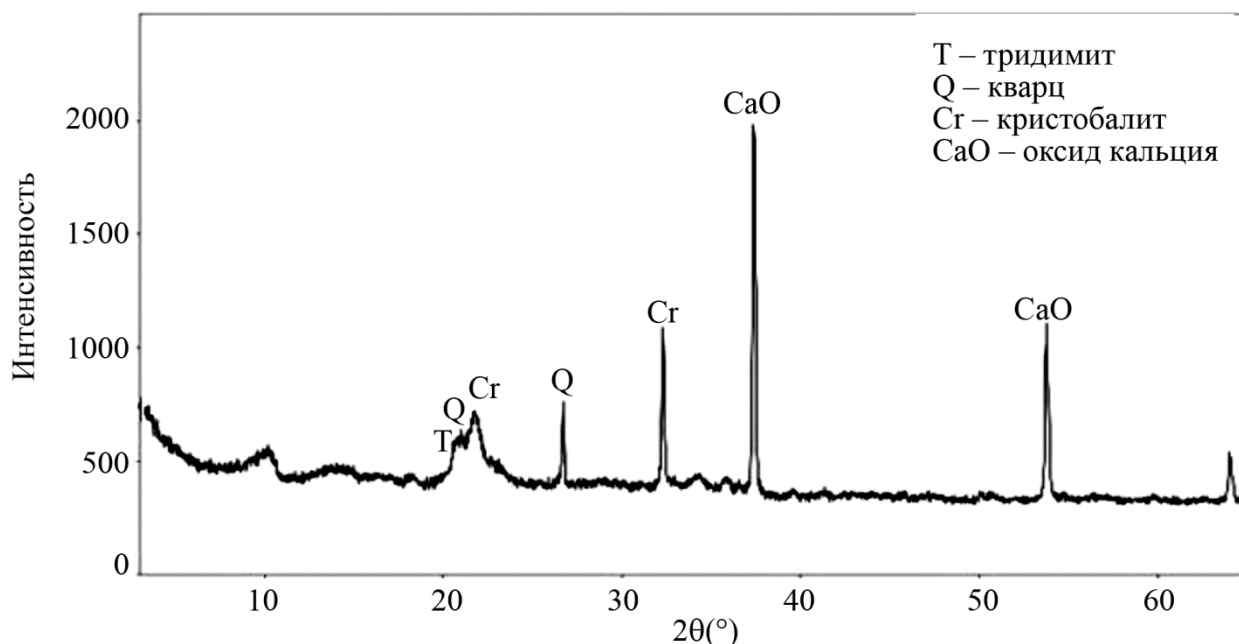


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов синтеза при 800 °С в течение 4 часов с применением цеолит-кремнистой породы и кальцита

Таблица 1

Фазовый состав продуктов взаимодействия ЦКП и кальцита при 800 °С в течение 4 ч

Параметры режима обжига (температура, время)	Фазовый состав, %			
	Оксид кальция	Кварц	Кристобалит	Тридимит
800 °С, 4 ч	48	10	15	27

Ввиду недостаточности 800 °С для получения волластонита проводили обжиг шихты при температурах от 900 °С с поэтапным увеличением температуры на 50 °С.

Таблица 2

Фазовый состав продуктов синтеза при 900 °С в течение 1–4 часов

Время обжига, ч	Фазовый состав, %					
	Волластонит	Ларнит	Оксид кальция	Тридимит	Кварц	Кристобалит
4	24	3	22	36	6	10
3	26	2	35	15	11	12
2	26	3	35	12	9	15
1	22	1	45	6	10	16

