

На правах рукописи

**Ярусова Софья Борисовна**

**СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
СИСТЕМАХ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.04 — физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Владивосток – 2010

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ,  
доктор технических наук, профессор  
**Гордиенко Павел Сергеевич**  
(зав. лаб. защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Чернов Борис Борисович**  
(зав. каф. химии и экологии Морского государственного университета им. адм. Г.И. Невельского)  
доктор химических наук  
**Медков Михаил Азарьевич**  
(зав. лаб. переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН)

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Защита состоится 25 февраля 2010 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан 20 января 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность исследования.** Среди всего многообразия силикатов наибольший практический интерес представляют силикаты  $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2$  и гидросиликаты  $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$  кальция. Силикаты кальция различного состава и структуры нашли широкое применение при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод. В ряде случаев они являются высококачественными заменителями талька, каолина, мела, диоксида титана.

В последние годы особое внимание уделяется разработке оптимальных способов синтеза и изучению возможностей практического применения таких силикатов кальция, как волластонит  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$  и ксонотлит  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ , который является промежуточным продуктом гидротермального синтеза волластонита. Это обусловлено ценными физико-химическими, физико-механическими, термическими свойствами ксонотлита и волластонита и разнообразием минерального сырья, являющегося потенциальным источником для их получения. Кроме того, в России за годы работы различных промышленных предприятий накоплены миллионы тонн практически не перерабатываемых отходов на основе кремния и кальция. До начала 90-х гг. существовала программа Государственного комитета по науке и технике, которая предусматривала проведение исследований по способам утилизации таких отходов. В последующие годы исследования, посвященные «силикатной проблеме», не проводились.

В настоящее время существует большое количество способов получения силикатов кальция из различных кальций- и кремнийсодержащих соединений: расплавные методы получения волластонита, гидротермальный (автоклавный) синтез гидросиликатов кальция, синтез путём прямых твердофазных реакций при повышенных температурах. Наиболее перспективным способом получения силикатов кальция является синтез, основанный на взаимодействии исходных компонентов в водной среде при обычных условиях (температуре  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013\cdot 10^5$  Па). Следует отметить, что процессы формирования, фазовый и элементный состав, физико-химические свойства силикатов кальция, синтезируемых в различных системах при обычных условиях, остаются

малоизученными. Поэтому проблема разработки и оптимизации процессов синтеза гидросиликатов кальция и волластонита из доступного сырья является актуальной.

**Целью** настоящей работы является исследование процессов синтеза, кинетики формирования, химического, фазового составов и физико-химических свойств силикатов кальция в многокомпонентных системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ .

В рамках поставленной цели были определены следующие **задачи**:

- синтез силикатов кальция в системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при обычных условиях (температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па);

- использование отходов переработки бор- и фторсодержащего минерального сырья для синтеза силикатов кальция в системах  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ;

- изучение химического, фазового состава, морфологии и термического поведения силикатов кальция, синтезированных в системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ;

- разработка методики определения кинетики формирования силикатов кальция;

- исследование оптических свойств силикатов кальция.

Для решения поставленных задач применены различные методы исследования: химический, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный и термогравиметрический анализы, инфракрасная, рентгенофотоэлектронная, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия, оптическая спектрометрия.

**Научная новизна** исследования определяется следующими положениями:

- исследованы закономерности формирования, химический, фазовый состав, морфология и термическое поведение силикатов кальция в системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при обычных условиях (температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па);

- разработан низкотемпературный безавтоклавный способ получения гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты (борогипса) в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ;

- показана возможность использования аморфного кремнезёма (побочного продукта при комплексной переработке необогащённого флюоритсодержащего сырья и фторсодержащих техногенных отходов) для синтеза силикатов кальция в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ;

- впервые изучена кинетика формирования силикатных структур в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при обычных условиях;

- исследованы оптические свойства и показана возможность применения силикатов кальция, синтезированных в системе  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , в производстве композиционных материалов.

**Практическая значимость** настоящей работы:

- полученные знания о составе и некоторых физико-химических свойствах гидросиликатов кальция, образующихся в многокомпонентных водных системах ( $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ), позволят обосновать оптимальные технологические условия их получения и создания на их основе материалов с заданными свойствами;

- полученные данные по кинетике и условиям формирования силикатов кальция являются основой для разработки промышленных технологических параметров при синтезе силикатов кальция в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ;

- предложен способ синтеза аморфных гидратированных форм силикатов кальция и волластонита из отходов переработки бор- и фторсодержащего минерального сырья;

- показана возможность использования силикатов кальция в композиционных материалах на основе поливинилхлорида.

**На защиту выносятся** следующие положения:

- условия формирования гидросиликатов кальция и волластонита в многокомпонентных водных системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ;

- фазовый, химический состав и физико-химические свойства полученных гидросиликатов кальция и волластонита;

- получение гидросиликатов кальция и волластонита с использованием техногенных отходов переработки бор- и фторсодержащего сырья.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на следующих научных мероприятиях:

1. Международная конференция по химической технологии ХТ'07, Москва, 2007, стендовый доклад;

2. VIII International Russia-China Symposium "Modern materials and technologies 2007", Хабаровск, 2007, устный доклад;

3. Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, 2007, устный доклад;

4. Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 2008, устный доклад;

5. II Международный форум «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2008, стендовый доклад;

6. I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2008, стендовый доклад;

7. Международная конференция «Основные тенденции развития химии в начале XXI-го века», г. Санкт-Петербург, 2009, стендовый доклад;

8. III Международная научная конференция «Проблемы комплексного освоения георесурсов», г. Хабаровск, 2009, устный доклад;

9. Международная научная конференция «Ресурсно-экологические проблемы в XXI веке: инновационное недропользование, энергетика, экологическая безопасность и нанотехнологии», г. Алушта, 2009, устный доклад.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 7 статей, материалы 9 конференций и тезисы доклада. Статьи опубликованы в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК: «Химическая технология», «Перспективные материалы», «Журнал прикладной химии» и «Вестник ДВО РАН».

**Личный вклад автора.** Диссертационная работа выполнена под руководством заслуженного деятеля науки РФ, д.т.н., профессора Павла Сергеевича Гордиенко, которому принадлежит постановка проблемы, определение целей и задач исследования, участие в обсуждении результатов исследования. Соискателю принадлежит анализ литературных данных по теме исследования, проведение основной части экспериментов и обсуждение полученных результатов. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Института автоматики и процессов управления ДВО РАН, Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН.

**Достоверность** полученных результатов обеспечена применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, совпадением экспериментальных данных. Сделанные в диссертационной работе выводы не противоречат основным фундаментальным представлениям современной физической химии.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (170 наименований). Общий объем диссертации составляет 128 страниц, работа включает 7 таблиц и 51 рисунок.

### **Основное содержание диссертации**

Во **введении** обоснован выбор темы исследования, сформулированы его цель и задачи. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме исследования.

В **первой главе** приведен обзор отечественной и зарубежной литературы. В этой главе рассмотрены структура и физико-химические свойства силикатов кальция (ксонотлита и волластонита), а также существующие способы их синтеза. Показано, что силикаты кальция характеризуются сочетанием ряда ценных физико-химических и технологических свойств, чем определяется широкий спектр их применения в различных отраслях промышленности. При

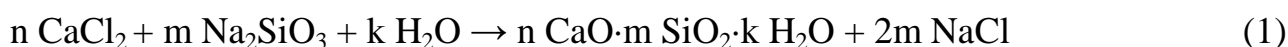
этом наблюдается устойчивый рост потребностей в синтетических силикатах кальция, что обусловлено значительным расширением областей их применения, а также неравномерностью распределения месторождений природных минералов. Среди существующих способов получения силикатов кальция в большей степени исследованы процессы высокотемпературного и гидротермального (автоклавного) синтеза. В то же время процесс гидрохимического синтеза гидросиликатов кальция и волластонита из различных кальций- и кремнийсодержащих компонентов изучен недостаточно. В отличие от расплавных, твердофазных и гидротермальных способов синтеза при гидрохимическом синтезе силикатов кальция не требуется применения специального оборудования и больших энергетических затрат. В связи с этим возникает необходимость исследования и оптимизации процессов и условий синтеза силикатов кальция из доступного сырья при обычных условиях, в частности из техногенных отходов на основе кремния и кальция. Отдельное внимание уделено областям применения гидросиликатов кальция и волластонита в различных отраслях промышленности.

**Вторая глава** посвящена методике и технике лабораторных работ. Приведены данные об использованных в работе исходных веществах. Описаны процедуры синтеза всех веществ, а также методы исследования и анализа.