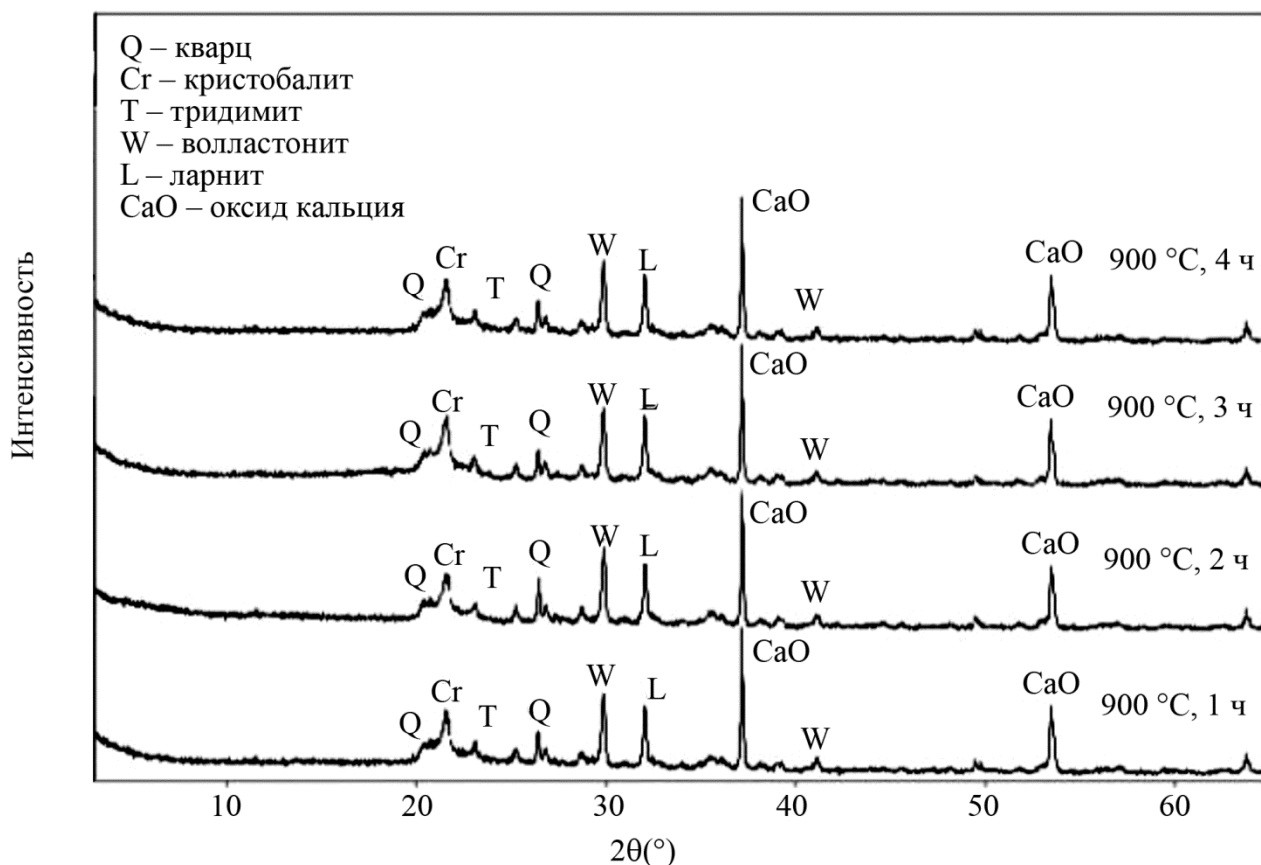
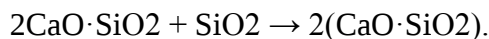


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов синтеза при 900 °С в течение 1–4 часов с применением цеолит-кремнистой породы и кальцита

Изучение состава полученных при температурах 900–1200 °С продуктов твердофазного синтеза (табл. 2 и рис. 2) методом рентгенографического количественного анализа показало, что при температуре 900 °С процесс образования кальциевых силикатов (волластонита и ларнита) только начинается, и содержание волластонита не превышает 26 %.

Также следует заметить, что общее количество ларнита предельно мало, что говорит о том, что практически весь образовавшийся ларнит превратился в волластонит, процесс образования которого протекает по следующей схеме [4, 5]:



Большое количество непрореагировавших оксидов кремния и кальция свидетельствует о необходимости дальнейшего повышения температуры обжига с целью интенсификации процесса получения волластонита.

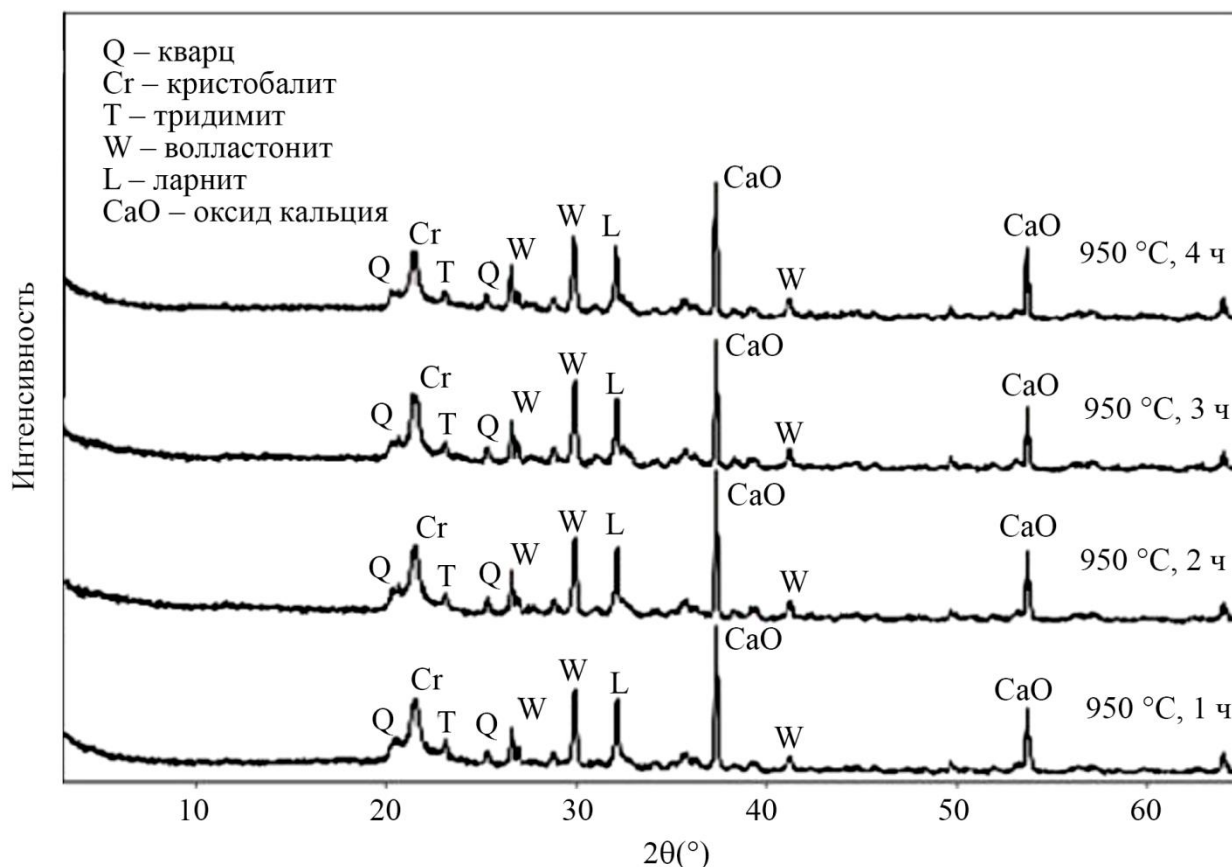


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов синтеза при 950 °С в течение 1–4 часов

Таблица 3

Фазовый состав продуктов синтеза из цеолит-кремнистой породы и кальцита при 950 °С в течение 1–4 часов

Время обжига, ч	Фазовый состав, %					
	Волластонит	Ларнит	Оксид кальция	Тридимит	Кварц	Кристобалит
4	33	2	24	15	10	16
3	32	3	24	17	7	18
2	29	2	22	23	7	17
1	25	9	18	33	5	10

Увеличение температуры синтеза до 950 °С повышает выход волластонита до 33 % с одновременным уменьшением количества непрореагировавшего оксида кальция.

Важно отметить, что количество образовавшегося волластонита при 950 °С в течение одного часа примерно равно этому же количеству при температуре 900 °С и выдержке в течение 4 часов.

Можно заметить, что с ростом температуры сохраняется тенденция постепенного увеличения выхода CaSiO_3 , но если вначале она была более интенсивной, то в данном температурном промежутке видно замедление процесса.