**В третьей главе** приведены результаты исследований процессов синтеза гидросиликатов кальция и волластонита в системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  при обычных условиях (температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па).

**Элементный, фазовый состав и морфология силикатов кальция, полученных в модельной системе  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$**

Синтез гидратированных форм силикатов кальция в системе  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при силикатном модуле  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , равном 1 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ ), и при  $m = n$  описывается следующим уравнением реакции:



Опыты показали, что дополнительно возможно образование карбоната кальция, что связано с химическим взаимодействием  $\text{CO}_2$  воздуха с раствором.



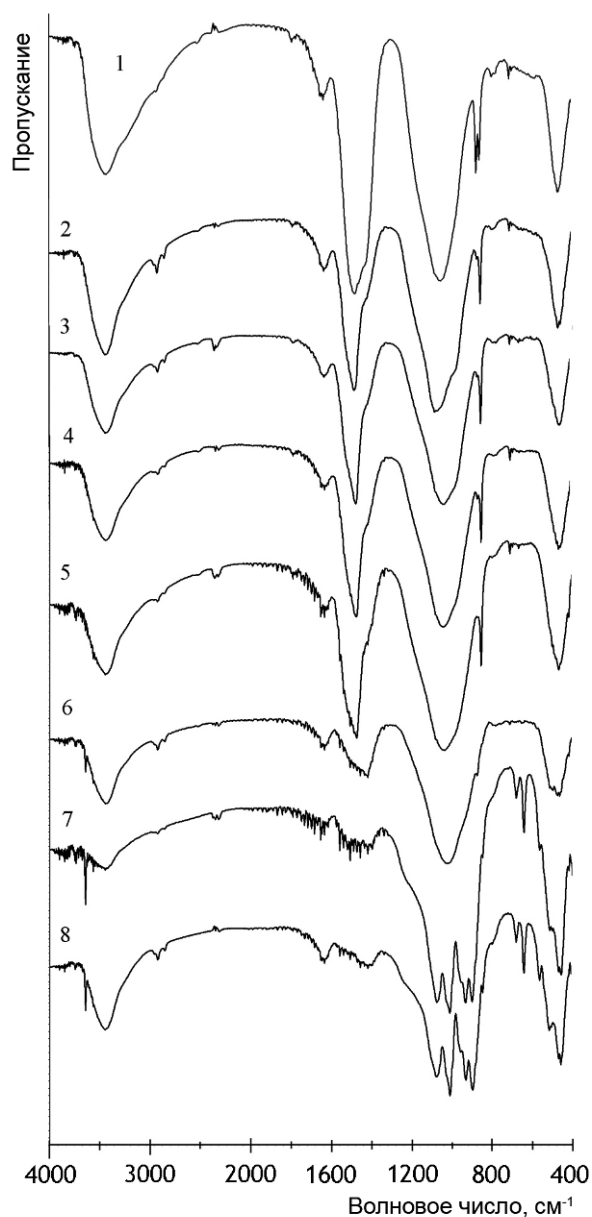
По данным рентгенофазового анализа, синтезированные в системе  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  силикаты кальция рентгеноаморфны, но в их составе обнаружены кристаллические фазы кальцита и арагонита. Содержание  $\text{CaCO}_3$  в образцах, если не принимать специальных мер по защите реакционного объема от атмосферы, может достигать десятков процентов.

После обжига аморфных форм силиката кальция при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 1 ч фазовый состав образца характеризуется наличием фаз волластонита триклинной модификации и оксида кальция, что подтверждают данные элементного микроанализа, полученного на сканирующем электронном микроскопе. Содержание  $\text{CaO}$  в данном образце составляет 5 %.

На рис. 1 приведены ИК спектры образца синтезированного силиката кальция и образцов после обжига в диапазоне температур  $300-900^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

Из приведенных ИК спектров видно, что синтезированные силикаты кальция характеризуются интенсивной полосой поглощения в области  $850-1100\text{ см}^{-1}$ , связанной с асимметричными колебаниями мостиковых связей  $\text{Si-O-Si}$ , а также с асимметричными и симметричными колебаниями концевых связей  $\text{Si-O}$ . Причем по мере увеличения температуры обжига до  $800^\circ\text{C}$  наблюдается переход аморфных гидратированных силикатов кальция в кристаллические (волластонит триклинной модификации) (рис. 1, спектры 7 и 8). Группа полос в области  $550-750\text{ см}^{-1}$  отнесена к симметричным колебаниям мостиковых связей  $\text{Si-O-Si}$  в  $[\text{SiO}_4]$  – тетраэдрах. Полосы поглощения в низкочастотной области  $400-550\text{ см}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями концевых связей  $\text{O-Si-O}$  и колебаниями связей кальция с кислородом в  $[\text{CaO}_6]$  – октаэдрах. Кроме того, в ИК спектрах идентифицируются полосы поглощения в области  $1430$  и  $880\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к карбонату кальция и исчезающие по мере увеличения температуры обжига, что связано с разложением  $\text{CaCO}_3$  до оксида кальция, который на воздухе сорбирует воду с образованием гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Это подтверждает наличие полосы поглощения в области  $3643\text{ см}^{-1}$  на спектрах 6–8 (рис. 1), связанной с валентными колебаниями  $\text{OH}$  – группы в гидроксиде кальция, образующемся в результате взаимодействия оксида кальция с водяными парами атмосферного воздуха. При последующем взаимодействии гидроксида кальция с  $\text{CO}_2$  происходит процесс образования

углекислого кальция. Полосы поглощения в области 1600 и 3400  $\text{см}^{-1}$  обусловлены деформационными и валентными колебаниями кристаллизационной воды.



*Рис. 1. ИК спектры образцов силикатов кальция до и после обжига: 1 – синтезированный образец силиката кальция после сушки при 85 °C; образцы силиката кальция после обжига при: 2 – 300 °C; 3 – 400 °C; 4 – 500 °C; 5 – 600 °C; 6 – 700 °C; 7 – 800 °C; 8 – 900 °C*

Термогравиметрический анализ (рис. 2) показал, что синтезированный силикат кальция содержит до 31 % воды, выделяющейся в интервале температур от 20 до 700 °C. При температуре 810 °C на термограмме зарегистрирован экзоэффект, который был отнесен к переходу аморфных

гидратированных форм силиката кальция в кристаллическую фазу волластонита, что было подтверждено данными рентгенофазового анализа нелетучего остатка при 810 °С. Эндозффект при 770 °С отнесен к реакции разложения карбоната кальция, поскольку на термограмме карбоната кальция марки «х.ч.» регистрируется эндозффект в интервале температур 700–900 °С.

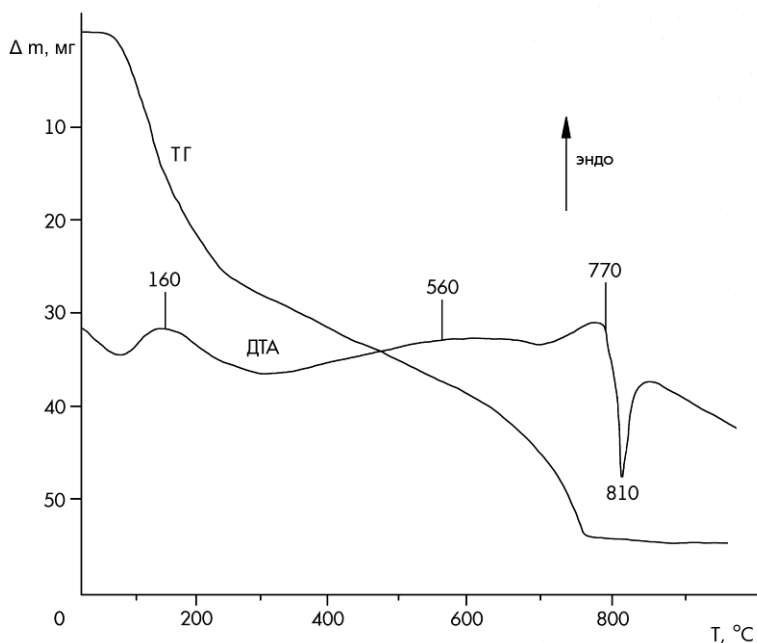


Рис. 2. Термогравиграмма синтетического гидросиликата кальция, высушенного при температуре 20 °С (масса исходной навески  $m = 0,185$  г)

Химический состав полученных образцов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Из полученных обзорных спектров в интервале энергий связи 0–1100 эВ в составе образцов было выявлено наличие Si, Ca, C, O (рис. 3).