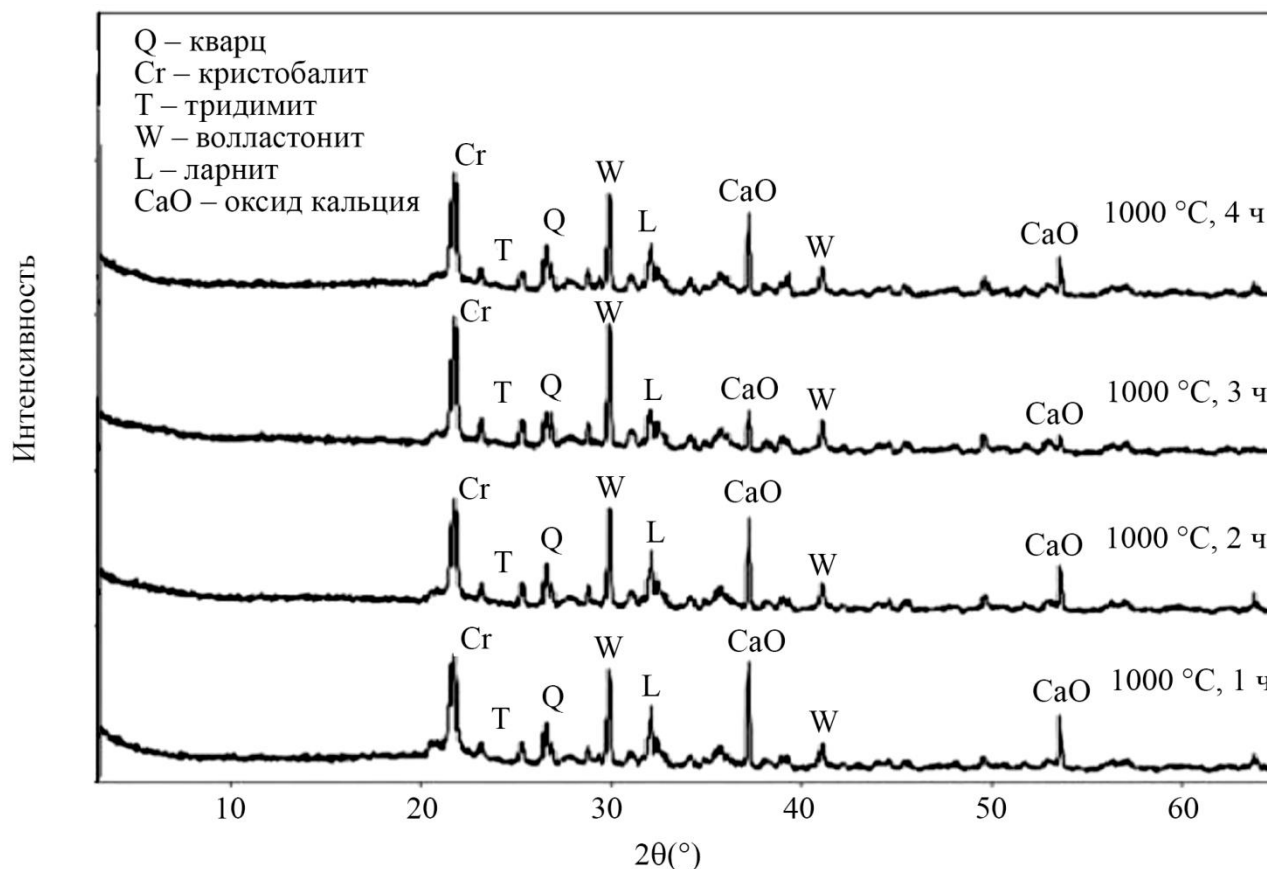


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов синтеза при 1000 °C в течение 1–4 часов

Таблица 4

Фазовый состав продуктов синтеза при 1000 °C в течение 1–4 часов с применением цеолит-кремнистой породы и кальция

Время обжига, ч	Фазовый состав, %					
	Волластонит	Ларнит	Оксид кальция	Тридимит	Кварц	Кристобалит
4	38	16	13	7	6	20
3	37	14	15	12	8	13
2	36	15	17	12	7	12
1	32	10	21	10	10	17

Это обусловлено более низкой скоростью реакции взаимодействия кристаллического кремнезема с CaO по сравнению с его аморфной модификацией, а также отсутствием активных полиморфных превращений кремнезема.

Согласно публикации [2], реакции в твердом состоянии, например, кварца, тридимита и кристобалита с окисью кальция, протекают наиболее интенсивно при температурах полиморфных превращений.

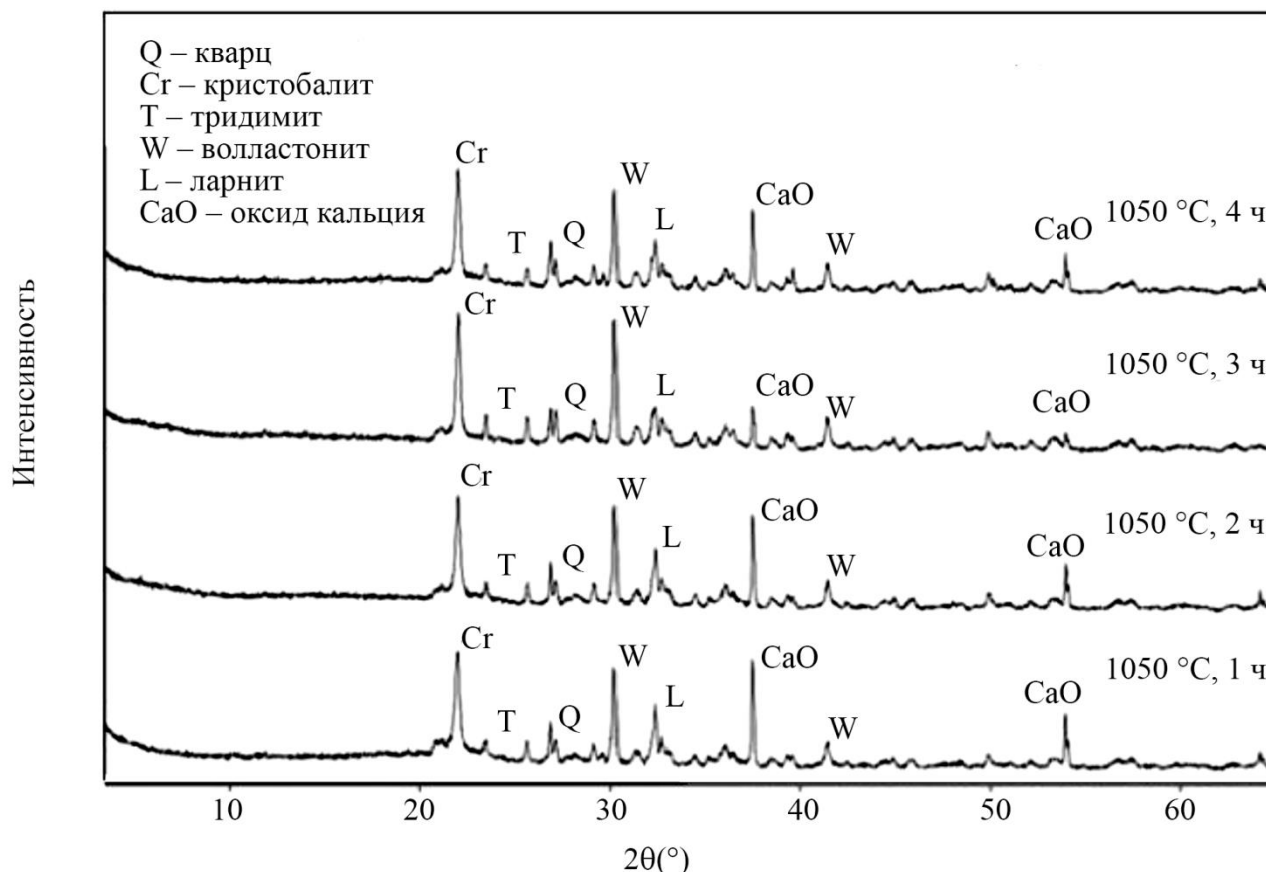


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов синтеза при 1050 °C в течение 1–4 часов