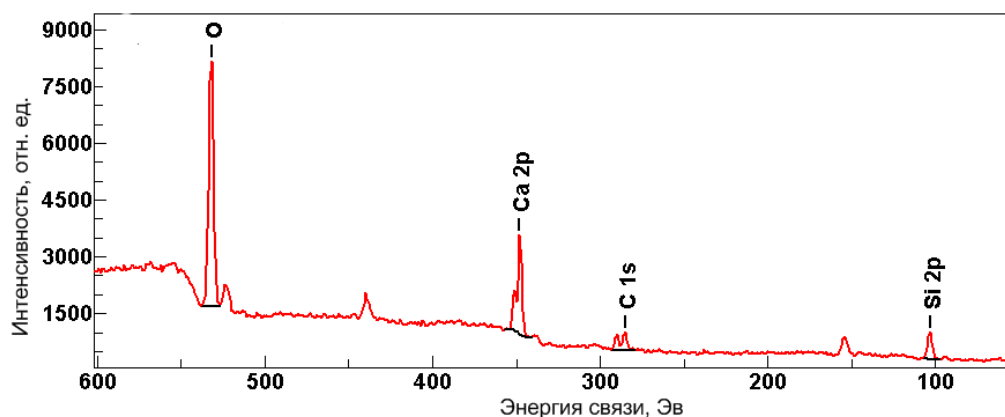
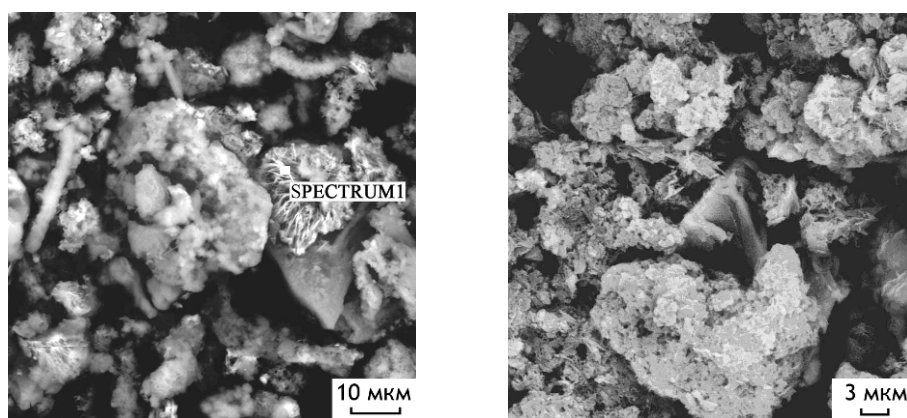


Рис. 3. Обзорный РФЭС спектр образца силиката кальция, синтезированного в системе  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

При разложении зарегистрированной РФЭС полосы С 1s-электронов образца на составляющие выявлено, что полоса с энергией связи 289,6 эВ соответствует карбонату кальция. При анализе контура спектральной полосы Са 2р-электронов в составе образца выявлено наличие 2 компонент, содержащих кальций. В соответствии с результатами разложения, одна компонента соответствует СаСО<sub>3</sub> с энергией связи Са 2р<sub>3/2</sub> - электронов 347 эВ, а вторая – СаО с энергией связи Са 2р<sub>3/2</sub> - электронов 347,3 эВ. Из анализа РФЭС полосы, соответствующей Si 2р-электронам, вытекает наличие двух кремнийсодержащих соединений в составе анализируемого образца. Одна компонента с энергией связи 102,4 эВ соответствует аморфным гидратированным формам SiO<sub>2</sub>, вторая с энергией связи 103,2 указывает на наличие Si–O связи в составе силиката кальция.

Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии установлено, что исходный силикат кальция (до обжига) представляет собой агломераты, состоящие из тонкодисперсных частиц. Размер агломератов – от 1 до нескольких десятков микрон, а размер составляющих их ультрадисперсных частиц – от нескольких десятков до первых сотен нм (рис. 4). Агломераты имеют развитую пористую поверхность сложной геометрической формы. Реже встречаются полизернистые частицы, состоящие из зёрен волокнистой формы. Видны также массивные частицы (несколько десятков микрон), состоящие из зёрен пластинчатой формы, и "губчатые" частицы размером от 5 до 20–30 мкм (рис. 4, spectrum 1), которые, судя по соотношению химических элементов, определённых в этой точке, представляют собой частицы карбоната кальция.



*Рис. 4. СЭМ-изображения микрочастиц образца силиката кальция, синтезированного из силиката натрия и хлористого кальция, после сушки при температуре 85 °С*

Опыты показали, что после обжига в составе силиката кальция (волластонита) присутствуют идиоморфные кристаллы ромбоэдрической формы, что связано с присутствием кальцита, в исследуемом образце, и агломераты, состоящие из изометричных зёрен сложной формы (сфероиды и частицы, по форме близкие к волокнам). После обжига силикат кальция состоит из частиц от 0,5 до первых десятков микрон.

### Спектры отражения силикатов кальция

Проведён сравнительный анализ спектров отражения наиболее потребляемых наполнителей в композиционные материалы, использующиеся в строительной промышленности. На рис. 5 представлены спектры отражения волластонита, синтезированного из хлористого кальция и силиката натрия, диоксида титана и карбоната кальция.

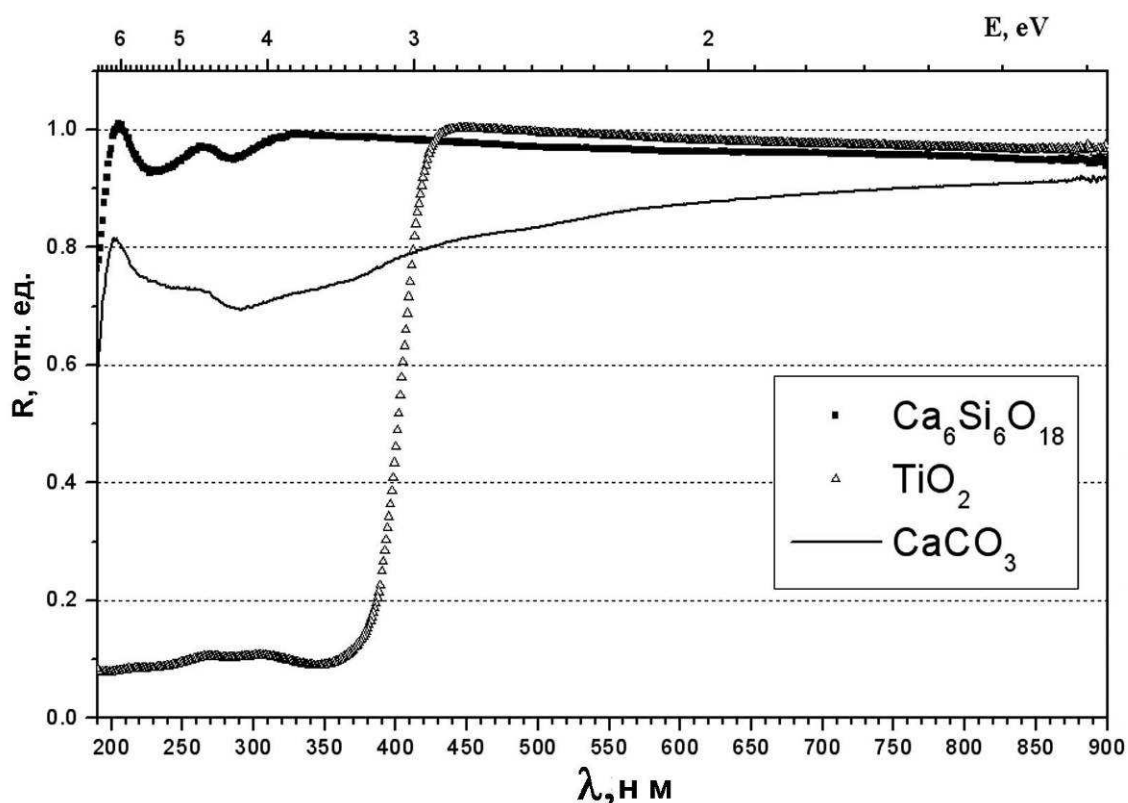


Рис. 5. Спектры отражения волластонита, синтезированного из хлористого кальция и силиката натрия,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$

Из представленных спектров видно, что диоксид титана обладает высоким значением коэффициента отражения только до 405 нм (3,06 эВ), тогда как карбонат кальция и силикат кальция характеризуются высоким коэффициентом отражения вплоть до длин волн 200 нм (6,2 эВ) и ниже.

В настоящее время для изготовления композитов на основе поливинилхлорида (ПВХ) используют различные модифицирующие добавки, в том числе карбонат кальция (для усиления прочностных свойств) и диоксид титана (для придания белизны), в определённых соотношениях.

Нами были смоделированы образцы композита на основе ПВХ, где диоксид титана был заменён моносиликатом кальция (волластонитом) и углекислым кальцием. На рис. 6 представлены спектры отражения композита с различным содержанием моносиликата кальция, а на вставке изображены относительные разностные спектры ( $\Delta R/R = (R_1 - R_2)/R_2$ , где  $R_1$  – коэффициент отражения композита,  $R_2$  – коэффициент отражения ПВХ). Из приведенных спектров видно, что композит, состоящий из 100 частей ПВХ и 8 или 16 частей метасиликата кальция, характеризуется увеличением коэффициента отражения по отношению к спектру ПВХ во всем измеренном диапазоне длин волн.

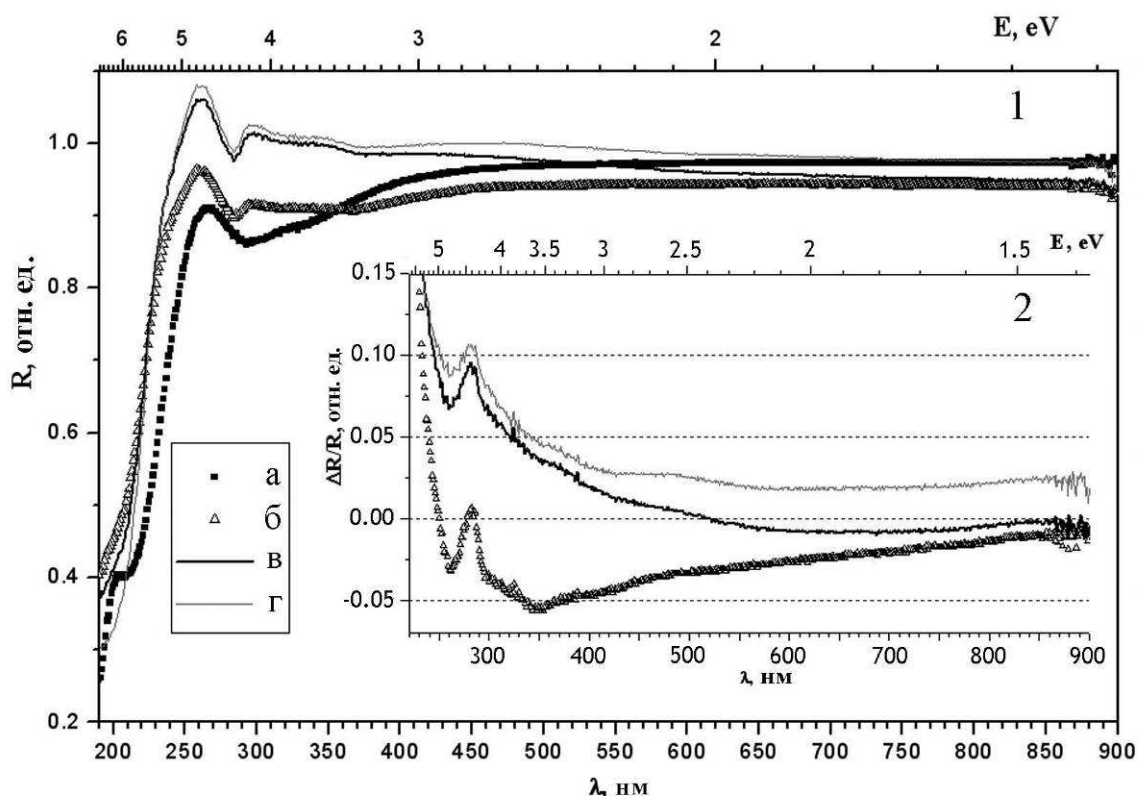
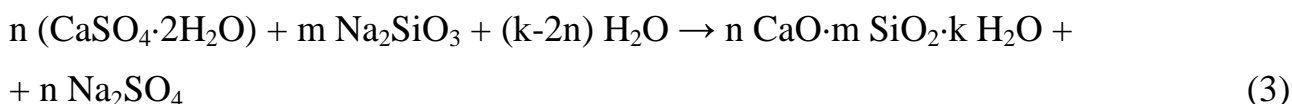


Рис. 6. Спектры отражения (1) и дифференциальные спектры отражения (2) образцов на основе ПВХ, метасиликата кальция и углекислого кальция: а – кальций углекислый марки «ч.»; б – 100 частей ПВХ + 8 частей метасиликата кальция + 8 частей углекислого кальция; в – 100 частей ПВХ + 16 частей метасиликата кальция; г – 100 частей ПВХ + 8 частей метасиликата кальция

Белизна синтезированных образцов силикатов кальция, рассчитанная на основе полученных спектров отражения, составила 95–98 %. В качестве эталона белизны использовали MgO.

### **Кинетика формирования силикатов кальция в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$**

Процесс синтеза гидросиликатов кальция в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при силикатном модуле  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , равном 1 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ ), и при  $m = n$  описывается следующим уравнением реакции:



Кинетику формирования силикатов кальция в предложенной модельной системе контролировали по выходу сульфат-ионов в раствор.

Результаты определения серы атомно-абсорбционным и гравиметрическим методами приведены в табл. 1. В качестве контрольного раствора использовали раствор сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  квалификации «х.ч.». Данные двух методов удовлетворительно совпадают, и относительное стандартное отклонение  $s_r$  при содержании серы 5–20 % не превышает 0,045.

На рис. 7 приведена зависимость степени образования продукта при формировании гидросиликата кальция в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре от времени. Для построения кинетической зависимости использованы результаты определения серы гравиметрическим методом.

Из приведенной кинетической кривой видно, что выход продукта возрастает со временем и при 7 ч синтезе достигает 62,6 %. Опыты показали, что дальнейшее увеличение времени концентрирования конечного продукта нецелесообразно, поскольку его выход со временем возрастает незначительно и, например, при 48 ч синтеза достигает 67 %.

На основании полученных экспериментальных данных были выполнены расчеты порядка ( $n$ ) и скорости реакции взаимодействия  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , для которых использовали обобщенное топохимическое уравнение Колмогорова–Ерофеева. На рис. 8 приведена логарифмическая зависимость степени выхода продукта от времени при синтезе гидросиликата кальция.

Таблица 1

Результаты определения серы атомно-абсорбционным и гравиметрическим методами и выход продукта при формировании силикатов кальция

Продолжительность синтеза, ч	Гравиметрический метод (I) x, % (n= 3)	Атомно-абсорбционный метод (II)			Выход продукта, %	
		n	x, %	s <sub>r</sub>	I	II
0,5	5,75	8	6,10±0,26	0,045	30,91	32,80
1,0	6,22	5	6,50±0,21	0,038	33,50	34,90
3,0	7,55	3	7,70±0,15	0,042	40,60	41,40
5,0	8,70	4	8,71±0,06	0,010	46,77	46,72
7,0	11,65	5	11,70±0,10	0,021	62,60	69,90
48,0	12,44	6	12,60±0,14	0,032	66,90	67,74
контроль	22,41	5	22,85±0,37	0,040	99,42	101,0

Примечание: n – количество опытов; x – содержание серы, %.