Таблица 5

Фазовый состав продуктов синтеза ЦКП и кальцита при 1050 °C в течение 1–4 часов

Время обжига, ч	Фазовый состав, %					
	Волластонит	Ларнит	Оксид кальция	Тридимит	Кварц	Кристобалит
4	42	17	9	2	7	23
3	40	21	11	5	4	19
2	39	8	12	12	6	24
1	36	11	14	13	6	20

Низкая скорость синтеза волластонита характерна также и для температурного диапазона 900–1050 °C, что связано с процессами, описанными выше. Увеличение температуры обжига на 50 °C способствует увеличению выхода конечного продукта в среднем на 5–7 %.

Максимальное содержание метасиликата кальция при 1050 °C достигло 42 %. Одновременно фиксируется значительное возрастание образования ларнита (до 21 %), из которого впоследствии получается волластонит.

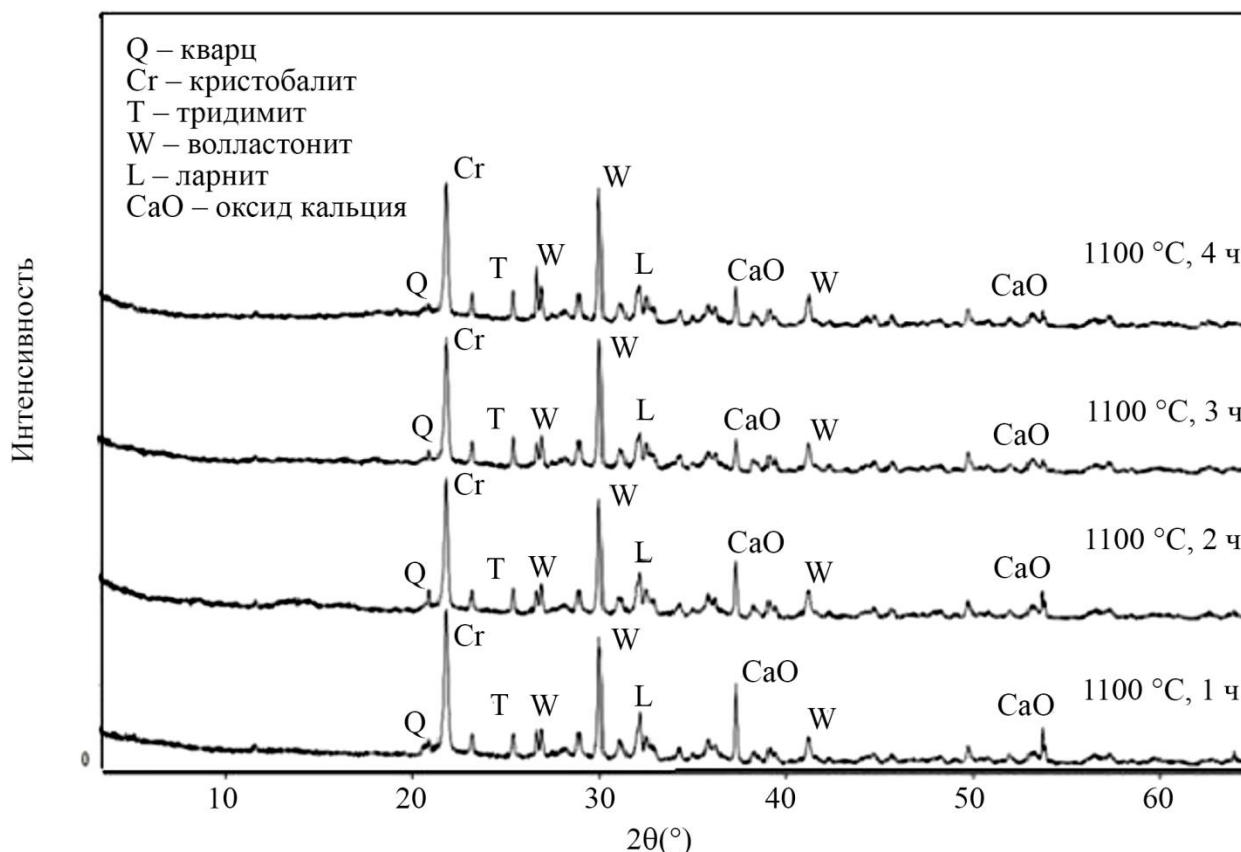


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов синтеза при 1100 °С в течение 1–4 часов

Таблица 6

Фазовый состав продуктов синтеза ЦКП и кальцита при 1100 °С в течение 1–4 часов

Время обжига, ч	Фазовый состав, %					
	Волластонит	Ларнит	Оксид кальция	Тридимит	Кварц	Кристаллит
4	55	11	4	1	7	23
3	56	10	3	1	4	26
2	48	13	6	-	4	26
1	46	13	8	1	4	28

При температуре синтеза 1100 °С волластонит становится преобладающей фазой, содержание целевого продукта превышает 50 %. Одновременно продолжают образовываться ларнит и полиморфные переходы из кварца в кристаллит.