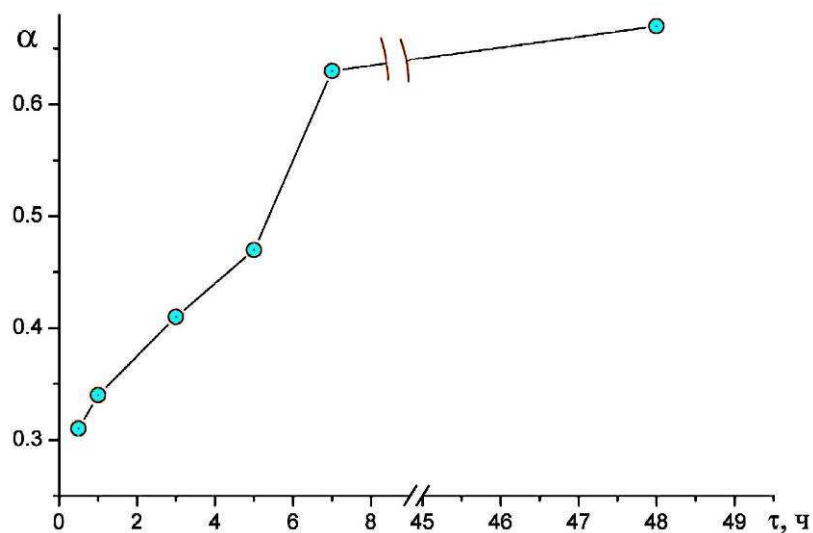


Рис. 7. Зависимость степени образования продукта  $\alpha$  от времени  $\tau$  (ч) при формировании гидросиликата кальция в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$



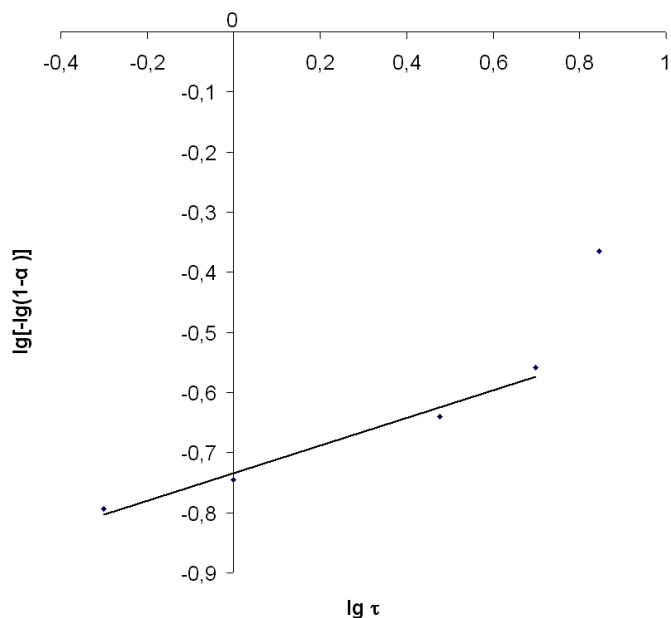


Рис.8. Логарифмическая зависимость степени образования силиката кальция  $\lg[-\lg(1-\alpha)]$  от времени  $\lg \tau$  (ч) в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Обработанные по обобщенному топохимическому уравнению экспериментальные данные показали, что порядок реакции ( $n$ ) составляет 0,23. Так как порядок реакции формально характеризует кинетическую зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, то такой экспериментально определенный порядок реакции может быть следствием протекания изучаемых процессов в диффузионной области. Константа скорости формирования гидросиликата кальция в модельной системе при комнатной температуре не превышает  $0,0057 \text{ ч}^{-1}$ . Увеличение степени образования гидросиликата кальция при продолжительности эксперимента 7 ч может быть связано с некоторым разогревом реакционной смеси в ультразвуковой моечной ванне в процессе эксплуатации, что, в свою очередь, приводит к повышению концентрации сульфат-ионов в растворе и, соответственно, к изменению кинетических характеристик процесса.

На основании данных рентгенофазового анализа в осадках, полученных в результате синтезов из двухводного гипса и жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и высушенных при комнатной температуре, присутствуют аморфная фаза и кристаллическая фаза  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  моноклинной модификации.

В ИК спектрах этих осадков чётко выделяются полосы поглощения, аналогичные приведенным на рис.1 (в области  $850-1100 \text{ см}^{-1}$ ,  $550-750 \text{ см}^{-1}$ ,  $400-550 \text{ см}^{-1}$ ), подтверждающие наличие в синтезируемом материале силикатов

кальция. Полосы поглощения в области 1190–1020 и 650–470  $\text{см}^{-1}$  обусловленные валентными и деформационными колебаниями  $\text{SO}_4^{2-}$ , дополнительно указывают на присутствие в синтезируемых образцах непрореагировавшего двухводного гипса.

В синтезированных в течение 0,5–7 ч образцах (после обжига при 850 °С в течение 1 часа) методами РФА и ИК спектроскопии подтверждено присутствие фаз безводного сульфата кальция орторомбической модификации, а также волластонита моноклинной модификации, полученного в результате дегидратации и кристаллизации рентгеноаморфных форм силикатов кальция. Увеличение времени синтеза до 48 ч приводит к появлению, по данным РФА, пиков, относящихся к фазе СаО, что связано с образованием СаСО<sub>3</sub> при длительном перемешивании компонентов реакции при помощи магнитной мешалки на воздухе и с последующим его разложением при нагреве с образованием СаО и СО<sub>2</sub>. Содержание свободного оксида кальция в образце, полученном при 48-часовом синтезе, после обжига при 850 °С составляет 5 масс. %.

На кривых ДТА наблюдаются эндоэффекты, связанные с потерей массы при различных температурах: 160–180 °С – потеря промывной, адсорбционной и кристаллизационной воды; 690–760 °С – потеря кристаллизационной воды и разложение СаСО<sub>3</sub>, следы которого в виде СаО обнаружены методом РФА. Экзоэффект при температуре 820 °С отнесён к образованию кристаллической фазы моносиликата кальция (волластонита моноклинной модификации), что подтверждено рентгенофазовым анализом нелетучего остатка при данной температуре.

Синтезированные в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  силикаты кальция представляют собой тонкодисперсный порошок, состоящий из частиц разнообразной формы, размером от 1 до 40 мкм. В основном можно выделить пористые агрегаты зерен с хорошо развитой шероховатой поверхностью, а также сrostки кристаллов с четко выраженными гранями. После обжига при 850 °С размер частиц варьирует от 1 до 50 мкм. В составе образца уменьшается доля частиц с пористой поверхностью. Поверхность зерен, составляющих частицы, сглаживается. Практически отсутствуют сrostки частиц с четко выраженными гранями и ребрами.

## Фазовый состав и морфология силикатов кальция, полученных в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$

Система  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  является основным составным компонентом отходов борогипса, образующихся при производстве борной кислоты. Основными компонентами борогипса являются дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезём. Шлам борогипса содержит 0,9–2,2 масс. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , вследствие чего его называют борогипсом.

Состав борогипса по данным химического анализа приведён в табл. 2.

Таблица 2

### Химический анализ отходов борогипса

Компонент	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4^{2-}$
Содержание, масс. %	26 – 28	0,6 – 0,8	1,8 – 2,0	0,2	0,1 – 0,2	26 – 28	0,7 – 1,2	38 – 40

Процесс получения гидросиликатов кальция и волластонита из отходов производства борной кислоты (борогипса) в присутствии щелочного агента (гидроксида калия) при  $\text{pH} = 13$  описывается суммарным уравнением:



Побочная реакция диоксида углерода с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к частичному образованию карбоната кальция в продукте синтеза.

По данным рентгенофазового анализа, полученные в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  силикаты кальция рентгеноаморфны, но в их составе обнаружены кристаллические фазы кальцита и кварца. После обжига образца при  $1000^\circ\text{C}$  рентгенограмма содержит характерные дифракционные пики, относящиеся к  $\text{CaSiO}_3$  – волластониту триклинной модификации и  $\text{SiO}_2$  – кварцу. По данным ИК и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, в полученном материале содержится также карбонат кальция, что было подтверждено методом химического анализа. Содержание свободного  $\text{CaO}$  в волластоните, определённое газообъёмным методом по содержанию  $\text{CaCO}_3$  в исследуемых образцах, составляет 3 масс. %.

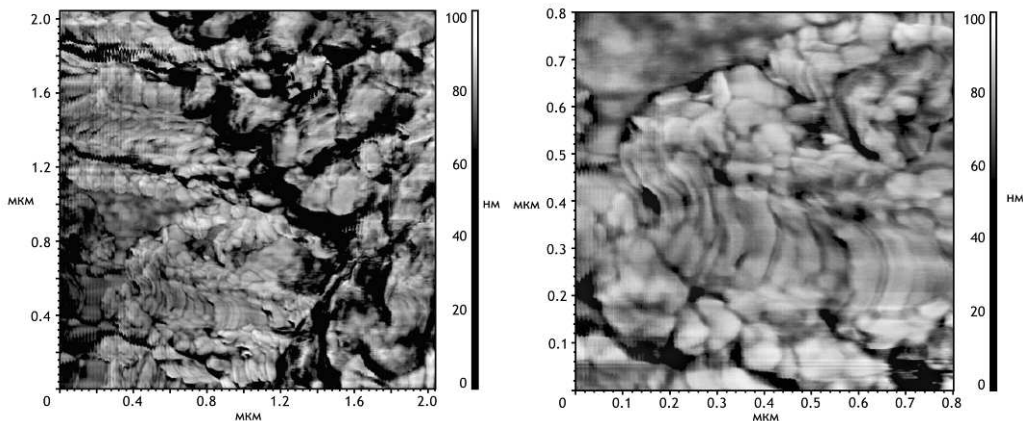
Термогравиметрическое исследование синтезированного гидросиликата кальция показало, что исследуемый образец при нагревании теряет массу в две

стадии в температурных интервалах 60–180 и 180–700 °С 41,5 и 47,9 % от первоначальной массы образца соответственно. На основе данных рентгенофазового анализа и ИК спектров нелетучих остатков при этих температурах было установлено, что эндоэффект в интервале температур 60–180 °С связан с удалением промывной, адсорбционной и кристаллизационной воды, а эндоэффект в интервале температур 180–700 °С – с удалением связанной воды при дегидратации гидросиликатов кальция в процессе поликонденсации силанольных групп. Эндоэффект при 760 °С относится к реакции разложения карбоната кальция. Рентгенофазовый анализ и ИК спектр нелетучего остатка при температуре 820 °С показал, что экзоэффект на кривой ДТА около 820 °С связан с перестройкой кристаллической решётки и переходом гидросиликата кальция в  $\beta$ -волластонит. Этот экзоэффект не сопровождается потерей массы образца.