Следовательно, происходит интенсификация процесса образования метасиликата кальция вследствие высокотемпературного спекания и, соответственно, ускорения процесса диффузии, который включает в себя как внутреннюю диффузию через кристаллическую решетку зерен, так и поверхностную диффузию.

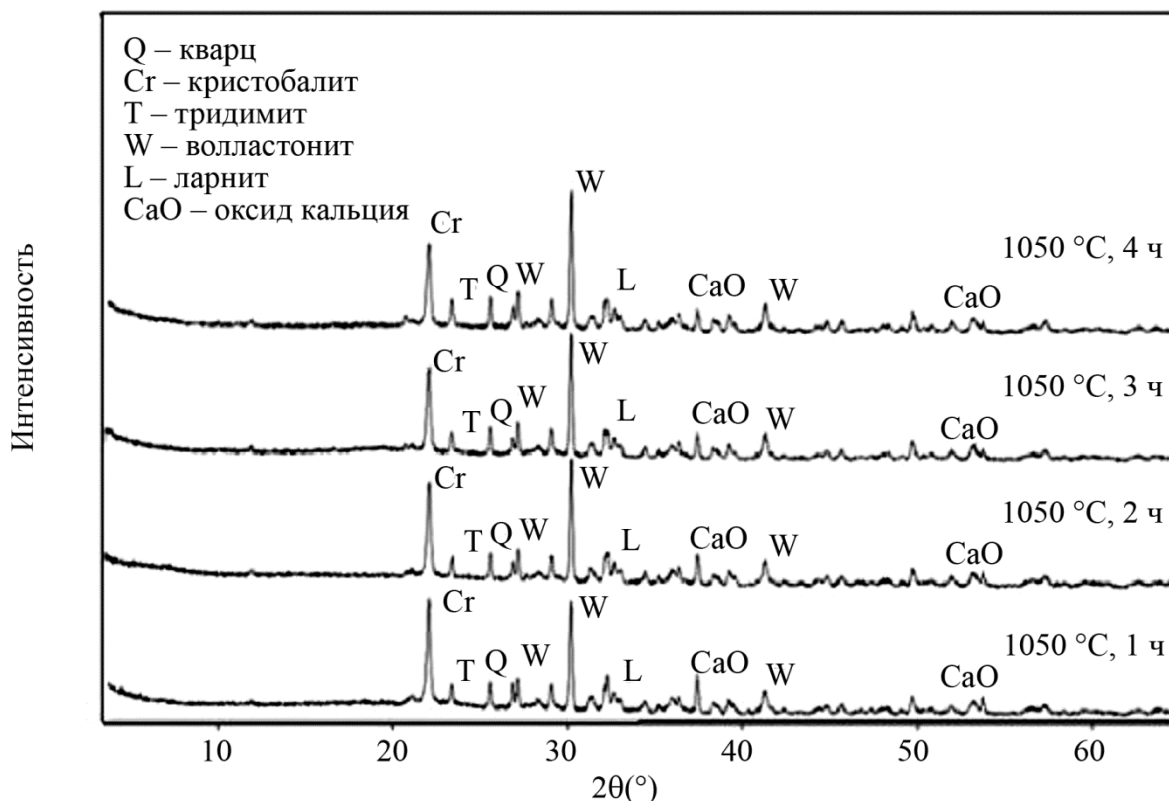


Рис. 7. Дифрактограммы продуктов синтеза при 1150 °С в течение 1–4 часов

Таблица 7

Фазовый состав продуктов синтеза ЦКП и кальцита при 1150 °С в течение 1–4 часов

Время обжига, ч	Фазовый состав, %					
	Волластонит	Ларнит	Оксид кальция	Тридимит	Кварц	Кристаллит
4	66	6	3	3	4	17
3	64	12	3	1	3	17
2	59	12	4	2	3	21
1	56	10	4	2	4	23

В процессе выдержки в течение 4 часов при температуре 1150 °С содержание волластонита повышается на 10 % по сравнению с выдержкой в течение одного часа.

Продолжается взаимодействие оксида кальция с кремнеземом, а также образование метасиликата кальция из двухкальциевого силиката (ларнита).

В тоже время, остается существенное количество непрореагировавшего кремнезема, что указывает на возможность регулирования молярного соотношения исходных компонентов с целью получения повышенного выхода волластонита.

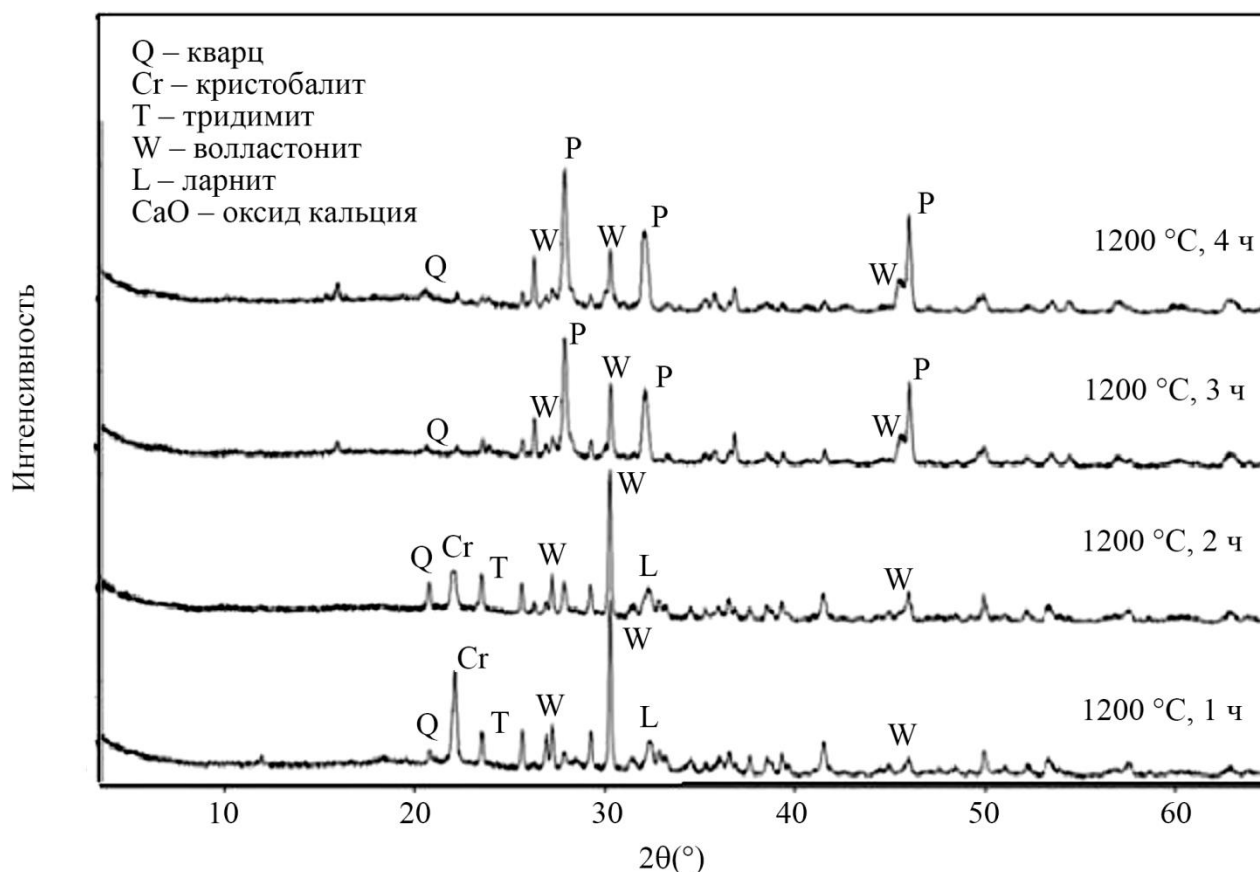


Рис. 8. Дифрактограммы продуктов синтеза при 1200 °C в течение 1–4 часов

Таблица 8

Фазовый состав продуктов синтеза ЦКП и кальцита при 1200 °C в течение 1–4 часов

Время обжига, ч	Фазовый состав, %					
	Волластонит	Ларнит	Псевдоволластонит	Тридимит	Кварц	Кристаллит
4	26	-	72	–	2	–
3	27	1	70	–	2	–
2	59	12	14	9	2	4
1	53	15	14	2	4	12

Повышение температуры синтеза до 1200 °C приводит к образованию псевдоволластонита – аллотропной модификации волластонита, являющейся нежелательным компонентом. Твердофазная реакция происходит крайне быстро, и уже при выдержке в 3 ч псевдоволластонит становится основным компонентом в полученном продукте. Вследствие этого дальнейшее повышение температуры синтеза является нецелесообразным.

Обобщив полученные результаты, мы построили график изменения процентного содержания волластонита в продукте синтеза в зависимости от температуры и времени выдержки (рис. 9).