В ИК спектрах этих осадков чётко выделяются полосы поглощения, аналогичные приведенным на рис.1 (в области 850–1100  $\text{см}^{-1}$ , 550–750  $\text{см}^{-1}$ , 400–550  $\text{см}^{-1}$ ), подтверждающие наличие в синтезируемом материале силикатов кальция. Следует отметить, что в ИК спектре силиката кальция до обжига присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1430  $\text{см}^{-1}$  и полоса средней интенсивности в области 880  $\text{см}^{-1}$ , что связано с присутствием карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ .

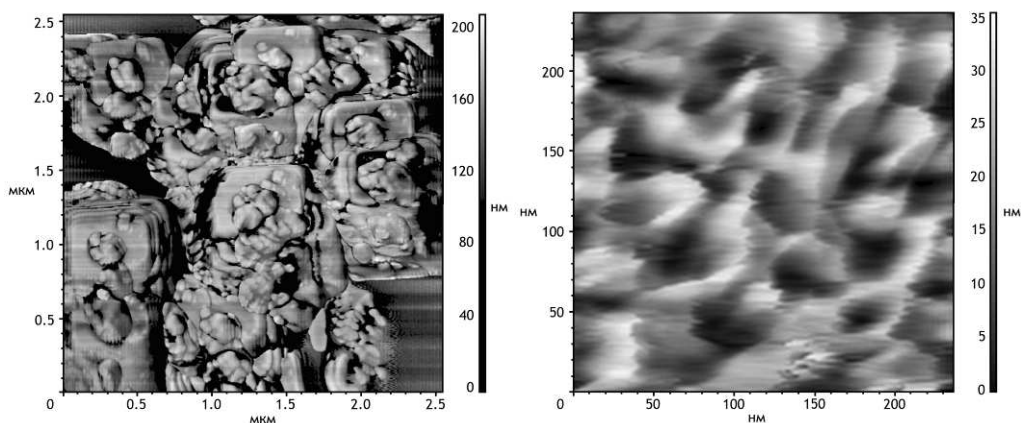
Морфологию частиц продукта реакции в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  исследовали методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Согласно данным атомно-силовой микроскопии, силикаты кальция, полученные из отходов борогипса, состоят из микрочастиц, имеющих слоистое строение с толщиной слоёв от 100 нм до 0,5 мкм. Слои образованы частицами размером до 50 нм (рис. 9).



*Рис. 9. АСМ–изображения поверхности частиц образца силиката кальция, полученного из отходов борогипса, после сушки при 85 °С*

После обжига при 1000 °С в течение 2 ч полученное вещество представляет собой ультрадисперсный порошок с размерами кристаллитов около 0,5 мкм. Кристаллиты имеют слоистую структуру. Огранка кристаллитов кубической формы. Встречаются более мелкие частицы неопределённой формы размером около 50 нм. В составе образца присутствовали также «губчатые» частицы с размером пор 20–50 нм (рис. 10).



*Рис. 10. АСМ–изображения поверхности частиц образца силиката кальция, полученного из отходов борогипса, после обжига при 1000 °С в течение 2 ч*

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученные силикаты кальция представляют собой тонкодисперсный порошок, состоящий из конгломератов частиц, размер зёрен в которых колеблется от 2 до 20 мкм. Частицы, составляющие зерна конгломератов, имеют различную форму, но в основном можно выделить 2 типа частиц: игольчатые частицы длиной от 2 до 5

мкм (диаметр «иголок» около 0,5 мкм) и «губчатые частицы» с развитой микропористой поверхностью размером от 5 до 10 мкм.

Принципиальная технологическая схема получения гидросиликатов кальция и волластонита из отходов борогипса приведена на рис. 11.

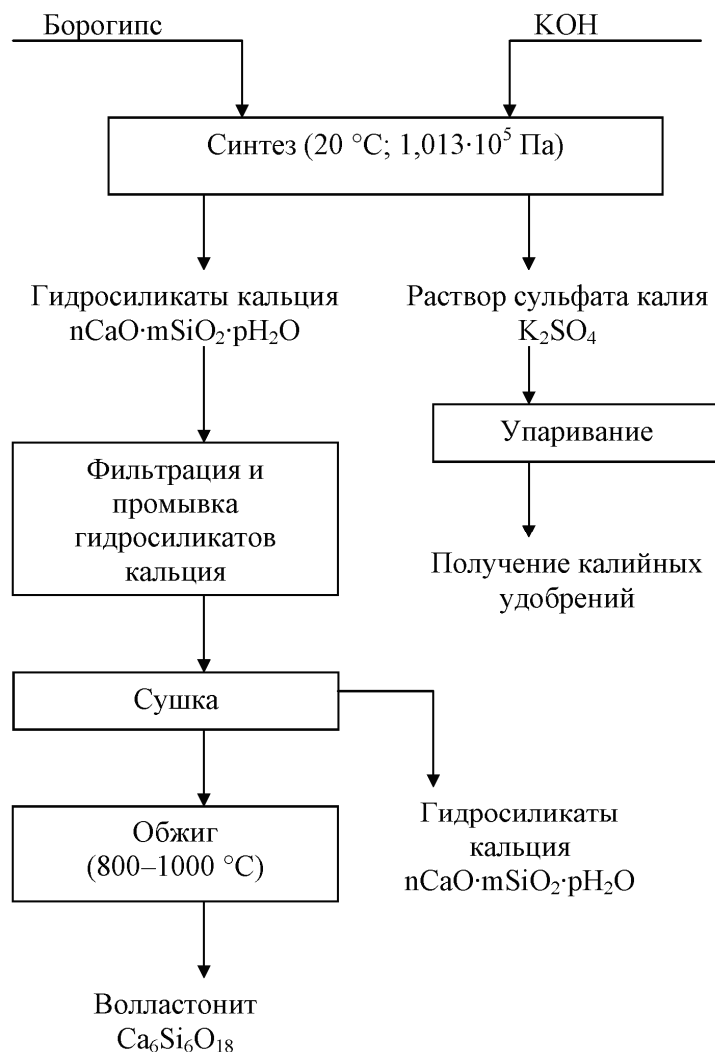
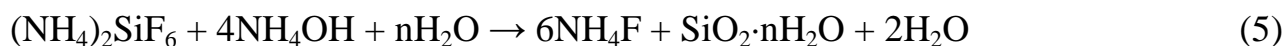


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема получения гидросиликатов кальция и волластонита из отходов борогипса

### **Фазовый состав и морфология силикатов кальция, полученных в системе CaO – SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O – NaOH – H<sub>2</sub>O**

Аморфный диоксид кремния SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, используемый для синтеза силикатов кальция, представляет собой высокодисперсный порошок белого цвета, получен в качестве побочного продукта при сернокислотной переработке фторсодержащих отходов Ярославского горно-обогатительного комбината с

содержанием основных компонентов, масс. %:  $\text{CaF}_2$  – 29,6;  $\text{CaCO}_3$  – 10,3;  $\text{SiO}_2$  – 24,8 на стадии гидролиза гексафторсиликата аммония водным раствором аммиака согласно реакции:



Суммарное содержание примесей в полученном аморфном диоксиде кремния приведено в табл.3.

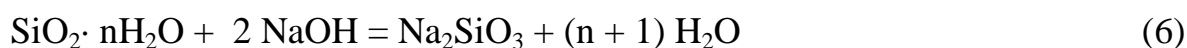
Таблица 3

Содержание примесей в аморфном  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Примеси	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn
Содержание, масс. %	0,0103	0,0024	0,0044	0,0065	0,0158	0,0085	0,0004	0,0005	0,0012

Процесс получения гидросиликатов кальция из аморфного кремнезёма и оксида кальция в присутствии щелочного агента (гидроксида натрия) при  $\text{pH} = 13$  включает следующие стадии:

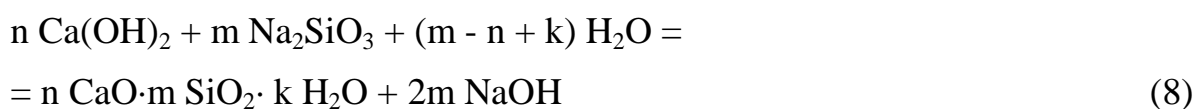
1. Образование метасиликата натрия:



2. Образование гидроксида кальция:



3. Образование гидросиликатов кальция:



По данным рентгенофазового анализа, в составе полученного в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  образца присутствует кристаллическая фаза кальцита  $\text{CaCO}_3$ . После обжига полученного образца при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч рентгенограмма содержит характерные дифракционные пики, относящиеся к  $\text{CaSiO}_3$  – волластониту моноклинной модификации. Содержание свободного  $\text{CaO}$  в волластоните, составляет 1,6 масс.%.

ИК спектры образцов, как до обжига, так и после обжига, идентичны спектрам, полученным для образцов, синтезированных в системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ , и свидетельствуют об образовании силикатов кальция в исследуемой системе. В ИК спектре силиката кальция до обжига присутствуют полосы поглощения в области  $1430$  и  $875\text{ см}^{-1}$ , что связано с примесью в образце карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ .

Принципиальная технологическая схема получения гидросиликатов кальция и волластонита с использованием аморфного кремнезема, образующегося в качестве побочного продукта сернокислотной переработки фторсодержащих отходов Ярославского горно-обогатительного комбината, приведена на рис. 12.

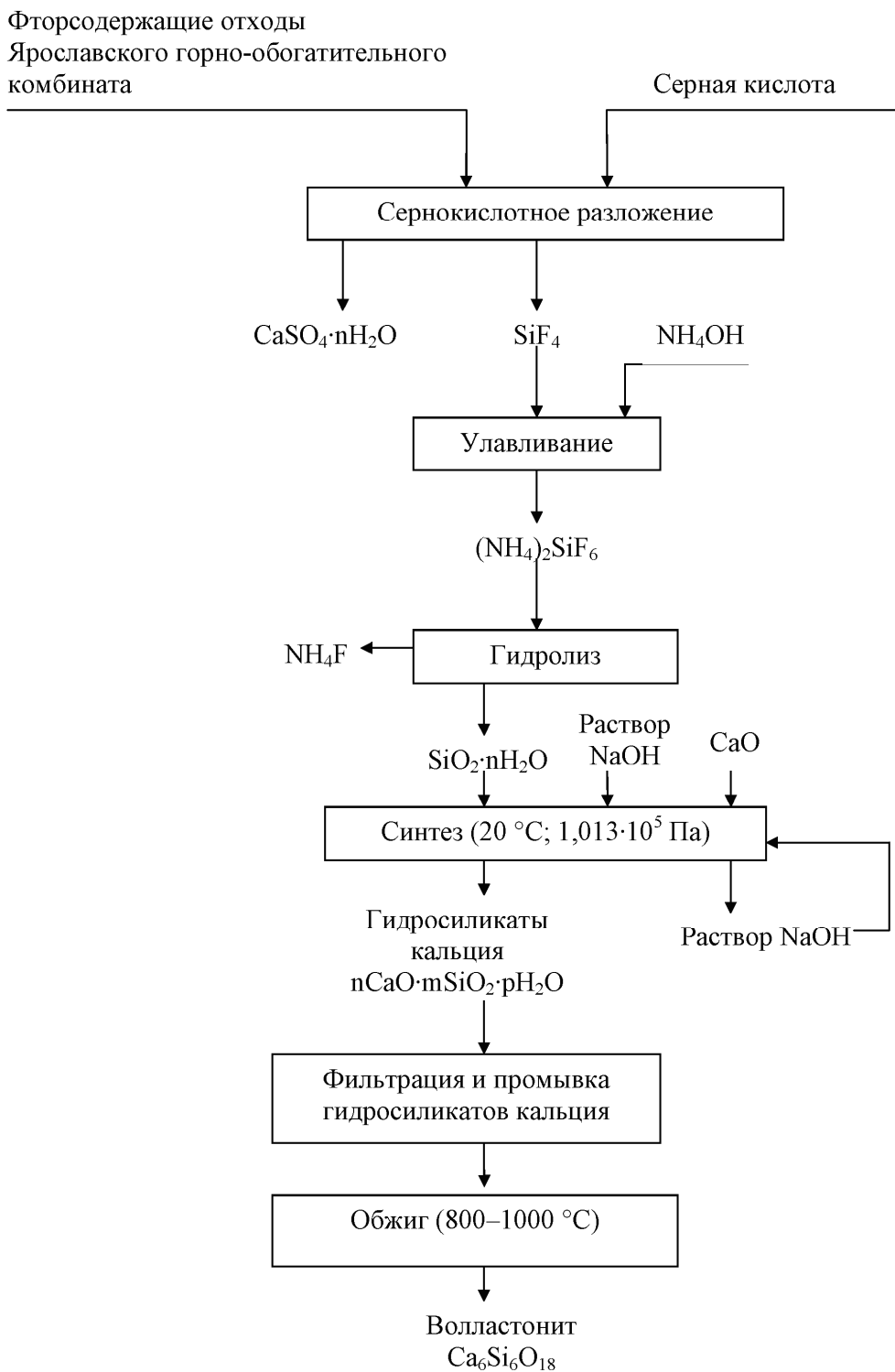


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема получения гидросиликатов кальция и волластонита с использованием аморфного кремнезема



Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученный силикат кальция (до обжига) содержит как частицы, состоящие из одного зерна, так и частицы, состоящие из конгломератов многих зёрен. Размер зёрен, составляющих частицы, колеблется от 1 до 20 мкм. Размер полизернистых конгломератов колеблется от 10 до 80 мкм. После обжига при 1000 °С в течение 1 ч в составе образца увеличивается доля частиц, имеющих размеры около 1 мкм с разнообразной шероховатой поверхностью, и доля крупных частиц с гладкой поверхностью размером от 10 до 20 мкм, на которых присутствуют более мелкие частицы размером менее 3 мкм. Встречаются частицы пластинчатой формы размером от 10 мкм и частицы, близкие по форме к кубической, размером около 20 мкм.

Таким образом, в многокомпонентных системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при обычных условиях (температуре 20 °С и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па) синтезированы гидратированные аморфные формы силикатов кальция, при обжиге которых получена кристаллическая фаза волластонита.

Фазовый состав образцов, синтезированных в различных многокомпонентных водных системах, до и после обжига приведен в табл. 4.

Как видно из табл. 4, в составе всех синтезированных образцов до обжига присутствуют аморфная фаза и, в зависимости от исходных веществ и условий синтеза, различные примеси в виде карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  (образцы 1,3,4), сульфата кальция (образец 2), кварца (образец 3).

После обжига при 850–1000 °С образуется кристаллическая фаза волластонита, что подтверждают данные рентгенофазового анализа и экзоэффекты на термогравиграммах при 810–820 °С, связанные с кристаллизацией аморфных гидратированных форм силикатов кальция.

Фазовый состав продуктов синтеза в системах  $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{--KOH}\text{--H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{CaO}\text{--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{--NaOH}\text{--H}_2\text{O}$

Образец		Фазовый состав образца	
№	Система	до обжига	после обжига
1	$\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$	Аморфная фаза, $\text{CaCO}_3$ (кальцит), $\text{CaCO}_3$ (арагонит)	$\text{CaSiO}_3$ , $\text{CaO}$
2	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$	Аморфная фаза, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSiO}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$
3	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{--KOH}\text{--H}_2\text{O}$	Аморфная фаза, $\text{CaCO}_3$ (кальцит), $\text{SiO}_2$ (кварц)	$\text{CaSiO}_3$ , $\text{SiO}_2$ (кварц)
4	$\text{CaO}\text{--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{--NaOH}\text{--H}_2\text{O}$	Аморфная фаза, $\text{CaCO}_3$ (кальцит)	$\text{CaSiO}_3$

Согласно данным ИК спектроскопии, во всех синтезированных образцах присутствует примесь карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , о чем свидетельствуют полосы поглощения в области 1450–1410 и 880–860  $\text{см}^{-1}$ , связанные с валентными и деформационными колебаниями группы  $\text{CO}_3^{2-}$ . Содержание свободного оксида кальция  $\text{CaO}$  после обжига в синтезируемых образцах варьирует от 1 до 5 масс. %.