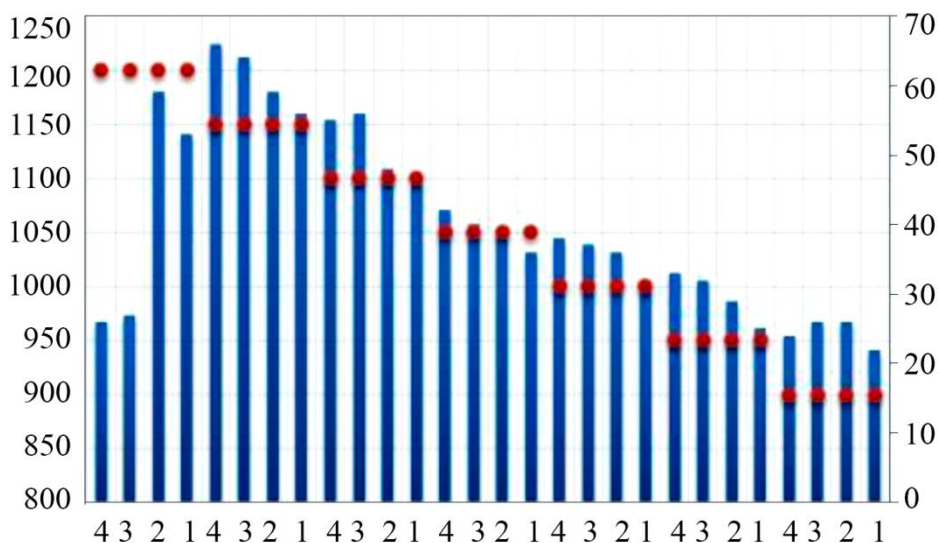


Рис. 9. График зависимости содержания волластонита от температуры и времени синтеза ЦКП и кальцита

При температурах синтеза 900–1050 °C наблюдается незначительное содержание волластонита из-за большого количества непрореагировавших оксидов. По мере увеличения температуры твердофазной реакции волластонит становится преобладающей фазой, и максимальное содержание его (66 %) достигается в процессе изотермической выдержки при 1150 °C в течение 4 часов.

Для более точного определения оптимальной температуры синтеза дополнительно произведено получение волластонита при температурах 1175 и 1190 °C в течение 1–3 часов (результаты анализа минералогического состава приведены в табл. 9).

Таблица 9

Фазовый состав продуктов синтеза ЦКП и кальцита при 1175 и 1190 °C в течение 1–3 ч

Температура и время обжига	Фазовый состав, %					
	Волластонит	Ларнит	Псевдоволластонит	Тридимит	Кварц	Кристобалит
1175 °C, 3 ч	81	2	–	4	3	10
1175 °C, 2 ч	80	2	–	–	3	15
1175 °C, 1 ч	74	3	–	4	3	16
1190 °C, 3 ч	63	–	14	–	2	11
1190 °C, 2 ч	70	–	12	2	4	12
1190 °C, 1 ч	73	–	12	1	4	10

Анализ показал, что при температуре 1175 °C еще продолжается процесс образования волластонита из ларнита, который не был завершен. При 1190 °C уже наблюдается образование псевдоволластонита и, соответственно, понижение содержания β-волластонита.

4. Заключение и выводы

Обобщая полученные экспериментальные данные по анализу процесса образования волластонита на основе цеолит-кремнистой породы, установили, что температура и длительность синтеза оказывают существенное влияние на выход целевого продукта. Процесс обра-

зования волластонита начинается в интервале температур 800–900 °С. Плавный рост содержания метасиликата кальция продолжается до 1100 °С, и при этой температуре волластонит становится основным продуктом.

Кроме того, опытным путем установлена температура фазового перехода β -волластонита в α -волластонит, которая составляет 1190 °С.

Максимальный выход волластонита (81 %) достигается в процессе изотермической выдержки при 1175 °С в течение 3 часов.

Литература

1. Акатьева Л. В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.11. – Москва, 2014. – 328 с.
2. Белянкин Д. С., Лапин В. В., Торопов Н. А. Физико-химические системы силикатной технологии / под. ред. Н. А. Торопова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Промстройиздат, 1954. – 372 с.
3. Исламова Г. Г. Технология синтетического волластонита из природных кальций- и кремнийсодержащих соединений : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01. – Казань, 2012. – 20 с.
4. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов : учебник для вузов. – М. : Высшая школа, 1966. – 463 с.
5. Исследование природного отечественного сырья для получения силикатных наполнителей / К. А. Мишагин, И. Д. Твердов, Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева, А. И. Хацринов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. – № 3 (43). – С. 67–73.
6. Emrulloğlu S. B., Emrulloğlu C. B., Emrulloğlu Ö. F. Syntetic wollastonite production from raw and tailing materials // Key Engineering Materials. – 2004. – Vol. 264–268. – P. 2485–2488. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.2485.
7. Islamova G. G., Lygina T. Z., Gubajdullina A. M. Researches of kinetics and mechanism of solid-phase synthesis of calcium silicates // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, Russian Federation, June 29–July 3, 2009 : abstracts. – Kazan, 2009. – P. 391.
8. Kartal A., Akpinar S. Synthesis of wollastonite by using various raw materials // Key Engineering Materials, – 2004. – Vols. 264–268. – P. 2469–2472. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.264-268.2469.