Изучение морфологических характеристик исследуемых образцов показало, что синтезированные в рассматриваемых системах аморфные гидратированные силикаты кальция представляют собой тонкодисперсный порошок, состоящий из агломератов частиц разнообразной формы и размеров. Агломераты частиц имеют развитую пористую поверхность сложной геометрической формы. Размер частиц варьирует от 1 до 30–40 мкм. После обжига образцов доля частиц с пористой поверхностью уменьшается, частицы уплотняются, поверхность зерен, составляющих частицы, сглаживается. Размер частиц кристаллических форм силикатов кальция (волластонита) варьирует от 1 до 40–50 мкм. Следует отметить, что в отличие от расплавных и автоклавных

способов синтеза при обычных условиях образуются кристаллы не игольчатой, а разнообразной сложной формы, в том числе таблитчатой.

Синтез аморфных гидратированных форм силикатов кальция в многокомпонентных системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  при обычных условиях с последующим их обжигом для получения волластонита позволяет существенно сократить энергетические затраты по сравнению с расплавленными, твердофазными и автоклавными способами синтеза, так как переход аморфных форм силикатов кальция в волластонит происходит при температурах, значительно меньших, чем при других существующих способах синтеза.

### Выводы

1. Установлено, что образование аморфных гидратированных форм силикатов кальция в многокомпонентных системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  протекает при обычных условиях (температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па). Показана возможность получения волластонита при обжиге полученных гидросиликатов кальция в интервале температур  $850-1100^\circ\text{C}$ , что существенно ниже, чем при расплавленных и твердофазных способах получения волластонита.
2. Обоснованы режимы получения гидросиликатов кальция и волластонита из борогипса и аморфного кремнезема – отходов переработки бор- и фторсодержащего минерального сырья.
3. Установлен химический состав и строение синтезированных силикатов кальция и продуктов их обжига методами химического и рентгенофазового анализов, рентгенофотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии. Показана зависимость состава, формы и размеров частиц получаемых гидросиликатов кальция и волластонита от исходных компонентов и условий проведения синтеза. Изучено термическое поведение гидратированных аморфных форм силикатов кальция в температурном интервале  $18-1000^\circ\text{C}$ .
4. Установлено, что в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  процесс формирования силикатов кальция определяется выходом сульфат-ионов в

раствор, определены скорость и порядок реакции, указывающий на протекание реакции в диффузионной области. Показано, что оптимальное время синтеза составляет 7 ч, а выход продукта достигает 70 %.

5. Показано, что силикаты кальция, полученные в системе  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , характеризуются высоким коэффициентом отражения до длин волн ниже 200 нм. Белизна исследуемых образцов, рассчитанная по спектрам отражения, составляет 95–98 %. Полученные оптические характеристики являются основанием для рекомендации силикатов кальция в качестве одного из компонентов композиционных материалов на основе поливинилхлорида.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

***Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:***

1. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Зорина Л.Г., Кайдалова Т.А., Холькин А.И., Ярусова С.Б. Комплексная переработка фторсодержащих отходов флюоритовых руд // Химическая технология. – 2007. – Т. 8., № 12. – С. 571 – 574.
2. Гордиенко П.С., Супонина А.П., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Крысенко Г.Ф., Колзунов В.А. Формирование моносиликатов кальция в модельной системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  // Перспективные материалы. – 2008. – Специальный выпуск (6). Часть 2. – С. 136 – 139.
3. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Супонина А.П., Кайдалова Т.А. Получение экологически безопасных материалов из минерального сырья // Перспективные материалы. – 2008. – Специальный выпуск (6). Часть 2. – С. 454 – 457.
4. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Колзунов В.А., Супонина А.П., Галкин К.Н. Моносиликаты кальция как компоненты композиционных материалов // Химическая технология. – 2009. – Т. 10, № 3. – С. 143 – 149.
5. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Крысенко Г.Ф., Буланова С.Б., Колзунов В.А., Баринов Н.Н. Гидрохимический синтез силикатов кальция в системах  $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ . Состав, структура, свойства // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 2. – С. 30 – 33.

6. Гордиенко П.С., Супонина А.П., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Крысенко Г.Ф., Колзунов В.А. Исследование кинетических особенностей формирования моносиликата кальция в модельной системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, Вып. 9. – С. 1409 – 1413.

***Статьи в других журналах:***

1. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Колзунов В.А., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Супонина А.П., Пашнина Е.В. Перспективы комплексной переработки фторсодержащего сырья и техногенных отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – № 4. – С. 311 – 319.

***Материалы конференций:***

1. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Зорина Л.Г., Кайдалова Т.А., Достовалов В.А., Ярусова С.Б. Получение неорганических материалов из фторсодержащего сырья // Принципы и процессы создания неорганических материалов : Межд. Симпозиум, 12 – 15 апр. 2006 г., Хабаровск : [сб. матер.]. – Хабаровск : Изд-во ТОГУ, 2006. – С. 113 – 114.
2. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Холькин А.И., Зорина Л.Г., Ярусова С.Б. Перспективы переработки фторсодержащих отходов флюоритовых руд // Химия и химическое образование : IV Межд. Симпозиум, 16 – 19 мая 2007 г., Владивосток : [сб. науч. тр.]. – Владивосток, 2007. – С. 163 – 167.
3. Gordienko P.S., Kolzunov V.A., Kholkin A.I., Zorina L.G., Yarusova S.B. Synthesis of xonotlite and wollastonite for composite materials // Modern materials and technologies 2007 : Mater. of VIII International Russia-China Symposium, 17 – 18 oct. 2007, Khabarovsk – Khabarovsk : Pacific National University, 2007 – Vol. II. – P. 261 – 265.
4. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Зорина Л.Г., Ярусова С.Б. Способы синтеза волластонита из отходов борогипса и отходов переработки флюоритовых руд // Межд. конф. по химии и химической технологии, 22 – 25 окт. 2007 г., Ереван : [сб. матер.]. – Ереван, 2007. – С. 145 – 147.

5. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Буланова С.Б., Галкин К.Н., Ярусова С.Б., Супонина А.П. Синтез, структура и оптические свойства моносиликатов кальция // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : Всерос. научная молодёжная школа-конференция, 19 – 23 мая 2008 г., Омск : [сб. матер.]. – Омск , 2008. – С. 263 – 264.
6. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Супонина А.П. Комплексный подход к переработке флюоритовых руд и фторсодержащих отходов // Intersibfluorine - 2008 : III Межд. сибирский семинар, 1 – 6 сент. 2008 г., Владивосток : [сб. науч. тр.]. – Владивосток : LAINS, 2008. – С. 85 –89.
7. Супонина А.П., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Буланова С.Б. Кинетика формирования моносиликатов кальция из отходов борогипса // Аналитика и аналитики: II Межд. форум, 22 – 26 сент. 2008 г., Воронеж : [сб. матер.]. – Воронеж, 2008. – Т. 2. – С. 692.
8. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Крысенко Г.Ф., Буланова С.Б., Колзунов В.А. Синтез и исследование физико-химических свойств моносиликатов кальция из отходов переработки минерального сырья // Основные тенденции развития химии в начале XXI века : Межд. конф. по химии, 21 – 24 апреля 2009 г., Санкт-Петербург : [сб. матер.]. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 203.
9. Гордиенко П.С., Буланова С.Б., Ярусова С.Б., Чередниченко А.И., Супонина А.П., Крысенко Г.Ф., Колзунов В.А. Структура и сорбционные свойства силикатов кальция, получаемых из отходов переработки минерального сырья // Ресурсно-экологические проблемы в XXI веке: инновационное недропользование, энергетика, экологическая безопасность и нанотехнологии : Межд. научн. конф., 27 сентября – 04 октября 2009 г., Алушта : [сб. матер.]. – М. : РУДН, 2009. – С. 178 – 180.

***Тезисы конференций:***

1. Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Холькин А.И., Зорина Л.Г., Ярусова С.Б. Использование отходов борогипса для синтеза силикатов кальция // Межд. конф. по хим. технологии ХТ'07, 17 – 23 июня 2007 г., Москва : [тез. докл.]. – Т.1. – М. : ЛЕНАНД, 2007. – Т. 1. – С. 138 – 141.